

(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4月23日(23.04.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/080217 A1

(51) 国際特許分類:

C08L 79/08 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01) G03F 7/031 (2006.01)
C08K 5/56 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01) G03F 7/40 (2006.01)

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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2019/039779

(22) 国際出願日: 2019年10月9日(09.10.2019)

(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 2018-197585 2018年10月19日(19.10.2018) 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: 福原 慶 (FUKUHARA Kei); 〒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). 山▲さき▼ 健太 (YAMAZAKI Kenta); 〒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,

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

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: RESIN COMPOSITION, CURED FILM, LAMINATE BODY, CURED FILM PRODUCTION METHOD, AND SEMICONDUCTOR DEVICE

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

(57) Abstract: This resin composition contains at least one type of resin selected from the group consisting of a polyimide precursor, polyimide, a polybenzoxazole precursor and polybenzoxazole, and a compound B with a pKa of greater than or equal to 5 and containing a group that generates a basic group by heating, and a group represented by formula (b1). Formula (b1): $-M(R^1)(R^2)(R^3)M$ represents Si, etc., R^{1-3} independently represent Rb1 or ORb1, and Rb1 represents a hydrocarbon group with 1-10 hydrogens. A cured film using said resin composition, a laminate body, a cured film production method and a semiconductor device are also provided.

(57) 要約: ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールからなる群から選択される少なくとも1種の樹脂と、加熱することで塩基性基が生成する基と式 (b1) で表される基とをそれぞれ含む pKa が5以上の化合物Bとを含有する樹脂組成物。式 (b1); $-M(R^1)(R^2)(R^3)M$ 。Mは、Siなどを表し、 $R^1 \sim R^3$ はそれぞれ独立してRb¹またはORb¹を表し、Rb¹は炭素数1~10の炭化水素基を表す。樹脂組成物を用いた硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法および半導体デバイス。

WO 2020/080217 A1

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、および半導体デバイス
技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体からなる群から選択される少なくとも1種のポリマー前駆体を含む樹脂組成物に関する。また、本発明は、前述のポリマー前駆体を含む樹脂組成物を用いた硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、および半導体デバイスに関する。

背景技術

[0002] ポリイミドやポリベンゾオキサゾールなどの樹脂は、耐熱性及び絶縁性に優れるため、電子デバイスの絶縁層などに用いられている。また、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールは、溶剤への溶解性が低いため、環化反応前の前駆体（ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体）の状態では支持体などに適用した後、加熱してポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体を環化して硬化膜を形成することも行われている。

[0003] 特許文献1には、ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体などのポリマー前駆体と、熱塩基発生剤とを含む樹脂組成物に関する発明が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開第2015/199219号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] 上記特許文献1の技術により、ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体などのポリマー前駆体を含む樹脂組成物の保存安定性を向上させることができた。

一方、これらのポリマー前駆体などを含む樹脂組成物に要求される近年の

多様化した要求特性に応えるためには、さらなる研究開発が必要である。例えば、樹脂組成物の保存安定性や、得られる硬化膜の金属などとの密着性や信頼性についての更なる向上が望まれている。

[0006] よって、本発明の目的は、保存安定性が良好で、密着性及び信頼性に優れた硬化膜を形成できる樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、および半導体デバイスを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明者が、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールからなる群から選択される少なくとも1種の樹脂を含む樹脂組成物について鋭意検討を進めたところ、後述する所定の化合物を更に添加することで上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。本発明は以下を提供する。

[0008] <1> ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールからなる群から選択される少なくとも1種の樹脂と、

加熱することで塩基性基が生成する基と下記式 (b1) で表される基とをそれぞれ含む P k a が 5 以上の化合物 B と、

を含有する樹脂組成物；



式 (b1) 中、M¹は、S_i、T_iまたはZ_rを表し、R¹~R³は、それぞれ独立して、R^{b1}またはOR^{b1}を表し、R^{b1}は、炭素数1~10の炭化水素基を表す。

<2> 式 (b1) のR¹~R³は、それぞれ独立して、OR^{b1}を表し、R^{b1}は、炭素数1~10の炭化水素基を表す、<1>に記載の樹脂組成物。

<3> 式 (b1) のM¹はS_iを表す、<1>または<2>に記載の樹脂組成物。

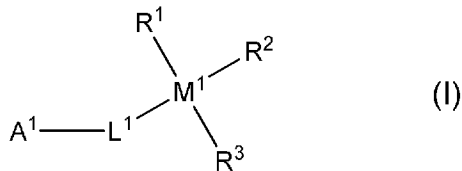
<4> 化合物Bの塩基性基発生温度が160℃以上である、<1>~<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5> 加熱することで塩基性基が生成する基は、窒素原子を含む複素環基、アミド基、ウレア基、イソシアネート基、ウレタン基、アロハネート基、ピュレット基およびイミド基から選ばれる少なくとも1種の基を含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<6> 加熱することで塩基性基が生成する基は、窒素原子を含む複素環基と、-OCO-およびCOO-から選ばれる少なくとも1種の基とをそれぞれ含むか、または、アミド基、ウレア基、イソシアネート基、ウレタン基、アロハネート基、ピュレット基およびイミド基から選ばれる少なくとも1種の基を含む、<1>~<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<7> 化合物Bは、下記式(1)で表される化合物である、<1>~<6>のいずれか1つに記載の樹脂組成物；

[化1]



式(1)中、A¹は加熱することで塩基性基が生成する基を表し、L¹は、単結合または2価の連結基を表し、M¹はSi、TiまたはZrを表し、R¹~R³は、それぞれ独立して、R^{b1}またはOR^{b1}を表し、R^{b1}は、炭素数1~10の炭化水素基を表す。

<8> 樹脂組成物の全固形分中に化合物Bを0.01~5質量%含有する、<1>~<7>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<9> 樹脂はポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選ばれる少なくとも1種を含む、<1>~<8>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<10> 更に、光ラジカル重合開始剤を含む、<1>~<9>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<11> 光ラジカル重合開始剤がオキシム化合物を含む、<10>に記載

載の樹脂組成物。

<12> 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、<1>~<11>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<13> <1>~<12>のいずれか1つに記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

<14> <13>に記載の硬化膜を2層以上有し、2層の硬化膜の間に金属層を有する、積層体。

<15> <1>~<12>のいずれか1つに記載の樹脂組成物を基板に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

<16> 膜を露光する露光工程および膜を現像する現像工程を有する、<15>に記載の硬化膜の製造方法。

<17> 膜を80~450℃で加熱する工程を含む、<15>または<16>に記載の硬化膜の製造方法。

<18> <13>に記載の硬化膜または<14>に記載の積層体を有する、半導体デバイス。

発明の効果

[0009] 本発明により、保存安定性が良好で、密着性及び信頼性に優れた硬化膜を形成できる樹脂組成物、硬化膜、積層体、硬化膜の製造方法、および半導体デバイスを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。なお、本明細書において「~」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用される。

[0011] 以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施形態に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施形態に限定されるものではない。

本明細書における基（原子団）の表記に於いて、置換および無置換を記していない表記は、置換基を有さないものと共に置換基を有するものをも包含

するものである。例えば、「アルキル基」とは、置換基を有さないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

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

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

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

本発明における物性値は特に述べない限り、温度23℃、気圧101325 Paの下での値とする。

本明細書において、重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィ(GPC測定)によって測定されたものであり、ポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量(M_w)および数平均分子量(M_n)は、例えば、HLC-8220(東ソー(株)製)を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSKgel Super HZM-M、TSKgel Super HZ4000、TSKgel Super HZ3000および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。この測定において、溶離液は特に述べない限り、THF(テトラヒドロフラン)を用いる。また、検出は特に述べない限り、U

V線（紫外線）の波長254nm検出器を使用したものとする。

[0012] [樹脂組成物]

本発明の樹脂組成物は、

ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールからなる群から選択される少なくとも1種の樹脂と、

加熱することで塩基性基が生成する基と後述する式（b1）で表される基とをそれぞれ含むpKaが5以上の化合物Bと、

を含有することを特徴とする。

[0013] 本発明の樹脂組成物は上記化合物Bを含むことにより、保存安定性が良好で、密着性及び信頼性に優れた硬化膜を形成することができる。この化合物Bは、pKaが5以上であるので、樹脂組成物の保管中における樹脂の反応などの進行を抑制することができ、その結果保存安定性に優れた樹脂組成物とすることができる。また、この化合物は、加熱することで塩基性基が生成する基（以下、特定官能基ともいう）と後述する式（b1）で表される基とをそれぞれ含むことにより、基板などとの密着性及び信頼性に優れた硬化膜を形成することができる。すなわち、硬化膜の形成時の加熱により、化合物Bに含まれる式（b1）で表される基が基板などと相互作用してカップリング反応が行われるとともに、化合物Bに含まれる上記特定官能基から生成した塩基性基が樹脂と相互作用して結合などが形成されると推測され、その結果、密着性に優れた硬化膜を形成できると推測される。更には、樹脂としてポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体を用いた場合には、化合物Bから発生した塩基性基によってこれらの前駆体の環化反応も促進させることもできると推測される。そのため、基板との密着性を顕著に向上させることができるとともに、基板上に形成した硬化膜を高温高湿環境に長期間曝すなどの信頼性試験を行った後も優れた密着性を維持することができ、硬化膜の信頼性も顕著に向上させることもできる。更には、硬化膜の伸度などの機械特性を向上させることもできる。

[0014] また、本発明の樹脂組成物は密着性及び信頼性に優れた硬化膜を形成する

ことができるので、再配線層用層間絶縁膜の形成用の樹脂組成物として好ましく用いることができる。

[0015] 以下、本発明の樹脂組成物の各成分について詳述する。

[0016] <樹脂>

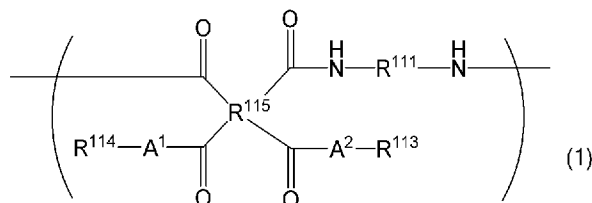
本発明における樹脂組成物は、ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールからなる群から選択される少なくとも1種の樹脂を含む。本発明の樹脂組成物に用いられる樹脂は、ポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましく、ポリイミド前駆体を含むことがより好ましい。以下、ポリイミド前駆体とポリベンゾオキサゾール前駆体とを合わせてポリマー前駆体ともいう。

[0017] ポリマー前駆体を含む樹脂組成物は、保管時にポリマー前駆体の環化などの反応が進行して樹脂組成物の粘度が変化しやすい傾向にあったが、本発明によれば、上述した所定の化合物Bを用いることで、樹脂としてポリマー前駆体を含むものを用いた場合であっても、優れた保存安定性を得ることができる。このため、樹脂としてポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体を用いた場合、本発明の効果が顕著に得られやすい。なかでも、樹脂としてポリイミド前駆体を用いた場合、本発明の効果がより顕著に得られやすい。

[0018] <<ポリイミド前駆体>>

ポリイミド前駆体としては下記式(1)で表される構成単位を含むポリイミド前駆体であることが好ましい。このようなポリイミド前駆体を用いることにより、より膜強度に優れた樹脂組成物が得られる。

[化2]



A¹およびA²は、それぞれ独立に酸素原子または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およびR¹¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。

[0019] A¹およびA²は、それぞれ独立に、酸素原子またはNHであり、酸素原子が好ましい。

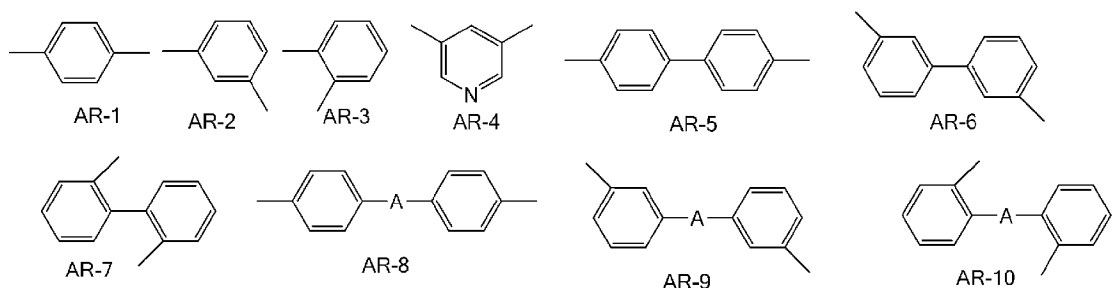
[0020] <<<R¹¹¹>>>

R¹¹¹は2価の有機基を表す。2価の有機基としては、直鎖または分岐の脂肪族基、環状の脂肪族基、および芳香族基、複素芳香族基、またはこれらの組み合わせからなる基が例示され、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、または、これらの組み合わせからなる基が好ましく、炭素数6～20の芳香族基がより好ましい。

R¹¹¹は、ジアミンから誘導されることが好ましい。ポリイミド前駆体の製造に用いられるジアミンとしては、直鎖または分岐の脂肪族、環状の脂肪族または芳香族ジアミンなどが挙げられる。ジアミンは、1種のみ用いてもよいし、2種以上用いてもよい。

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の分岐または環状の脂肪族基、炭素数6～20の芳香族基、または、これらの組み合わせからなる基を含むもの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3]



[0022] 式中、Aは、単結合、または、フッ素原子で置換されていてもよい炭素数

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

[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-ジアミノプロパン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタンおよび1, 6-ジアミノヘキサン；1, 2-または1, 3-ジアミノシクロペンタン、1, 2-、1, 3-または1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 2-、1, 3-または1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、ビス-(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス-(3-アミノシクロヘキシル)メタン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルシクロヘキシルメタンおよびイソホロンジアミン；メタおよびパラフェニレンジアミン、ジアミノトルエン、4, 4'-および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'-および3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-および3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-および3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-および3, 3'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル(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

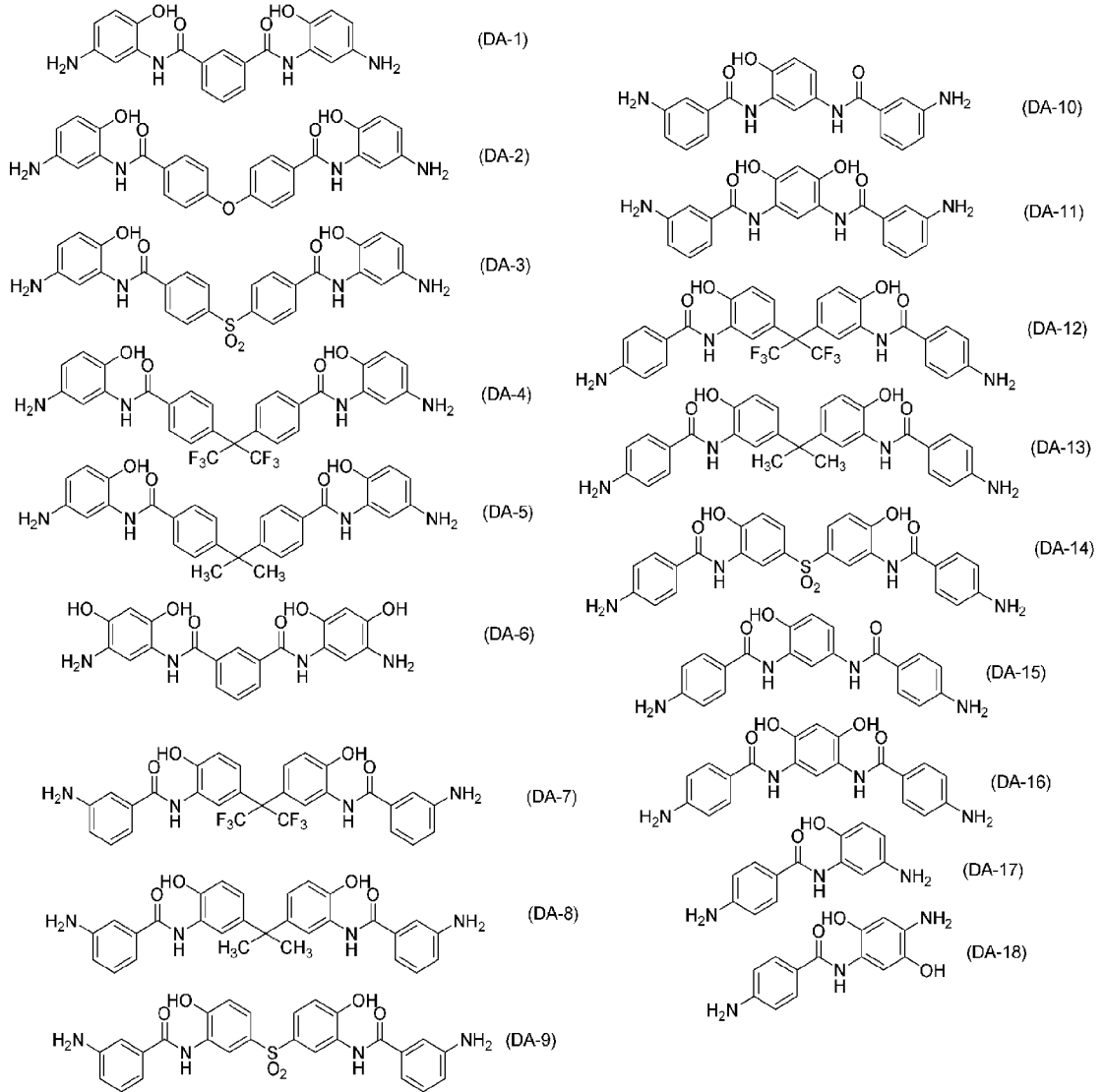
ニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) スルホン、4, 4'-ジアミノパラテルフェニル、4, 4'-ビス (4-アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス [4- (4-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (3-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4- (2-アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、1, 4-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン、9, 10-ビス (4-アミノフェニル) アントラセン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 3-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-および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ライド、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および4, 4'-ジアミノクアテルフェニルから選ばれる少なくとも1種のジアミンが挙げられる。

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

[0025]

[化4]

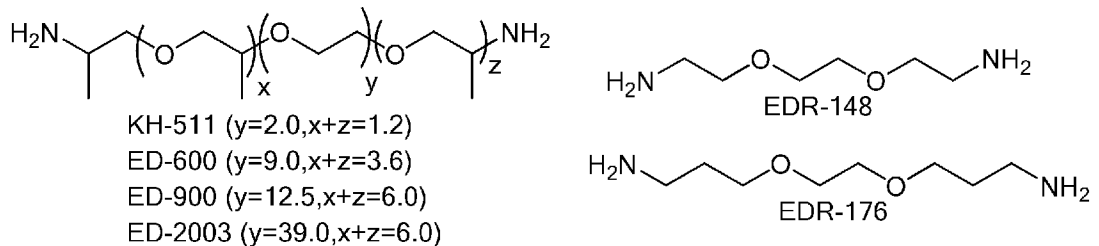


[0026] また、少なくとも2つ以上のアルキレングリコール単位を主鎖にもつジアミンも好ましい例として挙げられる。好ましくは、エチレングリコール鎖、プロピレングリコール鎖のいずれか一方または両方を一分子中にあわせて2つ以上含むジアミン、より好ましくは芳香環を含まないジアミンである。具体例としては、ジェファーミン（登録商標）KH-511、ジェファーミン（登録商標）ED-600、ジェファーミン（登録商標）ED-900、ジェファーミン（登録商標）ED-2003、ジェファーミン（登録商標）EDR-148、ジェファーミン（登録商標）EDR-176、D-200、D-400、D-2000、D-4000（HUNTSMAN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。

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。

[0027] [化5]

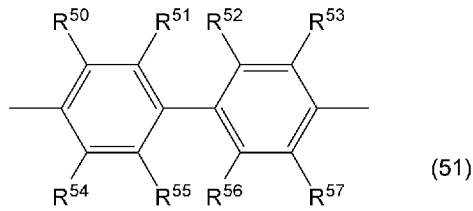


[0028] 上記において、 x 、 y 、 z は平均値である。

[0029] R^{111} は、得られる硬化膜の柔軟性の観点から、 $-Ar^0-L^0-Ar^0-$ で表されることが好ましい。但し、 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、 $-O-$ 、 $-C(=O)-$ 、 $-S-$ 、 $-S(=O)_2-$ 、 $-NHCO-$ ならびに、これらの組み合わせから選択される基を表す。好ましい範囲は、上述のAと同義である。

[0030] R^{111} は、 i 線透過率の観点から下記式(51)または式(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。

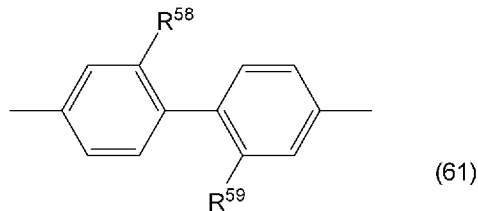
[化6]



R⁵⁰～R⁵⁷は、それぞれ独立に水素原子、フッ素原子または1価の有機基であり、R⁵⁰～R⁵⁷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、または、トリフルオロメチル基である。

R⁵⁰～R⁵⁷の1価の有機基として、炭素数1～10（好ましくは炭素数1～6）の無置換のアルキル基、炭素数1～10（好ましくは炭素数1～6）のフッ化アルキル基等が挙げられる。

[化7]



R⁵⁸およびR⁵⁹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、または、トリフルオロメチル基である。

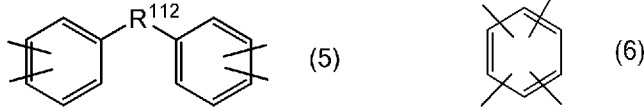
[0031] 式(51)または(61)の構造を与えるジアミン化合物としては、ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ビス(フルオロ)-4,4'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル等が挙げられる。これらの1種を用いるか、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0032] <<<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、芳香環を含む基であることが好ましく、下記式(5)または式(6)で表さ

れる基がより好ましい。

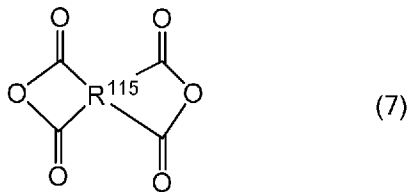
[化8]



R^{112} は、Aと同義であり、好ましい範囲も同じである。

[0033] 式(1)における R^{115} 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。

[化9]



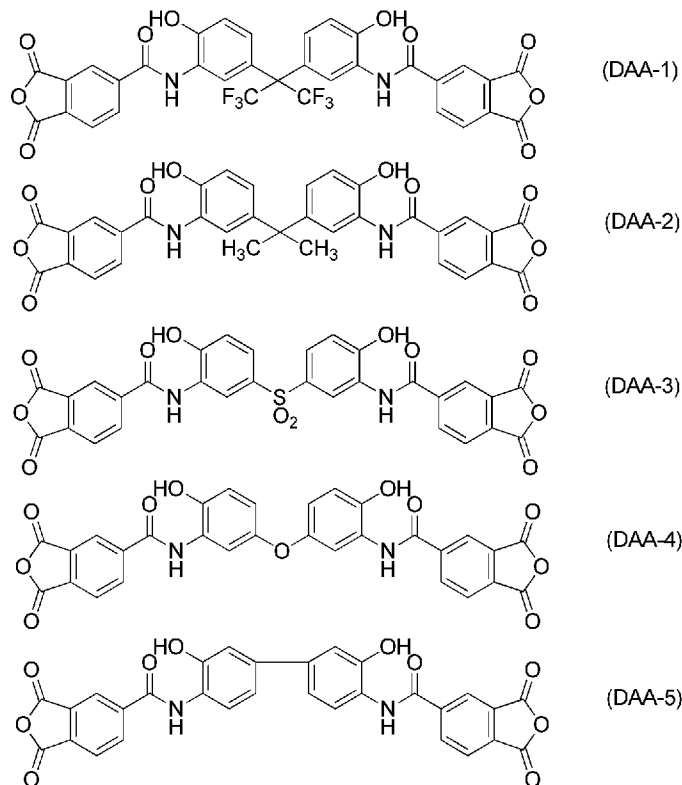
R^{115} は、4価の有機基を表す。 R^{115} は式(1)の R^{115} と同義である。

[0034] 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'-ジ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'-ジ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

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、ならびに、これらの炭素数1~6のアルキル誘導体および炭素数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。

[0035] また、下記に示すテトラカルボン酸二無水物(DAA-1)~(DAA-5)も好ましい例として挙げられる。

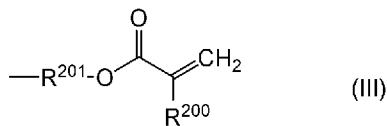
[化10]



[0036] <<<R¹¹³およびR¹¹⁴>>>

式(1)におけるR¹¹³およびR¹¹⁴は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表す。R¹¹³および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。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(III)で表される基などが挙げられる。

[0037] [化11]



[0038] 式(III)において、R²⁰⁰は、水素原子またはメチル基を表し、メチル基がより好ましい。

式(III)において、R²⁰¹は、炭素数2~12のアルキレン基、—CH₂CH(OH)CH₂—または炭素数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またはポリオキシアルキレン基を意味する。

好適なR²⁰¹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、—CH₂CH(OH)CH₂—が挙げられ、エチレン基、プロピレン基、トリメチレン基、—CH₂CH(OH)CH₂—がより好ましい。

特に好ましくは、R²⁰⁰がメチル基で、R²⁰¹がエチレン基である。

[0039] 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、R¹¹³または

R¹¹⁴の1価の有機基として、1、2または3つの、好ましくは1つの酸基を有する、脂肪族基、芳香族基およびアリーラ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のアリーラ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および酸基を有するベンジル基が挙げられる。酸基は、ヒドロキシル基が好ましい。すなわち、R¹¹³またはR¹¹⁴はヒドロキシル基を有する基であることが好ましい。

R¹¹³またはR¹¹⁴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。

R¹¹³またはR¹¹⁴が、水素原子、2-ヒドロキシベンジル、3-ヒドロキシベンジルおよび4-ヒドロキシベンジルであることが、水性現像液に対する溶解性の点からは、より好ましい。

[0040] 有機溶剤への溶解度の観点からは、R¹¹³またはR¹¹⁴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、直鎖または分岐のアルキル基、環状アルキル基、芳香族基を含むことが好ましく、芳香族基で置換されたアルキル基がより好ましい。

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。直鎖または分岐のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、オクタデシル基、イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、t-ブチル基、1-エチルペンチル基、および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、シクロヘプチル基およびシクロオクチル基が挙げられる。多環の環状のアルキル基としては、例えば、アダマンチル基、ノルボルニル基、ボルニル基、カンフェニル基、デカヒドロナフチル基

、トリシクロデカニル基、テトラシクロデカニル基、カンホロイル基、ジシクロヘキシル基およびピネニル基が挙げられる。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。

[0041] 芳香族基としては、具体的には、置換また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、ペントレン環、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）あるいは置換また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、フェノチアジン環またはフェナジン環）である。

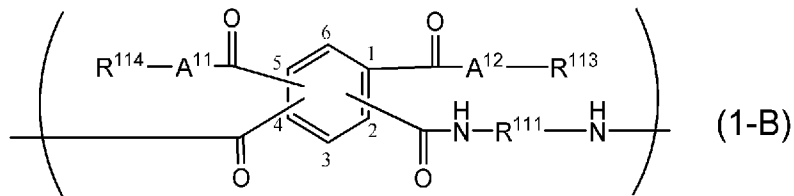
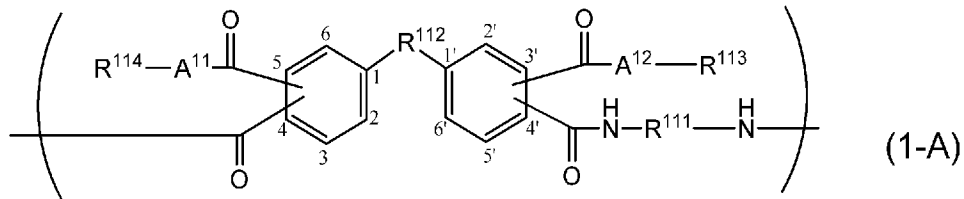
[0042] また、ポリイミド前駆体は、構成単位中にフッ素原子を有することも好ましい。ポリイミド前駆体中のフッ素原子含有量は10質量%以上が好ましく、20質量%以下がより好ましい。上限は特にないが50質量%以下が実際的である。

[0043] また、基板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)で表される構成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。

[0044] 式(1)で表される構成単位は、式(1-A)または(1-B)で表され

る構成単位であることが好ましい。

[化12]



A^{11} および A^{12} は、酸素原子またはNHを表し、 R^{111} および R^{112} は、それぞれ独立に、2価の有機基を表し、 R^{113} および R^{114} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、 R^{113} および R^{114} の少なくとも一方は、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。

[0045] A^{11} 、 A^{12} 、 R^{111} 、 R^{113} および R^{114} は、それぞれ独立に、好ましい範囲が、式(1)における A^1 、 A^2 、 R^{111} 、 R^{113} および R^{114} の好ましい範囲と同義である。

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。

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。

[0046] ポリイミド前駆体において、式(1)で表される構成単位は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)で表される構成単位の構造異性体を含んでもよい。また、ポリイミド前駆体は、上記の式(1)の構成単位のほかに、他の種類の構成単位も含んでもよい。

[0047] 本発明におけるポリイミド前駆体の一実施形態として、全構成単位の50

モル%以上、さらには70モル%以上、特には90モル%以上が式(1)で表される構成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。

[0048] ポリイミド前駆体の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは2000~50000であり、より好ましくは5000~100000であり、さらに好ましくは10000~50000である。また、数平均分子量(M_n)は、好ましくは800~250000であり、より好ましくは、2000~50000であり、さらに好ましくは、4000~25000である。

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。

[0049] ポリイミド前駆体は、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体とジアミンを反応させて得られうる。好ましくは、ジカルボン酸またはジカルボン酸誘導体を、ハロゲン化剤を用いてハロゲン化させた後、ジアミンと反応させて得られる。

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

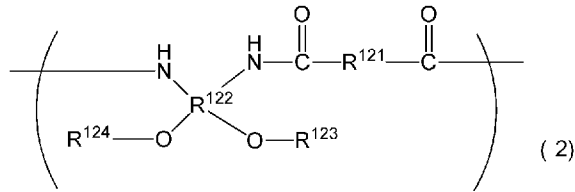
有機溶剤としては、原料に応じて適宜定めることができるが、ピリジン、ジエチレングリコールジメチルエーテル(ジグリム)、N-メチルピロリドンおよびN-エチルピロリドンが例示される。

[0050] 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性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。

[0051] <<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)で表される構成単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体であることが好ましい。

[化13]



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

[0052] 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）および芳香族基（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。

式(2)において、 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。

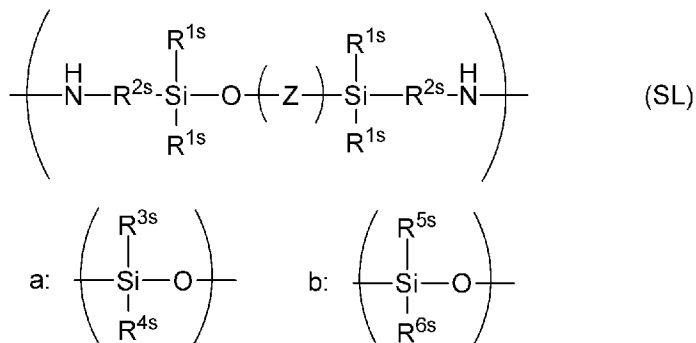
R^{123} および R^{124} は、それぞれ独立に、水素原子または1価の有機基を表し、上記式(1)における R^{113} および R^{114} と同義であり、好ましい範囲も同様である。

[0053] ポリベンゾオキサゾール前駆体は上記の式(2)の構成単位のほかに、他の種類の構成単位も含んでよい。

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構成単位として含むことが好ましい。

[0054]

[化14]



Zは、a構造とb構造を有し、R^{1s}は水素原子または炭素数1～10の炭化水素基（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、残りは水素原子または炭素数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構造およびb構造の重合は、ブロック重合でもランダム重合でもよい。Z部分において、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。

[0055] 式(SL)において、好ましいZとしては、b構造中のR^{5s}およびR^{6s}がフェニル基であるものが挙げられる。また、式(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。

[0056] 前駆体が、他の種類の構成単位として式(SL)で表されるジアミン残基を含む場合、アルカリ可溶性を向上させる点で、さらに、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構成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。

[0057] ポリベンゾオキサゾール前駆体の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは2000~500000であり、より好ましくは5000~100000であり、さらに好ましくは10000~50000である。また、数平均分子量(Mn)は、好ましくは800~250000であり、より好ましくは、2000~50000であり、さらに好ましくは、4000~25000である。

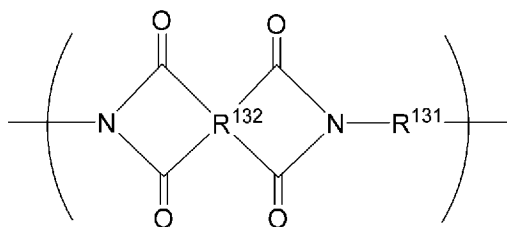
ポリベンゾオキサゾール前駆体の分子量の分散度は、1.5~3.5が好ましく、2~3がより好ましい。

[0058] <<ポリイミド>>

ポリイミドとしては、イミド環を有する高分子化合物であればよく、特に限定されないが、下記式(4)で表される化合物であることが好ましく、下記式(4)で表される化合物であって、ラジカル重合性基を有する化合物であることがより好ましい。ラジカル重合性基としては、上記のポリイミド前駆体の項で説明したラジカル重合性基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

式(4)

[化15]



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

[0059] ポリイミドがラジカル重合性基を有する場合、 R^{131} および R^{132} の少なくとも一方にラジカル重合性基が導入されていてもよいし、ポリイミドの末端

にラジカル重合性基が導入されていてもよい。

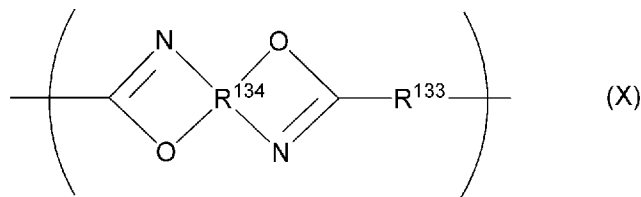
[0060] R^{131} が表す2価の有機基としては、上述したポリイミド前駆体の式(1)における R^{111} と同様の基が例示され、好ましい範囲も同様である。 R^{132} が表す4価の有機基としては、上述したポリイミド前駆体の式(1)における R^{115} と同様の基が例示され、好ましい範囲も同様である。

[0061] ポリイミドはイミド化率が85%以上であることが好ましく、90%以上であることがより好ましい。イミド化率が85%以上であることにより、加熱によりイミド化される時に起こる閉環に伴う膜収縮が小さくなり、反りの発生を抑えることができる。

[0062] <<ポリベンゾオキサゾール>>

ポリベンゾオキサゾールとしては、ベンゾオキサゾール環を有する化合物であればよく、特に限定されないが、下記式(X)で表される繰り返し単位を有する化合物であることが好ましく、下記式(X)で表される化合物であって、ラジカル重合性基を有する化合物であることがより好ましい。ラジカル重合性基としては、上記のポリイミド前駆体で説明したラジカル重合性基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[化16]



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

[0063] ポリベンゾオキサゾールがラジカル重合性基を有する場合、 R^{133} および R^{134} の少なくとも一方にラジカル重合性基が導入されていてもよく、ポリベンゾオキサゾールの末端にラジカル重合性基が導入されていてもよい。

[0064] R^{133} が表す2価の有機基としては、脂肪族または芳香族基が挙げられる。具体的な例としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体の式(2)の R^{121} で説

明した基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。R¹³⁴が表す4価の有機基としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体の式(2)中のR¹²²で説明した基が挙げられ、好ましい範囲も同様である。

[0065] 本発明の樹脂組成物における、樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し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%以上であることがさらに好ましく、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%以上であることがさらに一層好ましい。また、本発明の樹脂組成物における、樹脂の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることがさらに好ましく、95質量%以下であることが一層好ましい。

また、本発明の樹脂組成物における、ポリマー前駆体（好ましくはポリイミド前駆体）の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましく、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%以上であることがさらに一層好ましい。また、本発明の樹脂組成物における、ポリマー前駆体の含有量は、樹脂組成物の全固形分に対し、99.5質量%以下であることが好ましく、99質量%以下であることがより好ましく、98質量%以下であることがさらに好ましく、95質量%以下であることが一層好ましく、95質量%以下であることがより一層好ましい。

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

[0066] <化合物B>

本発明の樹脂組成物は、加熱することで塩基性基が生成する基と式(b1)で表される基とをそれぞれ含むpKaが5以上の化合物Bとを含む。以下

、加熱することで塩基性基が生成する基を特定官能基ともいう。また、式 (b 1) で表される基を、基 (b 1) ともいう。



式 (b 1) 中、 M^1 は、 Si 、 Ti または Zr を表し、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、 $R^{b 1}$ または $OR^{b 1}$ を表し、 $R^{b 1}$ は、それぞれ独立して炭素数 1 ~ 10 の炭化水素基を表す。

[0067] 化合物Bの pK_a は5以上であり、8以上であることが好ましく、10以上であることがより好ましく、12以上であることが更に好ましく、12.5以上であることがより一層好ましく、13以上であることが更に一層好ましい。上限は20以下が好ましく、18以下がより好ましく、15以下が更に好ましい。なお、化合物Bの pK_a は23℃での水中での値である。

[0068] 化合物Bの分子量は、100~2000であることが好ましい。上限は1900以下であることが好ましく、1500以下であることがより好ましく、500以下であることが更に好ましい。下限は150以上であることが好ましく、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。

[0069] 化合物Bのアミン価は500mg KOH/g以下であることが好ましく、400mg KOH/g以下であることがより好ましく、300mg KOH/g以下であることが更に好ましい。

[0070] 化合物Bの塩基性基発生温度は、160℃以上であることが好ましく、170℃であることがより好ましく、180℃以上であることが更に好ましい。塩基性基発生温度の上限は300℃以下であることが好ましく、280℃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い。この態様によれば、硬化膜の形成時に塩基性基を効率よく発生させることができるので、樹脂組成物の保存安定性を維持しつつ、密着性及び信頼性に優れた硬化膜を形成することができる。すなわち、化合物Bが有する上記特定官能基は、160℃以上の温度で分解して塩基性基が生成する基であることが好ましく、170℃以上の温度で分解して塩基性基が生成する基であるこ

とがより好ましく、180℃以上の温度で分解して塩基性基が生成する基であることが更に好ましい。上記温度の上限は、300℃以下であることが好ましく、280℃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い。

[0071] 化合物Bが有する特定官能基（加熱することで塩基性基が生成する基）は、窒素原子を含む複素環基、アミド基、ウレア基、イソシアネート基、ウレタン基、アロハネート基、ピュレット基およびイミド基から選ばれる少なくとも1種の基を含むことが好ましい。窒素原子を含む複素環基としては、アゾール環基、ピロール環基、インドール環基、ピリジン環基、ピラゾール環基、ジアジン環基、ベンゾジアジン環基などが挙げられる。

特定官能基の好ましい態様は、以下の（1）および（2）が挙げられる。なかでも、液中の保存安定性という理由から以下の（2）の態様が好ましく、イソシアネート基を少なくとも含む態様であることがより好ましい。

（1）窒素原子を含む複素環基と、 $-OCO-$ および $COO-$ から選ばれる少なくとも1種の基とをそれぞれ含む態様。

（2）アミド基、ウレア基、イソシアネート基、ウレタン基、アロハネート基、ピュレット基およびイミド基から選ばれる少なくとも1種の基を含む態様。

[0072] 次に、化合物Bが有する基（b1）について説明する。

[0073] 式（b1）において、式（b1）中、 M^1 は、 S_i 、 T_i または Z_r を表し、 S_i であることが好ましい。 M^1 が S_i である場合は、樹脂組成物の保存安定性をより向上させたり、得られる硬化膜の密着性や信頼性をより向上させることができる。また、 M^1 は T_i または Z_r であることも好ましい。好ましいは、得られる硬化膜の伸度などの機械特性をより向上させることができる。

[0074] 式（b1）において、 $R^1 \sim R^3$ は、それぞれ独立して、 R^{b1} または OR^{b1} を表し、 R^{b1} は、炭素数1～10の炭化水素基を表す。 R^{b1} が表す炭化水素基としては、脂肪族飽和炭化水素基、脂肪族不飽和炭化水素基および芳香

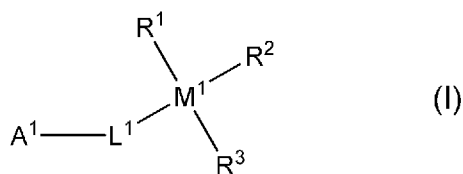
族炭化水素基が挙げられる。脂肪族飽和炭化水素基および脂肪族不飽和炭化水素基は、直鎖、分岐、環状のいずれであってもよい。R^{b1}が表す炭化水素基としては、脂肪族飽和炭化水素基および脂肪族不飽和炭化水素基が好ましく、脂肪族飽和炭化水素基がより好ましい。また、脂肪族飽和炭化水素基の炭素数は1～6が好ましく、1～3がより好ましい。

[0075] 式(b1)において、R¹～R³の少なくとも一つはOR^{b1}であることが好ましい。なかでもより優れた密着性や信頼性を有する硬化膜が得られやすいという理由から、R¹～R³はそれぞれ独立して、OR^{b1}であることがより好ましい。

[0076] なお、式(b1)においてM¹とR¹～R³との結合の種類は特に限定はなく、共有結合、イオン結合、配位結合のいずれであってもよい。なかでも、より優れた密着性や信頼性を有する硬化膜が得られやすいという理由から共有結合であることが好ましい。

[0077] 本発明で用いられる化合物Bは、下記式(1)で表される化合物であることが好ましい。

[化17]



式(1)中、A¹は加熱することで塩基性基が生成する基を表し、L¹は、単結合または2価の連結基を表し、M¹はSi、TiまたはZrを表し、R¹～R³は、それぞれ独立して、R^{b1}またはOR^{b1}を表し、R^{b1}は、炭素数1～10の炭化水素基を表す。

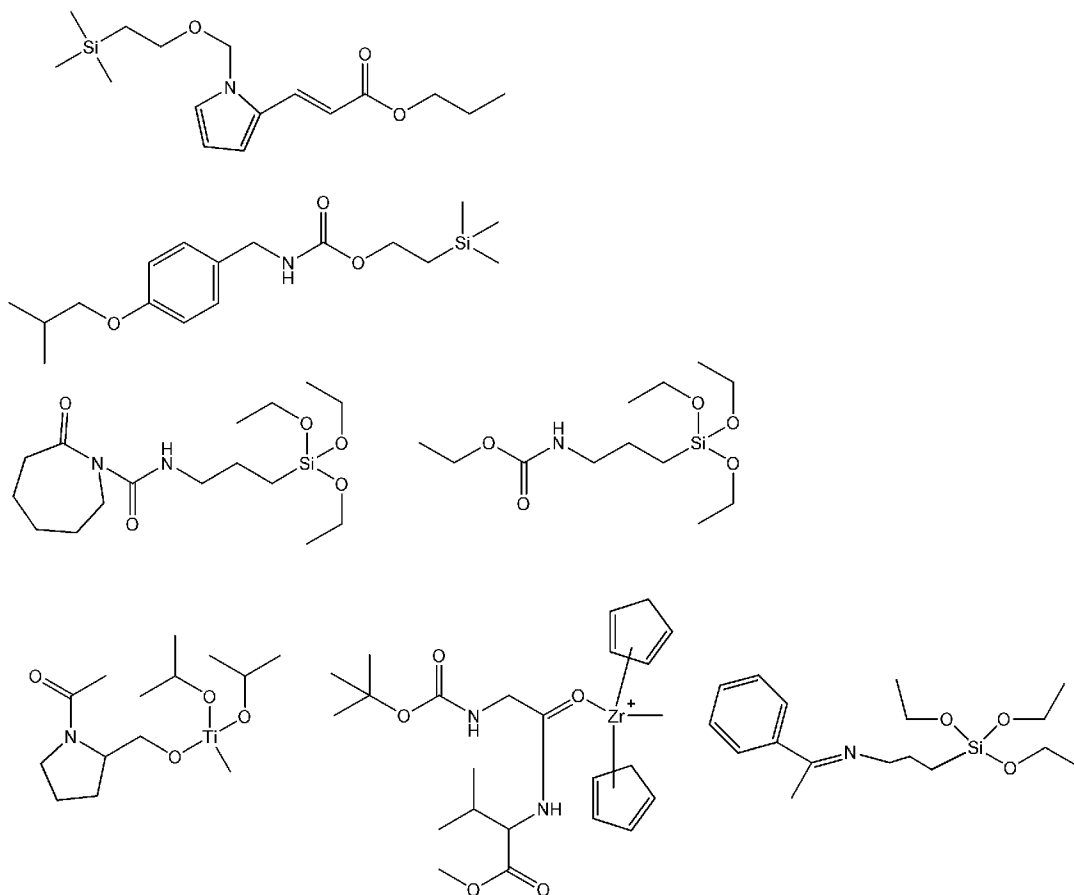
[0078] 式(1)のM¹、R¹～R³、R^{b1}の好ましい範囲については上述した範囲と同義である。

式(1)のA¹は、加熱することで塩基性基が生成する基を表す。A¹の好ましい範囲については、上述した特定官能基と同義である。式(1)のL¹は、単結合または2価の連結基を表す。2価の連結基としては、アルキレン基

、アルケニレン基、アリーレン基、 $-O-$ 、及びこれらの組み合わせからなる基が挙げられる。

[0079] 化合物Bの具体例としては、下記構造の化合物が挙げられる。

[化18]



[0080] 化合物Bの含有量は樹脂組成物の全固形分中0.01～5質量%であることが好ましい。上限は、4質量%以下が好ましく、3質量%以下がより好ましく、2質量%以下が更に好ましく、1.5質量%以下が特に好ましい。下限は、0.05質量%以上が好ましい。

また、化合物Bの含有量は、樹脂100質量部に対して0.02～15質量部であることが好ましい。上限は、11質量部以下が好ましく、8質量部以下がより好ましく、6質量部以下が更に好ましい。下限は、0.05質量部以上が好ましく、0.5質量部以上がより好ましく、1質量部以上が更に好ましい。化合物B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。

[0081] <熱塩基発生剤>

本発明の樹脂組成物は、上述した化合物B以外の成分として、更に熱塩基発生剤を含むことができる。熱塩基発生剤としては、その種類等は特に定めるものではないが、40℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物、および、 pK_a が0～4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩から選ばれる少なくとも1種を含む熱塩基発生剤を含むことが好ましい。

このような化合物を配合することにより、ポリマー前駆体などの環化反応を低温で行うことができる。また、熱塩基発生剤は、加熱しなければ塩基を発生しないので、ポリマー前駆体と共存させても、保存中におけるポリマー前駆体の環化を抑制でき、保存安定性に優れている。

[0082] 熱塩基発生剤は、40℃以上に加熱すると塩基を発生する酸性化合物(A1)、および、 pK_a が0～4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有するアンモニウム塩(A2)から選ばれる少なくとも1種を含むことが好ましい。上記酸性化合物(A1)および上記アンモニウム塩(A2)は、加熱すると塩基を発生するので、これらの化合物から発生した塩基により、ポリマー前駆体の環化反応を促進でき、ポリマー前駆体の環化を低温で行うことができる。なお、本明細書において、酸性化合物とは、化合物を容器に1g採取し、イオン交換水とテトラヒドロフランとの混合液(質量比は水/テトラヒドロフラン=1/4)を50mL加えて、室温で1時間攪拌して得られた溶液を、 pH (power of hydrogen)メーターを用いて、20℃にて測定した値が7未満である化合物を意味する。

[0083] 本発明で用いられる熱塩基発生剤の塩基発生温度は、40℃以上が好ましく、120～200℃がより好ましい。塩基発生温度の上限は、190℃以下が好ましく、180℃以下がより好ましく、165℃以下がさらに好ましい。塩基発生温度の下限は、130℃以上が好ましく、135℃以上がより好ましい。塩基発生温度は、例えば、示差走査熱量測定を用い、化合物を耐

圧カプセル中5℃/分で250℃まで加熱し、最も温度が低い発熱ピークのピーク温度を読み取り、ピーク温度を塩基発生温度として測定することができる。

[0084] 熱塩基発生剤により発生する塩基は、2級アミンまたは3級アミンが好ましく、3級アミンがより好ましい。3級アミンは、塩基性が高いので、ポリマー前駆体の環化温度をより低くできる。また、熱塩基発生剤により発生する塩基の沸点は、80℃以上であることが好ましく、100℃以上であることがより好ましく、140℃以上であることがさらに好ましい。また、発生する塩基の分子量は、80～2000が好ましい。下限は100以上がより好ましい。上限は500以下がより好ましい。なお、分子量の値は、構造式から求めた理論値である。

[0085] 本実施形態において、上記酸性化合物(A1)は、アンモニウム塩および後述する式(101)または(102)で表される化合物から選ばれる1種以上を含むことが好ましい。

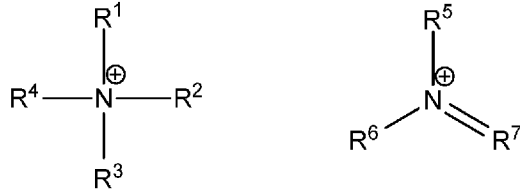
[0086] 本実施形態において、上記アンモニウム塩(A2)は、酸性化合物であることが好ましい。なお、上記アンモニウム塩(A2)は、40℃以上(好ましくは120～200℃)に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を含む化合物であってもよいし、40℃以上(好ましくは120～200℃)に加熱すると塩基を発生する酸性化合物を除く化合物であってもよい。

[0087] 本実施形態において、アンモニウム塩とは、下記式(101)または式(102)で表されるアンモニウムカチオンと、アニオンとの塩を意味する。アニオンは、アンモニウムカチオンのいずれかの一部と共有結合を介して結合していてもよく、アンモニウムカチオンの分子外に有していてもよいが、アンモニウムカチオンの分子外に有していることが好ましい。なお、アニオンが、アンモニウムカチオンの分子外に有するとは、アンモニウムカチオンとアニオンが共有結合を介して結合していない場合をいう。以下、カチオン部の分子外のアニオンを対アニオンともいう。

式(101)

式(102)

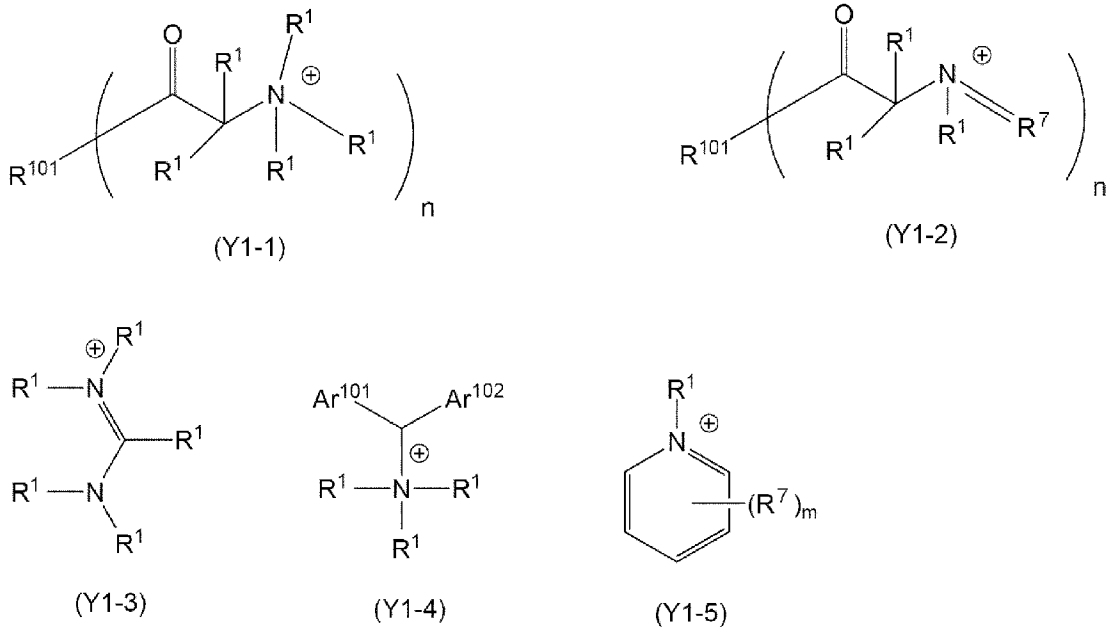
[化19]



式(101)および式(102)中、 $R^1 \sim R^6$ は、それぞれ独立に、水素原子または炭化水素基を表し、 R^7 は炭化水素基を表す。式(101)および式(102)における R^1 と R^2 、 R^3 と R^4 、 R^5 と R^6 、 R^5 と R^7 はそれぞれ結合して環を形成してもよい。

[0088] アンモニウムカチオンは、下記式(Y1-1)～(Y1-5)のいずれかで表されることが好ましい。

[化20]



[0089] 式(Y1-1)～(Y1-5)において、 R^{101} は、 n 価の有機基を表し、 R^1 および R^7 は、式(101)または式(102)と同義である。

式(Y1-1)～(Y1-5)において、 Ar^{101} および Ar^{102} は、それぞれ独立に、アリール基を表し、 n は、1以上の整数を表し、 m は、0～5の整数を表す。

[0090] 本実施形態において、アンモニウム塩は、 pK_a が0~4のアニオンとアンモニウムカチオンとを有することが好ましい。アニオンの pK_a の上限は、3.5以下がより好ましく、3.2以下が一層好ましい。下限は、0.5以上が好ましく、1.0以上がより好ましい。アニオンの pK_a が上記範囲であれば、ポリマー前駆体をより低温で環化でき、さらには、樹脂組成物の安定性を向上できる。 pK_a が4以下であれば、熱塩基発生剤の安定性が良好で、加熱なしに塩基が発生することを抑制でき、樹脂組成物の安定性が良好である。 pK_a が0以上であれば、発生した塩基が中和されにくく、ポリマー前駆体の環化効率が良好である。

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

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

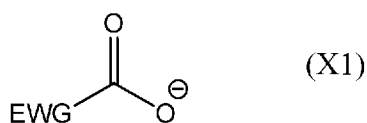
本実施形態において、カルボン酸アニオンは、 pK_a が4以下のカルボン酸のアニオンであることが好ましい。 pK_a は、3.5以下がより好ましく、3.2以下が一層好ましい。この態様によれば、樹脂組成物の安定性をより向上できる。

ここで pK_a とは、酸のプロトンの解離定数の逆数の対数を表し、*Determination of Organic Structures by Physical Methods* (著者: Brown, H. C., McDaniel, D. H., Hafliger, O., N

achod, F. C. ; 編纂 : Braude, E. A. , Nachod, F. C. ; Academic Press, New York, 1955) や、Data for Biochemical Research (著者 : Dawson, R. M. C. et al ; Oxford, Clarendon Press, 1959) に記載の値を参照することができる。これらの文献に記載の無い化合物については、ACD/pKa (ACD/Labs 製) のソフトを用いて構造式より算出した値を用いることとする。

[0091] カルボン酸アニオンは、下記式 (X1) で表されることが好ましい。

[化21]



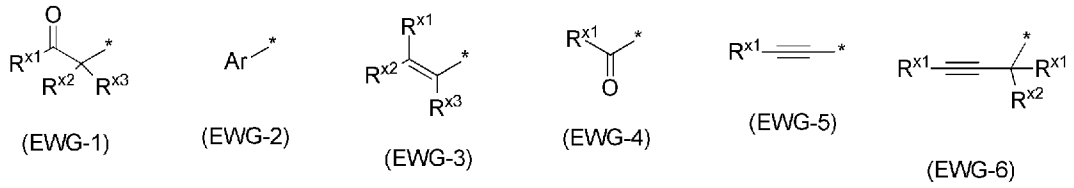
式 (X1) において、EWGは、電子求引性基を表す。

[0092] 本実施形態において電子求引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_m が正の値を示すものを意味する。ここで σ_m は、都野雄甫総説、有機合成化学協会誌第23巻第8号 (1965) p. 631-642 に詳しく説明されている。なお、本実施形態における電子求引性基は、上記文献に記載された置換基に限定されるものではない。

σ_m が正の値を示す置換基の例としては、 CF_3 基 ($\sigma_m = 0.43$)、 CF_3CO 基 ($\sigma_m = 0.63$)、 $\text{HC}\equiv\text{C}$ 基 ($\sigma_m = 0.21$)、 $\text{CH}_2=\text{CH}$ 基 ($\sigma_m = 0.06$)、Ac 基 ($\sigma_m = 0.38$)、 MeOCO 基 ($\sigma_m = 0.37$)、 $\text{MeCOCH}=\text{CH}$ 基 ($\sigma_m = 0.21$)、PhCO 基 ($\sigma_m = 0.34$)、 H_2NCOCH_2 基 ($\sigma_m = 0.06$) などが挙げられる。なお、Me はメチル基を表し、Ac はアセチル基を表し、Ph はフェニル基を表す。

[0093] EWGは、下記式 (EWG-1) ~ (EWG-6) で表される基であることが好ましい。

[化22]

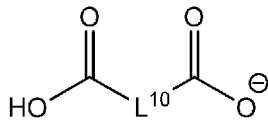


式 (EWG-1) ~ (EWG-6) 中、 $R^{x1} \sim R^{x3}$ は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基、ヒドロキシル基またはカルボキシル基を表し、 Ar は芳香族基を表す。

[0094] 本実施形態において、カルボン酸アニオンは、下記式 (XA) で表されることが好ましい。

式 (XA)

[化23]

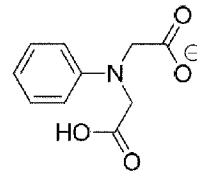
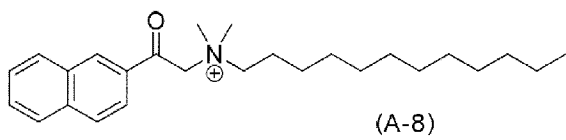
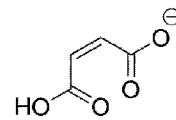
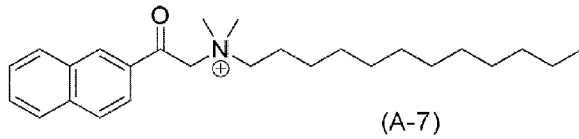
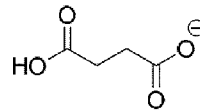
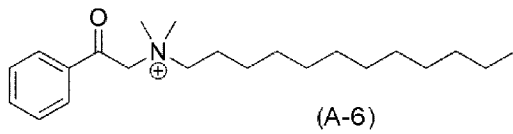
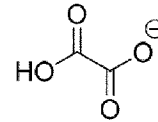
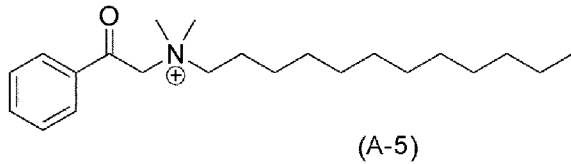
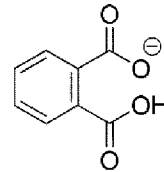
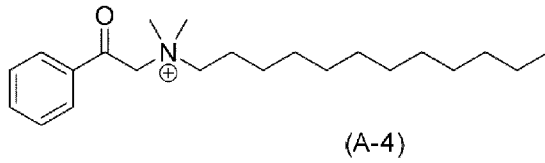
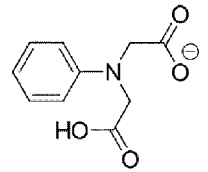
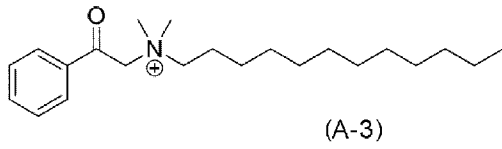
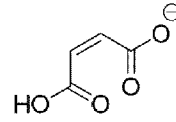
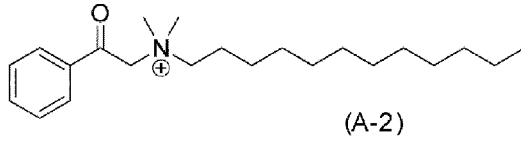
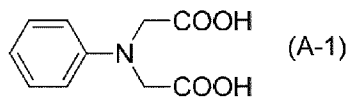


式 (XA) において、 L^{10} は、単結合、または、アルキレン基、アルケニレン基、芳香族基、 $-NR^x-$ およびこれらの組み合わせから選ばれる 2 価の連結基を表し、 R^x は、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリール基を表す。

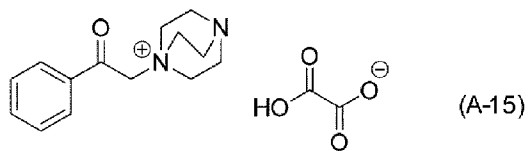
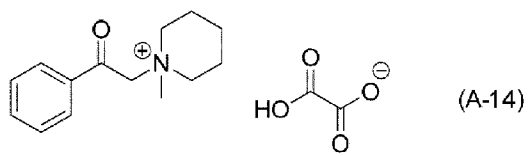
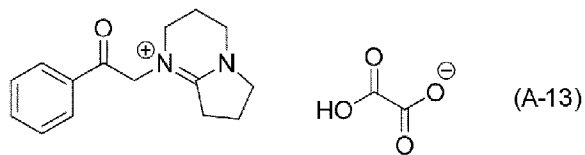
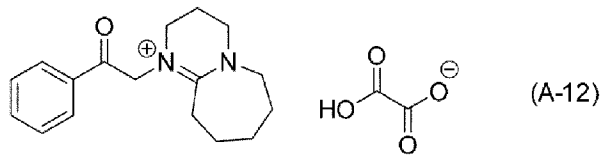
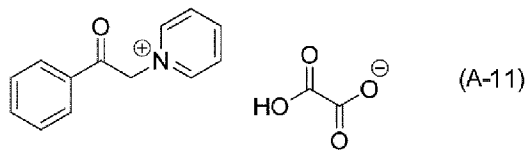
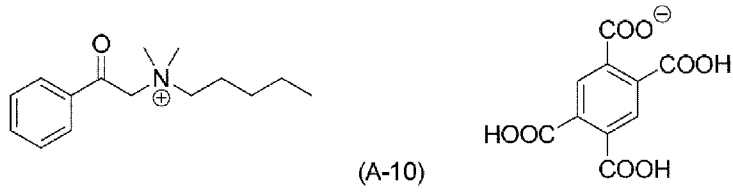
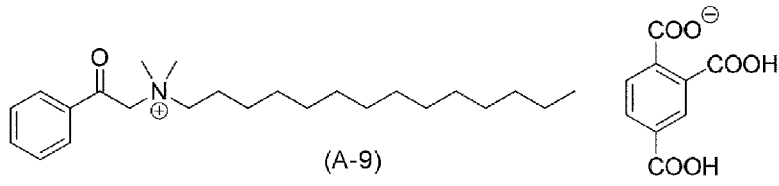
[0095] カルボン酸アニオンの具体例としては、マレイン酸アニオン、フタル酸アニオン、 N -フェニルイミノ二酢酸アニオンおよびシュウ酸アニオンが挙げられる。これらを好ましく用いることができる。

[0096] 熱塩基発生剤の具体例としては、以下の化合物を挙げることができる。

[化24]

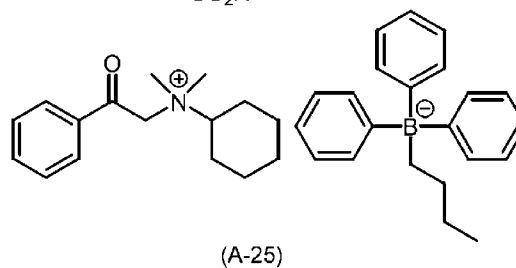
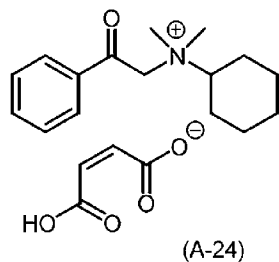
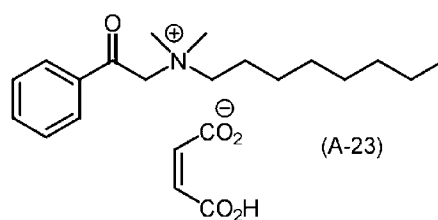
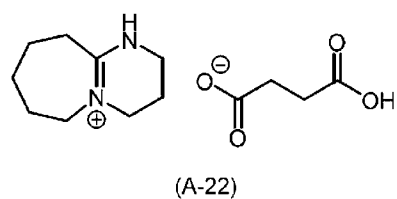
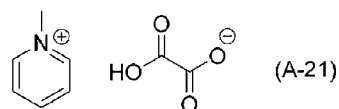
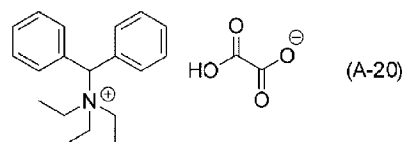
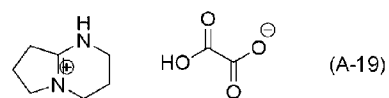
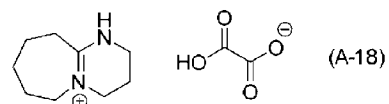
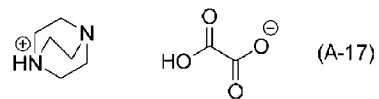
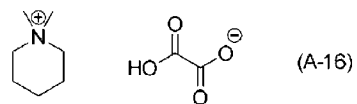


[化25]



[0097]

[化26]



[0098] 熱塩基発生剤の含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対し、0.1～50質量%が好ましい。下限は、0.5質量%以上がより好ましく、1質量%以上がさらに好ましい。上限は、30質量%以下がより好ましく、20

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

[0099] <感光剤>

本発明の樹脂組成物は感光剤を含有することが好ましい。感光剤としては、光重合開始剤が挙げられ、その他、例えば、光硬化促進剤を含んでいてもよい。

[0100] <<光重合開始剤>>

感光剤に用いる光重合開始剤は、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。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50のモル吸光係数を有する化合物を、少なくとも1種含有していることが好ましい。化合物のモル吸光係数は、公知の方法を用いて測定することができる。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。

[0101] 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化合物、アゾ系化合物、アジド化合物、メタロセン化合物、有機ホウ素化合物、鉄アレーン錯

体などが挙げられる。これらの詳細については、特開2016-027357号公報の段落0165~0182、国際公開第2015/199219号の段落0138~0151の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

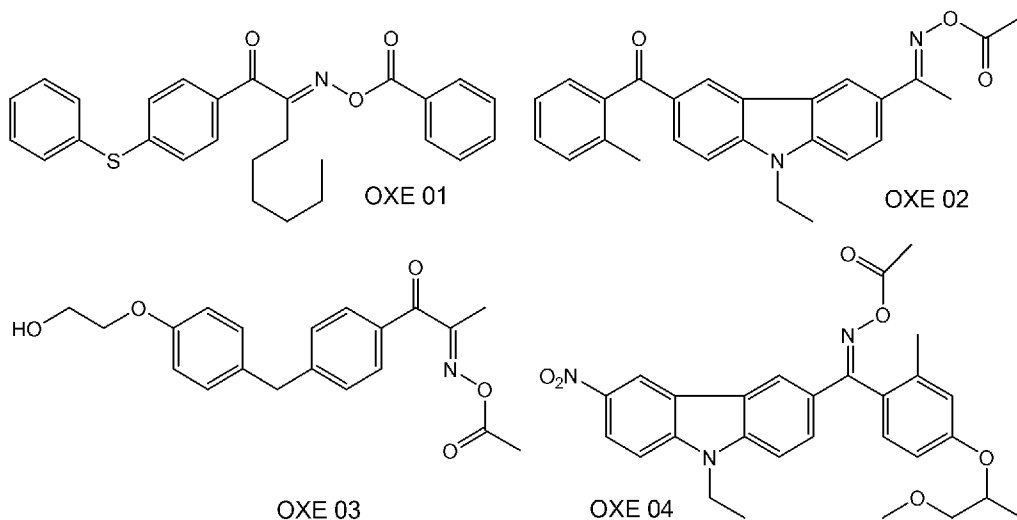
[0102] ケトン化合物としては、例えば、特開2015-087611号公報の段落0087に記載の化合物が例示され、この内容は本明細書に組み込まれる。市販品では、カヤキュア-DETX（日本化薬（株）製）も好適に用いられる。

[0103] 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、および、アシルホスフィン化合物も好適に用いることができる。より具体的には、例えば、特開平10-291969号公報に記載のアミノアセトフェノン系開始剤、特許第4225898号に記載のアシルホスフィンオキシド系開始剤も用いることができる。ヒドロキシアセトフェノン系開始剤としては、IRGACURE 184（IRGACUREは登録商標）、DAROCUR 1173、IRGACURE 500、IRGACURE-2959、IRGACURE 127（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤としては、市販品であるIRGACURE 907、IRGACURE 369、および、IRGACURE 379（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。アミノアセトフェノン系開始剤として、365 nmまたは405 nm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。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ルージフェニルホスフィンオキサイドなどが挙げられる。また、市販品であるIRGACURE-819やIRGACURE-TPO（商品名：いずれもBASF社製）を用いることができる。メタロセン化合物としては、IRGACURE-784（BASF社製）などが例示される。

[0104] 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。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。好ましいオキシム化合物としては、例えば、下記の構造の化合物や、3-ベンゾイルオキシイミノブタン-2-オン、3-アセトキシイミノブタン-2-オン、3-プロピオニルオキシイミノブタン-2-オン、2-アセトキシイミノペンタン-3-オン、2-アセトキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、2-ベンゾイルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オン、3-(4-トルエンスルホニルオキシ)イミノブタン-2-オン、および2-エトキシカルボニルオキシイミノ-1-フェニルプロパン-1-オンなどが挙げられる。本発明の樹脂組成物においては、特に光ラジカル重合開始剤としてオキシム化合物（オキシム系の光重合開始剤）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 $>C=N-O-C(=O)-$ の連結基を有する化合物である。

[化27]



[0105] 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およびアデカアークルズNCI-930（（株）ADEKA製）も用いることができる。また、DFI-091（ダイトーケミックス株式会社製）を用いることができる。

さらに、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。

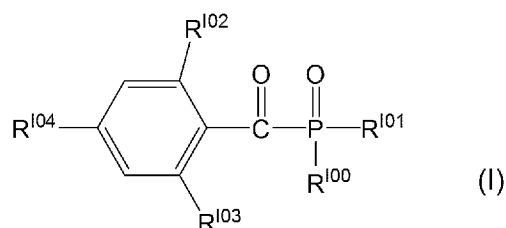
最も好ましいオキシム化合物としては、特開2007-269779号公報に示される特定置換基を有するオキシム化合物や、特開2009-191061号公報に示されるチオアリール基を有するオキシム化合物などが挙げられる。

[0106] 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およびその誘導体、シクロペンタジエン-ベンゼン-鉄錯体およびその塩、ハロメチルオキサジアゾール化合物、3-アリール置換クマリン化合物からなる群より選択される化合物が好ましい。さら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からなる群より選ばれる少なくとも1種の化合物が一層好ましく、メタロセン化合物またはオキシム化合物を用いるのがより一層好ましく、オキシム化合物がさらに一層好ましい。

[0107] 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(1)で表される化合物を用いることもできる。

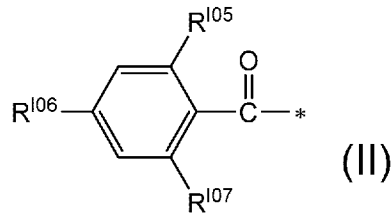
[化28]



式(1)中、R¹⁰⁰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のアルコキシル基、フェニル基、炭素数1~20のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシル基、ハロゲン原子、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、炭素数2~12のアルケニル基、1個以上の酸素原子によって中断された炭素数2~18のアルキル基および炭素数1~4のアルキル基の少なくとも1つで置換されたフェニル基、またはビフェニルであり、R¹⁰¹は、式(11)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のアルコキシまたはハロゲンである。

[化29]



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

[0108] 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。

[0109] 光重合開始剤を含む場合、その含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対し0.1～30質量%であることが好ましく、より好ましくは0.1～20質量%であり、さらに好ましくは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。

[0110] <熱ラジカル重合開始剤>

本発明の樹脂組成物は熱ラジカル重合開始剤を含有してもよい。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または促進させる化合物である。熱ラジカル重合開始剤を添加することによって、ポリマー前駆体の環化と共に、ポリマー前駆体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。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。

[0111] 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、さらに好ましくは5～15質量%である。熱ラジカル重合開始剤は1種のみ含有していてもよいし、2種以上含有していてもよい。熱重合開始剤を2種以上含有する場合は、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0112] <重合性化合物>

<<ラジカル重合性化合物>>

本発明の樹脂組成物は重合性化合物を含むことが好ましい。重合性化合物としては、ラジカル重合性化合物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。

[0113] 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個以下がさらに好ましい。

[0114] ラジカル重合性化合物の分子量は、2000以下が好ましく、1500以下がより好ましく、900以下がさらに好ましい。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。

[0115] 本発明の樹脂組成物は、現像性の観点から、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。なお、ラジカル重合性化合物の官能基数は、1分子中におけるラジカル重合性基の数を意味する。

[0116] 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、および不飽和カルボン酸と多価アミン化合物とのアミド類である。また、ヒドロキシル基やアミノ基、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あるいはアミド類と、単官能若しくは多官能イソシアネート類あるいはエポキシ類との付加反応物や、単官能若しくは多官能のカルボン酸との脱水縮合反応物等も好適に使用される。また、イソシアネート基やエポキシ基等の親電子性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との付加反応物、さらに、ハロゲン基やトシルオキシ基等の脱離性置換基を有する不飽和カルボン酸エステルあるいはアミド類と、単官能若しくは多官能のアルコール類、アミン類、チオール類との置換反応物も好適である。また、別の例として、上記の不飽和カルボン酸の代わりに、不飽和ホスホン酸、スチレン等のビニルベンゼン誘導体、ビニルエーテル、アリルエーテル等に置き換えた化合物群を使用することも可能である。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。

[0117] 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51-37193号公報に記載されているようなウレタン（メタ）アクリレート類、特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、特公昭52-30490号公報に記載されているポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートおよびこれらの混合物を挙げることができる。また、特開2008-292970号公報の段落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。

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。

さらに、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。さらに日本接着協会誌 vol. 20、No. 7、300~308ページ（1984年）に光重合性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

[0118] 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。

- [0119] また、特開平10-062986号公報において式(1)および式(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。
- [0120] さらに、特開2015-187211号公報の段落0104~0131に記載の化合物も他の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。
- [0121] 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 DPH; 日本化薬(株)製、A-DPH; 新中村化学工業社製)、およびこれらの(メタ)アクリロイル基がエチレングリコール残基また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。
- [0122] 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。

[0123] 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。さらに、ラジカル重合性化合物として、特開昭63-277653号公報、特開昭63-260909号公報、特開平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。

[0124] ラジカル重合性化合物は、カルボキシル基、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また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。

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、製造や取扱性に優れ、さらには、現像性に優れる。また、重合性が良好である。

[0125] 本発明の樹脂組成物は、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、カルピトール（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。

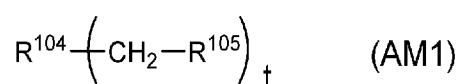
[0126] <<上述したラジカル重合性化合物以外の重合性化合物>>

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さら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またはアシルオキシメチル基を有する化合物；エポキシ化合物；オキセタン化合物；ベンゾオキサジン化合物が挙げられる。

[0127] <<<ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物>>>

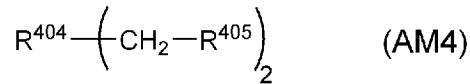
ヒドロキシメチル基、アルコキシメチル基またはアシルオキシメチル基を有する化合物としては、下記式（AM1）、（AM4）または（AM5）で示される化合物が好ましい。

[0128] [化30]



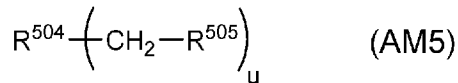
(式中、 t は、 $1 \sim 20$ の整数を示し、 R^{104} は炭素数 $1 \sim 200$ の t 価の有機基を示し、 R^{105} は、 $-OR^{106}$ または、 $-OCO-R^{107}$ で示される基を示し、 R^{106} は、水素原子または炭素数 $1 \sim 10$ の有機基を示し、 R^{107} は、炭素数 $1 \sim 10$ の有機基を示す。)

[0129] [化31]



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

[0130] [化32]



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

[0131] 式 (AM4) で示される化合物の具体例としては、46DMOC、46DMOEP (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、dimethylol BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC (本州化学工業 (株) 製)、NIKALAC MX-290 ((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。

[0132] また、式 (AM5) で示される化合物の具体例としては、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP (本州化学工業 (株) 製)、TM-BIP-A (旭有機材工業 (株) 製)、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MW-100LM ((株) 三和ケミカル製) が挙げられる。

[0133] <<<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、組成物の低温硬化および反りの抑制に効果的である。

[0134] 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構成単位数が2以上のものを意味し、構成単位数が2~15であることが好ましい。

[0135] 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 (DIC (株) 製)、リカレジン (登録商標) BEO-60E (新日本理化 (株))、EP-4003S、EP-4000S ((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、反りの抑制および耐熱性に優れる点で好ましい。例えば、エピクロン (登録商標) EXA-4880、エピクロン (登録商標) EXA-4822、リカレジン (登録商標) BEO-60E は、ポリエチレンオキサイド基を含有するので好ましい。

[0136] <<<オキセタン化合物 (オキセタニル基を有する化合物) >>>

オキセタン化合物としては、一分子中にオキセタン環を2つ以上有する化合物、3-エチル-3-ヒドロキシメチルオキセタン、1,4-ビス {[(3-エチル-3-オキセタニル) メトキシ] メチル} ベンゼン、3-エチル-3-(2-エチルヘキシルメチル) オキセタン、1,4-ベンゼンジカルボン酸-ビス [(3-エチル-3-オキセタニル) メチル] エステル等を挙げることができる。具体的な例としては、東亜合成株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、あるいは2種以上混合してもよい。

[0137] <<<ベンゾオキサジン化合物 (ベンゾオキサゾリル基を有する化合物) >>>

ベンゾオキサジン化合物は、開環付加反応に由来する架橋反応のため、硬化時に脱ガスが発生せず、さら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。

[0138] 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 (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、あるいは2種以上混合してもよい。

[0139] 重合性化合物を含有する場合、その含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対して、0質量%超60質量%以下であることが好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。

また、ラジカル重合性化合物を含有する場合、その含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対して、0質量%超60質量%以下であることが好ましい。下限は5質量%以上がより好ましい。上限は、50質量%以下であることがより好ましく、30質量%以下であることがさらに好ましい。

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。

[0140] <溶剤>

本発明の樹脂組成物は、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、スルホキッド類、アミド類などの化合物が挙げられる。

エステル類として、例えば、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、 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および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。

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。

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。

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。

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。

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。

[0141] 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。

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、およびプロピレングリコールメチルエーテルアセテートから選択される1種の溶剤、または、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。

[0142] 溶剤の含有量は、塗布性の観点から、本発明の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%となる量にすることがより好ましく、10~70質量%となる量にすることがさらに好ましく、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。

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。

[0143] <マイグレーション抑制剤>

本発明の樹脂組成物は、さらにマイグレーション抑制剤を含むことが好ましい。マイグレーション抑制剤を含むことにより、金属層（金属配線）由来の金属イオンが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。

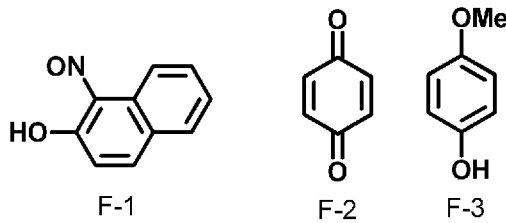
マイグレーション抑制剤としては、特に制限はないが、複素環（ピロール環、フラン環、チオフェン環、イミダゾール環、オキサゾール環、チアゾー

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

[0148] <重合禁止剤>

本発明の樹脂組成物は、重合禁止剤を含むことが好ましい。重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、*p*-メトキシフェノール、ジ-*tert*-ブチル-*p*-クレゾール、ピロガロール、*p*-*tert*-ブチルカテコール、1,4-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-ジ-*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、および、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。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)。

[化34]



[0149] 本発明の樹脂組成物が重合禁止剤を有する場合、重合禁止剤の含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分に対して、0.01～5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%であることがさらに好ましい。重合禁止剤は1種のみでもよい、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。

[0150] <その他の添加剤>

本発明の樹脂組成物は、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、増感色素、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。

[0151] <<熱酸発生剤>>

本発明の樹脂組成物は、熱酸発生剤を含んでいてもよい。熱酸発生剤の含有量は、樹脂100質量部に対して0.01質量部以上が好ましく、0.1質量部以上がより好ましい。熱酸発生剤を0.01質量部以上含有することで、架橋反応およびポリマー前駆体の環化などが促進されるため、硬化膜の機械特性および耐薬品性をより向上させることができる。また、熱酸発生剤の含有量は、硬化膜の電気絶縁性の観点から、20質量部以下が好ましく、15質量部以下がより好ましく、10質量部以下がさらに好ましい。熱酸発生剤は、1種のみ用いても、2種以上用いてもよい。2種以上用いる場合は、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0152] <<増感色素>>

本発明の樹脂組成物は、増感色素を含んでいてもよい。増感色素は、特定の活性放射線を吸収して電子励起状態となる。電子励起状態となった増感色素は、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、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、酸あるいは塩基を生成する。増感色素の詳細については、特開2016-027357号公報の段落0161～0163の記載を参酌でき、この内容は本明細書に組み込まれる。

[0153] 本発明の樹脂組成物が増感色素を含む場合、増感色素の含有量は、本発明の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%であることがさらに好ましい。増感色素は、1種単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0154] <<連鎖移動剤>>

本発明の樹脂組成物は、連鎖移動剤を含有してもよい。連鎖移動剤は、例えば高分子辞典第三版（高分子学会編、2005年）683～684頁に定義されている。連鎖移動剤としては、例えば、分子内にSH、PH、SiH、および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、もしくは、酸化された後、脱プロトンすることによりラジカルを生成しうる。特に、チオール化合物を好ましく用いることができる。

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。

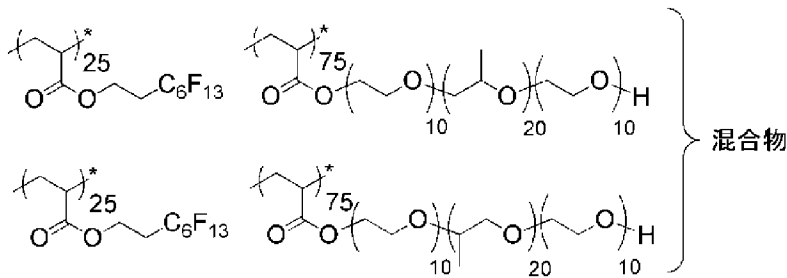
[0155] 本発明の樹脂組成物が連鎖移動剤を有する場合、連鎖移動剤の含有量は、本発明の樹脂組成物の全固形分100質量部に対し、0.01～20質量部が好ましく、1～10質量部がより好ましく、1～5質量部がさらに好ましい。連鎖移動剤は1種のみでもよいし、2種以上であってもよい。連鎖移動

剤が2種以上の場合、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0156] <<界面活性剤>>

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

[化35]



[0157] 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。

[0158] 本発明の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、その合計が上記範囲であることが好ましい。

[0159] <<高級脂肪酸誘導体>>

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

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。

本発明の樹脂組成物が高級脂肪酸誘導体を有する場合、高級脂肪酸誘導体

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

[0160] <その他の含有物質についての制限>

本発明の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%未満がさらに好ましい。

[0161] 本発明の樹脂組成物は、半導体材料としての用途を考慮すると、ハロゲン原子の含有量が、配線腐食性の観点から、500質量ppm未満が好ましく、300質量ppm未満がより好ましく、200質量ppm未満がさらに好ましい。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未満がさらに好ましい。ハロゲン原子としては、塩素原子および臭素原子が挙げられる。塩素原子および臭素原子、あるいは塩素イオンおよ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。

[0162] 本発明の樹脂組成物の収容容器としては従来公知の収容容器を用いることができる。また、収容容器としては、原材料や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。

[0163] [樹脂組成物の調製]

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

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 μ m以下が好ましく、0.5 μ m以下がより好ましく、0.1 μ m以下がさらに好ましい。フ

フィルターの材質は、ポリテトラフルオロエチレン、ポリエチレンまた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または並列に接続して用いてもよい。複数種のフィルターを使用する場合は、孔径または材質が異なるフィルターを組み合わせ使用してもよい。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0.05MPa以上0.3MPa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。

[0164] [硬化膜、積層体、半導体デバイス、およびそれらの製造方法]

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

本発明の硬化膜は、本発明の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 μm 以上とすることができ、1 μm 以上とすることができ、また、上限値としては、100 μm 以下とすることができ、30 μm 以下とすることもできる。本発明の硬化膜の膜厚は1~30 μm であることが好ましい。

[0165] 本発明の硬化膜を2層以上、さらには、3~7層積層して積層体としてもよい。本発明の硬化膜を2層以上有する積層体は、硬化膜の間に金属層を有する態様が好ましい。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。

[0166] 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)、あるい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。

[0167] また、本発明における硬化膜は、オフセット版面またはスクリーン版面などの版面の製造、成形部品のエッチングへの使用、エレクトロニクス、特に、マイクロエレクトロニクスにおける保護ラッカーおよび誘電層の製造などにも用いることもできる。

[0168] 本発明の硬化膜の製造方法は、本発明の樹脂組成物を用いることを含む。具体的には、以下の(a)～(d)の工程を含むことが好ましい。

(a) 樹脂組成物を基板に適用して膜を形成する膜形成工程

(b) 膜形成工程の後、膜を露光する露光工程

(c) 露光された樹脂組成物層に対して、現像処理を行う現像工程

(d) 現像された樹脂組成物を80～450℃で加熱する加熱工程

この実施形態のように、現像の後、加熱することで露光された樹脂層をさらに硬化させることができる。

[0169] 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、さらに、再度、(a)の工程、または(a)～(c)の工程、あるいは(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または硬化膜の間、あるい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) または (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。

[0170] <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、樹脂組成物を基板に適用して膜 (層状) にする、膜形成工程 (層形成工程) を含む。

基板の種類は、用途に応じて適宜定めることができるが、シリコン、窒化シリコン、ポリシリコン、酸化シリコン、アモルファスシリコンなどの半導体作製基板、石英、ガラス、光学フィルム、セラミック材料、蒸着膜、磁性膜、反射膜、Ni、Cu、Cr、Feなどの金属基板、紙、SOG (Spin On Glass)、TFT (薄膜トランジスタ) アレイ基板、プラズマディスプレイパネル (PDP) の電極板など特に制約されない。本発明では、特に、半導体作製基板が好ましく、シリコン基板がより好ましい。また、基板は、化学反応により化合物Bとの間に共有結合を形成することが可能な基板であることも好ましい。

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

樹脂組成物を基板に適用する手段としては、塗布が好ましい。

具体的には、適用する手段としては、ディップコート法、エアナイフコート法、カーテンコート法、ワイヤーバーコート法、グラビアコート法、エクストルージョンコート法、スプレーコート法、スピコート法、スリットコート法、およびインクジェット法などが例示される。樹脂組成物層の厚さの均一性の観点から、より好ましくはスピコート法、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、基板の形状によっても塗布方法を適宜選択でき、ウェハ等の円形基板であればスピ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、矩形基板であればスリットコート法やスプレーコート法、インクジェット法等が好ましい。スピコート法の場合は、例えば、500~2000r

p mの回転数で、10秒～1分程度適用することができる。

[0171] <乾燥工程>

本発明の製造方法は、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℃がさらに好ましい。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。

[0172] <露光工程>

本発明の製造方法は、上記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、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100～10000mJ/cm²照射することが好ましく、200～8000mJ/cm²照射することがより好ましい。

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

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、特に高い露光感度が得られうる。

[0173] <現像処理工程>

本発明の製造方法は、露光された樹脂組成物層に対して、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。

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。

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および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、ならびに、エーテル類として、例えば、ジエチレングリコールジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート等、ならびに、ケトン類として、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、N-メチル-2-ピロリドン等、ならびに、芳香族炭化水素類として、例えば、トルエン、キシレン、アニソール、リモネン等、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。

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。

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さらに好ましい。また、現像液は、100質量%が有機溶剤であってもよい。

[0174] 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。

現像液を用いた処理の後、さらに、リンスを行ってもよい。リンスは、現像液とは異なる溶剤で行うことが好ましい。例えば、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。

[0175] <加熱工程>

本発明の製造方法は、膜形成工程（層形成工程）、乾燥工程、または現像工程の後に加熱工程を含むことが好ましい。特に樹脂としてポリマー前駆体を含むものを用いた場合は、加熱工程を含むことが好ましい。加熱工程では、ポリマー前駆体の環化反応を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℃以上であることがさらに好ましく、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℃以上であることがさらに一層好ましい。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℃以下であることがさらに好ましく、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。

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℃/分がさらに好ましい。昇温速度を1℃/分以上とすることにより、生産性を確保しつつ、アミンの過剰な揮発を防止することができ、昇温速度を12℃/分以下とすることにより、硬化膜の残存応力を緩和することができる。

加熱開始時の温度は、20℃～150℃が好ましく、20℃～130℃がより好ましく、25℃～120℃がさらに好ましい。加熱開始時の温度は、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、樹脂組成物を基板の上に適用した後、乾燥させる場合、この乾燥後の膜（層）の温度であり、例えば、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。

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分であることがさらに好ましい。

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℃で加熱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。

[0176] 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℃であることがさらに好ましい。この前処理工程においては、米国特許9159547号公報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。

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

[0177] 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樹脂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。

[0178] <金属層形成工程>

本発明の製造方法は、現像処理後の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。

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、金およびタングステンが例示され、銅およびアルミニウムがより好ましく、銅がさらに好ましい。

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

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。

[0179] <積層工程>

本発明の製造方法は、さらに、積層工程を含むことが好ましい。

積層工程とは、硬化膜（樹脂層）または金属層の表面に、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また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、さらに、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。

積層工程後、さら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、または、上記金属層形成工程後に、さらに、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。

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。

例えば、樹脂層／金属層／樹脂層／金属層／樹脂層／金属層のような、樹脂層が3層以上7層以下の構成が好ましく、3層以上5層以下がさらに好ましい。

本発明では特に、金属層を設けた後、さらに、上記金属層を覆うように、上記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、あるいは、（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、最後または中間に一括して（d）加熱工程を設ける態様が挙げられる。樹脂組成物層（樹脂）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、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。

[0180] 本発明は、本発明の硬化膜または積層体を有する半導体デバイスも開示する。本発明の樹脂組成物を再配線層用層間絶縁膜の形成に用いた半導体デバイスの具体例としては、特開2016-027357号公報の段落0213～0218の記載および図1の記載を参酌でき、これらの内容は本明細書に組み込まれる。

実施例

[0181] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。「部」、「%」は特に述べない限り、質量基準である。

[0182] <樹脂組成物の調製>

下記表に記載の成分を混合して樹脂組成物を得た。

[0183]

[表1]

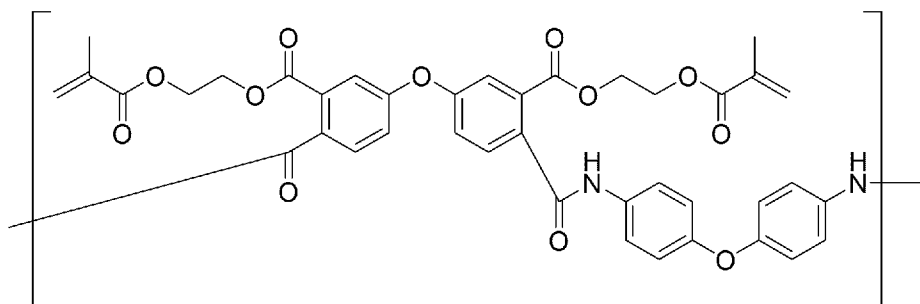
	樹脂		カップリング剤		開始剤		マイグレーション抑制剤		溶剤		モノマー		その他添加剤	
	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)	種類	配合量 (質量部)
実施例1	A-1	37	B-1	1	C-1	1.5	D-1	0.1	E-1 E-2	44 11	F-1	6	G-1	0.1
実施例2	A-1	37	B-1	1	C-2	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例3	A-1	37	B-1	1	C-3	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例4	A-1	37	B-1	1	C-4	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例5	A-1	37	B-2	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例6	A-1	37	B-3	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例7	A-1	37	B-4	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例8	A-1	37	B-5	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例9	A-1	37	B-6	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例10	A-2	37	B-3	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例11	A-1	37	B-4	0.5	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例12	A-1	37	B-7	1	C-1	1.5	D-1	0.1	E-1 E-2	44 11	F-1	6	G-1	0.1
実施例13	A-1	37	B-3	1	C-1	1.5	D-2	0.4	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例14	A-1	37	B-4	1	C-1	1.5	D-2	0.4	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
実施例15	A-1	37	B-3	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2 G-3	0.1 0.25
実施例16	A-1	37	B-4	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2 G-3	0.1 0.25
比較例1	A-1	37	B-101	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
比較例2	A-1	37	B-102	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
比較例3	A-1	37	B-103	1	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1
比較例4	A-1	37	-	-	C-1	1.5	D-2	0.1	E-3 E-4	44 11	F-2	6	G-2	0.1

[0184] 上記表に記載の原料は以下の通りである。

(樹脂)

A-1 : 下記構造のポリイミド前駆体 (Mw = 25000)

[化36]



A-2 : 記構造のベンゾオキサゾール前駆体 (Mw = 25000)

E-1 : N-メチルピロリドン

E-2 : 乳酸エチル

E-3 : γ -ブチロラクトン

E-4 : ジメチルスルホキシド

[0189] (重合性モノマー)

F-1 : KAYARAD DPHA (日本化薬(株)製)

F-2 : SR-209 (Arkema社製)

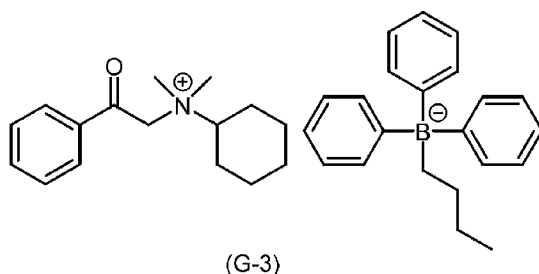
[0190] (その他添加剤)

G-1 : 4-メトキシフェノール (重合禁止剤)

G-2 : 1,4-ベンゾキノン (重合禁止剤)

G-3 : 下記構造の化合物 (熱塩基発生剤)

[化39]



[0191] <評価>

<<保存安定性>>

製造直後の樹脂組成物 10 g を容器 (容器の材質 : 遮光ガラス、容量 : 100 mL) に密閉し、25℃、相対湿度 65% の環境下で 2 週間静置した。静置前後の樹脂組成物の粘度を E 型粘度計 (TV-25、東機産業) にて測定し、以下の式から、粘度変動率を算出した。粘度変動率が低ければ低い程、保存安定性が高いことを表す。

$$\text{粘度変動率 (\%)} = |100 \times \{1 - (\text{2 週間静置後の樹脂組成物の粘度} / \text{静置前の樹脂組成物の粘度})\}|$$

粘度の測定は 25℃で行うこととし、その他は JIS Z 8803 : 2011 に準拠することとした。

- A : 粘度変動率が 1 % 未満
- B : 粘度変動率が 1 % 以上 3 % 未満
- C : 粘度変動率が 3 % 以上 5 % 未満
- D : 粘度変動率が 5 % 以上

[0192] <<密着性>>

樹脂組成物を、銅基板上にスピコート法により層状に適用して、樹脂組成物層を形成した。得られた樹脂組成物層を適用した銅基板をホットプレート上で、100℃で5分間乾燥し、銅基板上に厚さ20μm樹脂組成物層とした。この樹脂組成物層を、ステッパー（Nikon NSR 2005 i9C）を用いて、500mJ/cm²の露光エネルギーで100μm四方のフォトマスクを使用して露光し、その後シクロペンタノンで60秒間現像して、100μm四方形の樹脂層を得た。さらに、窒素雰囲気下で、10℃/分の昇温速度で昇温し、250℃に達した後、この温度を3時間維持して硬化膜を得た。

銅基板上の100μm四方形の硬化膜に対して、25℃、65%相対湿度（RH）の環境下にて、ボンドテスター（XYZTEC社製、Condor Sigma）を用いて、銅基板と硬化膜の剥離力を測定した。測定条件は、200μm針を使用して剥離速度10μm/S、銅基板と針の距離2μmとした。

- A : 剥離力が60gf以上である
- B : 剥離力が50gf以上60gf未満である
- C : 剥離力が40gf以上50gf未満である
- D : 剥離力が40gf以下である

[0193] <<信頼性>>

密着性の評価と同様の方法で硬化膜を形成した。得られた硬化膜を高加速寿命試験装置（PC-422R8D、平山製作所）を用いて、121℃、100%相対湿度（RH）の環境下で1000時間静置して信頼性試験を行った。信頼性試験前後の銅基板上の100μm四方形の硬化膜に対して、ボン

ドテスター（XYZTEC社製、CondorSigma）を用いて、銅基板と硬化膜の剥離力を測定した。測定条件としては、200 μ m針を使用して剥離速度10 μ m/S、銅基板と針の距離2 μ mとした。

以下の式から、密着力減少率を算出した。

密着力減少率（%）＝100×{1－（信頼性試験後の硬化膜の剥離力／信頼性試験前の硬化膜の剥離力）}

A：密着力減少率が1%未満

B：密着力減少率が1%以上3%未満

C：密着力減少率が3%以上10%未満

D：密着力減少率が10%以上

[0194] <<機械特性（伸度）の評価>>

シリコンウエハー又上に、硬化後の膜厚が約10 μ mとなるように樹脂組成物をスピン塗布し、乾燥した後、昇温プログラム式キュア炉（VF-2000型、光洋リンドバーグ社製）を用いて、窒素雰囲気下にて180℃2時間加熱して硬化膜を得た。得られた硬化膜をダイシングソー（DAD3350型、DISCO社製）を用いて3mm幅の短冊状にカットした後、46%フッ化水素酸を用いてシリコンウエハーから剥がした。硬化膜の伸度を引張試験機（UTM-11-20型、オリエンテック社製）を用いて、ASTM D882-09に従って測定した。伸度は下記の判断とした。

A：伸度が60%以上

B：伸度が50%以上60%未満

C：伸度が40以上50%未満

D：伸度が40%未満

[0195]

[表2]

	保存安定性	密着性	信頼性	機械特性
実施例1	B	A	B	B
実施例2	B	A	B	B
実施例3	B	A	B	B
実施例4	B	A	B	C
実施例5	B	A	B	C
実施例6	A	A	A	B
実施例7	A	A	A	B
実施例8	C	B	C	A
実施例9	B	B	B	B
実施例10	A	A	A	B
実施例11	A	B	A	C
実施例12	C	A	A	A
実施例13	A	A	A	A
実施例14	A	A	A	A
実施例15	A	A	A	A
実施例16	A	A	A	A
比較例1	A	B	D	C
比較例2	D	C	A	A
比較例3	B	C	D	C
比較例4	B	D	D	D

[0196] 上記表に示すように、実施例は保存安定性、密着性および信頼性の評価が良好であった。

請求の範囲

[請求項1] ポリイミド前駆体、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール前駆体およびポリベンゾオキサゾールからなる群から選択される少なくとも1種の樹脂と、

加熱することで塩基性基が生成する基と下記式 (b1) で表される基とをそれぞれ含むPkaが5以上の化合物Bと、

を含有する樹脂組成物；



式 (b1) 中、M¹は、Si、TiまたはZrを表し、R¹~R³は、それぞれ独立して、R^{b1}またはOR^{b1}を表し、R^{b1}は、炭素数1~10の炭化水素基を表す。

[請求項2] 前記式 (b1) のR¹~R³は、それぞれ独立して、OR^{b1}を表し、R^{b1}は、炭素数1~10の炭化水素基を表す、請求項1に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 前記式 (b1) のM¹はSiを表す、請求項1または2に記載の樹脂組成物。

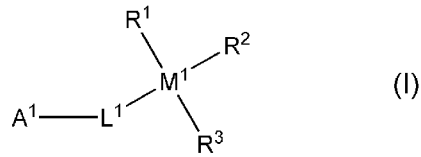
[請求項4] 前記化合物Bの塩基性基発生温度が160℃以上である、請求項1~3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記加熱することで塩基性基が生成する基は、窒素原子を含む複素環基、アミド基、ウレア基、イソシアネート基、ウレタン基、アロハネート基、ピュレット基およびイミド基から選ばれる少なくとも1種の基を含む、請求項1~4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記加熱することで塩基性基が生成する基は、窒素原子を含む複素環基と、-OCO-およびCOO-から選ばれる少なくとも1種の基とをそれぞれ含むか、または、アミド基、ウレア基、イソシアネート基、ウレタン基、アロハネート基、ピュレット基およびイミド基から選ばれる少なくとも1種の基を含む、請求項1~4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項7] 前記化合物Bは、下記式(1)で表される化合物である、請求項1～6のいずれか1項に記載の樹脂組成物；

[化1]



式(1)中、A¹は加熱することで塩基性基が生成する基を表し、L¹は、単結合または2価の連結基を表し、M¹はSi、TiまたはZrを表し、R¹～R³は、それぞれ独立して、R^{b1}またはOR^{b1}を表し、R^{b1}は、炭素数1～10の炭化水素基を表す。

[請求項8] 樹脂組成物の全固形分中に前記化合物Bを0.01～5質量%含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記樹脂はポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体から選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1～8のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 更に、光ラジカル重合開始剤を含む、請求項1～9のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記光ラジカル重合開始剤がオキシム化合物を含む、請求項10に記載の樹脂組成物。

[請求項12] 再配線層用層間絶縁膜の形成に用いられる、請求項1～11のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂組成物を硬化してなる硬化膜。

[請求項14] 請求項13に記載の硬化膜を2層以上有し、前記2層の硬化膜の間に金属層を有する、積層体。

[請求項15] 請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂組成物を基板に適用して膜を形成する膜形成工程を含む、硬化膜の製造方法。

[請求項16] 前記膜を露光する露光工程および前記膜を現像する現像工程を有す

る、請求項 1 5 に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項17] 前記膜を 8 0 ~ 4 5 0 °C で加熱する工程を含む、請求項 1 5 または 1 6 に記載の硬化膜の製造方法。

[請求項18] 請求項 1 3 に記載の硬化膜または請求項 1 4 に記載の積層体を有する、半導体デバイス。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2019/039779

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 Int. Cl. C08L79/08 (2006.01) i, C08K5/54 (2006.01) i, C08K5/56 (2006.01) i,
 C08L79/04 (2006.01) i, G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/031 (2006.01) i,
 G03F7/037 (2006.01) i, G03F7/40 (2006.01) i
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 Int. Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, G03F7/004, G03F7/031,
 G03F7/037, 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 1971-2019
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2019
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2019

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 (HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS, LTD.) 26 June 2014, claims, paragraphs [0041]-[0056], [0076]-[0087], examples & US 2015/0337116 A1, claims, paragraphs [0045]-[0059], [0082]-[0098], examples & JP 2018-76506 A & CN 104870565 A & KR 10-2015-0097458 A & TW 201430058 A & TW 201807023 A	1-18
X	WO 2015/011893 A1 (HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS, LTD.) 29 January 2015, claims, paragraphs [0043]-[0059], [0082]-[0093], examples & TW 201510082 A	1-18

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 27.11.2019	Date of mailing of the international search report 10.12.2019
---	--

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/JP2019/039779

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015-219491 A (HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS, LTD.) 07 December 2015, claims, paragraphs [0051], [0052], [0066]-[0075], examples (Family: none)	1-18
X A	JP 2007-248767 A (FUJIFILM CORP.) 27 September 2007, claims, paragraphs [0062]-[0065], [0093]-[0101], examples (Family: none)	1-9, 12-18 10-11
A	WO 2018/025738 A1 (FUJIFILM CORP.) 08 February 2018, claims, paragraphs [0072]-[0090], examples & EP 3492982 A1, claims, paragraphs [0106]-[0122], examples & KR 10-2019-0021423 A & TW 201831995 A	1-18
A	JP 2012-88610 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 10 May 2012, claims, paragraphs [0055], [0056], examples 5-8 (Family: none)	1-18
A	JP 2011-518747 A (MERCK PATENT GMBH) 30 June 2011, claims, examples & US 2011/0039990 A1, claims, examples & WO 2009/129932 A1 & DE 102008020440 A & CN 102015537 A	1-18
A	CN 104961672 A (SHENYANG PHARMACEUTICAL UNIVERSITY) 07 October 2015, claims, example 8 (Family: none)	1-18
A	KIM, Hyun Tae et al., C-H Alkenylation of Pyrroles by Electronically Matching Ligand Control, Chemistry -An Asian Journal, 05 June 2018, vol. 13, pp. 2418-2422	1-18

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L79/08(2006.01)i, C08K5/54(2006.01)i, C08K5/56(2006.01)i, C08L79/04(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/031(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i, G03F7/40(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, G03F7/004, G03F7/031, G03F7/037, 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

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2019年
日本国実用新案登録公報	1996-2019年
日本国登録実用新案公報	1994-2019年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	W0 2014/097594 A1 (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2014.06.26, 請求の範囲、段落 [0041] - [0056]、[0076] - [0087]、実施例 & US 2015/0337116 A1, 請求の範囲、段落 [0045] - [0059]、[0082] - [0098]、例 & JP 2018-76506 A & CN 104870565 A & KR 10-2015-0097458 A & TW 201430058 A & TW 201807023 A	1-18

☑ 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。

* 引用文献のカテゴリー

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

の日の後に公表された文献

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

国際調査を完了した日

27.11.2019

国際調査報告の発送日

10.12.2019

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
中根 知大

4 J 4047

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2015/011893 A1 (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2015.01.29, 請求の範囲、段落 [0043] - [0059]、[0082] - [0093]、実施例 & TW 201510082 A	1-18
X	JP 2015-219491 A (日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社) 2015.12.07, 特許請求の範囲、段落 [0051] - [0052]、[0066] - [0075]、実施例 (ファミリーなし)	1-18
X A	JP 2007-248767 A (富士フイルム株式会社) 2007.09.27, 特許請求の範囲、段落 [0062] - [0065]、[0093] - [0101]、実施例 (ファミリーなし)	1-9, 12-18 10-11
A	WO 2018/025738 A1 (富士フイルム株式会社) 2018.02.08, 請求の範囲、段落 [0072] - [0090]、実施例 & EP 3492982 A1, 請求の範囲、段落 [0106] - [0122]、 例 & KR 10-2019-0021423 A & TW 201831995 A	1-18
A	JP 2012-88610 A (東レ株式会社) 2012.05.10, 特許請求の範囲、段落 [0055] - [0056]、実 施例5-8 (ファミリーなし)	1-18
A	JP 2011-518747 A (メルク パテント ゲゼルシャフト ミット ベ シュレンクテル ハフツング) 2011.06.30, 特許請求の範囲、実施例 & US 2011/0039990 A1, 請求の範囲、例 & WO 2009/129932 A1 & DE 102008020440 A & CN 102015537 A	1-18
A	CN 104961672 A (SHENYANG PHARMACEUTICAL UNIVERSITY) 2015.10.07, 請求の範囲、実施例8 (ファミリーなし)	1-18
A	KIM, Hyun Tae et al., C-H Alkenylation of Pyrroles by Electronically Matching Ligand Control, Chemistry - An Asian Journal, 2018.06.05, Vol.13, p.2418-2422	1-18