

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5910245号  
(P5910245)

(45) 発行日 平成28年4月27日 (2016. 4. 27)

(24) 登録日 平成28年4月8日 (2016. 4. 8)

(51) Int. Cl.	F I
<b>C09K 3/00 (2006.01)</b>	C09K 3/00 K
<b>C09D 201/02 (2006.01)</b>	C09D 201/02
<b>C09D 183/04 (2006.01)</b>	C09D 183/04
<b>C09D 179/08 (2006.01)</b>	C09D 179/08 A
<b>C09D 7/12 (2006.01)</b>	C09D 7/12

請求項の数 7 (全 40 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2012-77725 (P2012-77725)	(73) 特許権者	000002897
(22) 出願日	平成24年3月29日 (2012. 3. 29)		大日本印刷株式会社
(65) 公開番号	特開2013-204019 (P2013-204019A)		東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
(43) 公開日	平成25年10月7日 (2013. 10. 7)	(74) 代理人	100104499
審査請求日	平成27年1月29日 (2015. 1. 29)		弁理士 岸本 達人
		(74) 代理人	100101203
			弁理士 山下 昭彦
		(72) 発明者	片山 麻美
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		(72) 発明者	坂寄 勝哉
			東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号
			大日本印刷株式会社内
		審査官	吉田 邦久

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 塩基発生剤、感光性樹脂組成物、当該感光性樹脂組成物からなるパターン形成用材料、当該感光性樹脂組成物を用いたレリーフパターンの製造方法、及び物品

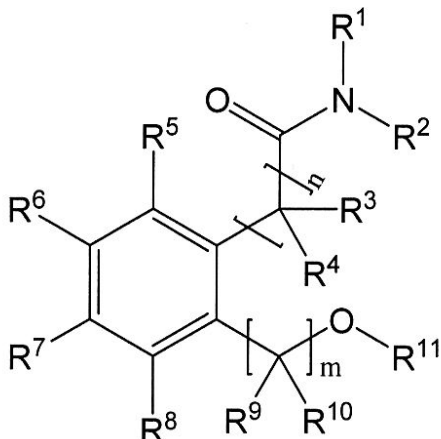
(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

下記化学式(1)で表され、且つ電磁波の照射と加熱により塩基を発生する塩基発生剤

【化1】

化学式(1)



(化学式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を含んでもよい炭化水素基を表し、同一であっても異なってもよく、 $R^1$ と $R^2$ が結合して環状構造を形成していてもよい。但し、 $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも1つは置換基を含んでもよい炭化水素基である。 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $R^3$ 及び $R^4$ が複数ある場合、複数ある $R^3$ 同士、及び複数ある $R^4$ 同士は互いに同一であっても異なってもよい。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、水素原子である。 $R^{11}$ は、電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基である。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ繰り返し単位数を表し、 $m$ は1、 $n$ は0である。)

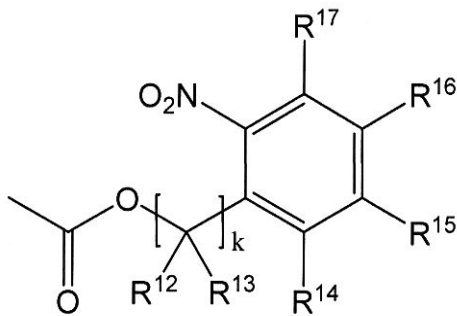
10

## 【請求項2】

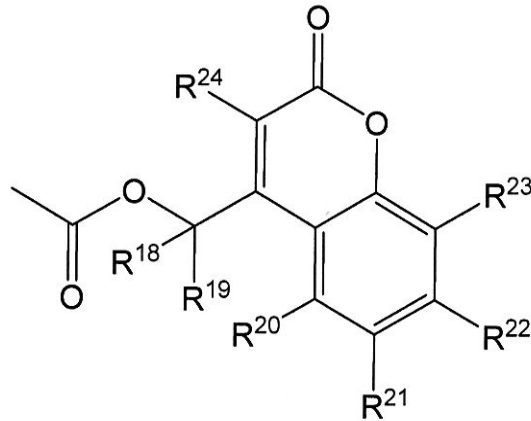
前記化学式(1)において、 $R^{11}$ が、下記化学式(2-1)、又は下記化学式(2-2)で表される保護基である、請求項1に記載の塩基発生剤。

## 【化2】

化学式(2-1)



化学式(2-2)



20

(化学式(2-1)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $k$ は1又は2である。 $k$ が2の場合、複数ある $R^{12}$ 同士、及び複数ある $R^{13}$ 同士は互いに同一であっても異なってもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

30

化学式(2-2)中、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

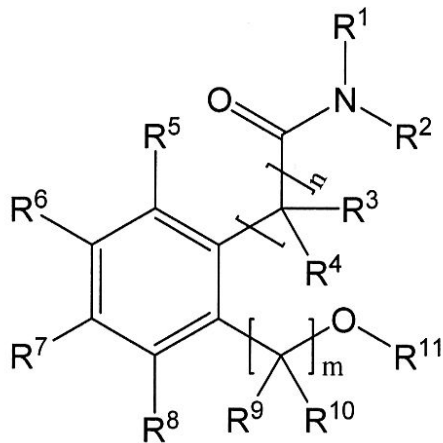
## 【請求項3】

塩基性物質によって、又は塩基性物質の存在下での加熱によって最終生成物への反応が促進される高分子前駆体、及び、下記化学式(1)で表され、且つ電磁波の照射と加熱により塩基を発生する塩基発生剤を含有する感光性樹脂組成物。

40

## 【化3】

## 化学式(1)



10

(化学式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を含んでもよい炭化水素基を表し、同一であっても異なってもよく、 $R^1$ と $R^2$ が結合して環状構造を形成していてもよい。但し、 $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも1つは置換基を含んでもよい炭化水素基である。 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $R^3$ 及び $R^4$ が複数ある場合、複数ある $R^3$ 同士、及び複数ある $R^4$ 同士は互いに同一であっても異なってもよい。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、水素原子である。 $R^{11}$ は、電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基である。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ繰り返し単位数を表し、 $m$ は1、 $n$ は0である。)

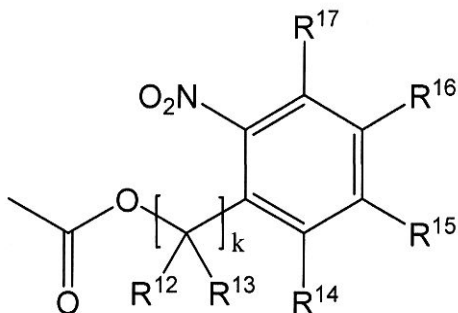
20

## 【請求項4】

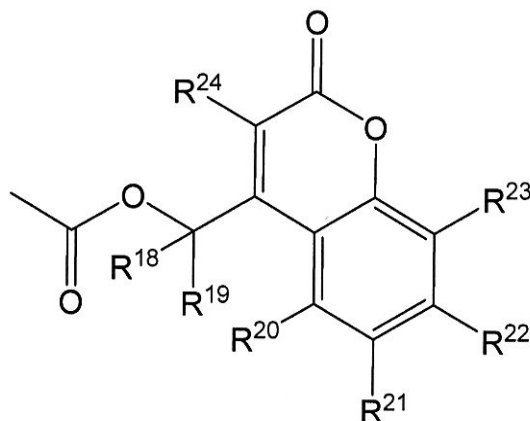
前記塩基発生剤の前記化学式(1)において、 $R^{11}$ が、下記化学式(2-1)、又は下記化学式(2-2)で表される保護基である、請求項3に記載の感光性樹脂組成物。

## 【化4】

## 化学式(2-1)



## 化学式(2-2)



30

40

(化学式(2-1)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $k$ は1又は2である。 $k$ が2の場合、複数ある $R^{12}$ 同士、及び複数ある $R^{13}$ 同士は互いに同一であっても異なってもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。

化学式(2-2)中、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し

50

、同一であっても異なってもよい。 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

【請求項5】

前記高分子前駆体が、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、又はチラン基を有する化合物及び高分子、ポリシロキサン前駆体、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る1種以上を含む、請求項3又は4に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】

前記請求項3乃至5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物からなるパターン形成用材料。

10

【請求項7】

前記請求項3乃至5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて塗膜又は形成体を形成し、当該塗膜又は形成体を、所定パターン状に電磁波を照射し、照射後又は照射と同時に加熱し、前記照射部位の溶解性を变化させた後、現像することを特徴とするレリーフパターンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、電磁波の照射及び加熱により塩基を発生する塩基発生剤、及び当該塩基発生剤を用いた感光性樹脂組成物に関し、特に、電磁波によるパターンニング工程、又は硬化促進工程を経て形成される製品又は部材の材料として好適に利用することが出来る感光性樹脂組成物、当該感光性樹脂組成物からなるパターン形成用材料、レリーフパターンの製造方法、及び、当該樹脂組成物を用いて作製した物品に関するものである。

20

【背景技術】

【0002】

感光性樹脂組成物は、例えば、電子部品、光学製品、光学部品の成形材料、層形成材料又は接着剤などに用いられ、特に、電磁波によるパターンニング工程を経て形成される製品又は部材に好適に利用されてきている。

例えば、高分子材料であるポリイミドは、耐熱性、寸法安定性、絶縁特性といった性能が有機物の中でもトップクラスの性能を示すため、電子部品の絶縁材料等へ広く適用され、半導体素子の中のチップコーティング膜や、フレキシブルプリント配線板の基材などとして盛んに利用されてきている。

30

また、近年、ポリイミドの有する課題を解決する為に、ポリイミドと類似の加工工程が適用される低吸水性で低誘電率を示すポリベンゾオキサゾールや、基板との密着性に優れるポリベンゾイミダゾール等も精力的に研究されている。

【0003】

一般にポリイミドは溶媒への溶解性に乏しく、加工が困難なため、ポリイミドを所望の形状にパターンニングする方法として、溶媒溶解性に優れるポリイミド前駆体の状態で露光と現像によるパターンニングを行い、その後、熱処理等によりイミド化を行いポリイミドのパターンを得るという方法がある。

40

【0004】

ポリイミド前駆体を利用して、パターンを形成する手段として、種々の方法が提案されている。パターンニング手法として、ポリイミド前駆体のポリアミック酸に、光塩基発生剤を混合し、露光後加熱することで露光によって発生した塩基の作用によって環化を進行させ、現像液に対する溶解性を低下させることで、露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度のコントラストを大きくすることでパターン形成を行い、その後にイミド化を行い、ポリイミドパターンを得る手法が報告されている(特許文献1)。

【0005】

光塩基発生剤を用いた感光性樹脂組成物としては、その他に、エポキシ系化合物を用い

50

た例がある（例えば、特許文献2）。光塩基発生剤に光を照射することによってエポキシ系化合物を含む層中でアミン類を発生させることで、アミン類が開始剤あるいは触媒として作用し、露光部だけエポキシ系化合物を硬化させることができ、パターン形成を行うことができる。

【0006】

しかしながら、通常の光塩基発生剤は光照射とともに塩基が発生するため、組み合わせる樹脂によっては光照射後、すぐに硬化が進行し、可使用時間が短く、作業性に劣るという恐れがあった。

【0007】

一方、非特許文献1には、フタリド又は3-イソクロマノンと、ピロリジンとの付加反応によって得られた化合物が、加熱によりアミンを生じ、エポキシドの重合を開始することが記載されている。当該化合物は、加熱のみでアミンを生じるため、上記光塩基発生剤のようにパターン形成用途に用いることができず、また、耐熱性や保存安定性に問題があった。

10

【0008】

非特許文献2には、4,4'-(1,3-プロパンジイル)N,N'-ビス[(2-ヒドロキシメチル)ベンゾイルピペリジン]の2つのヒドロキシ基をそれぞれテトラヒドロピラニル基で保護した化合物が記載されている。非特許文献2によれば、当該化合物は、光酸発生剤と組み合わせることで、光照射で発生した酸によってテトラヒドロピラニル基を脱保護し、更に加熱することによってアミンを発生すると記載されている。このような作用から、当該化合物を光塩基発生剤のように使用するためには、光酸発生剤が必須であるという問題があった。また、テトラヒドロピラニル基は酸により容易に脱保護されるため、当該化合物は、例えば、ポリアミック酸等の酸性化合物と組み合わせた場合等、酸性環境下においては、光塩基発生剤のように機能しない恐れがあった。

20

【先行技術文献】

【特許文献】

【0009】

【特許文献1】特開平8-227154号公報

【特許文献2】特開2003-212856号公報

【非特許文献】

30

【0010】

【非特許文献1】Polymer Preprints, Japan Vol.59, No.1(2010), p.563

【非特許文献2】Journal of photopolymer science and technology, 20, 2, 299-302

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記実情に鑑みてなされたものであり、その主目的は、耐熱性及び保存安定性に優れ、可使用時間の調整が可能で、組み合わせる化合物の適用範囲が広い塩基発生剤、並びに、耐熱性及び保存安定性に優れ、可使用時間の調整が可能で、形状が良好なパターンを形成できる感光性樹脂組成物を提供することである。

40

【課題を解決するための手段】

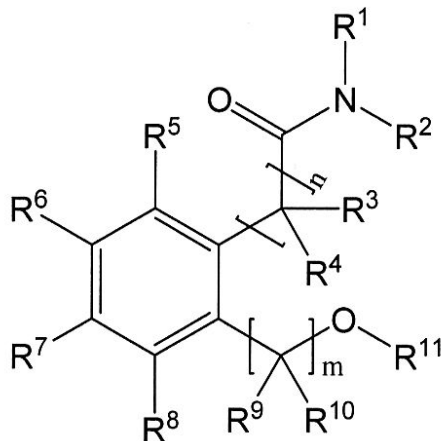
【0012】

本発明に係る塩基発生剤は、下記化学式(1)で表され、且つ電磁波の照射と加熱により塩基を発生することを特徴とする。

【0013】

## 【化1】

## 化学式(1)



10

(化学式(1)中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を含んでもよい炭化水素基を表し、同一であっても異なってもよく、 $R^1$ と $R^2$ が結合して環状構造を形成していてもよい。但し、 $R^1$ 及び $R^2$ の少なくとも1つは置換基を含んでもよい炭化水素基である。 $R^3$ 及び $R^4$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $R^3$ 及び $R^4$ が複数ある場合、複数ある $R^3$ 同士、及び複数ある $R^4$ 同士は互いに同一であっても異なってもよい。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。 $R^9$ 及び $R^{10}$ は、水素原子である。 $R^{11}$ は、電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基である。 $m$ 及び $n$ はそれぞれ繰返し単位数を表し、 $m$ は1、 $n$ は0である。)

20

## 【0014】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、塩基性物質によって、又は塩基性物質の存在下での加熱によって最終生成物への反応が促進される高分子前駆体、及び、上記本発明に係る塩基発生剤を含有することを特徴とする。

30

## 【0015】

上記本発明に係る塩基発生剤においては、前記化学式(1)において、 $m+n$ が1であることから、耐熱性及び保存安定性に優れ、塩基の発生効率が向上する点から好ましいものである。

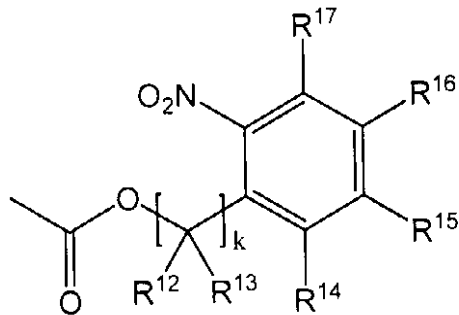
## 【0016】

上記本発明に係る塩基発生剤においては、前記化学式(1)において、 $R^{11}$ が下記化学式(2-1)、又は下記化学式(2-2)で表される保護基であることが、耐熱性及び保存安定性に優れ、電磁波の照射による脱離反応が進行しやすい点から好ましい。

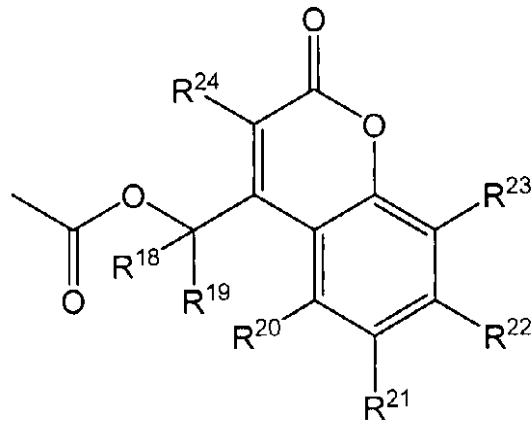
## 【0017】

## 【化2】

化学式(2-1)



化学式(2-2)



(化学式(2-1)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $k$ は1又は2である。 $k$ が2の場合、複数ある $R^{12}$ 同士、及び複数ある $R^{13}$ 同士は互いに同一であっても異なってもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。

化学式(2-2)中、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

## 【0018】

本発明に係る感光性樹脂組成物においては、前記高分子前駆体が、エポキシ基、イソシアネート基、オキセタン基、又はチラン基を有する化合物及び高分子、ポリシロキサン前駆体、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る1種以上を含むことが、感度に優れ、形状が良好なパターンを得ることができる点から好ましい。

## 【0019】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、塗料、印刷インク、シール材、又は接着剤、或いは、表示装置、半導体装置、電子部品、微小電気機械システム、光造形物、光学部材又は建築材料の形成材料に好適に用いることができる。

## 【0020】

また、本発明は、上記本発明に係る感光性樹脂組成物からなるパターン形成用材料を提供する。

## 【0021】

さらに本発明は、上記本発明に係る感光性樹脂組成物を用いるレリーフパターンの製造方法を提供する。

本発明に係るレリーフパターンの製造方法は、上記本発明に係る感光性樹脂組成物を用いて塗膜又は成形体を形成し、当該塗膜又は成形体を、所定パターン状に電磁波を照射し、照射後又は照射と同時に加熱し、前記照射部位の溶解性を変化させた後、現像することを特徴とする。

## 【0022】

上記本発明に係るレリーフパターンの製造方法によれば、前記高分子前駆体と、前記本発明に係る塩基発生剤とを組み合わせることで、感光性樹脂組成物からなる塗膜又は成形体の表面を現像液から保護するためのレジスト膜を用いずに、現像を行うパターン形成が可能である。

## 【0023】

10

20

30

40

50

また、本発明は、上記本発明に係る感光性樹脂組成物又はその硬化物により少なくとも一部分が形成されている、印刷物、塗料、シール剤、接着剤、表示装置、半導体装置、電子部品、微小電気機械システム、光造形物、光学部材又は建築材料のいずれかの物品も提供する。

【発明の効果】

【0024】

本発明によれば、耐熱性及び保存安定性に優れ、可使用時間の調整が可能で、組み合わせる化合物の適用範囲が広い塩基発生剤、並びに、耐熱性及び保存安定性に優れ、可使用時間の調整が可能で、形状が良好なパターンを形成できる感光性樹脂組成物を提供することができる。

10

【発明を実施するための形態】

【0025】

以下、本発明について詳しく説明する。

なお、本発明において(メタ)アクリロイルとは、アクリロイル及び/又はメタクリロイルを意味し、(メタ)アクリルとは、アクリル及び/又はメタクリルを意味し、(メタ)アクリレートとは、アクリレート及び/又はメタクリレートを意味する。

また、本発明において、電磁波とは、波長を特定した場合を除き、可視及び非可視領域の波長の電磁波だけでなく、電子線のような粒子線、及び、電磁波と粒子線を総称する放射線又は電離放射線が含まれる。本明細書では、電磁波の照射を露光ともいう。なお、波長365nm、405nm、436nmの電磁波をそれぞれ、i線、h線、g線とも表記することがある。

20

【0026】

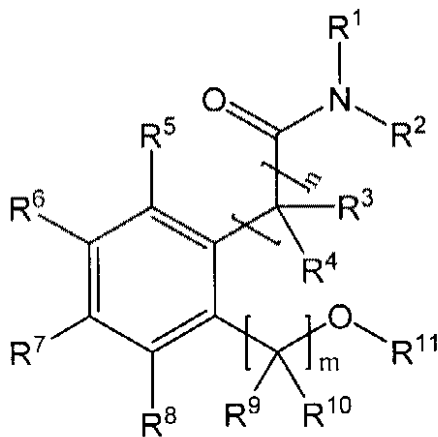
<塩基発生剤>

本発明に係る塩基発生剤は、下記化学式(1)で表され、且つ電磁波の照射と加熱により塩基を発生することを特徴とする。

【0027】

【化3】

化学式(1)



30

(化学式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を含んでもよい炭化水素基を表し、同一であっても異なってもよく、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が結合して環状構造を形成していてもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が複数ある場合、複数あるR<sup>3</sup>同士、及び複数あるR<sup>4</sup>同士は互いに同一であっても異なってもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が複数ある場合、複数あるR<sup>9</sup>同士、及び複数あるR<sup>10</sup>同士は互いに同一であっても異なってもよい

40

50



。R<sup>11</sup>は、電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基である。m及びnはそれぞれ繰り返し単位数を表し、mは0以上の整数、nは0以上の整数、但し、m+nは1以上の整数である。)

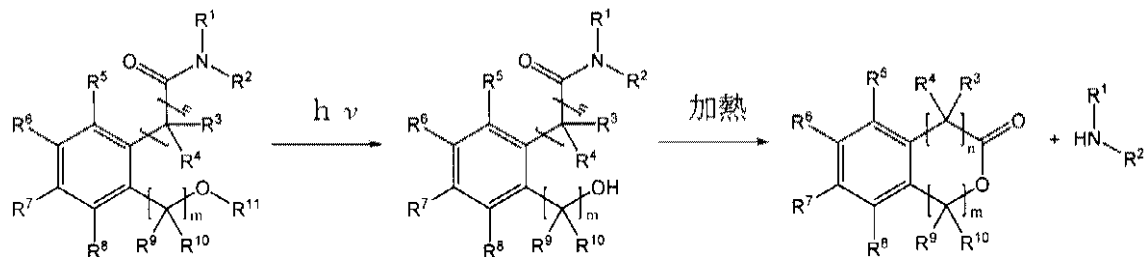
【0028】

本発明の塩基発生剤は、ヒドロキシ基が電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基により保護された上記化学式(1)の構造を有している。このような特定構造を有するため、本発明の塩基発生剤は、下記スキーム1に示すとおり、まず電磁波を照射してヒドロキシ基が脱保護された後に、更に加熱することにより脱保護されたヒドロキシ基を含む環化反応が進行し、塩基(NHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)を生成する。

【0029】

【化4】

スキーム1



【0030】

本発明の塩基発生剤は、このように電磁波の照射の後、更に加熱という手順を経なければ塩基を発生することがないので、従来の熱塩基発生剤のように加熱だけで塩基を発生する塩基発生剤よりも、耐熱性や保存安定性に優れ、取扱いが容易なものとなる。また、本発明の塩基発生剤は、従来の光塩基発生剤と同様に露光によるパターンニングが可能である。その一方、本発明の塩基発生剤は、従来の光塩基発生剤とは異なり、電磁波の照射のみでは塩基を発生することがないので、例えば、塩基存在下ですぐに硬化が進行するような樹脂と組み合わせた場合でも取扱いが容易であり、また、電磁波の照射後、時間をおいてから加熱してアミンを発生させることも可能であるため、作業性に優れ、幅広い樹脂に適用することができる。

更に本発明の塩基発生剤は、電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基を用いるため、光酸発生剤などと組み合わせる必要がなく、単独で光塩基発生剤としての使用が可能で、取扱いが容易である。電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基を用いるため、本発明の塩基発生剤は、非特許文献2と異なり、ポリアミック酸等の酸性化合物と組み合わせた場合など酸性環境下でも問題なく使用できる。また、感光性樹脂組成物として用いる場合には、酸と異なり塩基が金属の腐食を起こさないため、より信頼性の高い硬化膜を得ることができ最終製品の耐熱性や安定性も向上する。

また、既存の光塩基発生剤や光酸発生剤は、光照射と共に塩基又は酸が発生するため、可使時間の調整が不可能であり、例えば、光を透過しない基板を貼り合わせる用途等に用いることは困難だった。本発明の塩基発生剤は、光照射のみでは塩基を発生しないため、可使時間の調整が可能であり、例えば光照射後に基板を貼り合わせる等の作業が可能になる。

【0031】

上記化学式(1)において、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を含んでもよい炭化水素基を表し、同一であっても異なってもよく、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が結合して環状構造を有していてもよい。

R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>における、上記炭化水素基は、直鎖の他、分岐鎖を含んでも良く、更に、当該炭化水素基に含まれる2つ以上の分岐鎖が結合して環状構造を形成していても良い。ここで、分岐鎖とは、枝分かれした炭化水素基を有する構造をいい、当該構造に含まれる枝分かれしたそれぞれの炭化水素基をも指す。

10

20

30

40

50

炭化水素基としては、不飽和結合を含んでいても良く、例えば、飽和又は不飽和アルキル基、飽和又は不飽和シクロアルキル基、アリール基、及びアラルキル基等が挙げられる。これらの炭化水素基は、当該炭化水素基中に、置換基を含んでよい。

分岐鎖が結合した環状構造は、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、縮合環、及び複素環、並びに当該脂環式炭化水素、縮合環、及び複素環よりなる群から選ばれる2種以上が組み合わされてなる構造であっても良い。

$R^1$  及び  $R^2$  における炭化水素基は、通常、1価の炭化水素基であるが、生成する  $NH$   $R^1 R^2$  がジアミン等のアミド結合を形成可能な  $NH$  基を2つ以上有する塩基性物質の場合等には、2価以上の炭化水素基となり得る。

#### 【0032】

炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基が挙げられる。これらの炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~20であるアルキル基、ビニル基、アリル基等の炭素数1~20であるアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等の炭素数1~20であるアルキニル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、フルオレニル基等の炭素数6~20のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等の炭素数7~20のアラルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数4~23であるシクロアルキル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数4~23であるシクロアルケニル基等が挙げられる。

#### 【0033】

本発明において、置換基とは、水素原子と置き換えることが可能な水素原子以外の原子あるいは原子団をいう。置換基としては、例えば、 $-XR^{25}$  で示すことのできる原子団が挙げられる。ここで、 $X$  は、直接結合、又は2価の連結基であり、 $-XR^{25}$  は、当該  $X$  と、水素原子または水素原子と置き換えることが可能な水素以外の原子あるいは原子団である  $R^{25}$  とを連結させた原子団であれば、特に限定されるものではない。但し、 $X$  が直接結合且つ  $R^{25}$  が水素原子で、 $-XR^{25}$  が水素原子となる場合を除く。

#### 【0034】

上記置換基  $-XR^{25}$  における、 $X$  は、直接結合、又は2価の連結基であれば、特に限定されるものではなく、例えば、酸素原子又は硫黄原子からなる結合、並びに、炭素原子、ケイ素原子、酸素原子、硫黄原子、窒素原子、及びノ又はリン原子を含む原子団が挙げられる。2価の連結基の場合の  $X$  としては、例えば、オキシ基 ( $-O-$ )、チオ基 ( $-S-$ )、カルボニル基 ( $-C(=O)-$ )、オキシカルボニル基 ( $-C(=O)-O-$ )、チオカルボニル基 ( $-C(=S)-$ )、オキシチオカルボニル基 ( $-C(=S)-O-$ )、カルボニルオキシ基 ( $-O-C(=O)-$ )、オキシカルボニルオキシ基 ( $-O-C(=O)-O-$ )、カルボニルチオ基 ( $-S-C(=O)-$ )、オキシカルボニルチオ基 ( $-S-C(=O)-O-$ )、スルフィニル基 ( $-S(=O)-$ )、スルホニル基 ( $-S(=O)_2-$ ) 等が挙げられる。

上記置換基  $-XR^{25}$  における、 $X$  としては、樹脂に対する相溶性や溶剤に対する溶解性が向上する点から、オキシ基、チオ基、カルボニル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、オキシチオカルボニル基、カルボニルオキシ基、オキシカルボニルオキシ基、カルボニルチオ基が好ましく、オキシ基、チオ基がより好ましい。

#### 【0035】

上記置換基  $-XR^{25}$  における、 $R^{25}$  は、水素原子または水素原子と置き換えることが可能な水素以外の原子あるいは原子団である。 $R^{25}$  としては、例えば、ハロゲン原子 ( $-F$ 、 $-Cl$ 、 $-Br$ 、 $-I$ )、水酸基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシ基、カルボキシラート基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、置換基を含んで良いホスホノ基、置換基を含んで良い炭化水素基、置換基を含んで良いシリル基、置換基を含んで良いアミノ基が挙げられる。

ここで、本発明の塩基発生剤において、置換基として、塩基性を有するアミノ基を含まないことが好ましい。塩基性を有するアミノ基が含まれてしまうと、塩基発生剤自体が塩

10

20

30

40

50

基性物質となり、反応を促進してしまい、露光部と未露光部での溶解性コントラストの差が小さくなってしまふ恐れがあるからである。但し、例えば、 $R^1$  又は  $R^2$  の置換基中に存在する芳香環にアミノ基が結合している場合のように、電磁波の照射と加熱後に発生する塩基との塩基性と差が生じる場合には、 $R^1$  又は  $R^2$  の置換基にアミノ基が含まれていても用いることができる場合もあり、置換基としてアミノ基が排除されるものではない。

【0036】

$R^{2,5}$  における、置換基を含んで良い炭化水素基としては、当該炭化水素基中に不飽和結合を含んでいてもよく、また、分岐鎖を含んでも良く、2つ以上の分岐鎖が結合して環状構造を形成していても良く、置換基を含む2つ以上の分岐鎖が結合し複素環を形成していても良い。複素環としては、芳香族性を有しない脂肪族複素環であっても、芳香族性を有する芳香族複素環であっても良く、環状エーテル、ラクトン、ラクタム、芳香族複素環等が挙げられる。置換基を含んで良い炭化水素基としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、アラルキル基、複素環基が挙げられる。これらの炭化水素基の例としては、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1~20であるアルキル基、ビニル基、アリル基等の炭素数1~20であるアルケニル基、エチニル基、2-プロピニル基等の炭素数1~20であるアルキニル基、フェニル基、ナフチル基、ピフェニル基、トリル基、キシリル基、フルオレニル基等の炭素数6~20のアリール基、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニルプロピル基等の炭素数7~20のアラルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等の炭素数4~23であるシクロアルキル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の炭素数4~23であるシクロアルケニル基、エチレンオキシド、トリメチレンオキシド、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、  
-プロピオラクトン、  
-ブチロラクトン、  
-バレロラクトン、  
-カプロラクトン、  
-プロピオラクタム、  
-ブチロラクタム、  
-バレロラクタム、  
-カプロラクタム、  
フラン環、チオフェン環、2H-ピラン環、4H-チオピラン環、ベンゾフラン環、1-ベンゾチオフェン環、2H-クロメン環、1H-2-ベンゾピラン環、キサントレン環、チアントレン環等の複素環から水素を1つ除去した複素環基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基等の炭素数2~20のアルキルオキシアルキル基、フェノキシメチル基、2-フェノキシエチル基、4-フェノキシブチル基等の炭素数7~26であるアリールオキシアルキル基等が挙げられる。また、含んで良い置換基としては、置換基-X $R^{2,5}$ と同様であって良い。

【0037】

また、 $R^{2,5}$  における、置換基を含んで良いシリル基の例としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基等のアルキルシリル基、トリメトキシシリル基、ジメトキシメチル基、メトキシジメチル基等のアルコキシシリル基等が挙げられる。含んで良い置換基としては、置換基-X $R^{2,5}$ と同様であって良い。

【0038】

また、 $R^{2,5}$  における、置換基を含んで良いアミノ基(-NH(- $R^{2,6}$ ))、-N(- $R^{2,7}$ )(- $R^{2,8}$ )の例としては、 $R^{2,6}$ 、 $R^{2,7}$ 、 $R^{2,8}$ が、窒素原子との結合末端にヘテロ原子の結合を含んで良く、置換基を含んで良い炭化水素基が挙げられる。窒素原子との結合末端にヘテロ原子の結合を含んで良く、置換基を含んで良い炭化水素基としては、窒素原子と結合し得る限り、置換基-X $R^{2,5}$ と同様であって良い。

置換基を含んで良いアミノ基の好ましい例としては、N-アルキルアミノ基、N,N-ジアルキルアミノ基、N-アリールアミノ基、N,N-ジアリールアミノ基、N-アルキル-N-アリールアミノ基、アシルアミノ基、N-アルキルアシルアミノ基、N-アリールアシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アルキル-N-アリールオキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アルコキシカルボニルアミノ基、N-アリール-N-アリールオキシカルボニルアミノ基が挙げられる。

【0039】

上記-X $R^{2,5}$ の例としては、ハロゲン原子(-F、-Cl、-Br、-I)、水酸基

10

20

30

40

50

、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシ基、カルボキシラート基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、上記置換基を含んで良い炭化水素基（以下、「上述の炭化水素基」という場合がある）、上記置換基を含んで良いシリル基、上記置換基を含んで良いアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピロキシ基、*t*-ブトキシオキシ、エチルヘキシロキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1～20のアルコキシ基（ $-OR^{29}$ 、ここで $R^{29}$ は上述の炭化水素基）、ベンジルオキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基（ $-OAr$ 、ここで $Ar$ は置換基を有してもよいアリール基、）、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基（ $-OCOR^{30}$ 、ここで $R^{30}$ は、上述の炭化水素基）、カルバモイルオキシ基（ $-OCONR^{31}R^{32}$ ； $R^{31}$ 、 $R^{32}$ はそれぞれ独立に水素原子又は上述の炭化水素基であり、同一であっても異なってもよく、 $R^{31}$ 及び $R^{32}$ が結合していてもよい）、シアノオキシ基（シアナト基）（ $-OCN$ ）、メチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数1～20のアルキルチオ基（ $-SR^{33}$ ； $R^{33}$ は上述の炭化水素基）、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基（ $-SAr$ ； $Ar$ は置換基を有してもよいアリール基、）、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基等のアシルチオ基（ $-SCOR^{34}$ ； $R^{34}$ は上述の炭化水素基）、シアノチオ基（チオシアナト基）（ $-SCN$ ）、ホルミル基（ $-COH$ ）、アシル基（ $-COR^{35}$ ； $R^{35}$ は上述の炭化水素基）、アルコキシカルボニル基（ $-COOR^{36}$ ； $R^{36}$ は上述の炭化水素基）、ベンジルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基（ $-COOAr$ ； $Ar$ は置換基を有してもよいアリール基）、カルバモイル基（ $-CONR^{37}R^{38}$ ； $R^{37}$ 、 $R^{38}$ はそれぞれ独立に水素原子又は上述の炭化水素基であり、同一であっても異なってもよく、 $R^{37}$ 及び $R^{38}$ が結合していてもよい）、チオアシル基（ $-CSR^{39}$ ； $R^{39}$ は上述の炭化水素基）、アルコキシチオカルボニル基（ $-CSOR^{40}$ ； $R^{40}$ は上述の炭化水素基）が挙げられる。

#### 【0040】

また上記化学式（1）において、 $R^1$ 及び $R^2$ が結合して形成された環状構造は、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、縮合環、及び複素環、並びに当該脂環式炭化水素、縮合環、及び複素環よりなる群から選ばれる2種以上が組み合わされてなる構造であっても良い。

#### 【0041】

生成する塩基性物質は $NHR^1R^2$ であるため、1級アミン、2級アミン、又は複素環式化合物が挙げられる。またアミンには、それぞれ、脂肪族アミン及び芳香族アミンがある。なお、ここでの複素環式化合物は、 $NHR^1R^2$ が環状構造を有し且つ芳香族性を有しているものをいう。芳香族複素環式化合物ではない、非芳香族複素環式化合物は、ここでは脂環式アミンとして脂肪族アミンに含まれる。

#### 【0042】

更に、生成する $NHR^1R^2$ は、アミド結合を形成可能なNH基を1つだけ有するモノアミン等の塩基性物質だけでなく、ジアミン、トリアミン、テトラアミン等のアミド結合を形成可能なNH基を2つ以上有する塩基性物質であってもよい。生成する $NHR^1R^2$ がNH基を2つ以上有する塩基性物質の場合、前記化学式（1）の $R^1$ 及び/又は $R^2$ の1つ以上の末端に、アミド結合を形成可能なNH基を有する塩基を電磁波の照射と加熱により発生するような光潜在性部位が更に結合している構造が挙げられる。上記光潜在性部位としては、前記化学式（1）の $R^1$ 及び/又は $R^2$ の1つ以上の末端に、化学式（1）の $R^1$ 及び/又は $R^2$ を除いた残基が更に結合している構造が挙げられる。

#### 【0043】

脂肪族1級アミンとしては、メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、イソプロピルアミン、*n*-ブチルアミン、*sec*-ブチルアミン、*tert*-ブチルアミン、ペンチルアミン、イソアミルアミン、*tert*-ペンチルアミン、シクロペンチルアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘプタンアミン、オクチルアミン、2-オクタンアミン、2,4,4-トリメチルペンタン-2-アミン、シクロオクチルアミン等が挙げられる。

## 【 0 0 4 4 】

芳香族 1 級アミンとしては、アニリン、2 - アミノフェノール、3 - アミノフェノール、及び 4 - アミノフェノール等が挙げられる。

## 【 0 0 4 5 】

脂肪族 2 級アミンとしては、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジブロピルアミン、ジイソブピルアミン、ジブチルアミン、ジ - 2 - プロパノールアミン、ビス(2 - メトキシエチル)アミン、エチルメチルアミン、N - メチルプロピルアミン、N - メチルブチルアミン、N - メチルイソブチルアミン、N - tert - ブチルメチルアミン、N - メチルシクロヘキシルアミン、N - イソプロピルシクロヘキシルアミン、N - エチルシクロヘキシルアミン、N - メチルアダマンタン - 1 - アミン、3 - メチルアミノ - 1, 2 - プロパンジオール、メチルアミノアセトアルデヒドジメチルアセタール、N - メチル - 3 - エトキシプロピルアミン、N - メチル - 3 - プロポキシプロピルアミン、N - メチル - 3 - ブトキシプロピルアミン、N - メチル - 3 - イソプロポキシプロピルアミン、N - メチル - 3 - ヘプチルオキシプロピルアミン、N - メチル - 3 - (2 - エチルヘキシルオキシ)プロピルアミン、N - メチルテトラヒドロフルフリルアミン、アジリジン、アゼチジン、ピロリジン、ピペリジン、アゼパン、アゾカン、メチルアジリジン、ジメチルアジリジン、メチルアゼチジン、ジメチルアゼチジン、トリメチルアゼチジン、メチルピロリジン、ジメチルピロリジン、トリメチルピロリジン、テトラメチルピロリジン、メチルピペリジン、ジメチルピペリジン、トリメチルピペリジン、テトラメチルピペリジン、ペンタメチルピペリジン、4 - ヒドロキシピペリジン、2 - ピペリジンメタノール、3 - ピペリジンメタノール、4 - ピペリジンメタノール、4 - ピペリジンエタノール、4 - ピペリジンカルボン酸エチル、4 - アセトアミドピペリジン、モルホリン等が挙げられ、中でも脂環式アミンが好ましい。

## 【 0 0 4 6 】

芳香族 2 級アミンとしては、メチルアニリン、ジフェニルアミン、及び N - フェニル - 1 - ナフチルアミンが挙げられる。また、アミド結合を形成可能な NH 基を有する芳香族複素環式化合物としては、塩基性の点から分子内にイミノ結合( - N = C ( - R ) - 、 - C ( = NR ) - 、ここで R は水素原子又は有機基)を有することが好ましく、イミダゾール、プリン、トリアゾール、及びこれらの誘導体等が挙げられる。

## 【 0 0 4 7 】

ジアミン以上のアミンとしてはエチレンジアミン、1, 3 - プロパンジアミン、1, 4 - ブタンジアミン、1, 5 - ペンタンジアミン、1, 6 - ヘキサンジアミン、1, 7 - ヘプタンジアミン、1, 8 - オクタンジアミン、1, 9 - ノナンジアミン、1, 10 - デカンジアミン等の直鎖状脂肪族アルキレンジアミン；N, N' - ジメチルエチレンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 3 - プロパンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 4 - ブタンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 5 - ペンタンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 6 - ヘキサンジアミン、N, N' - ジメチル - 1, 7 - ヘプタンジアミン、N, N' - 1, 8 - オクタンジアミン等の脂肪族アルキレンジアミン；1 - ブチル - 1, 2 - エタンジアミン、1, 1 - ジメチル - 1, 4 - ブタンジアミン、1 - エチル - 1, 4 - ブタンジアミン、1, 2 - ジメチル - 1, 4 - ブタンジアミン、1, 3 - ジメチル - 1, 4 - ブタンジアミン、1, 4 - ジメチル - 1, 4 - ブタンジアミン、2, 3 - ジメチル - 1, 4 - ブタンジアミン等の分岐状脂肪族アルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン、テトラエチレンペンタミン等の一般式  $\text{NH}_2(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH})_n\text{H}$  で示されるポリエチレンアミン類；シクロヘキサンジアミン、メチルシクロヘキサンジアミン、イソホロンジアミン、ノルボルナンジメチルアミン、トリシクロデカンジメチルアミン、メンセンジアミン等の脂環式ジアミン；ビス(2 - メチルアミノエチル)エーテル、1, 2 - ビス(2 - メチルアミノエトキシ)エタン、ビス[2 - (2 - メチルアミノエトキシ)エチル]エーテル、ジエチレングリコールビス(3 - アミノプロピル)エーテル、エチレングリコールビス(3 - アミノプロピル)エーテル、1, 4 - ブタンジオールビス(3 - アミノプロピル)エーテル、1, 2 - ビス(2 - アミノエトキシ)エタン、1, 1, 1

10

20

30

40

50

- ジアミノ - 3, 6, 9 - トリオキサウンデカン、1, 3 - ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン等のエーテル基を含むジアミン類; 1, 3 - ジ - 4 - ピペリジルプロパン等の複素環式アミンを含むジアミン類; p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - キシリレンジアミン、m - キシリレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ジアミン; ベンゼントリアミン、メラミン、2, 4, 6 - トリアミノピリミジン等のトリアミン; 2, 4, 5, 6 - テトラアミノピリミジン等のテトラアミンを挙げることができる。

【0048】

R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> の位置に導入される置換基によって、生成する塩基性物質の熱物性や塩基性度が異なる。

高分子前駆体から最終生成物への反応に対する反応開始温度を低下させる等の触媒作用は、塩基性の大きい塩基性物質の方が触媒としての効果が大きく、より少量の添加で、より低い温度での最終生成物への反応が可能となる。一般に1級アミンよりは2級アミンの方が塩基性は高く、その触媒効果が大きい。

また、芳香族アミンよりも脂肪族アミンの方が塩基性が強いいため好ましい。

【0049】

また、脱離する塩基の熱物性、及び塩基性度の点から、R<sup>1</sup> 及び R<sup>2</sup> の有機基は、それぞれ独立に炭素数 1 ~ 20 が好ましく、更に炭素数 1 ~ 12 が好ましく、特に炭素数 1 ~ 8 であることが好ましい。

【0050】

また、発生する塩基の沸点が 40 以上であるように、R<sup>1</sup> と R<sup>2</sup> との組み合わせを選択することが、室温での取り扱い性が良好になることから好ましい。発生する塩基の沸点が 40 以上でない場合には、塗膜とした際に、特に乾燥時に生成したアミンが蒸発しやすくなってしまいうため作業が困難となる恐れがある。中でも、発生する塩基の沸点は、更に 70 以上であることが好ましく、よりさらに 100 以上であることが好ましい。

【0051】

また、化学式 (1) で表される塩基発生剤から生ずる塩基は、アミド結合を形成可能な NH 基を 1 つ有するものであることが好ましい。発生する塩基がアミド結合を形成可能な NH 基を 2 つ以上有する場合には、塩基発生剤において、電磁波の照射と加熱により切断されるアミド結合を 2 つ以上有することになり、例えば桂皮酸誘導体残基のような吸光基が 1 分子に 2 つ以上存在することになる。このような場合には、通常分子量が大きくなるため、溶剤溶解性が悪くなるという問題がある。また、吸光基を 1 分子内に 2 つ以上有する場合、吸光基と塩基が結合しているアミド結合が 1 つ切断されれば塩基になるが、吸光基を未だ含むような塩基は分子量が大きいため、拡散性が悪くなり、塩基発生剤として用いる場合の感度が悪くなってしまふ。更に、塩基発生剤を合成する際、吸光基が 1 つの場合には、相対的に安価な塩基を過剰量加えて合成するが、吸光基が 2 つ以上の場合には、相対的に高価な吸光基部分の原料を過剰量加える必要がある。また、アミド結合を形成可能な NH 基を 2 つ以上有するような塩基の場合、合成後の精製が困難であるという問題もある。中でも特に、ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体と組み合わせる場合には、アミド結合を形成可能な NH 基を 1 つ有するものであることが好ましい。

【0052】

一方、エポキシ系化合物と組み合わせる場合には、化学式 (1) で表される塩基発生剤から生ずる塩基は、アミド結合を形成可能な NH 基を 2 つ以上有するものであるものも、硬化促進剤としてだけでなく硬化剤としても機能することが可能な点から好適に用いることができる。

【0053】

また、上記化学式 (1) において、R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なっても良い。R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> としては、環化反応が進行しやすい点から、いずれも水素原子であることが好ましい。

一方、本発明において、特に化学式 (1) 中の R<sup>3</sup> 及び R<sup>4</sup> のうち少なくとも 1 つが、

10

20

30

40

50

水素ではなく、置換基である場合には、 $R^3$  及び  $R^4$  の両方共が水素の場合と比べて、本発明の塩基発生剤は、有機溶剤に対する溶解性が更に向上したり、後述する高分子前駆体との親和性が向上する。例えば、 $R^3$  及び  $R^4$  のうち少なくとも1つが、アルキル基やアリール基等の置換基を有してもよく、かつ不飽和結合を含んでもよい炭化水素基である場合、有機溶剤に対する溶解性が向上する。また、例えば  $R^3$  及び  $R^4$  のうち少なくとも1つがフッ素等のハロゲンである場合、フッ素等のハロゲンを含有する高分子前駆体等との親和性が向上する。このように、 $R^3$  及び/又は  $R^4$  を所望の有機溶剤や高分子前駆体等に合わせて適宜置換基を導入することにより、所望の有機溶剤に対する溶解性が向上したり、所望の高分子前駆体との親和性が向上する。

【0054】

$R^3$  及び  $R^4$  における置換基としては、上述した置換基 -  $X R^{2,5}$  と同様であって良い。 $R^3$  及び  $R^4$  における置換基は、通常、1価の置換基である。

【0055】

また、化学式(1)において、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なっても良く、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していても良く、ヘテロ原子の結合を含んでいても良い。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  における置換基としては、上述した置換基 -  $X R^{2,5}$  と同様であって良い。

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  における置換基は、通常、1価の置換基であるが、後述する環状構造を形成する場合等には、2価以上の置換基となり得る。

【0056】

本発明においては  $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  に、置換基を1つ以上導入することが好ましい。 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  に、上記のような置換基を少なくとも1つ導入することにより、吸収する光の波長を調整することが可能であり、置換基を導入することで所望の波長を吸収させるようにすることもできる。芳香族環の共役鎖を伸ばすような置換基を導入することにより、吸収波長を長波長にシフトすることができる。また、溶解性や組み合わせる高分子前駆体との相溶性が向上するようにすることもできる。これにより、組み合わせる高分子前駆体の吸収波長も考慮しながら、感光性樹脂組成物の感度を向上させることが可能である。

【0057】

所望の波長に対して吸収波長をシフトさせる為に、どのような置換基を導入したら良いかという指針として、Interpretation of the Ultraviolet Spectra of Natural Products (A. I. Scott 1964) や、有機化合物のスペクトルによる同定法第5版 (R. M. Silverstein 1993) に記載の表を参考にすることができる。これらを参考とすることで、化合物の極大吸収波長がどの程度長波長化するかの目安を知ることができる。

【0058】

また、 $R^5 \sim R^8$  は、それらのうち2つ以上が結合して環状構造になっていても良い。環状構造は、飽和又は不飽和の脂環式炭化水素、縮合環、及び複素環、並びに当該脂環式炭化水素、縮合環、及び複素環よりなる群から選ばれる2種以上が組み合されてなる構造であっても良い。例えば、 $R^5 \sim R^8$  は、それらの2つ以上が結合して、 $R^5 \sim R^8$  が結合しているベンゼン環の原子を共有してナフタレン、アントラセン、フェナントレン、インデン等の縮合環を形成していても良い。

【0059】

$R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$  及び  $R^8$  の置換基としては、ハロゲン原子 (-F、-Cl、-Br、-I)、水酸基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、ニトロ基、ニトロソ基、カルボキシル基、カルボキシラート基、スルホ基、スルホナト基、ホスフィノ基、ホスフィニル基、ホスホノ基、上記置換基を含んで良い炭化水素基(以下、「上述の炭化水素基」という場合がある)、上記置換基を含んで良いシリル基、上記置換基を含んで良いアミノ基、メトキシ基、エトキシ基、イソプロピロキシ基、*t*-ブトキシ、エチルヘキシロキシ基、シクロヘキシルオキシ基等の炭素数1~20のアルコキシ基(-OR<sup>2,9</sup>、ここでR<sup>2</sup>

10

20

30

40

50

<sup>9</sup> は上述の炭化水素基)、ベンジルオキシ基、ナフチルオキシ基等のアリールオキシ基(-OAr、ここでArは置換基を有してもよいアリール基、)、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基(-OCOR<sup>30</sup>、ここでR<sup>30</sup>は、上述の炭化水素基)、カルバモイルオキシ基(-CONR<sup>31</sup>R<sup>32</sup>; R<sup>31</sup>、R<sup>32</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は上述の炭化水素基であり、同一であっても異なってもよく、R<sup>31</sup>及びR<sup>32</sup>が結合していてもよい)、シアノオキシ基(シアナト基)(-OCN)、メチルチオ基、エチルチオ基等の炭素数1~20のアルキルチオ基(-SR<sup>33</sup>; R<sup>33</sup>は上述の炭化水素基)、フェニルチオ基、ナフチルチオ基等のアリールチオ基(-SAr; Arは置換基を有してもよいアリール基、)、アセチルチオ基、ベンゾイルチオ基等のアシルチオ基(-SCOR<sup>34</sup>; R<sup>34</sup>は上述の炭化水素基)、シアノチオ基(チオシアナト基)(-SCN)、ホルミル基(-COH)、アシル基(-COR<sup>35</sup>; R<sup>35</sup>は上述の炭化水素基)、アルコキシカルボニル基(-COOR<sup>36</sup>; R<sup>36</sup>は上述の炭化水素基)、ベンジルオキシカルボニル基等のアリールオキシカルボニル基(-COOAr; Arは置換基を有してもよいアリール基)、カルバモイル基(-CONR<sup>37</sup>R<sup>38</sup>; R<sup>37</sup>、R<sup>38</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は上述の炭化水素基であり、同一であっても異なってもよく、R<sup>37</sup>及びR<sup>38</sup>が結合していてもよい)、チオアシル基(-CSR<sup>39</sup>; R<sup>39</sup>は上述の炭化水素基)、アルコキシチオカルボニル基(-CSOR<sup>40</sup>; R<sup>40</sup>は上述の炭化水素基)が好適なものとして挙げられる。

10

中でも、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>の置換基としては、特に、溶解性の向上、塩基発生の感度の向上の点から、水酸基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、上記置換基を含んで良い炭化水素基、上記置換基を含んで良いシリル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シアノオキシ基(シアナト基)、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルチオ基、シアノチオ基(チオシアナト基)、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオアシル基、アルコキシチオカルボニル基が好ましく、更に、上記置換基を含んで良い炭化水素基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基がより好ましい。

20

#### 【0060】

また、化学式(1)において、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>としては、環化反応が進行しやすい点から、いずれも水素原子であることが好ましい。

30

一方、本発明において、特に化学式(1)中のR<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>のうち少なくとも1つが、水素ではなく、置換基である場合には、上記R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>と同様に、R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>の両方共が水素の場合と比べて、本発明の塩基発生剤は、有機溶剤に対する溶解性が更に向上したり、後述する高分子前駆体との親和性が向上し得る。

#### 【0061】

R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>における置換基としては、上述した置換基-XR<sup>25</sup>と同様であってよい。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>における置換基は、通常、1価の置換基である。

#### 【0062】

また、化学式(1)において、R<sup>11</sup>は、電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基である。ここで、“脱保護可能”とは、-OR<sup>11</sup>から-OHに変化する可能性があることを表す。“電磁波の照射のみで脱保護可能”なので、脱保護に酸等の特定の成分を介する必要がない。

40

電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基でヒドロキシ基を保護することにより、本発明の塩基発生剤は、加熱するだけでは塩基が発生しない。また、当該保護基を適宜選択することによって、組み合わせる高分子前駆体等との相溶性や、用いる溶媒への溶解性が向上する。R<sup>11</sup>は、本発明で用いられる塩基発生剤において式(1)中に存在するアミド基が分解しない条件下で、電磁波の照射のみで脱保護可能なヒドロキシ基の保護基であれば、特に限定されず用いることができる。R<sup>11</sup>は、溶解性や相溶性の向上或いは合成時の反応性の変化などを目的として、当該塩基発生剤と組み合わせる化合物の種類

50



や、塩基発生剤の適用方法や合成方法により適宜選択されるものである。

【0063】

電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基としては、例えば、光フリース転位反応を利用したアセチル基、ベンゾイル基、及びアクリロイル基等のアシル基；光クライゼン転位反応を利用した、アリル基、*t*-ブチル基、及びフェニル基等の炭化水素基；光開裂反応を利用した、*o*-ニトロベンジル基、及びエステル結合と吸光基がアルキレン鎖を介して結合している下記化学式(5)で表される基等が挙げられる。

電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基として、エステル結合と吸光基がアルキレン鎖を介して結合している下記化学式(5)で表される基であることが、吸収波長を調整し、保護基の脱離反応の反応速度を調整でき、且つ、高感度化が可能な点から好ましい。

化学式(5)：  $-C(=O)-O-R-Ar$

(化学式(5)中、Rは置換基を有していても良いアルキレン基、Arは吸光基を表す)

。

【0064】

化学式(5)のRにおけるアルキレン基は、特に限定されない。中でも、炭素数が1~6のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が1~3のアルキレン基であることがよりこのましく、エチレン基又はメチレン基であることが特に好ましい。

アルキレン基が有していても良い置換基としては、上述した置換基- $X R^{2,5}$ と同様であって良い。置換基を有する場合には、有機溶剤に対する溶解性が更に向上したり、高分子前駆体との親和性が向上する。一方、保護基の脱離能の点からは置換基を有しないアルキレン基が好ましい。

【0065】

化学式(5)におけるArは吸光基を表す。吸光基とは、照射された電磁波のうち少なくとも一部を吸収し得る原子団である。

Arにおける吸光基は、電磁波を吸収し保護基の脱離反応を促進するものであれば特に限定されない。このような吸光基としては、例えば、置換基を有していても良い芳香族基等が好適に用いられる。当該芳香族基は、炭素環からなる芳香族炭化水素基の他、複素環基であっても良い。芳香族炭化水素基における炭素環としては、例えば、ベンゼン環の他、ナフタレン環、テトラリン環、インデン環、フルオレン環、アントラセン環、フェナントレン環等の縮合多環芳香族炭化水素；ビフェニル、ターフェニル、ジフェニルメタン、トリフェニルメタン、スチルベン等の鎖状多環式炭化水素が挙げられる。当該鎖状多環式炭化水素においては、ジフェニルエーテル等のように鎖状骨格中にO、S等のヘテロ原子を有していてもよい。一方、複素環基における複素環としては、フラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イミダゾール、ピラゾール等の5員複素環；ピラン、ピロン、ピリジン、ピロン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン等の6員複素環；ベンゾフラン、チオナフテン、インドール、カルバゾール、クマリン、ベンゾ-ピロン、キノリン、イソキノリン、アクリジン、フタラジン、キナゾリン、キノキサリン等の縮合多環式複素環が挙げられる。

上記芳香族基が有していても良い置換基としては、上述した置換基- $X R^{2,5}$ と同様のものが挙げられる。

【0066】

R<sup>1,1</sup>としては、中でも、下記化学式(2-1)、又は下記化学式(2-2)で表される保護基であることが耐熱性及び保存安定性に優れ、電磁波の照射による脱離反応が進行しやすい点から好ましい。

【0067】

10

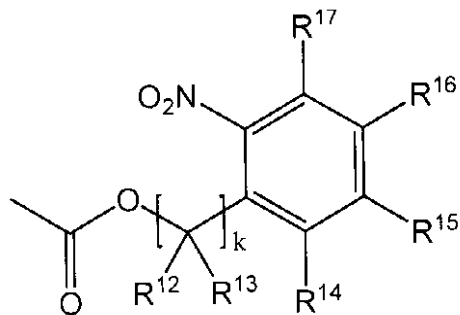
20

30

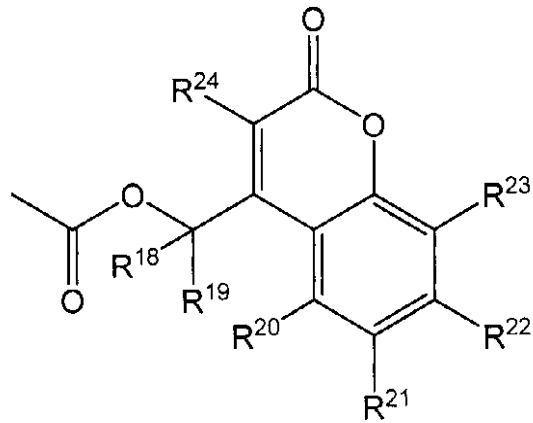
40

## 【化5】

化学式(2-1)



化学式(2-2)



(化学式(2-1)中、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $k$ は1又は2である。 $k$ が2の場合、複数ある $R^{12}$ 同士、及び複数ある $R^{13}$ 同士は互いに同一であっても異なってもよい。 $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。

化学式(2-2)中、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ はそれぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $R^{23}$ 及び $R^{24}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、 $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ の2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。)

## 【0068】

化学式(2-1)中の $R^{12}$ 及び $R^{13}$ 、並びに化学式(2-2)中の $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。

$R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ における置換基としては上述した置換基- $X R^{25}$ と同様であって良い。 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ における置換基は、通常、1価の置換基である。 $R^{12}$ 、 $R^{13}$ 、 $R^{18}$ 又は $R^{19}$ が置換基を有する場合には、有機溶剤に対する溶解性が更に向上したり、高分子前駆体との親和性が向上する。一方、保護基の脱離能の点からは、 $R^{12}$ 及び $R^{13}$ は、いずれか1つが水素原子であることが好ましく、少なくとも1つが水素原子で、更に置換基を有することがより好ましい。また、保護基の脱離能の点からは、 $R^{18}$ 及び $R^{19}$ は、両方とも水素原子であることが好ましい。

## 【0069】

化学式(2-1)中の $R^{14}$ 、 $R^{15}$ 、 $R^{16}$ 及び $R^{17}$ 、並びに化学式(2-2)中の $R^{20}$ 、 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、及び $R^{23}$ は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。

$R^{14} \sim R^{17}$ 及び $R^{20} \sim R^{23}$ は、上記 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 及び $R^8$ におけるものと同様のものとすることができる。

$R^{14} \sim R^{17}$ 及び $R^{20} \sim R^{23}$ に、置換基を少なくとも1つ導入することにより、吸収する光の波長を調整することが可能であり、置換基を導入することで所望の波長を吸収させるようにすることもできる。芳香族環の共役鎖を伸ばすような置換基を導入することにより、吸収波長を長波長にシフトすることができる。また、溶解性や組み合わせる高分子前駆体との相溶性が向上するようにすることもできる。これにより、組み合わせる高分子前駆体の吸収波長も考慮しながら、脱離能を向上させることが可能である。

## 【0070】

中でも、 $R^{14}$ 及び $R^{15}$ は、高感度化の点から水酸基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、上記置換基を含んで良い炭化水素基、上記置換基を含んで良いシリル基、ア

10

20

30

40

50

ルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シアノオキシ基（シアナト基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルチオ基、シアノチオ基（チオシアナト基）、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、チオアシル基、アルコキシチオカルボニル基が好ましく、更に、上記置換基を含んで良い炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基がより好ましい。

また、 $R^{2\ 1}$  は、高感度化の点からハロゲンが好ましい。

また、 $R^{2\ 2}$  は、高感度化の点から水酸基、メルカプト基、シアノ基、イソシアノ基、上記置換基を含んで良い炭化水素基、上記置換基を含んで良いシリル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アシルオキシ基、カルバモイルオキシ基、シアノオキシ基（シアナト基）、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシルチオ基、シアノチオ基（チオシアナト基）、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリーロキシカルボニル基、カルバモイル基、チオアシル基、アルコキシチオカルボニル基が好ましく、更に、上記置換基を含んで良い炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基がより好ましい。

中でも特に、 $R^{2\ 1}$  が臭素原子で、 $R^{2\ 2}$  が水酸基である場合、水酸基の  $pK_a$  が、隣接する臭素原子により調整され、高感度化するため好ましい。

#### 【0071】

化学式（2 - 2）中、 $R^{2\ 4}$  は水素原子、又は置換基を表す。 $R^{2\ 4}$  における置換基としては上述した置換基 -  $X R^{2\ 5}$  と同様であって良い。

#### 【0072】

上記化学式（1）における  $m$  及び  $n$  はそれぞれ繰り返し単位数を表し、 $m$  は 0 以上の整数、 $n$  は 0 以上の整数、但し、 $m + n$  は 1 以上の整数である。分子内でも分子間でも水酸基とカルボニル基が反応すれば、アミンが発生するため、 $m$  と  $n$  の上限は特に限定されない。反応効率の点からは、 $m$  及び  $n$  はそれぞれ 10 以下であることが好ましく、5 以下であることが更に好ましく、3 以下であることがより更に好ましい。また、 $m + n$  は 10 以下であることが好ましく、5 以下であることが更に好ましい。

中でも特に、 $m + n$  が 1 ~ 3 の整数である場合には、加熱による分子内環化反応が進行しやすく塩基の発生効率が向上する点から好ましい。

#### 【0073】

本発明の化学式（1）で表される塩基発生剤は、脱保護反応が進行するために、露光波長の少なくとも一部に対して吸収を有する必要がある。一般的な露光光源である高圧水銀灯の波長としては、365 nm、405 nm、436 nm がある。このため、本発明の化学式（1）で表される塩基発生剤は、少なくとも 365 nm、405 nm、436 nm の波長の電磁波のうち少なくとも 1 つの波長の電磁波に対して吸収を有することが好ましい。このような場合、適用可能な高分子前駆体の種類がさらに増える点から好ましい。

#### 【0074】

前記化学式（1）で表される塩基発生剤は、そのモル吸光係数が、電磁波の波長 365 nm において 100 以上、又は 405 nm において 1 以上であることが、適用可能な高分子前駆体の種類がさらに増える点から好ましい。

#### 【0075】

なお、本発明の化学式（1）で表される塩基発生剤が前記波長領域に吸収を有することは、当該波長領域に吸収をもたない溶媒（例えば、アセトニトリル）に、化学式（1）で表される塩基発生剤を  $1 \times 10^{-4}$  mol / L 以下の濃度（通常、 $1 \times 10^{-4}$  mol / L ~  $1 \times 10^{-5}$  mol / L 程度。適度な吸収強度となるように、適宜、調節してもよい。）で溶解し、紫外可視分光光度計（例えば、UV - 2550（株）島津製作所製）により吸光度を測定することにより明らかにすることができる。

#### 【0076】

前記化学式（1）で表される塩基発生剤を使用する場合、まず電磁波の照射により、保護基の脱保護を行う。保護基の脱保護の際に用いられる電磁波の波長及び照射量は、塩基

10

20

30

40

50

発生剤の吸収波長や、組み合わせて用いられる高分子前駆体などにより適宜調整され、特に限定されない。

【0077】

次に、脱保護された塩基発生剤を加熱することにより塩基が発生する。塩基を発生させるための加熱温度としては、組み合わせて用いられる高分子前駆体や目的により適宜選択され、特に限定されない。塩基発生剤が置かれた環境の温度（例えば、室温）による加熱であっても良く、その場合、徐々に塩基が発生する。反応速度を高くし、効率よく塩基を発生させる点から、塩基を発生させるための加熱温度としては、30 以上であることが好ましく、更に好ましくは60 以上、より更に好ましくは100 以上、特に好ましくは120 以上である。しかしながら、組み合わせて用いられる高分子前駆体によっては、例えば60 以上の加熱で未露光部についても硬化するものもあるので、好適な加熱温度は、上記に限定されない。

10

また、前記化学式(1)で表される塩基発生剤の塩基発生以外の分解を防ぐために、300 以下で加熱することが好ましい。

電磁波の照射と加熱を同時に行い、脱保護から塩基発生までを連続して行っても良い。

【0078】

前記化学式(1)で表される塩基発生剤は、組み合わせて用いられる高分子前駆体、及び/又は、後述する感光性樹脂組成物を溶解、分散又は希釈する溶剤で列挙したいずれかの溶剤に対し、25 における飽和溶解度が0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましい。前記化学式(1)で表される塩基発生剤は、中でも、メチルエチルケトン等のケトン系溶剤、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤、トルエン等の芳香族炭化水素系溶剤、プロピレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールモノエーテル類（いわゆるセロソルブ類）、N,N-ジメチルホルムアミド等のアミド類及び、これらの溶媒からなる混合溶媒よりなる群から選択される少なくとも1種の溶剤の25 における飽和溶解度が0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましい。組み合わせて用いられる高分子前駆体、及び/又は、当該高分子前駆体の良溶媒である溶剤に上記のような良好な溶剤溶解性を有する場合には、十分な量で本発明の塩基発生剤を用いることができるため、十分に触媒機能を発揮することができ、保存安定性が良好な感光性樹脂組成物となる。

20

30

【0079】

中でも、組み合わせて用いられる高分子前駆体に対し、25 における飽和溶解度が0.1質量%以上であることが好ましく、0.5質量%以上であることが更に好ましい。このように化合物に相溶する場合には、溶剤を用いる必要がなく、また、溶剤を乾燥させるプロセスも省略できることから、広い分野での使用が可能となる。

【0080】

本発明の化学式(1)で表される塩基発生剤の合成方法としては、例えば、上記非特許文献2や、Synthesis, (4), 306-8; 1991等を参考に合成することができる。

具体的には、フタリドやイソクロマノン等に、所望のアミン(NHR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>)を開環付加した後、所望の保護基を加えてヒドロキシ基に保護基を導入することにより得ることができる。

40

【0081】

保護基の導入方法としては、例えば、保護基がアリル基の場合には、例えば、Br-CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>等のハロゲン化アリルを用いて、水素化ナトリウム等の強塩基の存在下で、水酸基と反応させることが挙げられる。

例えば、保護基がo-ニトロベンジル基の場合には、2-ニトロベンジルクロリド等のハロゲン化物を用いて、水素化ナトリウム等の強塩基の存在下で、水酸基と反応させることが挙げられる。

また、例えば、保護基が上記化学式(5)で表される基の場合には、例えば、化学式(

50

5) の炭酸の酸塩化物を用いて、ピリジンやトリエチルアミン等の塩基の存在下で、水酸基と反応させることが挙げられる。

【0082】

上記本発明に係る化学式(1)で表される塩基発生剤は、電磁波の照射後、更に加熱することにより塩基を生ずるものであるため、保存性に優れていると共に、種々に応用が可能である。後で詳細に説明する、塩基性物質によって又は塩基性物質の存在下での加熱によって最終生成物への反応が促進される高分子前駆体と組み合わせることに限られず、酸-塩基指示薬等の塩基により構造や物性が変化する化合物と組み合わせ、種々の感光性組成物を形成することができる。このような感光性組成物は、塗料、印刷インキ、シール剤、又は接着剤、或いは、表示装置、半導体装置、電子部品、微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical System (MEMS))、光学部材又は建築材料の形成材料として用いることができる。

10

例えば、塩基発生剤と酸-塩基指示薬とを少なくとも含む画像形成層を、基材上に被覆又は基材に含浸させてなる画像形成媒体において、画像形成層を露光すると、前記塩基発生剤が、酸-塩基指示薬と反応する塩基を生成し、画像が形成されることを特徴とする画像形成媒体のような表示装置などにも応用することができる。

【0083】

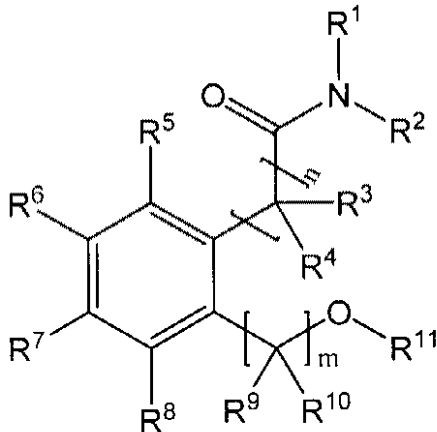
<感光性樹脂組成物>

本発明に係る感光性樹脂組成物は、塩基性物質によって又は塩基性物質の存在下での加熱によって最終生成物への反応が促進される高分子前駆体、及び、下記化学式(1)で表され、且つ電磁波の照射と加熱により塩基を発生する塩基発生剤を含有することを特徴とする。

20

【化6】

化学式(1)



30

(化学式(1)中、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を含んでもよい炭化水素基を表し、同一であっても異なってもよく、R<sup>1</sup>とR<sup>2</sup>が結合して環状構造を形成していてもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>が複数ある場合、複数あるR<sup>3</sup>同士、及び複数あるR<sup>4</sup>同士は互いに同一であっても異なってもよい。R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>及びR<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子、又は置換基を表し、それらの2つ以上が結合して環状構造を形成していてもよい。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、又は置換基を表し、同一であっても異なってもよい。R<sup>9</sup>及びR<sup>10</sup>が複数ある場合、複数あるR<sup>9</sup>同士、及び複数あるR<sup>10</sup>同士は互いに同一であっても異なってもよい。R<sup>11</sup>は、電磁波の照射のみで脱保護可能な保護基である。m及びnはそれぞれ繰り返し単位数を表し、mは0以上の整数、nは0以上の整数、但し、m+nは1以上の整数である。)

40

【0084】

50

本発明に係る感光性樹脂組成物は、前記本発明に係る塩基発生剤を含有しているため、組み合わせ可能な高分子前駆体の種類を増やすことができ、保存安定性に優れ、より信頼性の高い硬化膜を得ることができ最終製品の耐熱性や安定性も向上する。

【0085】

以下、本発明に係る感光性樹脂組成物の構成成分を説明するが、本発明に係る感光性樹脂組成物に用いられる塩基発生剤については、上記本発明に係る塩基発生剤と同様のものを用いることができるので、ここでの説明を省略する。従って、高分子前駆体、並びに、必要に応じて適宜含むことができるその他の成分について順に説明する。

塩基発生剤及び高分子前駆体としては、1種単独で用いても良いし、2種以上混合して用いても良い。

【0086】

<高分子前駆体>

本発明の感光性樹脂組成物に用いる高分子前駆体とは、反応により最終的に目的の物性を示す高分子となる物質を意味し、当該反応には分子間反応及び分子内反応がある。高分子前駆体自体は、比較的 low molecular weight の化合物であっても高分子化合物であってもよい。

また、本発明の高分子前駆体は、塩基性物質によって又は塩基性物質の存在下での加熱によって最終生成物への反応が促進される化合物である。ここで、高分子前駆体が、塩基性物質によって又は塩基性物質の存在下での加熱によって最終生成物への反応が促進される態様には、高分子前駆体が塩基性物質の作用のみによって最終生成物に変化する態様のみならず、塩基性物質の作用によって高分子前駆体の最終生成物への反応温度が、塩基性物質の作用がない場合に比べて低下するような態様が含まれる。

このような塩基性物質の存在の有無により反応温度差が出来る場合には、反応温度差を利用して、塩基性物質と共存する高分子前駆体のみが最終生成物へと反応する適切な温度で加熱することにより、塩基性物質と共存する高分子前駆体のみが最終生成物へと反応し、現像液等の溶媒への溶解性が変化する。従って、塩基性物質の存在の有無によって、高分子前駆体の前記溶媒への溶解性を変化させることが可能となり、ひいては当該溶媒を現像液として用いて現像によるパターンニングが可能になる。

【0087】

本発明の高分子前駆体としては、上記の様な塩基性物質によって又は塩基性物質の存在下での加熱によって最終生成物への反応が促進されるものであれば特に制限なく使用が可能である。下記に代表的な例を挙げるが、これらに限定されるものではない。

【0088】

[分子間反応により高分子となる高分子前駆体]

分子間反応により目的の高分子となる高分子前駆体としては、反応性置換基を有し重合反応をする化合物及び高分子、又は、分子間に結合を形成する反応(架橋反応)をする化合物及び高分子がある。当該反応性置換基としては、エポキシ基、オキセタン基、チラン基、イソシアネート基、ヒドロキシル基、シラノール基等が挙げられる。また、高分子前駆体には、分子間で加水分解・重縮合する化合物も含まれ、反応性置換基には、ポリシロキサン前駆体の -SiX (ここで、Xはアルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、及びハロゲンよりなる群から選択される加水分解性基)も挙げられる。

【0089】

反応性置換基を有し重合反応をする化合物としては、例えば、1個以上のエポキシ基を有する化合物、1個以上のオキセタン基を有する化合物、及び1個以上のチラン基を有する化合物が挙げられる。

反応性置換基を有し重合反応をする高分子としては、例えば、2個以上のエポキシ基を有する高分子(エポキシ樹脂)、2個以上のオキセタン基を有する高分子、及び2個以上のチラン基を有する高分子が挙げられる。下記に特にエポキシ基を有する化合物及び高分子について具体的に説明するが、オキセタン基、チラン基を有する化合物及び高分子についても同様に用いることが可能である。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 9 0 】

(エポキシ基を有する化合物及び高分子)

上記1個以上のエポキシ基を有する化合物及び高分子としては、分子内に1個以上のエポキシ基を有するものであれば特に制限なく、従来公知のものを使用できる。

前記塩基発生剤は、一般的には分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物の硬化触媒としての機能も有する。

## 【 0 0 9 1 】

分子内に1個以上のエポキシ基を有する化合物又は分子内に2個以上のエポキシ基を有する高分子(エポキシ樹脂)を用いる場合は、エポキシ基との反応性を有する官能基を有する化合物を併用してもよい。エポキシ基との反応性を有する官能基を有する化合物としては、例えば、カルボキシル基、フェノール性水酸基、メルカプト基、或いは、1級又は2級の芳香族アミノ基を有する化合物等が挙げられる。これらの官能基は、3次元硬化性を考慮して、1分子中に2個以上有することが好ましい。

また、重量平均分子量3,000~100,000のポリマー側鎖に上記官能基を導入したものを併用することが好ましい。3,000未満では膜強度の低下及び硬化膜表面にタック性が生じ、不純物等が付着しやすくなる恐れがある。また、100,000より大きいと粘度が増大する恐れがあり好ましくない。

## 【 0 0 9 2 】

分子内に1個以上のエポキシ基を有する高分子としては、例えば、エポキシ樹脂が挙げられ、ビスフェノールAとエピクロルヒドリンから誘導されるビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFとエピクロルヒドリンから誘導されるビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ジフェニルエーテル型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フルオレン型エポキシ樹脂、3官能型エポキシ樹脂や4官能型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂、グリシジルエステル型エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、イソシアヌレート型エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂等があり、これらのエポキシ樹脂はハロゲン化されていてもよく、水素添加されていてもよい。市販されているエポキシ樹脂製品としては、例えばジャパンエポキシレジン株式会社製のJERコート828、1001、801N、806、807、152、604、630、871、YX8000、YX8034、YX4000、DIC株式会社製のエピクロン830、EXA835LV、HP4032D、HP820、株式会社ADEKA製のEP4100シリーズ、EP4000シリーズ、EPUシリーズ、ダイセル化学株式会社製のセロキサイドシリーズ(2021、2021P、2083、2085、3000等)、エポリードシリーズ、EHPEシリーズ、東都化成社製のYDシリーズ、YDFシリーズ、YDCNシリーズ、YDBシリーズ、ナガセケムテックス社製のデナコールシリーズ、共栄社化学社製のエポライトシリーズ等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。これらのエポキシ樹脂は、2種以上を併用してもよい。これらの中で、他の各種のエポキシ化合物と比較すると分子量の異なるグレードが広く入手可能で、接着性や反応性等を任意に設定できる点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂が好ましい。

## 【 0 0 9 3 】

また、併用しても良い、上記カルボキシル基を有する化合物としては、水素添加されていてもよい無水フタル酸骨格を有することが好ましい。酸無水物としては、例えば、無水メチルテトラヒドロフタル酸(Me-THPA)(Quinhard200(日本ゼオン))、HN-2200(日立化成工業)、リカシッドMT-500(新日本理化)、無水メチルヘキサヒドロフタル酸(Me-HHPA)(Quinhard500(日本ゼオン))、HN-5500(日立化成工業)、リカシッドMH-700(新日本理化)、無水メチルナジック酸(25)(MHAC-P(日立化成工業))、無水メチルナジック酸の

10

20

30

40

50

水素添加物(26)(HNA(新日本理化)),アルキル変性酸無水物(27)(エピキユアYH-306、エピキユアYH-307(ジャパンエポキシレジン))などが挙げられる。

上記フェノール性水酸基を有する化合物としては、1分子内にフェノール性水酸基を2個以上有する化合物全般が好適に用いられ、その分子量、分子構造を特に限定するものではないが、例えばフェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂、クレゾールノボラック樹脂、tert-ブチルフェノールノボラック樹脂、ノニルフェノールノボラック樹脂等のノボラック型フェノール樹脂、レゾール型フェノール樹脂、ポリパラオキシスチレン等のポリオキシスチレン、ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂、テルペン変性フェノール樹脂、トリフェノールメタン型樹脂等が挙げられ、フェノール樹脂は単独で又は2種以上を併用して用いることができる。

10

上記メルカプト基(-SH基)を有する化合物としては、1分子内にメルカプト基を2個以上有する化合物が好適に用いられ、従来公知のものを使用できる。1分子内にメルカプト基を3個以上有するものがより好適である。なお、メルカプト基を有する化合物はチオールという名称で知られている。

メルカプト基を有する化合物としては、例えば、1,3-ブタンジチオール、1,4-ブタンジチオール、2,3-ブタンジチオール、1,2-ベンゼンジチオール、1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール(トリメルカプト-トリアジン)、1,5-ナフタレンジチオール、トリチオグリセリン、1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリチオール(トリメルカプト-トリアジン)、トリメチロールプロパントリスチオグリコレート、トリメチロールプロパントリスチオプロピオネート、1,2,4-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、1,3,5-トリス(メルカプトメチル)ベンゼン、2,4,6-トリス(メルカプトメチル)メシチレン、トリス(メルカプトメチル)イソシアヌレート、トリス(3-メルカプトプロピル)イソシアヌレート、2,4,5-トリス(メルカプトメチル)-1,3-ジチオラン、ペンタエリスリトールテトラキスチオグリコレート、ペンタエリスリトールテトラキスチオプロピオネート、1,2,4,5-テトラキス(メルカプトメチル)ベンゼン、テトラメルカプトブタン、ペンタエリトリチオールが挙げられる。

20

#### 【0094】

一方、分子間で架橋反応をする化合物としては、例えば、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物及び分子内に2個以上のヒドロキシル基を有する化合物の組み合わせが挙げられ、当該イソシアネート基とヒドロキシル基との反応により、分子間にウレタン結合が形成され高分子となり得る。

30

分子間で架橋反応をする高分子としては、例えば、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する高分子(イソシアネート樹脂)と分子内に2個以上のヒドロキシル基を有する高分子(ポリオール)の組み合わせが挙げられる。

また、分子間で架橋反応をする化合物と高分子の組み合わせを用いても良い。例えば、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する高分子(イソシアネート樹脂)と分子内に2個以上のヒドロキシル基を有する化合物の組み合わせ、及び、分子内に2個以上のイソシアネート基を有する化合物と分子内に2個以上のヒドロキシル基を有する高分子(ポリオール)の組み合わせ等が挙げられる。

40

#### 【0095】

(イソシアネート基を有する化合物及び高分子)

イソシアネート基をもつ化合物及び高分子としては、分子内に2個以上のイソシアネート基を有するものであれば特に制限なく、公知のものを使用できる。このような化合物としては、p-フェニレンジイソシアネート、2,4-トルエンジイソシアネート、2,6-トルエンジイソシアネート、1,5-ナフタレンジイソシアネート、ヘキサメレンジイソシアネート等に代表される低分子化合物の他に、オリゴマー、重量平均分子分子量3,000以上のポリマーの側鎖又は末端にイソシアネート基が存在する高分子を用いてもよい。

50



## 【 0 0 9 6 】

(ヒドロキシル基を有する化合物及び高分子)

前記イソシアネート基を持つ化合物及び高分子は、通常、分子内にヒドロキシル基を持つ化合物と組み合わせて用いられる。このようなヒドロキシル基を有する化合物としては、分子内に2個以上のヒドロキシル基を有するものであれば特に制限なく、公知のものを使用できる。このような化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ペンタエリスリトール等の低分子化合物の他に、重量平均分子量3,000以上のポリマーの側鎖又は末端にヒドロキシル基が存在する高分子を用いてもよい。

## 【 0 0 9 7 】

(ポリシロキサン前駆体)

分子間で加水分解・重縮合する化合物としては、たとえばポリシロキサン前駆体が挙げられる。

ポリシロキサン前駆体としては、 $Y_n Si X_{(4-n)}$  (ここで、Yは置換基を有していても良いアルキル基、フルオロアルキル基、ビニル基、フェニル基、または水素を示し、Xはアルコキシ基、アセトキシ基、オキシム基、エノキシ基、アミノ基、アミノキシ基、アミド基、及びハロゲンよりなる群から選択される加水分解性基を示す。nは0~3までの整数である。)で示される有機ケイ素化合物及び当該有機ケイ素化合物の加水分解重縮合物が挙げられる。中でも、上記式においてnが0~2であるものが好ましい。また、シリカ分散オリゴマー溶液の調製がし易く入手も容易な点から、上記加水分解性基としては、アルコキシ基であるものが好ましい。

上記有機ケイ素化合物としては、特に制限なく、公知のものを使用できる。例えば、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルトリクロロシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリイソプロポキシシラン、メチルトリt-ブトキシシラン、エチルトリプロムシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、n-プロピルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシラン、ジメチルジクロロシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -メタアクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -アミノプロピルメチルジメトキシシラン、 $\alpha$ -メルカプトプロピルメチルジエトキシシラン、 $\alpha$ -メルカプトプロピルトリメトキシシラン、 $\alpha$ -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、フッ素系シランカップリング剤として知られたフルオロアルキルシラン、および、それらの加水分解縮合物もしくは共加水分解縮合物；並びに、それらの混合物を挙げることができる。

## 【 0 0 9 8 】

[分子内閉環反応により高分子となる高分子前駆体]

分子内閉環反応によって最終的に目的の物性を示す高分子となる高分子前駆体としてはポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体等がある。これらの前駆体は2種類以上の別々に合成した高分子前駆体の混合物でもよい。

以下、本発明の好ましい高分子前駆体であるポリイミド前駆体とポリベンゾオキサゾール前駆体について説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【 0 0 9 9 】

(ポリイミド前駆体)

ポリイミド前駆体としては、下記化学式(6)で表される繰り返し単位を有するポリアミック酸が好適に用いられる。

## 【 0 1 0 0 】

10

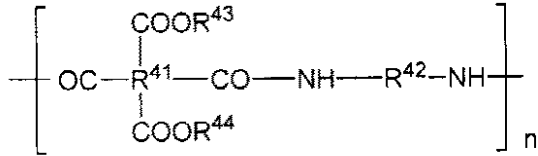
20

30

40

## 【化7】

式(6)



(化学式(6)中、 $\text{R}^{41}$ は4価の有機基である。 $\text{R}^{42}$ は2価の有機基である。 $\text{R}^{43}$ 及び $\text{R}^{44}$ は、水素原子、又は有機基である。 $n$ は1以上の自然数である。)

10

## 【0101】

$\text{R}^{43}$ 及び $\text{R}^{44}$ が有機基である場合としては、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、及び、これらにエーテル結合を含有した $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ などで表される構造等を挙げることができる。

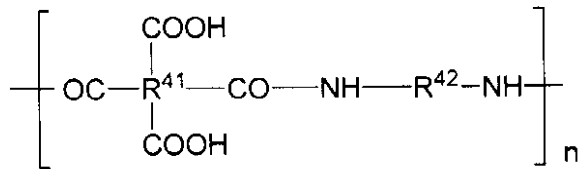
## 【0102】

ポリイミド前駆体としては、下記式(6')で表されるようなポリアミック酸が、アルカリ現像性の点から好適に用いられる。

## 【0103】

## 【化8】

式(6')



20

(化学式(6')中、 $\text{R}^{41}$ は4価の有機基である。 $\text{R}^{42}$ は2価の有機基である。 $n$ は1以上の自然数である。)

## 【0104】

なお、式(6)及び式(6')において、 $\text{R}^{41}$ の4価は、酸二無水物等から誘導されるテトラカルボン酸残基を示し、 $\text{R}^{42}$ の2価はジアミン残基を示す。なお、 $\text{R}^{41}$ の4価は酸と結合するための価数のみを示しているが、他に更なる置換基を有していても良い。同様に、 $\text{R}^{42}$ の2価はアミンと結合するための価数のみを示しているが、他に更なる置換基を有していても良い。

30

## 【0105】

ポリアミック酸は、酸二無水物とジアミンを溶液中で混合するのみで得られるので、1段階の反応で合成することができ、合成が容易で低コストで入手できるので好ましい。

## 【0106】

副次的な効果として、用いる高分子前駆体がポリアミック酸である場合、塩基性物質の触媒効果によりイミド化に要する温度が低くても十分な為、最終キュア温度を300未満、更に好ましくは250以下まで下げることが可能である。従来のポリアミック酸はイミド化するために最終キュア温度を300以上とする必要があった為、用途が制限されていたが、最終キュア温度を下げる事が可能になったことによって、より広範囲の用途に適用が可能である。

40

## 【0107】

ポリアミック酸は、酸二無水物とジアミンの反応により得られるが、最終的に得られるポリイミドに優れた耐熱性及び寸法安定性を付与する点から、前記化学式(6')において、 $\text{R}^{41}$ 又は $\text{R}^{42}$ が芳香族化合物であることが好ましく、 $\text{R}^{41}$ 及び $\text{R}^{42}$ が芳香族化合物であることがより好ましい。またこのとき、前記化学式(6')の $\text{R}^{41}$ において、当該 $\text{R}^{41}$ に結合している4つの基( $(-\text{CO}-)_2(-\text{COOH})_2$ )は同一の芳香

50

環に結合していても良く、異なる芳香環に結合していても良い。同様に、前記化学式(6')の $R^{4'2}$ において、当該 $R^{4'2}$ に結合している2つの基( $(-NH-)_2$ )は同一の芳香環に結合していても良く、異なる芳香環に結合していても良い。

【0108】

また、前記化学式(6')で表されるポリアミック酸は、単一の繰り返し単位からなるものでも、2種以上の繰り返し単位から成るものでもよい。

【0109】

本発明のポリイミド前駆体を製造する方法としては、従来公知の手法を適用することができる。例えば、(1)酸二無水物とジアミンから前駆体であるポリアミド酸を合成する手法。(2)酸二無水物に1価のアルコールやアミノ化合物、エポキシ化合物等を反応させ合成した、エステル酸やアミド酸モノマーのカルボン酸に、ジアミノ化合物やその誘導体を反応させてポリイミド前駆体を合成する手法などが挙げられるがこれに限定されない。

【0110】

本発明のポリイミド前駆体を得るための反応に適用可能な酸二無水物としては、特に限定されず、例えば、特開2011-068888号公報の段落0123~0124に記載の脂肪族テトラカルボン酸二無水物、芳香族テトラカルボン酸二無水物等の酸二無水物を用いることができる。これらは単独あるいは2種以上混合して用いられる。そして、特に好ましく用いられるテトラカルボン酸二無水物としてピロメリット酸二無水物、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'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',6,6'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン二無水物が挙げられる。

【0111】

併用する酸二無水物としてフッ素が導入された酸二無水物や、脂環骨格を有する酸二無水物を用いると、透明性をそれほど損なわずに溶解性や熱膨張率等の物性を調整することが可能である。また、ピロメリット酸無水物、3,3',4,4'-ビフェニル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などの剛直な酸二無水物を用いると、最終的に得られるポリイミドの線熱膨張係数が小さくなるが、透明性の向上を阻害する傾向があるので、共重合割合に注意しながら併用してもよい。

【0112】

一方、アミン成分も、1種類のジアミン単独で、または2種類以上のジアミンを併用して用いることができる。用いられるジアミン成分は限定されず、例えば、特開2011-068888号公報の段落0126~0137に記載の芳香族アミン、脂肪族アミン、脂環式ジアミン、グアナミン類等のジアミン成分を用いることができる。特に好ましく用いられるジアミン成分として、芳香族ジアミンが挙げられ、p-フェニレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、ベンジジン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジトリフルオロメチル-4,4'-ジアミノビフェニル等が挙げられる。

ここで、選択されるジアミンは耐熱性の観点より芳香族ジアミンが好ましいが、目的の物性に応じてジアミンの全体の60モル%、好ましくは40モル%を超えない範囲で、脂肪族ジアミンやシロキサン系ジアミン等の芳香族以外のジアミンを用いても良い。

【0113】

一方、ポリイミド前駆体を合成するには、例えば、アミン成分として4,4'-ジアミノジフェニルエーテルをN-メチルピロリドンなどの有機極性溶媒に溶解させた溶液を冷却しながら、そこへ等モルの3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物を徐々に加え攪拌し、ポリイミド前駆体溶液を得ることができる。

このようにして合成されるポリイミド前駆体は、最終的に得られるポリイミドに耐熱性

10

20

30

40

50

及び寸法安定性を求める場合には、芳香族酸成分及びノ又は芳香族アミン成分の共重合割合ができるだけ大きいことが好ましい。具体的には、イミド構造の繰り返し単位を構成する酸成分に占める芳香族酸成分の割合が50モル%以上、特に70モル%以上であることが好ましく、イミド構造の繰り返し単位を構成するアミン成分に占める芳香族アミン成分の割合が40モル%以上、特に60モル%以上であることが好ましく、全芳香族ポリイミドであることが特に好ましい。

## 【0114】

<ポリベンゾオキサゾール前駆体>

本発明に用いられるポリベンゾオキサゾール前駆体としては、下記化学式(8)で表される繰り返し単位を有するポリアミドアルコールが好適に用いられる。

10

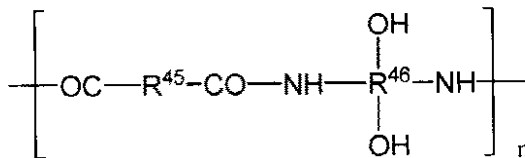
## 【0115】

ポリアミドアルコールは、従来公知の方法で合成することが可能で、例えば、ジカルボン酸ハロゲン化物などのジカルボン酸誘導体とジヒドロキシジアミンとを有機溶媒中で付加反応することにより得られる。

## 【0116】

## 【化9】

式(8)



20

(化学式(8)中、 $\text{R}^{45}$ は2価の有機基である。 $\text{R}^{46}$ は4価の有機基である。 $n$ は1以上の自然数である。)

## 【0117】

なお、 $\text{R}^{45}$ の2価は酸と結合するための価数のみを示しているが、他に更なる置換基を有していても良い。同様に、 $\text{R}^{46}$ の4価はアミン及びヒドロキシル基と結合するための価数のみを示しているが、他に更なる置換基を有していても良い。

## 【0118】

前記化学式(8)で表される繰り返し単位を有するポリアミドアルコールは、最終的に得られるポリベンゾオキサゾールに優れた耐熱性及び寸法安定性を付与する点から、前記化学式(8)において、 $\text{R}^{45}$ 又は $\text{R}^{46}$ が芳香族化合物であることが好ましく、 $\text{R}^{45}$ 及び $\text{R}^{46}$ が芳香族化合物であることがより好ましい。またこのとき、前記化学式(8)の $\text{R}^{45}$ において、当該 $\text{R}^{45}$ に結合している2つの基(-CO-)は同一の芳香環に結合していても良く、異なる芳香環に結合していても良い。同様に、前記化学式(8)の $\text{R}^{46}$ において、当該 $\text{R}^{46}$ に結合している4つの基(-NH-)(-OH-)は同一の芳香環に結合していても良く、異なる芳香環に結合していても良い。

30

## 【0119】

また、前記化学式(8)で表されるポリアミドアルコールは、単一の繰り返し単位からなるものでも、2種以上の繰り返し単位からなるものでもよい。

40

## 【0120】

上記ポリベンゾオキサゾール前駆体を得るための反応に適用可能なジカルボン酸およびその誘導体としては、例えば、特開2011-068888号公報の段落0146に記載のフタル酸等のジカルボン酸、もしくはこれらの酸ハロゲン化物、およびヒドロキシベンゾトリアゾール等との活性エステル体などを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。これらは単独であるいは2種類以上を組み合わせ用いられる。

## 【0121】

また、ヒドロキシジアミンの具体例としては、特開2011-068888号公報の段落0146に記載の3,3'-ジヒドロキシベンジジン等のヒドロキシジアミンなどが挙

50

げられるがこれらに限定されるものではない。これらは単独であるいは2種類以上を組み合わせて用いられる。

【0122】

ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体等の高分子前駆体は、感光性樹脂組成物とした際の感度を高め、マスクパターンを正確に再現するパターン形状を得るために、1 μmの膜厚のときに、露光波長に対して少なくとも5%以上の透過率を示すことが好ましく、15%以上の透過率を示すことが更に好ましい。

露光波長に対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等の高分子前駆体の透過率が高いということは、それだけ、電磁波のロスが少ないということであり、高感度の感光性樹脂組成物を得ることができる。

10

【0123】

また、一般的な露光光源である高圧水銀灯を用いて露光を行う場合には、少なくとも436nm、405nm、365nmの波長の電磁波のうち1つの波長の電磁波に対する透過率が、厚み1 μmのフィルムに成膜した時で好ましくは5%以上、更に好ましくは15%、特に好ましくは50%以上である。

【0124】

ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体等の高分子前駆体の重量平均分子量は、その用途にもよるが、3,000~1,000,000の範囲であることが好ましく、5,000~500,000の範囲であることがさらに好ましく、10,000~500,000の範囲であることがさらに好ましい。重量平均分子量が3,000未満であると、塗膜又はフィルムとした場合に十分な強度が得られにくい。また、加熱処理等を施しポリイミド等の高分子とした際の膜の強度も低くなる。一方、重量平均分子量が1,000,000を超えると粘度が上昇し、溶解性も低下しやすく、表面が平滑で膜厚が均一な塗膜又はフィルムが得られにくい。

20

【0125】

ここで用いている分子量とは、ゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算の値のことをいい、ポリイミド前駆体などの高分子前駆体そのものの分子量でも良いし、無水酢酸等で化学的イミド化処理を行った後のものでも良い。

【0126】

なお、ポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体合成時における溶媒は、極性溶媒が望ましく、特開2011-068888号公報の段落0152に記載の溶媒と同様であってよい。代表的なものとして、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクトン等があり、これらの溶媒は単独であるいは2種類以上を組み合わせて用いられる。

30

【0127】

ポリアミック酸やポリベンゾオキサゾール前駆体は、塩基性物質の作用によって最終生成物への反応が進むことにより、溶解性が低下するため、前記化学式(1)で表される塩基発生剤の塩基発生による溶解性の低下と組み合わせることにより、本発明の感光性樹脂組成物の露光部と未露光部の溶解性コントラストをさらに大きくできる利点を有する。

【0128】

<その他の成分>

本発明に係る感光性樹脂組成物は、前記化学式(1)で表される塩基発生剤と、1種類以上の高分子前駆体と、溶媒の単純な混合物であってもよいが、さらに、光又は熱硬化性成分、高分子前駆体以外の非重合性バインダー樹脂、光によって酸又は塩基を発生させる他の感光性成分、塩基増殖剤、増感剤等のその他の成分を配合して、感光性樹脂組成物を調製してもよい。これらのその他の成分としては、特開2011-068888号公報の段落0158~0163に記載の成分と同様のものが挙げられる。

40

【0129】

感光性樹脂組成物を溶解、分散又は希釈する溶剤としては、各種の汎用溶剤を用いることが出来る。また、前駆体としてポリアミド酸を用いる場合には、ポリアミド酸の合成反

50

応により得られた溶液をそのまま用い、そこに必要に応じて他の成分を混合しても良い。

【0130】

使用可能な汎用溶剤としては、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサン、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類；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、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、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等のグリコールモノエーテル類（いわゆるセロソルブ類）；メチルエチルケトン、アセトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノンなどのケトン類；酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸*i*-プロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸*i*-ブチル、前記グリコールモノエーテル類の酢酸エステル（例えば、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）、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、蔞酸ジメチル、乳酸メチル、乳酸エチル等のエステル類；エタノール、プロパノール、ブタノール、ヘキサノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、グリセリン等のアルコール類；塩化メチレン、1,1-ジクロロエタン、1,2-ジクロロエチレン、1-クロロプロパン、1-クロロブタン、1-クロロペンタン、クロロベンゼン、ブロムベンゼン、*o*-ジクロロベンゼン、*m*-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジエチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジエチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルメトキシアセトアミド等のアミド類；*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-アセチル-2-ピロリドンなどのピロリドン類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン等のラクトン類；ジメチルスルホキシドなどのスルホキシド類、ジメチルスルホン、テトラメチレンスルホン、ジメチルテトラメチレンスルホンなどのスルホン類、ヘキサメチルフォスホアミド等のリン酸アミド類、その他の有機極性溶媒類等が挙げられ、更には、ベンゼン、トルエン、キシレン、ピリジン等の芳香族炭化水素類、及び、その他の有機非極性溶媒類等も挙げられる。これらの溶媒は単独若しくは組み合わせて用いられる。

【0131】

中でも、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の極性溶媒、トルエン等の芳香族炭化水素類、及び、これらの溶媒からなる混合溶媒が好適なものとして挙げられる。

【0132】

本発明に係る樹脂組成物に加工特性や各種機能性を付与するために、その他に様々な有機又は無機の低分子又は高分子化合物を配合してもよい。例えば、染料、界面活性剤、レベリング剤、可塑剤、微粒子等を用いることができる。微粒子には、ポリスチレン、ポリテトラフルオロエチレン等の有機微粒子、コロイダルシリカ、カーボン、層状珪酸塩等の無機微粒子等が含まれ、それらは多孔質や中空構造であってもよい。また、その機能又は形態としては顔料、フィラー、繊維等がある。

【0133】

本発明に係る感光性樹脂組成物において、前記高分子前駆体（固形分）は、得られるパターン膜の膜物性、特に膜強度や耐熱性の点から、感光性樹脂組成物の固形分全体に対し、30重量%以上、50重量%以上含有することが好ましい。

前記化学式(1)で表される塩基発生剤は、感光性樹脂組成物に含まれる高分子前駆体の固形分に対し、通常、0.1~95重量%、好ましくは0.5~60重量%の範囲内で含有させる。0.1重量%未満であると露光部と未露光部の溶解性コントラストを十分に大きくできない恐れがあり、95重量%を超えると最終的に得られる樹脂硬化物の特性が

10

20

30

40

50

最終生成物に反映されにくい。

エポキシ系化合物と組み合わせる場合など、硬化剤として用いられる場合には、硬化の程度にもよるが、感光性樹脂組成物に含まれる高分子前駆体の固形分に対し、通常、0.1～95重量%、好ましくは0.5～60重量%の範囲内で含有させる。

一方、硬化促進剤として用いられる場合には、少量の添加で硬化が可能となり、前記化学式(1)で表される塩基発生剤は、感光性樹脂組成物に含まれる高分子前駆体の固形分に対し、通常、0.1～30重量%、好ましくは0.5～20重量%の範囲内で含有させることが好ましい。

#### 【0134】

本発明に係る感光性樹脂組成物において、前記高分子前駆体(固形分)は、通常、感光性樹脂組成物の固形分全体に対し、50.1～99.9重量%、更に62.5～99.5重量%であることが好ましい。また、前記化学式(1)で表される塩基発生剤は、通常、感光性樹脂組成物の固形分全体に対し、0.1～49.9重量%、更に0.5～37.5重量%であることが好ましい。

10

なお、感光性樹脂組成物の固形分とは、溶剤以外の全成分であり、液状のモノマー成分も固形分に含まれる。

#### 【0135】

また、その他の溶剤以外の任意成分の配合割合は、感光性樹脂組成物の固形分全体に対し、0.1重量%～95重量%の範囲が好ましい。0.1重量%未満だと、添加物を添加した効果が発揮されにくく、95重量%を超えると、最終的に得られる樹脂硬化物の特性が最終生成物に反映されにくい。

20

#### 【0136】

以上に述べたように、本発明によれば、高分子前駆体に上記化学式(1)で表される塩基発生剤を混合するだけという簡便な手法で感光性樹脂組成物を得ることができることから、コストパフォーマンスに優れる。

化学式(1)で表される塩基発生剤を構成する芳香族成分含有カルボン酸、並びに、塩基性物質は安価に入手することが可能で感光性樹脂組成物としての価格も抑えられる。

本発明に係る感光性樹脂組成物は、上記化学式(1)で表される塩基発生剤により、多種多様な高分子前駆体の最終生成物への反応促進に適用することができ、最終的に得られる高分子の構造を広範囲から選択することができる。

30

また、電磁波の照射により発生したアミンなどの塩基性物質の触媒効果により、例えばポリイミド前駆体やポリベンゾオキサゾール前駆体から最終生成物へのイミド化などの環化等の反応に要する処理温度を低減できる為、プロセスへの負荷や製品への熱によるダメージを低減することが可能である。

さらに、電磁波の照射と加熱により塩基を発生する本発明の塩基発生剤は、高分子前駆体から最終生成物を得る工程に加熱工程が含まれる場合、当該加熱工程を利用できるため、電磁波の照射量を低減することが可能であり、工程の有効利用も可能である。

#### 【0137】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、本発明に係る感光性樹脂組成物は、印刷インキ、塗料、シール剤、接着剤、電子材料、光回路部品、成形材料、レジスト材料、建築材料、光造形、光学部材等、樹脂材料が用いられる公知の全ての分野、製品に利用できる。塗料、シール剤、接着剤のように、全面露光して用いる用途にも、永久膜や剥離膜などパターンを形成する用途にも、いずれにも好適に用いることができる。

40

#### 【0138】

本発明に係る感光性樹脂組成物は、耐熱性、寸法安定性、絶縁性等の特性が有効とされる広範な分野、製品、例えば、塗料、印刷インキ、シール剤、又は接着剤、或いは、表示装置、半導体装置、電子部品、微小電気機械システム(Micro Electro Mechanical System (MEMS))、光造形物、光学部材又は建築材料の形成材料として好適に用いられる。例えば具体的には、電子部品の形成材料としては、封止材料、層形成材料として、プリント配線基板、層間絶縁膜、配線被覆膜等に用いることができる。また、表示装置の形成材料

50

としては、層形成材料や画像形成材料として、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ用フィルム、レジスト材料、配向膜等に用いることができる。また、半導体装置の形成材料としては、レジスト材料、バッファコート膜のような層形成材料等に用いることができる。また、光学部品の形成材料としては、光学材料や層形成材料として、ホログラム、光導波路、光回路、光回路部品、反射防止膜等に用いることができる。また、建築材料としては、塗料、コーティング剤等に用いることができる。また、光造形物の材料としても用いることができる。印刷物、塗料、シール剤、接着剤、表示装置、半導体装置、電子部品、微小電気機械システム、光造形物、光学部材又は建築材料、いずれかの物品が提供される。

#### 【0139】

10

上記の様な特徴を有することから、本発明に係る感光性樹脂組成物は、パターン形成用材料としても用いることが可能である。特に、ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体を含有する感光性樹脂組成物をパターン形成用材料（レジスト）として用いた場合、それによって形成されたパターンは、ポリイミド又はポリベンゾオキサゾールからなる永久膜として耐熱性や絶縁性を付与する成分として機能し、例えば、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ用フィルム、電子部品、半導体装置、層間絶縁膜、配線被覆膜、光回路、光回路部品、反射防止膜、その他の光学部材又は電子部材を形成するのに適している。

#### 【0140】

##### <レリーフパターンの製造方法>

20

本発明に係るレリーフパターンの製造方法は、前記本発明に係る感光性樹脂組成物からなる塗膜又は成形体を形成し、当該塗膜又は成形体を、所定パターン状に電磁波を照射し、照射後又は照射と同時に加熱し、前記照射部位の溶解性を変化させた後、現像することを特徴とする。

#### 【0141】

本発明に係る感光性樹脂組成物を何らかの支持体上に塗布するなどして塗膜を形成したり、適した成型方法で成形体を形成し、当該塗膜又は成形体を、所定のパターン状に電磁波を照射し、照射後又は照射と同時に加熱することにより、露光部においてのみ、上記化学式（1）で表される塩基発生剤が異性化及び環化して塩基性物質が生成する。塩基性物質は、露光部の高分子前駆体の最終生成物への反応を促進する触媒として作用する。

30

#### 【0142】

ポリイミド前駆体又はポリベンゾオキサゾール前駆体のように、塩基の触媒作用によって熱硬化温度が低下する高分子前駆体を用いる場合には、先ず、そのような高分子前駆体、及び前記化学式（1）で表される塩基発生剤を組み合わせた感光性樹脂組成物の塗膜又は成形体上のパターンを残したい部分を露光する。露光後又は露光と同時に加熱すると、露光部には、塩基性物質が発生し、その部分の熱硬化温度が選択的に低下する。露光後又は露光と同時に、露光部は熱硬化するが未露光部は熱硬化しない処理温度で加熱し、露光部のみ硬化させる。塩基性物質を発生させる加熱工程と、露光部のみ硬化させる反応を行うための加熱工程（露光後バイク）は、同一の工程としても良いし、別の工程にしても良い。

40

次に、所定の現像液（有機溶媒や塩基性水溶液等）で未露光部を溶解して熱硬化物からなるパターンを形成する。このパターンを、更に必要に応じ加熱して熱硬化を完結させる。以上の工程によって、通常ネガ型の所望の2次元樹脂パターン（一般的な平面パターン）又は3次元樹脂パターン（立体的に成形された形状）が得られる。

#### 【0143】

また、エポキシ基やシアネート基を有する化合物及び高分子のように、塩基の触媒作用によって、反応が開始するような高分子前駆体を用いる場合においても、先ず、そのような高分子前駆体、及び前記式（1）で表される塩基発生剤を組み合わせた感光性樹脂組成物の塗膜又は成形体上のパターンを残したい部分を露光する。露光後又は露光と同時に加熱すると、露光部には塩基性物質が発生し、その部分のエポキシ基やシアネート基を有す

50



る化合物及び高分子の反応が開始され、露光部のみ硬化する。塩基性物質を発生させる加熱工程と、露光部のみ硬化させる反応を行うための加熱工程（露光後ベイク）は、同一の工程としても良いし、別の工程にしても良い。次に、所定の現像液（有機溶媒や塩基性水溶液等）で未露光部を溶解して熱硬化物からなるパターンを形成する。このパターンを、更に必要に応じ加熱して熱硬化を完結させる。以上の工程によって、通常ネガ型の所望の2次元樹脂パターン（一般的な平面パターン）又は3次元樹脂パターン（立体的に成形された形状）が得られる。

【0144】

本発明の感光性樹脂組成物は、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等の極性溶媒、トルエン等の芳香族炭化水素類、及び、これらの溶媒からなる混合溶媒等に溶解後、浸漬法、スプレー法、フレキソ印刷法、グラビア印刷法、スクリーン印刷法、スピコート法、ディスペンス法などによって、シリコンウエハ、金属基板、セラミック基板、樹脂フィルムなどの基材表面に塗布し、加熱して溶剤の大部分を除くことにより、基材表面に粘着性のない塗膜を与えることができる。塗膜の厚みには特に制限はないが、0.5~50 $\mu$ mであることが好ましく、感度および現像速度面から1.0~2.0 $\mu$ mであることがより望ましい。塗布した塗膜の乾燥条件としては、例えば、80~100、1分~20分が挙げられる。

【0145】

この塗膜に、所定のパターンを有するマスクを通して、電磁波を照射しパターン状に露光後を行い、加熱後、膜の未露光部分を、適切な現像液で現像して除去することにより、所望のパターン化された膜を得ることができる。

【0146】

露光工程に用いられる露光方法や露光装置は特に限定されることなく、密着露光でも間接露光でも良く、g線ステッパ、i線ステッパ、超高圧水銀灯を用いるコンタクト/プロキシミティ露光機、ミラープロジェクション露光機、又はその他の紫外線、可視光線、X線、電子線などを照射可能な投影機や線源を使用することができる。

【0147】

露光後又は露光と同時に加熱し、保護基を脱保護させて塩基を発生させるための加熱温度としては、組み合わせる高分子前駆体や目的により適宜選択され、特に限定されない。感光性樹脂組成物が置かれた環境の温度（例えば、室温）による加熱であっても良く、その場合、徐々に塩基が発生する。また、電磁波の照射時に副生される熱によっても塩基が発生するため、電磁波の照射時に副生される熱により実質的に加熱が同時に行われても良い。反応速度を高くし、効率よくアミンを発生させる点から、塩基を発生させるための加熱温度としては、30以上であることが好ましく、更に好ましくは60以上、より更に好ましくは100以上、特に好ましくは120以上である。しかしながら、組み合わせる高分子前駆体によっては、例えば60以上の加熱で未露光部についても硬化するものもあるので、好適な加熱温度は、上記に限定されない。

例えば、エポキシ樹脂の場合、好ましい熱処理の温度の範囲は、エポキシ樹脂の種類により適宜選択されるが、通常100~150程度である。

【0148】

本発明に係る感光性樹脂組成物の塗膜は、架橋反応を物理的に促進するためや、露光部のみ硬化させる反応を行うために、露光工程と現像工程の間に、露光後ベイク（Post Exposure Bake: PEB）を行うことが好ましい。当該PEBは、電磁波の照射及び加熱により発生した塩基の作用により、塩基が存在する部位と、未照射で塩基が存在しない部位とでイミド化率等の硬化反応の反応率が異なるようになる温度で行うことが好ましい。例えば、イミド化の場合、好ましい熱処理の温度の範囲は、通常60~200程度であり、より好ましくは120~200である。熱処理温度が60より低いと、イミド化の効率が悪く、現実的なプロセス条件で露光部、未露光部のイミド化

10

20

30

40

50

率の差を生ずることが難しくなる。一方、熱処理温度が200を超えると、アミンが存在していない未露光部でもイミド化が進行する恐れがあり、露光部と未露光部の溶解性の差を生じ難い。

この熱処理は、公知の方法であればどの方法でもよく、具体的に例示すると、空気、又は窒素雰囲気下の循環オープン、又はホットプレートによる加熱等が挙げられるが、特に限定されない。

本発明において、電磁波の照射と加熱により塩基発生剤から塩基が生ずるが、この塩基を発生させるための加熱とPEB工程は同一の工程としてもよいし、別の工程としてもよい。

#### 【0149】

(現像液)

現像工程に用いられる現像液としては、前記照射部位の溶解性が変化する溶剤を現像液として用いれば、特に限定されず、塩基性水溶液、有機溶剤など、用いられる高分子前駆体に合わせて適宜選択することが可能である。

#### 【0150】

塩基性水溶液としては、特に限定されないが、例えば、濃度が、0.01重量%~10重量%、好ましくは、0.05重量%~5重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液の他、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、テトラメチルアンモニウムなどの水溶液等が挙げられる。

溶質は、1種類でも2種類以上でも良く、全体の重量の50%以上、さらに好ましくは70%以上、水が含まれていれば有機溶媒等を含んでいても良い。

#### 【0151】

また、有機溶剤としては、特に限定されないが、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ-ブチロラクロン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、その他テトラヒドロフラン、クロロホルム、アセトニトリルなどを、単独であるいは2種類以上を組み合わせることで添加してもよい。現像後は水または貧溶媒にて洗浄を行う。この場合においてもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えても良い。

#### 【0152】

現像後は必要に応じて水または貧溶媒でリンスを行い、80~100で乾燥しパターンを安定なものとする。このレリーフパターンを、耐熱性のあるものとするために180~500、好ましくは200~350の温度で数十分から数時間加熱することによりパターン化された高耐熱性樹脂層が形成される。

#### 【実施例】

#### 【0153】

以下、本発明について実施例を示して具体的に説明する。これらの記載により本発明を制限するものではない。尚、実施例中、部は特に特定しない限り質量部を表す。製造された塩基発生剤は、<sup>1</sup>H NMR測定により、化学構造を確認した。

また、以下に示す装置を用いて各測定、実験を行った。

<sup>1</sup>H NMR測定：日本電子(株)製、JEOL JNM-LA400WB

手動露光：大日本科研製、MA-1100

吸光度測定：(株)島津製作所製、紫外可視分光光度計UV-2550

10

20

30

40

50

5%質量減少温度測定：(株)島津製作所製、示差熱・熱質量同時測定装置DTG-60

【0154】

(製造例1：塩基発生剤(1)の合成)

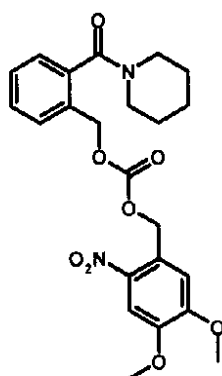
Synthesis, (4), 306-8; 1991の記載に従い、[2-(ヒドロキシメチル)フェニル]-1-ピペリジル-メタノン<sub>2</sub>を合成した。窒素雰囲気下、50 mL フラスコ中、氷浴下で、[2-(ヒドロキシメチル)フェニル]-1-ピペリジル-メタノン 0.5 g (2.3 mmol)、4-ジメチルアミノピリジン(東京化成工業(株)製) 562 mg (4.6 mmol、2.0 eq)をクロロホルム 10 mL に溶解し、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル クロロホルメート(Aldrich製) 700 mg (2.5 mmol、1.1 eq)をゆっくり加えたのち、終夜で攪拌した。反応終了後、水を添加し、クロロホルム層を、1 N 塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒：ヘキサン/酢酸エチル 10/1~0/1(体積比))により精製し、下記化学式(9)で表される塩基発生剤(1)を0.21 g 得た。

10

【0155】

【化10】

化学式(9)



20

【0156】

(製造例2：塩基発生剤(2)の合成)

Org. Lett., 2003, 5 (25), pp 4867 - 4870の記載に従い、6-ブロモ-7-メトキシメトキシクマリン-4-イルメトキシカルボニル クロロホルメートを合成した。製造例1において、4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル クロロホルメートの代わりに6-ブロモ-7-メトキシメトキシクマリン-4-イルメトキシカルボニル クロロホルメートを利用することで、(6-ブロモ-7-(メトキシメトキシ)-2-オキソ-2H-クロメン-4-イル)メチル 2-(ピペリジン-1-カルボニル)ベンジルカーボネートを0.12 g 得た。10 mL フラスコ中、(6-ブロモ-7-(メトキシメトキシ)-2-オキソ-2H-クロメン-4-イル)メチル 2-(ピペリジン-1-カルボニル)ベンジルカーボネート 0.10 g をトリフルオロ酢酸(関東化学社製) 2 mL に溶解させ、室温で15分攪拌したのち、トリフルオロ酢酸を真空下で除去することにより、下記化学式(10)で表される塩基発生剤(2)を60 mg 得た。

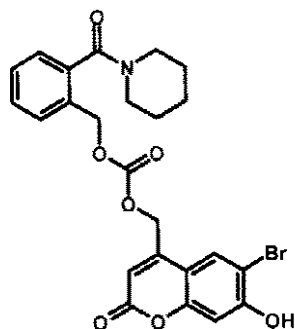
30

40

【0157】

## 【化11】

化学式(10)



10

## 【0158】

(比較製造例1: 比較塩基発生剤(1)の合成)

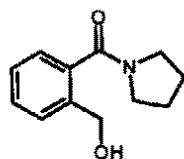
窒素雰囲気下、氷浴下、100 mL フラスコ中、塩化アルミニウム(東京化成工業(株)製) 0.8 g (6.2 mmol) をクロロホルム 12 mL に溶解し、トリエチルアミン(東京化成工業(株)製) 1.4 mL をゆっくり添加した。窒素雰囲気下、50 mL フラスコ中、ピロリジン(東京化成工業(株)製) 0.24 mL (2.9 mmol)、フタリド(東京化成工業(株)製) 1.0 g (7.4 mmol) をクロロホルム 6 mL に溶解し、前述の100 mL フラスコにゆっくり添加し、室温で4日間攪拌した。反応終了後、水を添加し、クロロホルム層を、1 N 塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し濃縮した後、シリカゲルカラムクロマトグラフィー(展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル 10/1~0/1(体積比))により精製し、下記化学式(11)で表される比較塩基発生剤(1)を0.18 g 得た。

20

## 【0159】

【化12】

化学式(11)



30

## 【0160】

(比較製造例2: 比較塩基発生剤(2)の合成)

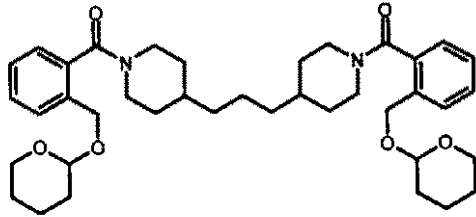
Journal of photopolymer science and technology, 20, 2, 299-302に従い、下記化学式(12)で表される比較塩基発生剤(2)を合成した。

40

## 【0161】

## 【化 1 3】

化学式 (1 2)



10

## 【0 1 6 2】

&lt; 塩基発生剤の評価 &gt;

製造例 1 で得られた塩基発生剤 (1) について、モル吸光係数及び 5 % 重量減少温度の測定を行い評価した。

(1) モル吸光係数

塩基発生剤 (1) をアセトニトリルに  $1 \times 10^{-4}$  mol / L の濃度で溶解し、石英セル (光路長 10 mm) に溶液を満たし、吸光度を測定した。なお、モル吸光係数は、溶液の吸光度を吸収層の厚さと溶質のモル濃度で割った値である。結果を表 1 に示す。

## 【0 1 6 3】

20

(2) 5 % 重量減少温度

塩基発生剤 (1) の耐熱性を評価するために、昇温速度 10 / min の条件で 5 % 重量減少温度を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【0 1 6 4】

## 【表 1】

表 1.

	モル吸光係数 (ε)		5%重量減少温度 (°C)
	365nm	405nm	
塩基発生剤(1)	3150	10	184.3
塩基発生剤(2)	8020	150	192.6
比較塩基発生剤(1)	3150	10	180.5
比較塩基発生剤(2)	3150	10	179.5

30

## 【0 1 6 5】

(3) 塩基発生能

NMR 測定を用いて、i 線感度を評価した。なお、i 線感度とは 50 % 脱保護反応が進行する際に必要な i 線換算における露光量のことである。

40

塩基発生剤 (1) について、1 mg の試料を石英製 NMR 管中で重ジメチルスルホキシド 0.5 mL に溶解させた。

塩基発生剤 (1)、350 nm 以下の光をカットするフィルタ (商品名: GG385、厚さ 1 mm、(株) 渋谷光学製) と高圧水銀灯を用いて、断続的に光照射を行い、<sup>1</sup>H NMR を測定し、脱保護反応の割合を測定し、脱保護率が 50 % となる照射量を求めたところ、6.0 J / cm<sup>2</sup> を照射した時点で脱保護率が 50 % となった。

50 % 脱保護反応が進行したサンプルに対し、160 度で 10 分間加熱し、<sup>1</sup>H NMR を測定したところ、フタリドおよびピペリジンが生成したことを確認した。

## 【0 1 6 6】

50

(合成例 1 : ポリイミド前駆体 ( 1 ) の合成)

ジ ( 4 - アミノフェニル ) エーテル 10 . 0 g ( 50 mmol ) を 300 mL の 3 つ口フラスコに投入し、105 . 4 mL の脱水された N , N - ジメチルアセトアミド ( DMAc ) に溶解させ窒素気流下、氷浴で冷却しながら撹拌した。そこへ、少しずつ 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 14 . 7 g ( 50 mmol ) を添加し、添加終了後、氷浴中で 5 時間撹拌し、その溶液を、脱水されたジエチルエーテルによって再沈殿し、その沈殿物を室温で減圧下、17 時間乾燥し、重量平均分子量 10 , 000 のポリアミド酸 ( ポリイミド前駆体 ( 1 ) ) を白色固体として定量的に得た。

【 0167 】

(実施例 1 : 感光性樹脂組成物 ( 1 ) の調製)

下記に示す組成の感光性樹脂組成物 ( 1 ) を調製した。

- ・ポリイミド前駆体 ( 1 ) : 100 重量部
- ・塩基発生剤 ( 1 ) : 15 重量部
- ・溶剤 ( NMP ( N - メチルピロリドン ) ) : 843 重量部

【 0168 】

(塗膜の作成)

実施例 1 の感光性樹脂組成物 ( 1 ) を、クロムめっきされたガラス上に最終膜厚 4 . 0 μm になるようにスピコートし、100 のホットプレート上で 10 分間乾燥させて、感光性樹脂組成物 ( 1 ) の塗膜を 1 枚得た。手動露光機を用いて高圧水銀灯によりパターン状に露光を行った。その後、155 で 10 分間加熱した。加熱後の塗膜に対し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド 2 . 38 重量% 水溶液とイソプロパノールを 9 : 1 で混合した溶液に浸漬した。その結果、露光部が現像液に溶解せず残存したパターンを得ることができた。さらに、それを 350 で 1 時間加熱しイミド化を行った。この結果より、本発明の感光性樹脂組成物は、良好なパターンを形成できることが明らかとなった。

【 0169 】

(実施例 2 : 感光性樹脂組成物 ( 2 ) の調製)

実施例 1 において、塩基発生剤 ( 1 ) の代わりに、塩基発生剤 ( 2 ) を用いた以外は実施例 1 と同様にして、感光性樹脂組成物 ( 2 ) を調製した。

感光性樹脂組成物 ( 2 ) を用いて、実施例 1 と同様にして、塗膜を作製し、パターンを形成したところ、良好なパターンを形成できることが明らかとなった。

【 0170 】

(比較例 1 : 比較樹脂組成物 ( 1 ) の調製)

下記に示す組成の比較樹脂組成物 ( 1 ) を調製した。

- ・ポリイミド前駆体 ( 1 ) : 100 重量部
- ・比較塩基発生剤 ( 1 ) : 15 重量部
- ・溶剤 ( NMP ( N - メチルピロリドン ) ) : 843 重量部

比較樹脂組成物 ( 1 ) を用いて、実施例 1 と同様にして、塗膜を作製し、パターンを形成したところ、比較塩基発生剤 ( 1 ) は感光性を有しないため、パターンを形成することはできなかった。

【 0171 】

(比較例 2 : 比較感光性樹脂組成物 ( 2 ) の調製)

下記に示す組成の比較感光性樹脂組成物 ( 2 ) を調製した。

- ・ポリイミド前駆体 ( 1 ) : 100 重量部
- ・比較塩基発生剤 ( 2 ) : 15 重量部
- ・光酸発生剤 ( N - トリフルオロメタンスルフォニロキシ - 1 , 8 - ナフチルイミド、みどり化学株式会社 ) : 1 重量部
- ・溶剤 ( NMP ( N - メチルピロリドン ) ) : 843 重量部

比較感光性樹脂組成物 ( 2 ) を用いて、実施例 1 と同様にして、塗膜を作製し、パターンを形成したところ、パターンを形成することはできなかった。比較感光性樹脂組成物 (

10

20

30

40

50

2) は、樹脂として利用したポリイミド前駆体に含まれるカルボキシル基により、比較塩基発生剤(2)のテトラヒドロピラニル基が脱離し、感光機能がなくなったと推定される。

#### 【0172】

(実施例3~4:感光性樹脂組成物(3)~(4)の調製)

本発明に係る塩基発生剤(1)又は(2)をそれぞれ用いて、下記に示す組成の感光性樹脂組成物(3)および(4)を調製した。

- ・エポキシ樹脂(マーブループG01100 日油株式会社製):100重量部
- ・塩基発生剤(1)又は(2):15重量部
- ・溶剤(N-メチル-2-ピロリドン):230重量部

10

#### 【0173】

感光性樹脂組成物(3)および(4)を、それぞれ、クロムめっきされたガラス上に最終膜厚0.5 $\mu$ mになるようにスピンコートし、80 $^{\circ}$ Cのホットプレート上で15分間乾燥させて、各感光性樹脂組成物の塗膜を2枚ずつ得た。各感光性樹脂組成物の塗膜の1枚については、手動露光機を用いて高圧水銀灯により1J/cm<sup>2</sup>全面露光を行った。その後、それぞれの塗膜について、露光後ベイク(PEB)にあたる加熱として、160 $^{\circ}$ Cで30分間加熱した。加熱した塗膜をクロロホルムの溶液に室温で10分間浸漬したところ、露光後加熱した2枚については上記混合溶液に溶解せず、エポキシ樹脂が硬化したことが明らかになった。一方、露光をせずに加熱した2枚については、上記混合溶液に溶解した。

20

#### 【0174】

感光性樹脂組成物(3)および(4)をクロムめっきされた無アルカリガラスのクロム面上に塗布し、80 $^{\circ}$ Cのオーブンで10分間乾燥させた。

その塗膜を、高圧水銀灯で積算光量が10J/cm<sup>2</sup>となるように露光した後、室温で1時間保存した後、無アルカリガラスをサンプルの塗膜面に密着させ、150 $^{\circ}$ Cで、1時間、オーブンで加熱した。

その結果、クロムめっきした無アルカリガラスと無アルカリガラスは、感光性樹脂組成物1の硬化物によって完全に接着され、剥離することは不可能であった。

以上のことから、本発明に係る塩基発生剤を用いると、光照射のみでは塩基を発生しないため、可使時間が長くなること、すなわち、光照射後に所定時間経過した後に、基板を貼り合わせるなどの作業が可能となることが明らかにされた。

30

#### 【0175】

(比較例3:比較感光性樹脂組成物(3)の調製)

比較塩基発生剤(2)をそれぞれ用いて、下記に示す組成の比較感光性樹脂組成物(3)を調製した。

- ・エポキシ樹脂(マーブループG01100 日油株式会社製):100重量部
- ・比較塩基発生剤(2):15重量部
- ・光酸発生剤(N-トリフルオロメタンスルフォニロキシ-1,8-ナフチルイミド、みどり化学株式会社):1重量部
- ・溶剤(N-メチル-2-ピロリドン):230重量部

40

比較感光性樹脂組成物(3)をクロムめっきされた無アルカリガラスのクロム面上に塗布し、80 $^{\circ}$ Cのオーブンで10分間乾燥させた。

その塗膜を、高圧水銀灯で積算光量が10J/cm<sup>2</sup>となるように露光した後、室温で1時間保存した後、無アルカリガラスをサンプルの塗膜面に密着させたが、すでに樹脂が硬化しており、無アルカリガラスを接着させることは不可能であった。

## フロントページの続き

(51) Int.Cl.		F I			
C 0 9 D	11/02	(2014.01)	C 0 9 D	11/02	
C 0 9 D	163/00	(2006.01)	C 0 9 D	163/00	
C 0 9 D	175/04	(2006.01)	C 0 9 D	175/04	
C 0 9 K	3/10	(2006.01)	C 0 9 K	3/10	L
G 0 3 F	7/004	(2006.01)	C 0 9 K	3/10	Z
G 0 3 F	7/038	(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 B
C 0 7 D	311/18	(2006.01)	G 0 3 F	7/038	5 0 4
			C 0 7 D	311/18	

- (56) 参考文献 特開 2 0 1 0 - 2 5 4 9 4 6 ( J P , A )  
 国際公開第 2 0 0 9 / 1 1 3 3 2 2 ( W O , A 1 )  
 特開 2 0 0 9 - 0 1 9 1 1 3 ( J P , A )  
 特開 2 0 0 2 - 3 0 9 1 1 0 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 3 - 0 9 5 7 0 6 ( J P , A )  
 特開 2 0 1 2 - 1 1 3 2 5 6 ( J P , A )

## (58) 調査した分野 (Int.Cl., DB名)

C 0 9 K 3 / 0 0  
 C 0 7 D 3 1 1 / 1 8  
 C 0 9 D 7 / 1 2  
 C 0 9 D 1 1 / 0 2  
 C 0 9 D 1 6 3 / 0 0  
 C 0 9 D 1 7 5 / 0 4  
 C 0 9 D 1 7 9 / 0 8  
 C 0 9 D 1 8 3 / 0 4  
 C 0 9 D 2 0 1 / 0 2  
 C 0 9 K 3 / 1 0  
 G 0 3 F 7 / 0 0 4  
 G 0 3 F 7 / 0 3 8  
 C A p l u s / R E G I S T R Y ( S T N )