

(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  
2022年5月19日(19.05.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/102345 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 69/00 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C08G 73/10 (2006.01) G03F 7/023 (2006.01)  
C08G 73/22 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)  
C08L 79/00 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2021/038380
- (22) 国際出願日: 2021年10月18日(18.10.2021)
- (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 2020-187043 2020年11月10日(10.11.2020) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 庄司優 (SHOJI, Yu); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 荒木斉 (ARAKI, Hitoshi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 富川真佐夫 (TOMIKAWA, Masao); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 小笠原央 (OGASAWARA, Hisashi); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

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, INSULATING FILM OR PROTECTIVE FILM, ANTENNA ELEMENT, ELECTRONIC COMPONENT, DISPLAY DEVICE OR SEMICONDUCTOR DEVICE, AND PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、硬化膜、絶縁膜または保護膜、アンテナ素子、並びに電子部品、表示装置または半導体装置及びその製造方法

(57) Abstract: The purpose of the present invention is to provide: a resin composition which, even after a package reliability test, does not exhibit a decrease in elongation and has high cracking resistance; a cured film, insulating film, or protective film obtained from said resin composition; an electronic component; a display device; a semiconductor device; and a production method therefor. In order to solve the above problem, a resin composition according to the present invention comprises a resin (A) and a solvent (E), wherein the resin (A) includes at least one substance selected from the group consisting of polyimides, polyamides, polybenzoxazole, precursors of these, and copolymers of these, and the resin (A) has a structure represented by formula (1).

(57) 要約: 本発明は、パッケージ信頼性試験後においても、伸度の低下が見られず、かつ高いクラック耐性を有する樹脂組成物、その樹脂組成物から得られる硬化膜、絶縁膜または保護膜、並びに電子部品、表示装置または半導体装置及びその製造方法を提供することを目的とする。上記課題を解決するため、本発明の樹脂組成物は、(A)樹脂と(E)溶剤とを含有してなる樹脂組成物であって、前記(A)樹脂がポリイミド、ポリアミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種類を含み、前記(A)樹脂が式(1)で表される構造を有する。

WO 2022/102345 A1

## 明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物、硬化膜、絶縁膜または保護膜、アンテナ素子、並びに電子部品、表示装置または半導体装置及びその製造方法

### 技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物、硬化膜、絶縁膜または保護膜、アンテナ素子、並びに電子部品、表示装置または半導体装置及びその製造方法に関する。

### 背景技術

[0002] 従来、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜等には、耐熱性や機械特性等に優れたポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂などが広く使用されている。

[0003] 通常、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールは、これらの前駆体の塗膜を熱的に脱水閉環させて優れた耐熱性および機械特性を有する薄膜を得る。その場合、通常350℃前後の高温焼成を必要とする。ところが、例えば次世代メモリとして有望なMRAM (Magnetoresistive Random Access Memory; 磁気抵抗メモリ) や、封止樹脂は、高温に弱い。そのため、このような素子の表面保護膜や、封止樹脂上に再配線構造を形成するファンアウトウエハレベルパッケージの層間絶縁膜に用いるために、約250℃以下の低温での焼成で硬化し、従来の材料を350℃前後の高温で焼成した場合と遜色ない特性が得られるポリイミド樹脂またはポリベンゾオキサゾール樹脂が求められている。

[0004] 樹脂組成物を半導体等の用途に用いる場合、加熱硬化後の膜はデバイス内に永久膜として残るため、硬化膜の物性、特に伸度は非常に重要である。また、ウエハレベルパッケージの配線層間の絶縁膜などの用途として用いる場合は、金属配線形成時に繰り返し薬液処理を行うため、処理に耐えうる耐薬品性が必要となる。

[0005] これらの課題に対して、脂肪族基を有するポリベンゾオキサゾール前駆体



に0～2の整数であり、bが0の場合は、括弧内は単結合を示し、nは1～12の整数である。Aはそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、R<sup>1</sup>はそれぞれ独立にハロゲン原子、水酸基、炭素数1～6の1価の炭化水素基、炭素数1～6のアルコキシ基、又はフェノキシ基である。\*は化学結合を示す。

- [0011] 本発明の硬化膜の第一の態様は、本発明の樹脂組成物を硬化してなる。
- [0012] 本発明の硬化膜の第二の態様は、(A)樹脂を有する硬化膜であって、前記(A)樹脂がポリイミド、ポリアミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種類を含み、前記(A)樹脂が式(1)で表される構造を有する。
- [0013] 本発明の絶縁膜または保護膜は、本発明の硬化膜を有する。
- [0014] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の製造方法は、本発明の樹脂組成物を塗布して乾燥し樹脂膜を形成する工程と、樹脂膜に化学線を照射する工程と、樹脂膜を現像してパターンを形成する工程と、熱処理して硬化膜のレリーフパターン層を形成する工程とを含む。
- [0015] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の第一の態様は、本発明の硬化膜のレリーフパターン層を有する。
- [0016] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の第二の態様は、本発明の硬化膜が配線間の絶縁膜として配置されてなる。
- [0017] 本発明のアンテナ素子は、少なくとも、1以上のアンテナ配線、および、本発明の硬化膜を具備するアンテナ素子であって、該アンテナ配線がミアンダ状ループアンテナ、コイル状ループアンテナ、ミアンダ状モノポールアンテナ、ミアンダ状ダイポールアンテナおよびマイクロストリップアンテナからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含み、該アンテナ配線におけるアンテナ部一つあたりの専有面積が1000mm<sup>2</sup>以下であり、該硬化膜はグラウンドとアンテナ配線間を絶縁する絶縁膜である。

## 発明の効果



炭素数 1～6 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又はフェノキシ基である。\*は化学結合を示す。

< (A) 樹脂 >

本発明の樹脂組成物は、(A) 樹脂（以下、(A) 成分と呼称する場合がある）を含有する。(A) 樹脂は、ポリイミド、ポリアミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種類を含む。本発明において、「それらの共重合体」とは、ポリイミド、ポリアミド、ポリベンゾオキサゾール、およびこれらの前駆体からなる群から選択される二種以上が共重合された共重合体を表す。

[0024] ポリイミド、ポリアミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾールおよびポリベンゾオキサゾール前駆体について説明する。ポリイミドはイミド環を有するものであれば、特に限定されない。またポリイミド前駆体は、脱水閉環することによりイミド環を有するポリイミドとなる構造を有していれば、特に限定されず、ポリアミド酸やポリアミド酸エステルなどを含有することができる。ポリアミドはアミド結合を有するものであれば、特に限定されない。ポリベンゾオキサゾールはベンゾオキサゾール環を有するものであれば、特に限定されない。ポリベンゾオキサゾール前駆体は、脱水閉環することによりベンゾオキサゾール環を有するポリベンゾオキサゾールとなる構造を有していれば、特に限定されず、ポリヒドロキシアミドなどを含有することができる。

[0025] (A) 樹脂は、半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜、有機発光素子などの表示装置の絶縁層や TFT 基板の平坦化膜として優れた特性が得られやすい点から、熱処理後の 160℃ 以上の高温下におけるアウトガス量が少ないものが好ましい。具体的には、(A) 樹脂が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群から選ばれる少なくとも 1 種類を含むことが好ましい。

[0026] (A) 樹脂は、式 (1) で表される構造を有する。

[0027]



下、(B-1)成分と呼称する場合がある)と、(C-1)熱架橋剤(以下、(C-1)成分と呼称する場合がある)とを含有してなることが好ましい。(B-1)成分を含有することで樹脂組成物に感光性を付与することができる。(C-1)成分を付与することで、硬化膜の機械特性の向上が可能となる。感光性を付与することで、層間絶縁膜などにスルーホール等を形成する際の作業工程を合理化することが可能である。

[0031] (A)樹脂が、(a-1)アルカリ可溶性樹脂であることにより、環境負荷が低減されやすくなる。本発明におけるアルカリ可溶性について説明する。γ-ブチロラクトンに樹脂を溶解した溶液をシリコンウエハ上に塗布し、120℃で4分間プリベークを行って膜厚10μm±0.5μmのプリベーク膜を形成する。次に、該プリベーク膜を23±1℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、1質量%水酸化カリウム水溶液、1質量%水酸化ナトリウム水溶液のいずれかから選ばれるアルカリ水溶液に1分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少を求める。上記プリベーク膜の溶解速度が50nm/分以上である樹脂についてアルカリ可溶性であると定義する。

[0032] また、本発明の樹脂組成物の第二の好適な態様は、さらに(B-2)光重合開始剤(以下、(B-2)成分と呼称する場合がある)、及び(C-2)2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物(以下、(C-2)成分と呼称する場合がある)を含有してなることが好ましい。(B-2)成分と(C-2)成分を含有することで樹脂組成物に感光性を付与することができる。

[0033] また、本発明の樹脂組成物の第三の好適な態様は、さらに(B-2)光重合開始剤を含有してなる樹脂組成物であって、(A)樹脂がエチレン性不飽和結合を有することが好ましい。エチレン性不飽和結合を有する(A)樹脂と(B-2)成分を含有することで樹脂組成物に感光性を付与することができる。

[0034] エチレン性不飽和結合を有する有機基の導入方法としては、例えば、テトラカルボン酸二無水物とエチレン性不飽和結合を有するアルコール類を反応

させてテトラカルボン酸ジエステルを生成後、これと多価アミン化合物とのアミド重縮合反応により導入する方法が挙げられる。その他の方法としては、例えば、酸二無水物とジアミンよりポリアミド酸を得たのち、トリフルオロ酢酸およびエチレン性不飽和結合を有するアルコール類を、該ポリアミド酸と反応させる方法などが挙げられる。

[0035] 前述のテトラカルボン酸ジエステルの生成方法としては、そのまま前述の酸二無水物およびアルコールを溶媒中にて反応させることもできるが、反応性の観点から反応活性化剤を用いることが好ましい。反応活性化剤としてはピリジン、ジメチルアミノピリジン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、1, 8-ジアザビシクロウンデセンなどの3級アミンがあげられる。反応活性化剤の添加量としては、反応させる酸無水物基100モル部に対して3モル部以上300モル部以下が好ましく、より好ましくは20モル部以上150モル部以下である。

[0036] 前述のエチレン性不飽和結合を有するアルコール類としては、エチレン性不飽和結合と水酸基を1ずつ有するアルコール、エチレン性不飽和結合を2以上と水酸基を1有するアルコールなどが挙げられる。

[0037] エチレン性不飽和結合と水酸基を1ずつ有するアルコールの例としては、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、1-(メタ)アクリロイルオキシ-2-プロピルアルコール、2-(メタ)アクリルアミドエチルアルコール、メチロールビニルケトン、2-ヒドロキシエチルビニルケトン、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-t-ブトキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルアルコキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルオキシプロピル(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレートなどが挙げられる。

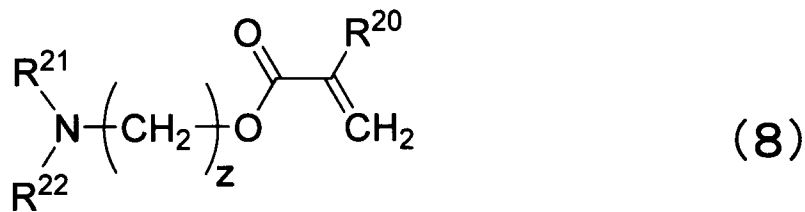
[0038] エチレン性不飽和結合を2以上と水酸基を1有するアルコールの例としては、グリセリン-1、3-ジ(メタ)アクリレート、グリセリン-1、2-ジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、グリセリン-1-アリロキシ-3-メタクリレート、グリセリン-1-アリロキシ-2-メタクリレート、2-エチル-2-(ヒドロキシメチル)プロパン-1、3-ジイルビス(2-メタクリレート)、2-(アクリロイロキシ)-2-(ヒドロキシメチル)ブチルメタクリレートなどが挙げられる。なお、本発明において、「(メタ)アクリレート」とは、メタクリレートまたはアクリレートを示す。類似の表記についても同様である。

[0039] 酸無水物とエチレン性不飽和結合を有すアルコール類を反応させる際に、その他のアルコールを同時に用いてもよい。その他のアルコールは、露光感度の調整、有機溶媒への溶解性の調整など様々な目的に合わせて適宜選択できる。具体的には、脂肪族アルコール、アルキレンオキサイド由来のモノアルコールなどが挙げられる。脂肪族アルコールとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、i-ブタノール、t-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、i-ペンタノールなどが挙げられる。アルキレンオキサイド由来のモノアルコールとしては、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、エチレングリコールモノブチルエーテル、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、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリ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エチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロ

ピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノブチルエーテルなどが挙げられる。

[0040] またエチレン性不飽和結合を有する有機基を導入する方法として、イオン結合を介してもよい。イオン結合によるエチレン性不飽和結合を有する有機基の導入方法としては例えば、酸二無水物とジアミンとの反応により得られたポリアミド酸と、エチレン性不飽和結合を有する三級アミンを反応させる方法が挙げられる。エチレン性不飽和結合を有する三級アミンとしては、下記式（8）で表される化合物が挙げられる。

[0041] [化4]



[0042] 式（8）中、R<sup>20</sup>は水素原子またはメチル基を示す。R<sup>21</sup>およびR<sup>22</sup>はそれぞれ独立に、メチル基、エチル基、n-プロピル基、i-プロピル基、n-ブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基またはフェニル基のいずれかを示す。zは1～10の整数を示す。

[0043] 式（8）で表される化合物の中でも、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノプロピル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノプロピル（メタ）アクリレートが、露光感度を高めやすいため、好ましい。

[0044] また、その他のエチレン性不飽和結合を有する有機基の導入方法としては、樹脂中の水酸基および／またはカルボキシ基を、エチレン性不飽和二重結合基を有する化合物と反応させる方法や、エチレン性不飽和結合を有したモノマーを用いて重合して樹脂を得る方法などが挙げられる。エチレン性不飽

和二重結合基を有する化合物としては、反応性の観点から、エチレン性不飽和二重結合基を有する求電子性化合物が好ましい。

[0045] 求電子性化合物としては、例えば、イソシアネート化合物、イソチオシアネート化合物、エポキシ化合物、アルデヒド化合物、チオアルデヒド化合物、ケトン化合物、チオケトン化合物、アセテート化合物、カルボン酸塩化物、カルボン酸無水物、カルボン酸活性エステル化合物、カルボン酸化合物、ハロゲン化アルキル化合物、アジ化アルキル化合物、トリフラートアルキル化合物、メシラートアルキル化合物、トシラートアルキル化合物、シアン化アルキル化合物などが挙げられる。中でも、反応性および化合物の利用性の観点から、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、アルデヒド化合物、ケトン化合物、カルボン酸無水物が好ましく、イソシアネート化合物、エポキシ化合物、カルボン酸無水物がより好ましい。

[0046] 本発明の樹脂組成物は、重合禁止剤を含有してもよい。重合禁止剤を含有することにより、反応中にエチレン性不飽和結合部位が架橋することを防ぎやすくすることができる。重合禁止剤としては、ハイドロキノン、4-メトキシフェノール、*tert*-ブチルピロカテコール、ビス-*tert*-ブチルヒドロキソトルエンなどのフェノール化合物が挙げられる。重合禁止剤の含有量としては、アルコール類のエチレン性不飽和結合100モル部に対して、重合禁止剤のフェノール性水酸基が0.1モル部以上5モル部以下であることが好ましい。

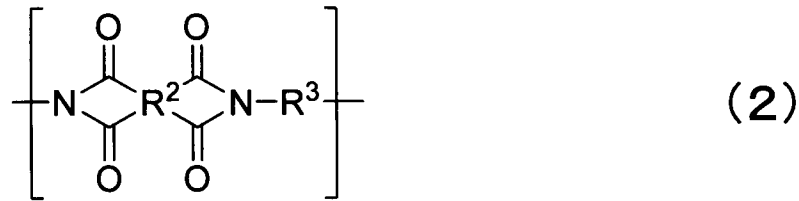
[0047] アルカリ可溶性向上の観点から、前記式(1)において、*b*が1~2の整数であり、*R*<sup>1</sup>のうち1~2個が水酸基であることが好ましい。

[0048] さらに、耐熱性の観点から、前記式(1)において、*b*が1であることが好ましい。

[0049] さらに、(A)樹脂が、式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、および式(4)で表される構造単位からなる群から選択される一種以上の構造単位を有することが好ましい。

[0050]

[化5]



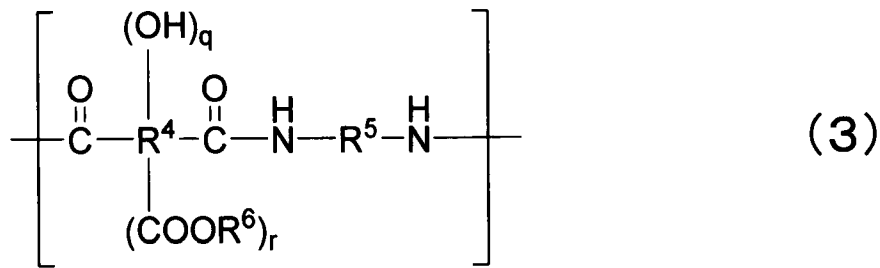
[0051] 式(2)中、R<sup>2</sup>は炭素数4～40の4価の有機基を示す。炭素数4～40の4価の有機基の例としては、芳香族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた構造、脂肪族テトラカルボン酸からカルボキシル基を除いた構造などが挙げられる。脂肪族テトラカルボン酸は、脂環式テトラカルボン酸を含むことが好ましい。

[0052] 芳香族テトラカルボン酸の具体例としては、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、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などが挙げられる。脂肪族テトラカルボン酸の具体例としては、シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸などが挙げられる。中でも好ましいのは、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、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である。これらのテトラカルボン酸からカルボキシ基を除いた構造を2種類以上含んでもよい。

[0053] R<sup>3</sup>は前記式(1)で表される構造のうちbが1または2の場合の構造単位を示す。

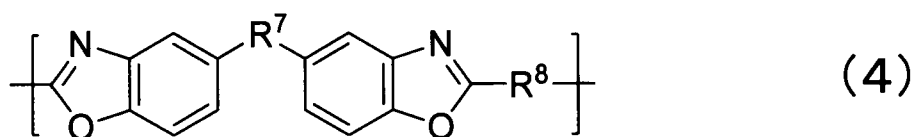
[0054] [化6]



[0055] 式(3)中、R<sup>4</sup>は炭素数4~40の2~8価の有機基を示す。R<sup>5</sup>は前記式(1)で表される構造のうちbが1または2の場合の構造単位を示す。R<sup>6</sup>は水素原子または炭素数1~20の1価の炭化水素基を示す。q、rは、0 ≤ q ≤ 4、0 ≤ r ≤ 4の範囲内の整数を表す。q、rが0の場合、(OH)<sub>q</sub>、(COOR<sup>6</sup>)<sub>r</sub>は水素原子を表す。qおよびrは0 ≤ q + r ≤ 6を満たす整数を示す。

[0056]

[化7]



[0057] 式(4)中、 $R^7$ は前記式(1)で表される構造のうちbが0の場合の構造単位を示す。 $R^8$ は炭素数4~40の2価の有機基を示す。

[0058]  $R^4$ 、 $R^8$ は、カルボキシル基を2つ以上有するカルボン酸を縮合させて得られる構造から、2つのカルボキシル基に由来する部分を除いた構造を有する。 $R^4$ は、さらに0~6個の水素原子がOHおよび/または $COOR^6$ で置換された構造をとることにより、2~8価の基となる。

[0059] カルボキシル基を2つ以上有するカルボン酸の例としては、芳香族ジカルボン酸、芳香族トリカルボン酸、芳香族テトラカルボン酸、脂環式ジカルボン酸、脂肪族テトラカルボン酸などが挙げられる。

[0060] 芳香族ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸などが挙げられる。

[0061] 芳香族トリカルボン酸の例としては、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸などが挙げられる。

[0062] 芳香族テトラカルボン酸としては、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテ

ラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、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などが挙げられる。

[0063] 脂環式ジカルボン酸の例としては、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸などが挙げられる。

[0064] 脂肪族テトラカルボン酸としては、シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸などが挙げられる。

[0065] 中でも好ましいのは、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、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である。R<sup>4</sup>、R<sup>8</sup>は、これらのカルボキシル基を2つ以上有するカルボン酸を縮合させて得られる構造から、2つのカルボキシル基に由来する部分を除いた構造を2種類以上含んでもよい。

[0066] 前記式(2)、式(3)または式(4)で表される構造単位中に、式(1)で表される構造を有する(A)樹脂を含有することで、樹脂組成物の硬化膜における、高伸度性、信頼性試験後の伸度低下が起こりにくくなり、高クラック耐性が得られやすくなる。

[0067] 式(3)で表される構造単位は、芳香族アミド基のオルト位にカルボキシ

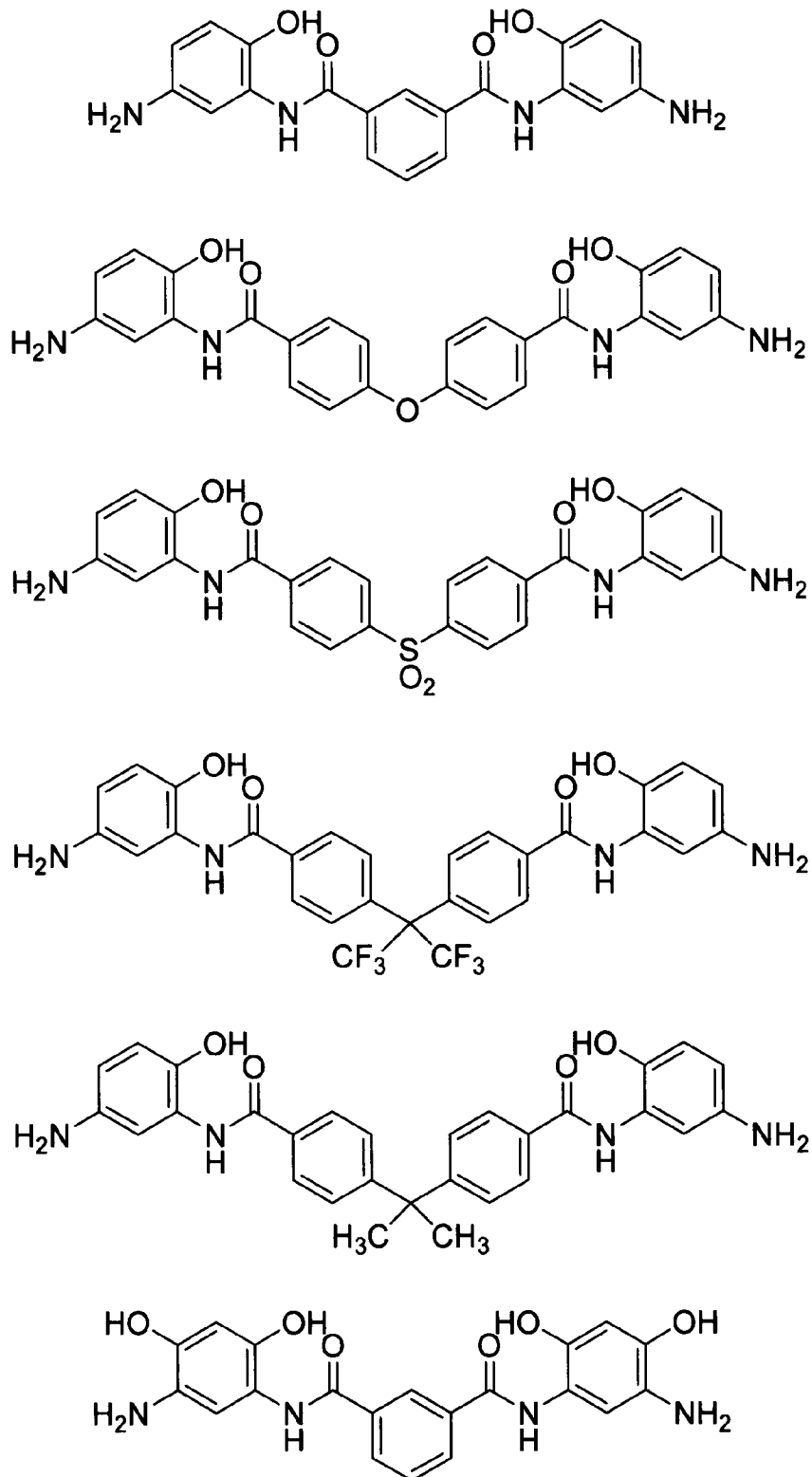
基またはカルボキシエステル基を有し、例えば、脱水閉環することによりイミド環構造を形成することができる。また、ポリベンゾオキサゾール前駆体の場合は、式(3)中のR<sup>5</sup>は芳香族基を有し、芳香族アミド基のオルト位にヒドロキシル基を有し、例えば、脱水閉環することによりベンゾオキサゾール環構造を形成することができる。

- [0068] また、前記式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、および式(4)で表される構造単位の合計含有量が(A)樹脂全体の構造単位100モル%中に、10モル%以上80モル%以下であることが好ましく、30モル%以上80モル%以下であることがより好ましく、50モル%以上80モル%以下であることが最も好ましい。かかる要件を満たすことにより、硬化膜に高伸度性を付与しやすくなる。
- [0069] また、アルカリ可溶性の観点から、前記式(1)において、R<sup>1</sup>がそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~6の1価の炭化水素基、炭素数1~6のアルコキシ基、又はフェノキシ基であり、前記式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、および式(4)で表される構造単位の合計含有量が(A)樹脂全体の構造単位100モル%中に、10モル%以上20モル%以下であることが好ましい。
- [0070] また、前記式(1)において、aはそれぞれ独立に1~4の整数であり、R<sup>1</sup>のうち1~2個が水酸基であり、前記式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、および式(4)で表される構造単位の合計含有量が(A)樹脂全体の構造単位100モル%中に、10モル%以上100モル%以下であることが好ましく、50モル%以上100モル%以下であることがより好ましく、80モル%以上100モル%以下であることが最も好ましい。かかる要件を満たすことにより、樹脂組成物のアルカリ可溶性を確保しつつ、硬化膜に高伸度性を付与しやすくなる。
- [0071] (A)樹脂は、脱水閉環によりポリイミドやポリベンゾキサゾールとして用いることができるが、前駆体であるポリアミドとして使用してもよく、必ずしも脱水閉環する必要はない。

[0072] R<sup>3</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>7</sup>は式(1)で表される構造を有するジアミン残基から得ることができるが、式(1)で表される構造を有するジアミン以外のジアミン残基から得られる構造単位を共重合していてもよい。式(1)で表される構造を有するジアミン以外のジアミン残基を構成するジアミンの具体的な例としては、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、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,5-ナフトレンジアミン、2,6-ナフトレンジアミン、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}エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-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、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンあるいはこれらの芳香族環の水素原子の少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物や、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンおよび下記に示した構造を有するジアミンなどが挙げられる。これらを2種以上用いてもよい。

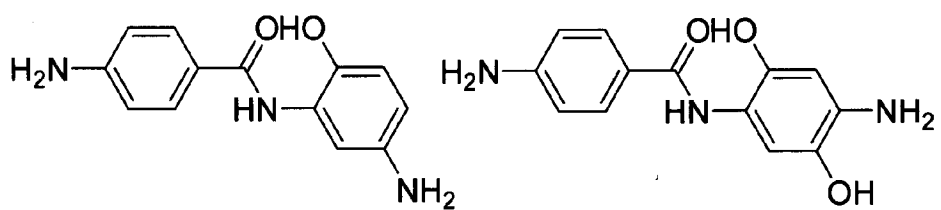
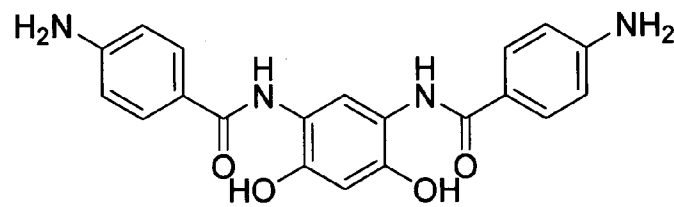
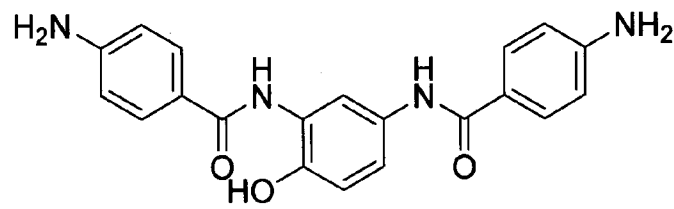
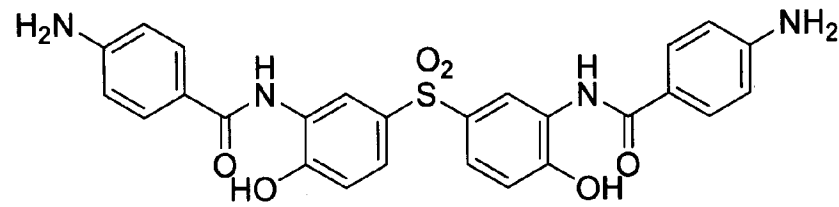
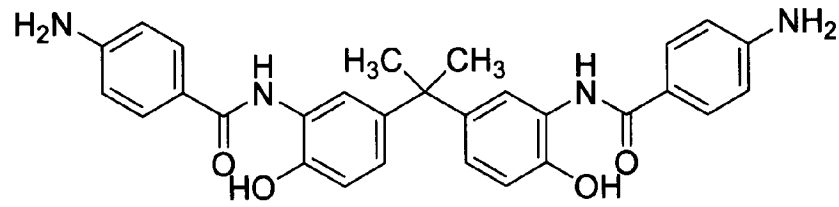
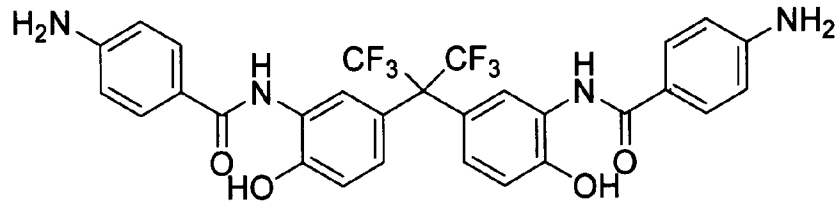
[0073]

[化8]



[0074]

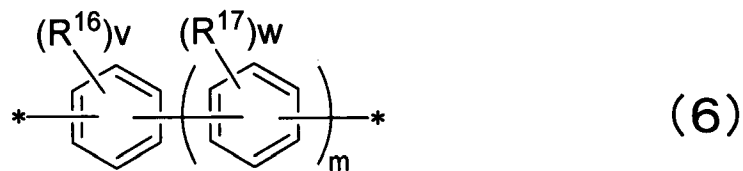
[化9]



[0075] また、耐熱性を低下させない範囲で、シロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。かかる基を共重合することにより、基板との接着性を向上させることができる。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノフェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~15モル%共重合したものなどが挙げられる。1モル%以上共重合させる場合、シリコンウエハなどの基盤との接着性向上の点で好ましい。また、15モル%以下共重合させる場合、アルカリ溶液へ溶解性を低下させない点で好ましい。

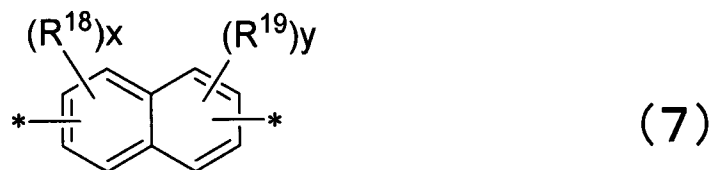
[0076] (A)樹脂は、式(6)で表される構造および/または式(7)で表される構造を有することが好ましい。かかる構造を有することで、信頼性試験後の破断点伸度変化率を小さくしやすくなる。

[0077] [化10]



[0078] 式(6)中、 $R^{16}$ および $R^{17}$ はそれぞれ炭素数1~5の1価の有機基または水酸基を示し、 $v$ 、 $w$ はそれぞれ0~4の整数を示し、 $m$ は0~2の整数を示し、\*は化学結合を示す。ただし式(1)で表される構造単位中に含まれるものは除く。

[0079] [化11]



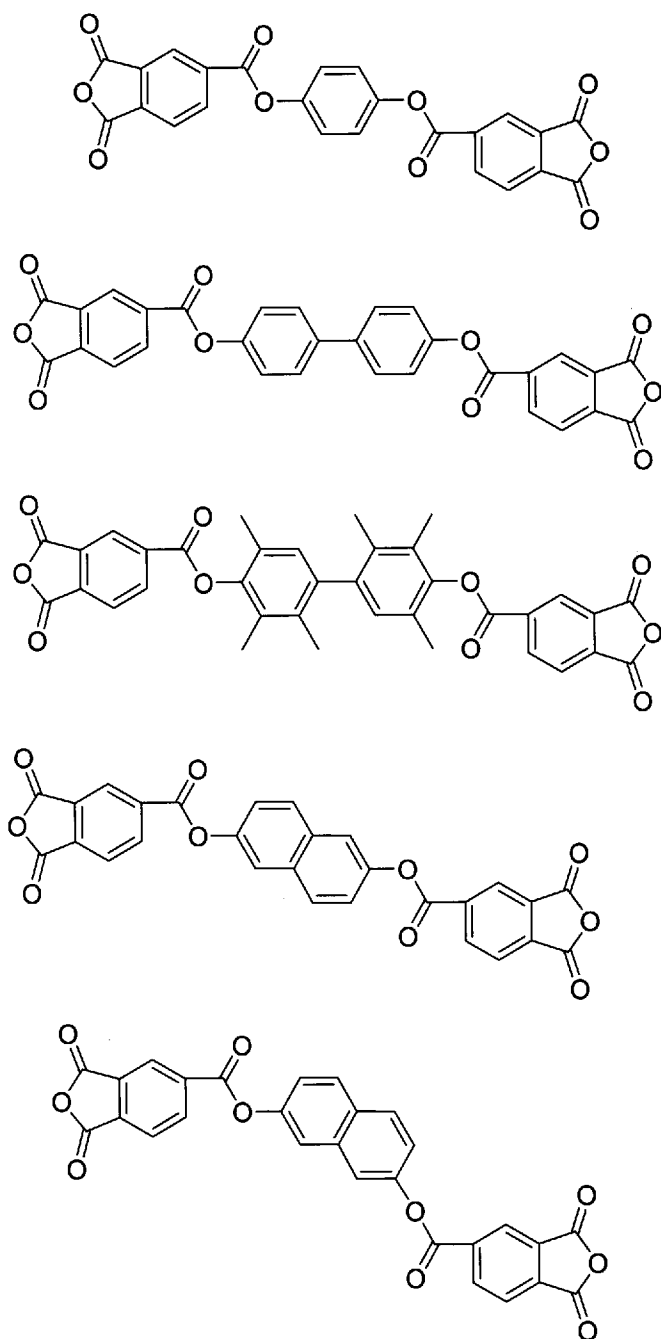
[0080] 式(7)中、 $R^{18}$ および $R^{19}$ はそれぞれ炭素数1~5の1価の有機基または水酸基を示し、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ0~4の整数を示し、\*は化学結合を示す。

[0081] 式(6)で表される構造および/または式(7)で表される構造を有するジアミン成分として、具体的には、*m*-フェニレンジアミン、*p*-フェニレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、ベンジジン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジエチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2',3,3'-テトラメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3',4,4'-テトラメチル-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、4,4'-ジ(トリフルオロメチル)-*p*-テルフェニルあるいはこれらの芳香族環の水素原子の少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などが挙げられる。

[0082] 式(6)で表される構造および/または式(7)で表される構造を有するジカルボン酸として、テレフタル酸、イソフタル酸、ビフェニルジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸およびそれらの誘導体あるいはこれらの芳香族環の水素原子の少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物などが挙げられる。式(6)で表される構造および/または式(7)で表される構造を有するテトラカルボン酸二無水物として、下記に示した構造を有する酸二無水物などが挙げられる。

[0083]

[化12]



[0084] 式(6)で表される構造および/または式(7)で表される構造を有するポリイミド、ポリアミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体の構造単位の合計含有量が(A)樹脂全体の構造単位100モル%中に、10モル%以上80モル%以下であることが好ましく、10モル%以上65モル%以下であることがより好ましく、10モル%以上50モル%以下であることが最

も好ましい。

[0085] また、樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、(A)樹脂は主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。また、(A)樹脂の末端を水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基、ビニル基、エチニル基またはアリル基を有する末端封止剤により封止することで、樹脂のアルカリ溶液に対する溶解速度や得られる硬化膜の機械特性を好ましい範囲に容易に調整することができる。末端封止剤の導入割合は、全アミン成分100モル部に対して、(A)樹脂の分子量が高くなり、アルカリ溶液への溶解性が低下することを抑制するため、好ましくは0.1モル部以上、特に好ましくは5モル部以上である。また、(A)樹脂の分子量が低くなることで、得られる硬化膜の機械特性低下を抑えるため、末端封止剤の導入割合は、好ましくは60モル部以下、特に好ましくは50モル部以下である。複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0086] モノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、特許第6740903号[0038]～[0042]に記載の化合物を用いることができる。

[0087] また、本発明において、(A)樹脂に導入された末端封止剤は、ガスクロマトグラフィー(GC)、熱分解ガスクロマトグラフ(PGC)、赤外スペクトルおよび／またはNMR測定で容易に検出できる。

[0088] (A)樹脂は、重量平均分子量が10,000以上100,000以下であることが好ましい。重量平均分子量が10,000以上であれば、硬化後の硬化膜の機械特性を向上させることができる。より好ましくは重量平均分子量が20,000以上である。一方、重量平均分子量が100,000以下であれば、各種現像液による現像性を向上させることができ、さらに重量平均分子量が50,000以下であれば、アルカリ溶液による現像性を向上させることができるため好ましい。

- [0089] 重量平均分子量 (M<sub>w</sub>) は、GPC (ゲルパーミエーションクロマトグラフィ) を用いて確認できる。例えば展開溶剤を N-メチル-2-ピロリドン (以下、NMP と省略する場合がある) として測定し、ポリスチレン換算で求めることができる。また、(A) 樹脂として 2 種以上の樹脂を含有する場合、少なくとも 1 種の重量平均分子量が上記範囲内であればよい。
- [0090] (A) 樹脂は公知の方法により作製できる。(A) 樹脂がポリイミド前駆体、例えばポリアミド酸やポリアミド酸エステルなどの場合、例えば、第一の方法としては、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させる方法が挙げられる。また、第二の方法としては、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得る。その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法が挙げられる。第三の方法としては、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得る。その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などで合成する方法が挙げられる。
- [0091] (A) 樹脂がポリベンゾオキサゾール前駆体、例えばポリヒドロキシアミドなどの場合、製造方法としては、例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させる方法が挙げられる。具体的には、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法やピリジンなどの 3 級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下する方法などが挙げられる。
- [0092] (A) 樹脂がポリイミドの場合、例えば前述の方法で得られたポリイミド前駆体を熱処理あるいは酸や塩基などの化学処理で脱水閉環することにより得ることができる。ポリベンゾオキサゾールの場合、例えば前述の方法で得られたポリベンゾオキサゾール前駆体を熱処理あるいは酸や塩基などの化学処理で脱水閉環することにより得ることができる。
- [0093] < (B-1) 光により酸を発生する化合物 >  
本発明の樹脂組成物は、(B-1) 光により酸を発生する化合物を含有す

ることが好ましい。(B-1)成分を含有することで樹脂組成物に感光性を付与できる。

[0094] (B-1)光による酸を発生する化合物は、樹脂組成物の光照射部で酸を発生させる。その結果、光照射部のアルカリ現像液に対する溶解性が増大するため、光照射部が溶解するポジ型のパターンを得ることができる。

[0095] 上記した(B-1)光により酸を発生する化合物としては、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。本発明の樹脂組成物は、さらに増感剤などを必要に応じて含むことができる。

[0096] キノンジアジド化合物としては、フェノール性水酸基を有する化合物にナフトキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合した化合物が好ましい。

[0097] フェノール性水酸基を有する化合物としては、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DMLMBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(商品名、本州化学工業(株)製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(商品名、旭有機材工業(株)製)、2,6-ジメトキシメチル-4-tert-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジア

セトキシメチルー-p-クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、ビスフェノールE、メチレンビスフェノール、B i s P - A P（商品名、本州化学工業（株）製）などの化合物が挙げられる。

[0098] ナフトキノンジアジドのスルホン酸としては、4-ナフトキノンジアジドスルホン酸、5-ナフトキノンジアジドスルホン酸などが挙げられる。

[0099] また、フェノール性水酸基を有する化合物の官能基全体の50モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。50モル%以上置換されているキノンジアジド化合物を使用することで、キノンジアジド化合物のアルカリ水溶液に対する親和性が低下する。その結果、未露光部の樹脂組成物のアルカリ水溶液に対する溶解性を大きく低下させる。さらに、露光によりキノンジアジドスルホニル基がインデンカルボン酸に変化し、露光部の感光性を有する樹脂組成物のアルカリ水溶液に対する大きな溶解速度を得ることができる。すなわち、結果として組成物の露光部と未露光部の溶解速度比を大きくして、高い解像度でパターンを得ることができる。

[0100] このようなキノンジアジド化合物を含有することで、一般的な水銀灯のi線（365nm）、h線（405nm）、g線（436nm）やそれらを含むブロードバンドで感光するポジ型の感光性を有する感光性樹脂組成物を得ることができる。また、（B-1）成分は1種のみ含有しても、2種以上組み合わせ含有してもよく、高感度な感光性を有する感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0101] キノンジアジドとしては、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基、4-ナフトキノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収が伸びており、g線露光および全波長露光に適している。4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を持っており、i線露光に適している。露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、または5-ナフトキノンジアジドスルホニルエ

ステル化合物を選択することが好ましい。

[0102] また、同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホニル基および5-ナフトキノンジアジドスルホニル基を含むナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を得ることもできる。4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を併用することもできる。キノンジアジド化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、キノンジアジドスルホン酸化合物とのエステル化反応によって、公知の方法により合成することができる。キノンジアジド化合物を使用することで解像度、感度、残膜率がより向上する。

[0103] (B-1)成分の分子量は、熱処理により得られる膜の耐熱性、機械特性および接着性の点から、好ましくは300以上、より好ましくは350以上であり、好ましくは3,000以下、より好ましくは1,500以下である。

[0104] (B-1)成分のうち、スルホニウム塩、ホスホニウム塩およびジアゾニウム塩は、露光によって発生した酸成分を適度に安定化させるため好ましい。中でもスルホニウム塩が好ましい。

[0105] (B-1)成分の含有量は、(A)樹脂100質量部に対して0.1質量部以上100質量部以下が好ましい。(B-1)成分の含有量が0.1質量部以上100質量部以下であれば、熱処理後の膜の耐熱性、耐薬品性および機械特性を維持しつつ、感光性を付与することができる。

[0106] (B-1)成分がキノンジアジド化合物を含有する場合、(B-1)成分の含有量は、(A)樹脂100質量部に対して、1質量部以上がより好ましく、3質量部以上がさらに好ましい。また、100質量部以下がより好ましく、80質量部以下がさらに好ましい。1質量部以上100質量部以下であれば、熱処理後の膜の耐熱性、耐薬品性および機械特性を維持しつつ、感光性を付与することができる。

[0107] (B-1)成分がスルホニウム塩、ホスホニウム塩またはジアゾニウム塩を含有する場合、(B-1)成分の含有量は、(A)樹脂100質量部に対

して、0.1質量部以上がより好ましく、1質量部以上がさらに好ましく、3質量部以上が特に好ましい。また、100質量部以下がより好ましく、80質量部以下がさらに好ましく、50質量部以下が特に好ましい。0.1質量部以上100質量部以下であれば、熱処理後の膜の耐熱性、耐薬品性および機械特性を維持しつつ、感光性を付与することができる。

[0108] < (C-1) 熱架橋剤 >

本発明の樹脂組成物は、(C-1) 熱架橋剤を含有することが好ましい。本発明において、熱架橋剤とは、アクリル基、メタクリル基、エポキシ基、オキシタニル基、ベンゾオキサジン構造、アルコキシメチル基およびメチロール基からなる群から選択される1種以上の基を少なくとも2つ以上含む化合物である。(C-1) 成分の含有量は、(A) 樹脂100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましい。かかる範囲とすることにより、感度や硬化膜の機械特性の向上のための幅広い設計を適切に行いやすくすることができる。

[0109] (C-1) 熱架橋剤は、アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物を含むことが好ましい。ここで、「アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する」とは、アルコキシメチル基を2つ以上有すること、メチロール基を2つ以上有すること、アルコキシメチル基とメチロール基を合計2つ以上有することのいずれかを表す。これらの基を少なくとも2つ有することで、樹脂および同種分子と縮合反応して架橋構造体とすることができる。アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物を(B-1) 成分と共に含有することで、感度や硬化膜の機械特性の向上のためにより幅広い設計が可能になる。

[0110] アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物の好ましい例としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DM

L-BisOC-Z、DMLBisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、NIKALAC（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。この中でも、HMOM-TPHAP、MW-100LMを含有する場合、キュア時のリフローが起こりにくくなり、パターンが高矩形になるためより好ましい。

[0111] アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物の含有量は、（A）樹脂100質量部に対して、10質量部以下とすることが好ましい。この範囲内であれば感度や硬化膜の機械特性の向上のための幅広い設計をより適切に行うことができる。

[0112] <（B-2）光重合開始剤>

本発明の樹脂組成物は、（B-2）光重合開始剤を含有することが好ましい。（B-2）成分を含有することで樹脂組成物に感光性を付与できる。（B-2）光重合開始剤は、露光によりラジカルを発生する化合物であれば特に制限はないが、アルキルフェノン化合物、アミノベンゾフェノン化合物、ジケトン化合物、ケトエステル化合物、ホスフィンオキサイド化合物、オキシムエステル化合物および安息香酸エステル化合物が感度、安定性、合成容易性に優れるため好ましい。中でも、感度の観点からアルキルフェノン化合物、オキシムエステル化合物が好ましく、オキシムエステル化合物が特に好ましい。また、加工膜厚が5  $\mu$ m以上の厚膜の場合、解像度の観点からホス

フィンオキサイド化合物が好ましい。

- [0113] アルキルフェノン化合物としては、例えば、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物、 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン化合物、 $\alpha$ -アルコキシアルキルフェノン化合物などが挙げられる。これらの中でも、感度が高いことから、 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物が好ましい。 $\alpha$ -アミノアルキルフェノン化合物の例としては、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルフォリン-4-イル-フェニル)-ブタン-1-オンなどが挙げられる。 $\alpha$ -ヒドロキシアルキルフェノン化合物の例としては、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、ベンゾインなどが挙げられる。 $\alpha$ -アルコキシアルキルフェノン化合物の例としては、4-ベンゾイル-4-メチルフェニルケトン、2,3-ジエトキシアセトフェノンなどが挙げられる。
- [0114] ホスフィンオキサイド化合物としては、例えば、6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイドが挙げられる。
- [0115] オキシムエステル化合物としては、例えば、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(O-アセチルオキシム)、2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ)-2-(O-ベンゾイルオキシム)]、NCI-831、NCI-930(以上、商品名、(株)ADEKA製)、“Irgacure(登録商標)” OXE-03、OXE-04(以上、商品名、BASF(株)製)が挙げられる。
- [0116] アミノベンゾフェノン化合物としては、例えば、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどが挙げられる。ジケトン化合物としては、ベンジルなどが挙げられる。ケトエステル化合物としては、ベンゾイルギ酸メチルなどが挙げられる。安息香酸エステル化合物としては、o-ベンゾイル安息香酸メチル、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルなどが挙げられる。
- [0117] (B-2) 光重合開始剤の、その他の具体例としてはベンゾフェノン、4

ーベンゾイルー4'ーメチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、チオキサントン、2ーメチルチオキサントン、2ーイソプロピルチオキサントン、2ーヒドロキシー3ー(3,4ージメチルー9ーオキソー9Hーチオキサントンー2ーイロキシ)ーN,N,Nートリメチルー1ープロパニウムクロリド、アントラキノン、トリフェニルホスフィン、四臭素化炭素などが挙げられる。

[0118] (Bー2) 光重合開始剤の含有量としては、(A) 樹脂と必要に応じて含有する2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物の含有量の和を100質量部とした場合、0.5質量部以上20質量部以下が、十分な感度が得られ、かつ熱硬化時の脱ガス量が抑えられるため、好ましい。中でも、1.0質量部以上10質量部以下がより好ましい。

[0119] 本発明の樹脂組成物は、増感剤を含んでもよい。増感剤を含有することで、(Bー2) 光重合開始剤の機能をより高めることができ、感度の向上や感光波長の調整が可能となる。増感剤としては、例えば、ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ジエチルチオキサントン、Nーフェニルジエタノールアミン、Nーフェニルグリシン、7ージエチルアミノー3ーベンゾイルクマリン、7ージエチルアミノー4ーメチルクマリン、Nーフェニルモルホリンおよびこれらの誘導体などが挙げられるが、これらに限定されない。

[0120] <(Cー2) 2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物>

本発明の樹脂組成物は、さらに、2以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物(Cー2)を含有することが好ましい。(Cー2)成分を含有することで、感光性を付与することができる。また、露光時の架橋密度が向上するため露光感度がさらに向上し、露光量および現像膜減りの低減に寄与することができる。(Cー2)成分として、多官能(メタ)アクリレート化合物を含有することができる。

[0121] 多官能(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリ

レート、1,3-ブタンジオールジ(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、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(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、エトキシ化ビスフェノールAジ(メタ)アクリレート、9,9-ビス[4-(2-(メタ)アクリロイルオキシエトキシ)フェニル]フルオレン、ジメチロールトリシクロデカンジ(メタ)アクリレート、1,3-アダマンタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,3,5-アダマンタントリオールジ(メタ)アクリレート、1,3,5-アダマンタントリオールトリ(メタ)アクリレート、1,4-シクロヘキサジメタノールジ(メタ)アクリレート、5-ヒドロキシ-1,3-アダマンタンジ(メタ)アクリレート、EO変性水添ビスフェノールAジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

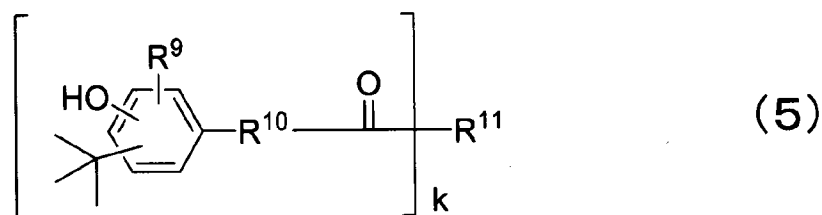
[0122] その他の多官能(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、多官能エポキシ化合物と(メタ)アクリル酸とを反応して得られるエポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0123] (C-2)成分の含有量は、(A)樹脂100質量部に対し、5質量部以上100質量部以下が好ましく、10質量部以上40質量部以下がより好ましい。(C-2)成分の含有量をかかるとする範囲とすることで、感度を向上させつつ、機械特性を維持しやすくすることができる。

[0124] <(D)式(5)で表される化合物>

本発明の樹脂組成物は、さらに、(D)式(5)で表される化合物(以下、(D)成分と省略する場合がある)を含有することが好ましい。

[0125] [化13]

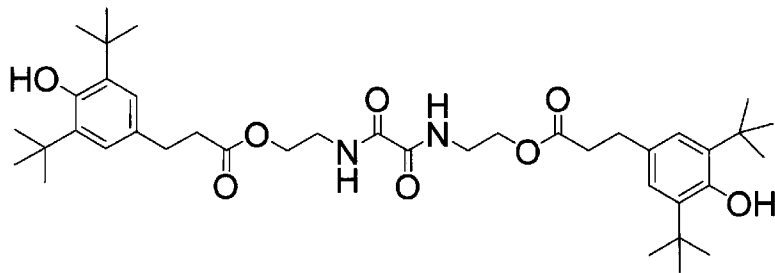
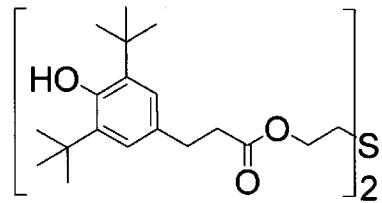
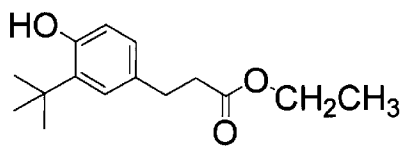
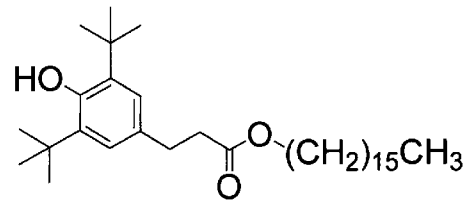
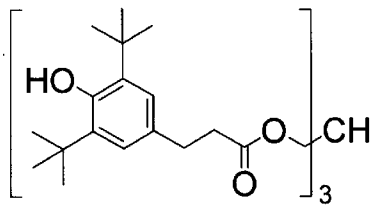
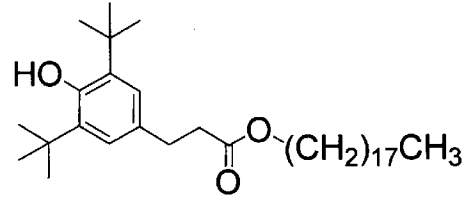
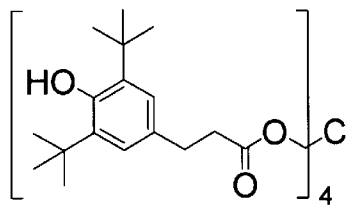
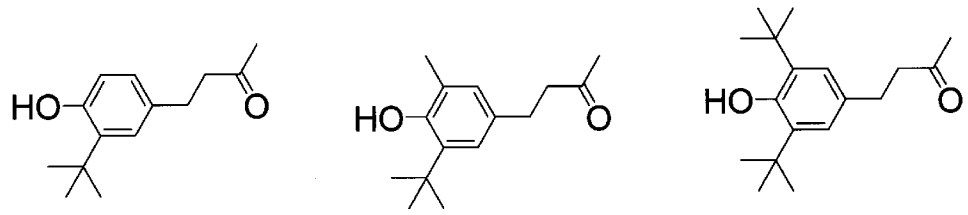


[0126] 式(5)中、 $R^9$ は炭素数1以上15以下のアルキル基を示し、 $R^{10}$ は炭素数2以上10以下のアルキレン基を示す。 $R^{11}$ は、炭素数1以上20以下のアルキル基、炭素数1以上20以下のアルキレン基、またはO原子、S原子およびN原子のうち少なくともいずれかを含む炭素数1~20の1~4価の有機基を示す。 $k$ は1~4の整数を示す。 $R^{11}$ としては、例えば4級炭素基、3級炭素基、2級炭素基、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アルキルエーテル基、アルキルシリル基、アルコキシシリル基、アリール基、アリールエーテル基、カルボキシ基、カルボニル基、アリル基、ビニル基、複素環基、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-NHNH-$ およびそれらを組み合わせたものなど挙げられ、さらに置換基を有していてもよい。この中でも、現像液への溶解性や金属密着性の点から、アルキルエーテル基または $-NH-$ が好ましく、(A)樹脂との相互作用と金属錯形成による金属密着性の点から $-NH-$ がより好ましい。

[0127] (D)成分を含むことで、(A)樹脂の脂肪族基や水酸基の酸化劣化を抑制しやすくなる。また、金属材料への防錆作用により、外部からの水分や感光剤等による金属酸化やそれに伴う硬化膜-金属材料間の剥離を抑制しやすくする。すなわちデバイスの信頼性試験後におけるデバイス特性の低下を抑制しやすくすることができる。(D)成分の具体例としては以下のものが挙げられるが、これに限定されず、その他の化合物を使用してもよい。

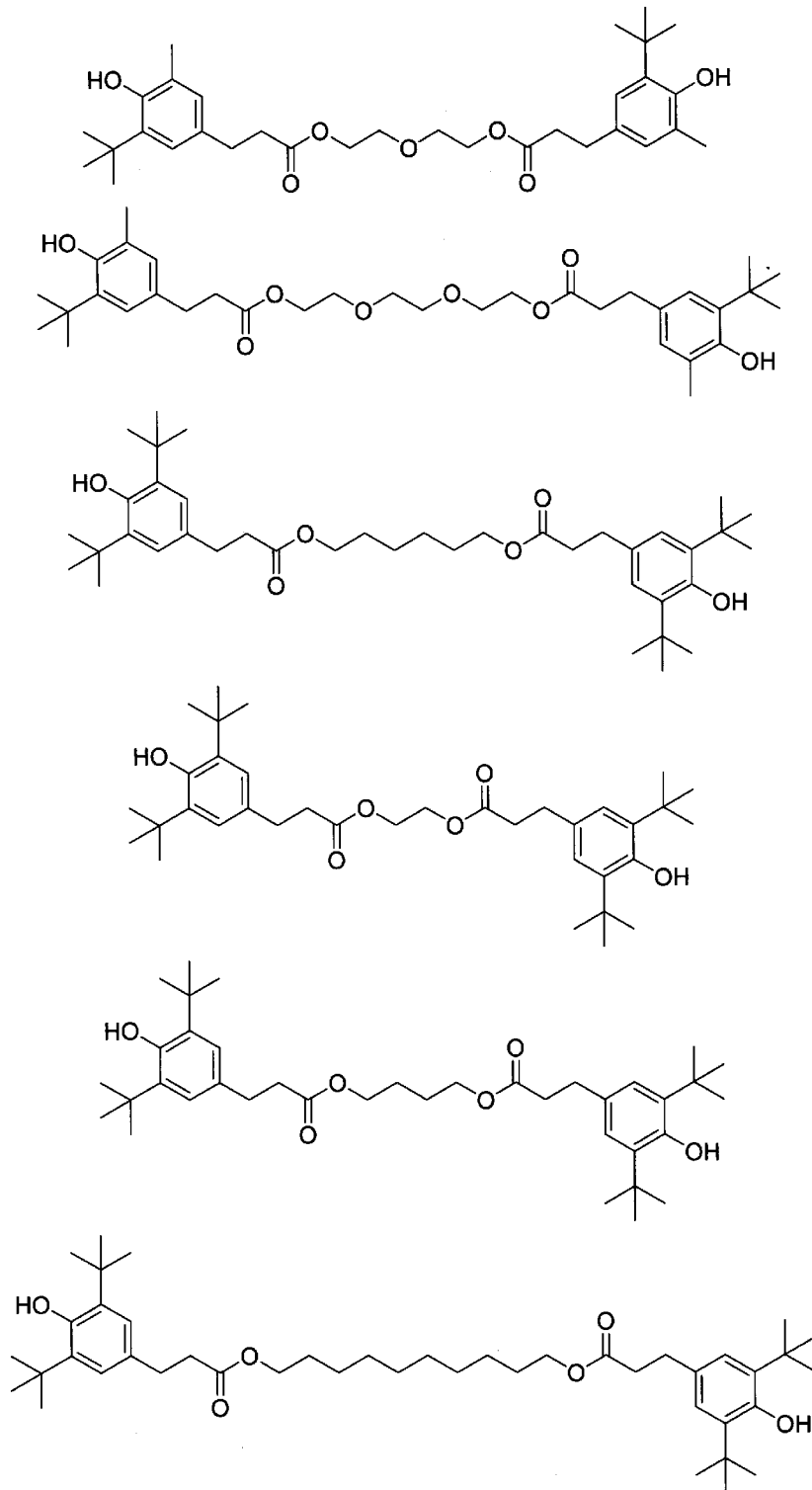
[0128]

[化14]



[0129]

[化15]



[0130] また、(D)成分の添加量は、(A)樹脂100質量部に対し、0.1～10質量部が好ましく、0.2～5質量部がより好ましい。添加量が0.1

質量部以上であることで、金属材料に対する密着性を向上するとともに剥離を抑制する。また添加量が10質量部以下であることで、樹脂組成物の感度を維持することが可能となる。

[0131] <密着改良剤>

本発明の樹脂組成物は、密着改良剤を含有してもよい。密着改良剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、エポキシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤、芳香族アミン化合物とアルコキシ基含有ケイ素化合物を反応させて得られる化合物などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0132] 密着改良剤を含有することにより、樹脂膜を現像する場合などに、シリコンウエハ、ITO、SiO<sub>2</sub>、窒化ケイ素などの下地基材との密着性を高めることができる。また、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UVオゾン処理に対する耐性を高めることができる。

[0133] 樹脂組成物における密着改良剤の含有量は、(A)樹脂100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましい。このような範囲とすることで、現像後の密着性を高く、酸素プラズマやUVオゾン処理の耐性に優れた樹脂組成物を提供することができる。

[0134] <フェノール性水酸基を有する化合物>

本発明の樹脂組成物は、アルカリ現像性を補いやすくなる点から、フェノール性水酸基を有する化合物を含有してもよい。樹脂組成物がフェノール性水酸基を有する化合物を含有することにより、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。そのため、感度が向上しやすくなる。

[0135] かかる点から選択されるフェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCRIPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA（テトラキスP-DO-BPA）、TrisPHAP、TrisPPA、TrisP-PHBA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、（商品名、本州化学工業（株）製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,4-ジヒドロキシキノリン、2,6-ジヒドロキシキノリン、2,3-ジヒドロキシキノキサリン、アントラセン-1,2,10-トリオール、アントラセン-1,8,9-トリオール、8-キノリノールなどが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0136] また、本発明の樹脂組成物は、現像時間を短縮できる点から、キュア後の収縮残膜率を小さくしない範囲で、フェノール性水酸基を有する化合物を含有してもよい。

[0137] かかる点から選択されるフェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-

HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0138] <界面活性剤>

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて、界面活性剤を含有してもよい。界面活性剤を含有することにより、基板との濡れ性を向上させたり、塗布膜の膜厚均一性を向上させたりすることができる。界面活性剤としては、市販の化合物を用いることができる。具体的にはシリコン系界面活性剤としては、東レダウコーニングシリコン社のSHシリーズ、SDシリーズ、STシリーズ、ビックケミー・ジャパン社のBYKシリーズ、信越シリコン社のKPシリーズ、日本油脂社のディスフォームシリーズ、東芝シリコン社のTSFシリーズなどが挙げられる。フッ素系界面活性剤としては、大日本インキ工業社の“メガファック”（登録商標）シリーズ、住友スリーエム社のフロラードシリーズ、旭硝子社の“サーフロン”（登録商標）シリーズ、“アサヒガード”（登録商標）シリーズ、新秋田化成社のEFシリーズ、オムノヴァ・ソリューション社のポリフォックスシリーズなどが挙げられる。アクリル系および／またはメタクリル系の重合体から得られる界面活性剤としては、共栄社化学社のポリフローシリーズ、楠本化成社の“ディスパロン”（登録商標）シリーズなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0139] 界面活性剤の含有量は、（A）樹脂100質量部に対して0.001質量部以上1質量部以下が好ましい。上述の範囲とすることで、気泡やピンホールなどの不具合を生じることなく、樹脂組成物と基板との濡れ性や塗布膜の膜厚均一性を高めることができる。

[0140] <（E）溶剤>

本発明の樹脂組成物は、(E) 溶剤（以下、(E) 成分と呼称する場合がある）を含有する。(E) 溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、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、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレン尿素、N, N-ジメチルイソ酪酸アミド、メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミドなどの極性の非プロトン性溶剤、テトラヒドロフラン、ジオキサン、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などのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテートなどのエステル類、乳酸エチル、乳酸メチル、ジアセトンアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0141] (E) 溶剤の含有量は、(A) 樹脂100質量部に対して、組成物を溶解させやすい点から、100質量部以上含有することが好ましい。また、(E) 溶剤の含有量は、膜厚1  $\mu$ m以上の塗膜を形成させやすい点から、1, 500質量部以下含有することが好ましい。

[0142] <樹脂組成物を製造する方法>

次に、本発明の樹脂組成物を製造する方法について説明する。例えば、前記(A)成分、(E)成分と、必要により、(B)成分、(C)成分、(D)成分、密着改良剤、界面活性剤、などを混合して溶解させることにより、樹脂組成物を得ることができる。なお、本発明において、(B)成分は、(B-1)成分及び(B-2)成分の総称である。また、(C)成分は、(C-1)成分及び(C-2)成分の総称である。

[0143] 溶解方法としては、加熱や攪拌などが挙げられる。加熱する場合、加熱温度は樹脂組成物の性能を損なわない範囲で設定することが好ましく、通常、

25℃～80℃である。また、各成分の溶解順序は特に限定されず、例えば、溶解性の低い化合物から順次溶解させる方法が挙げられる。攪拌する場合、回転数は樹脂組成物の性能を損なわない範囲で設定することが好ましく、通常、200rpm～2000rpmである。攪拌する場合でも必要に応じて加熱してもよく、通常、25℃～80℃である。また、界面活性剤や一部の密着改良剤など、攪拌溶解時に気泡を発生しやすい成分については、他の成分を溶解してから最後に添加することで、気泡の発生による他成分の溶解不良を防ぐことができる。

[0144] 本発明の樹脂組成物の粘度は、25℃において2～5,000mPa・sが好ましい。粘度が2mPa・s以上となるように固形分濃度を調整することにより、所望の膜厚を得ることが容易になる。一方粘度が5,000mPa・s以下であれば、均一性の高い塗布膜を得ることが容易になる。ここでの粘度測定はTVE-25形粘度計（東機産業（株）製）の旧E形粘度計・DVE形粘度計を用いた測定であり、本発明の樹脂組成物を1.1mL採取し、サンプルカップへ注入する。粘度に応じて、65～6000μN・mの範囲でトルクを選択し、回転数0.5～100rpmの範囲で測定する。このような粘度を有する本発明の樹脂組成物は、本発明の樹脂組成物100質量%中の（A）成分、並びに、含有する場合は（B）成分および（C）成分をあわせた含有量を5～60質量%にすることで容易に得ることができる。ここで、固形分濃度とは溶剤以外の成分をいう。

[0145] 得られた樹脂組成物は、濾過フィルターを用いて濾過し、ゴミや粒子を除去することが好ましい。フィルター孔径は、例えば0.5μm、0.2μm、0.1μm、0.05μm、0.02μmなどがあるが、これらに限定されない。濾過フィルターの材質には、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン（NY）、ポリテトラフルオロエチエレン（PTFE）などがあるが、ポリエチレンやナイロンが好ましい。

[0146] <硬化膜>

本発明の硬化膜の第一の態様は、本発明の樹脂組成物を硬化してなる。硬



が行ってもよい。熱処理は5分間～5時間実施することが好ましい。一例としては、140℃で30分熱処理した後、さらに320℃で60分熱処理する例が挙げられる。熱処理温度としては、140℃以上400℃以下が好ましい。熱処理温度は、樹脂膜中の溶媒を除去するため、140℃以上が好ましく、160℃以上がより好ましい。また優れた硬化膜を提供すること、収率向上させるため、熱処理温度は400℃以下が好ましく、350℃以下がより好ましい。

[0154] <絶縁膜、保護膜>

本発明の絶縁膜または保護膜は、本発明の硬化膜を有する。絶縁膜または保護膜の具体例としては、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などが挙げられるが、これに制限されず、様々な構造が挙げられる。

[0155] 本発明の絶縁膜または保護膜は、硬化時の機械特性が高く、信頼性試験後においても信頼性試験前と比べて機械特性を維持しているため、高クラック耐性を示す高信頼性の半導体装置を提供できる。

[0156] <電子部品、表示装置または半導体装置、およびそれらの製造方法>

本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の製造方法は、本発明の樹脂組成物を塗布して乾燥し樹脂膜を形成する工程と、樹脂膜に化学線を照射する工程と、樹脂膜を現像してパターンを形成する工程と、熱処理して硬化膜のレリーフパターン層を形成する工程とを含む。

[0157] 本発明の樹脂組成物を塗布して乾燥し樹脂膜を形成する工程では、まず本発明の樹脂組成物を基板に塗布し、樹脂組成物の塗布膜を得る。基板としては、例えば、シリコンウエハ、セラミックス類、ガリウムヒ素、有機回路基板、無機回路基板、およびこれらの基板に回路の構成材料が配置されたものなどが挙げられるが、これらに限定されない。

[0158] 塗布方法としては、例えば、スピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などの方法が挙げられる。また、塗

布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が0.1～150 $\mu$ mになるように塗布される。

[0159] 塗布に先立ち、樹脂組成物を塗布する基材を予め前述した密着改良剤で前処理してもよい。前処理の方法としては、例えば、密着改良剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、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メチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶剤に0.5～20質量%溶解させた溶液を用いて、スピコート、スリットダイコート、バーコート、ディップコート、スプレーコート、蒸気処理などの方法で基材表面を処理する方法が挙げられる。基材表面を処理した後、必要に応じて、減圧乾燥処理を施してもよい。また、その後50℃～280℃の熱処理により基材と密着改良剤との反応を進行させてもよい。

[0160] 次に、樹脂組成物の塗布膜を乾燥して、樹脂膜を形成する。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50℃～140℃の範囲で1分～2時間行うことが好ましい。

[0161] 樹脂膜に化学線を照射する工程においては、感光性を有する樹脂膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射して露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では一般的な露光波長であるg線(436nm)、h線(405nm)またはi線(365nm)を含む化学線を用いることが好ましい。

[0162] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の製造方法は、必要に応じて露光後ベーク(PEB)工程を含んでもよい。PEB工程は、露光された樹脂膜に対して、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50℃～150℃の範囲で1分間～2時間行うことが好ましい。

[0163] 樹脂膜を現像してパターンを形成する工程において用いられる現像液としては、樹脂組成物がアルカリ可溶性を有する場合、テトラメチルアンモニウム、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、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などのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ性を示す化合物の水溶液に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、 $\gamma$ -ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶剤、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、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、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などを1種または2種以上添加してもよい。樹脂組成物がアルカリ可溶性を有さない場合、現像液は、樹脂組成物に対する良溶媒、又は該良溶媒と貧溶媒との組合せが好ましい。良溶媒としては、例えば、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン等が挙げられる。貧溶媒としては、例えば、トルエン、キシレン、エタノール、イソプロピルアルコール、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及び水等が挙げられる。良溶媒と貧溶媒とを混合して用いる場合には、樹脂組成物中のポリマーの溶解性によって良溶媒に対する貧溶媒の割合を調整することが好ましい。また、各溶媒を2種以上、例えば数種類組合せて用いることもできる。現像後は有機溶媒または水にてリンス処理をすることが一般的である。ここでもエタノール、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加えてリンス処理をしてもよい。

[0164] 樹脂組成物のパターン形成方法として、ドライエッチングを用いてもよい。具体的には本発明の樹脂組成物を基板に塗布する工程と、80℃以上150℃未満で溶剤(E)を揮発させる工程と、150℃以上350℃以下で硬化する工程と、炭酸レーザーまたはUVレーザーによってアブレーション加

工する工程を含む。UVレーザーの照射条件は、特に限定されるものではないが、通常ArF（193nm）、KrF（248nm）、XeCl（308nm）、XeCl（351nm）等のエキシマレーザー、YAGレーザー（355nm）光が用いられる。炭酸レーザーはUVレーザーと比較して解像度に劣るが、装置コストが安価であり、経済性に優れることから、高精細を必要としない用途では、炭酸レーザーを用いてもよい。

[0165] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の製造方法は、熱処理して硬化膜のレリーフパターン層を形成する工程を含む。熱処理の好ましい条件等は、上述の<硬化膜>における樹脂膜の熱処理条件と同様である。

[0166] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の製造方法の一例として、再配線（Redistribution layer：RDL）ファースト工程を用いた半導体装置の製造方法を示す。ガラス基板、シリコンウエハなどの支持基板上にTiなどのバリアメタルをスパッタリング法で形成し、さらにその上にCuシード（シード層）をスパッタリング法で形成後、メッキ法によってCuからなる電極パッドを形成する。ついで、電極パッドが形成された支持基板上の全面に本発明の樹脂組成物を塗布して乾燥し樹脂膜を形成する。得られた樹脂膜に、i線ステッパーやブロードバンドアライナーなどを用いた100～2000mJ/cm<sup>2</sup>の露光量での化学線を照射する。次に、現像液を露光後の樹脂膜に吐出することで露光部を溶解させ除去して現像し、ライン&スペースや、スクエアまたはホール状のパターンを形成する。そして、熱処理して硬化膜のレリーフパターン層を形成する。このレリーフパターン層は絶縁膜となる。ついで、再びシード層をスパッタリング法で形成し、メッキ法によってCuからなる金属配線（再配線）を形成する。以降、シード層の工程から金属配線形成の工程を繰り返し行い、多層配線構造を形成する。ついで、再び本発明の樹脂組成物を塗布し、化学線照射工程を用いて、パターン形成した後、熱処理して硬化させることにより絶縁膜を形成後、絶縁膜の開口部において、金属配線の上にCuポストを、メッキ法を用いて形成する。ここでCuポストのピッチと半導体チップの導通部ピッ

チは等しくなるようにする。すなわち、半導体チップの導通部のピッチは電極パッドのピッチよりもファインピッチであるところ、多層配線構造を構成する各再配線層が、電極パッドからCuポストに至るまで、徐々にファインピッチ化しながら配線を多層化する。多層配線構造における、隣接する絶縁膜の厚みも、半導体チップに対して近づくにつれ、同じまたは薄くなる。ついで、Cuポストに、ハンダバンプを介して半導体チップを接続する。これによって、電極パッドと半導体チップが、金属配線およびハンダバンプを介して、電氣的に接続される。この後、半導体チップを封止樹脂により封止して、半導体パッケージとした後、該支持基板と該再配線層の間を剥離して、該半導体パッケージを分離する。このようにして、RDLファースト工程を用いた多層配線構造を有する半導体装置を得ることができる。

[0167] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の第一の態様は、本発明の硬化膜のレリーフパターン層を有する。本発明の硬化膜のレリーフパターン層を有することにより、パッケージ信頼性試験後においても、レリーフパターン層においてクラックの発生しない高信頼性の電子部品、表示装置または半導体装置を得ることができる。本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の第一の態様の例として、例えば、特開2020-66651に記載の電子部品、表示装置または半導体装置が挙げられる。

[0168] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の第二の態様は、本発明の硬化膜が配線間の絶縁膜として配置されてなる。本発明の硬化膜が配線間の絶縁膜として配置されることにより、2層以上の再配線が本発明の樹脂組成物の硬化物からなる絶縁膜により分離された多層配線構造を形成することができる。一般的には、多層配線構造有するパッケージでは絶縁膜に強い応力がかかり、パッケージ信頼性試験後にクラックが発生してしまう問題があるが、本発明の樹脂組成物の硬化物からなる絶縁膜を用いることで、パッケージ信頼性試験後においても、クラックが発生しない信頼性の高いパッケージを得ることができる。多層配線構造の層数には上限はないが、10層以下のものが多く用いられる。

- [0169] 本発明の電子部品、表示装置または半導体装置の第二の態様のうち、半導体装置の例としては、例えば、チップファーストファンアウトウエハレベルパッケージあるいはチップファーストファンアウトパネルレベルパッケージが挙げられる。チップファーストファンアウトウエハレベルパッケージあるいはチップファーストファンアウトパネルレベルパッケージとは、半導体チップの周辺にエポキシ樹脂等の封止樹脂を用いて拡張部分を設け、半導体チップ上の電極から該拡張部分まで再配線を施し、拡張部分にもハンダボールを搭載することで必要な端子数を確保した半導体パッケージである。チップファーストファンアウトウエハレベルパッケージあるいはチップファーストファンアウトパネルレベルパッケージにおいては、半導体チップの主面と封止樹脂の主面とが形成する境界線を跨ぐように配線が設置され、硬化膜が配線間の絶縁膜として配置されてなる。
- [0170] 本発明のアンテナ素子は、少なくとも、1以上のアンテナ配線、および、本発明の硬化膜を具備するアンテナ素子であって、該アンテナ配線がミアンダ状ループアンテナ、コイル状ループアンテナ、ミアンダ状モノポールアンテナ、ミアンダ状ダイポールアンテナおよびマイクロストリップアンテナからなる群から選ばれる少なくとも一種以上を含み、該アンテナ配線におけるアンテナ部一つあたりの専有面積が $1000\text{ mm}^2$ 以下であり、該硬化膜はグラウンドとアンテナ配線間を絶縁する絶縁膜である。
- [0171] 本発明のアンテナ素子の一例について、図1を用いて説明する。図1は平面アンテナの一種である共面給電型のマイクロストリップアンテナの一例の概略図である。1aが断面図、1bが上面図を示す。まず形成方法について説明する。銅箔上に本発明の樹脂組成物を塗布、プリベークする。次に銅箔をラミネートし、熱硬化させることで、両面に銅箔を具備する硬化膜を形成する。その後、サブストラクト法によるパターニングを経て、図1に示すマイクロストリップ線路(MSL)の銅配線のアンテナパターンを具備するアンテナ素子が得られる。
- [0172] 次に、図1のアンテナパターンについて説明する。1aにおいて、15は

グラウンド（全面）、16はアンテナの基板となる絶縁膜を示す。その上層の11～13は前記パターンニングによって得られたアンテナ配線の断面を示す。グラウンド配線厚みJおよびアンテナ配線厚みKはインピーダンスの設計に応じて任意の厚みを取れるが、 $2 \sim 20 \mu\text{m}$ が一般的である。1bにおいて、11はアンテナ部、12はマッチング回路、13はMSL給電線路、14は給電点を示す。アンテナ部11とMSL給電線路13のインピーダンスの整合を取るために、マッチング回路12の長さMは $1/4 \lambda_r$ の長さを有する（ $\lambda_r = (\text{伝送電波の波長}) / (\text{絶縁材誘電率})^{1/2}$ ）。また、アンテナ部11の幅Wおよび長さLは $1/2 \lambda_r$ の長さに設計される。アンテナ部長さLはインピーダンスの設計に応じて、 $1/2 \lambda_r$ 以下にしてもよい。本発明の硬化膜を用いることで、パッケージ信頼性試験後においても、クラックが発生しない信頼性の高いアンテナ素子を提供することができる。また、これらの特性から、本発明における絶縁膜を用いたアンテナ素子は高周波向けアンテナとして適しており、アンテナ部の面積（ $=L \times W$ ）を $1000 \text{mm}^2$ 以下のサイズにすることで、小型のアンテナ素子を形成することが出来る。このようにして、高効率、高利得、小型である、高周波向けアンテナ素子が得られる。

[0173] 本発明の電子部品は、少なくとも、半導体素子、再配線層、封止樹脂、アンテナ配線を具備する半導体パッケージを含む電子部品であって、該再配線層の絶縁層、および／または、該封止樹脂、が本発明の硬化膜を含み、該封止樹脂はグラウンドとアンテナ配線間にあることが好ましい。

[0174] さらに本発明の電子部品は、アンテナ配線、および、本発明の硬化膜を積層させて得られるアンテナ素子を具備する電子部品であって、アンテナ配線の高さが $50 \sim 200 \mu\text{m}$ であり、該硬化膜の厚みが $80 \sim 300 \mu\text{m}$ であることが好ましい。アンテナ配線および硬化膜を積層し、アンテナ配線の高さおよび硬化膜の厚みを上記範囲にすることで、小型で、広範囲で送受信が可能になり、本発明の硬化膜は、信頼性試験後の劣化が小さいため、信頼性試験後においても、クラックが発生しない信頼性の高いアンテナ素子を得る

ことができる。

- [0175] かかる電子部品の一例として、ICチップ（半導体素子）、再配線層、封止樹脂およびアンテナ配線を具備する半導体パッケージについて、図2を用いて説明する。図2はICチップ（半導体素子）、再配線層、封止樹脂およびアンテナ素子を具備する半導体パッケージの断面に関する概略図である。ICチップ201の電極パッド202上に、銅配線209および本発明の硬化膜により形成された絶縁膜210による再配線層（銅2層、絶縁膜3層）が形成されている。再配線層（銅配線209および絶縁膜210）のパッドにはバリアメタル211とハンダバンプ212が形成されている。前記ICチップを封止するため、本発明の硬化膜による第1の封止樹脂208が形成され、さらにその上にアンテナ用のグラウンドとなる銅配線209を形成されている。第1の封止樹脂208内に形成されたビアホールを介して、グラウンド206と再配線層（銅配線209および絶縁膜210）を接続する第1のビア配線207が形成されている。第1の封止樹脂208およびグラウンド配線206上に、本発明の硬化膜による第2の封止樹脂205が形成され、その上に平面アンテナ配線204が形成されている。第1の封止樹脂208および第2の封止樹脂205内に形成されたビアホールを介して、平面アンテナ配線204と再配線層（銅配線209および絶縁膜210）を接続する第2のビア配線203が形成されている。絶縁膜210の一層あたりの厚みとしては10～20 $\mu\text{m}$ が好ましく、第1の封止樹脂および第2の封止樹脂としてはそれぞれ、50～200 $\mu\text{m}$ および100～400 $\mu\text{m}$ が好ましい。本発明の硬化膜は信頼性試験後の劣化が小さいため、得られるアンテナ素子を具備する半導体パッケージは、パッケージ信頼性試験後においても、クラックが発生しない信頼性の高いパッケージを得ることができる。

## 実施例

- [0176] 以下、実施例等を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。評価には、あらかじめ1 $\mu\text{m}$ のポリテトラフルオロエチレ

ン製のフィルター（住友電気工業（株）製）で濾過した樹脂組成物（以下ワニスと呼ぶ）を用いた。

[0177] （１）初期破断点伸度評価

ワニスを８インチのシリコンウエハ上に、１２０℃で３分間のプリベーク後の膜厚が１１μmとなるように塗布現像装置ACT-8を用いてスピコート法で塗布およびプリベークした後、イナートオープンCLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度２０ppm以下で３．５℃／分で２５０℃まで昇温し、２５０℃で１時間熱処理を行なった。温度が５０℃以下になったところでウエハを取り出し、４５質量％のフッ化水素酸に１分間浸漬することで、ウエハより硬化膜を剥がした。この膜を幅１．５cm、長さ５cmの短冊状に切断し、テンシロンRTM-100（（株）オリエンテック製）を用いて、室温２３．０℃、湿度４５．０％RH下で引張速度５mm／分で引っ張り、破断点伸度の測定を行なった。測定は１検体につき１０枚の短冊について行ない、結果から上位５点の平均値を求めた。破断点伸度の値が、３０％以上のものを非常に良好（３）、１５％以上３０％未満のものを良好（２）、１５％未満のものを不良（１）とした。

[0178] （２）信頼性試験（高温保存試験、High Temperature Storage（HTS））後の破断点伸度変化率評価

ワニスを８インチのシリコンウエハ上に、１２０℃で３分間のプリベーク後の膜厚が１１μmとなるように塗布現像装置ACT-8を用いてスピコート法で塗布およびプリベークした後、イナートオープンCLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度２０ppm以下で３．５℃／分で２５０℃まで昇温し、２５０℃で１時間熱処理を行なった。温度が５０℃以下になったところでウエハを取り出し、硬化膜付きウエハをオープン（Clean Oven DE42 ヤマト科学製）に投入後、大気下で１７５℃、２００時間の熱処理を行った。熱処理終了後ウエハを取り出し、４５質量％のフッ化水素酸に１分間浸漬することで、ウエハより硬化膜を剥がした。この膜を幅１．５cm、長さ５cmの短冊状に切断し、テン

シロンRTM-100（（株）オリエンテック製）を用いて、室温23.0℃、湿度45.0%RH下で引張速度5mm/分で引っ張り、破断点伸度の測定を行なった。測定は1検体につき10枚の短冊について行ない、結果から上位5点の平均値を求め、HTS後の破断点伸度（%）とした。信頼性試験（HTS）後の破断点伸度変化率は、 $|(\text{信頼性試験後の硬化膜の破断点伸度}) - (\text{初期破断点伸度})| \times 100 / (\text{信頼性試験後の硬化膜の破断点伸度})$ で定義され、信頼性試験（HTS）後の破断点伸度変化率が、10%未満のものを非常に良好（3）、10%以上30%未満のものを良好（2）、30%以上のものを不良（1）とした。

[0179] （3）クラック耐性評価

銅配線での剥離評価を行うにあたり、以下の評価基板を準備した。8インチシリコンウエハ上に、厚み5μm、直径90μmの円柱型銅配線を、銅配線の中心間距離が150μmとなるように等間隔に作成した。これを評価基板として使用した。

[0180] ワニスを上記評価基板上に、120℃で3分間の熱処理後の膜厚が8-12μmとなるよう、塗布現像装置ACT-8（東京エレクトロン（株）製）を用いてスピコート法で塗布およびプリベークを行い、プリベーク膜を製作した。プリベークはいずれも120℃で3分間行った。

[0181] 樹脂組成物が感光性を有さない場合、得られたプリベーク膜をイナートオーブン（光洋サーモシステム（株）製、CLH-21CD-S）を用いて、窒素気流下において酸素濃度20ppm以下で50℃から3.5℃/分で、250℃まで昇温し、続けて250℃で1時間熱処理を行ない、硬化膜を得た。得られた硬化膜を炭酸レーザー（波長10600nm）を用いて600mJ/cm<sup>2</sup>の照射量で円柱型銅配線上に50μmの円形開口パターンを形成し、パターン形成膜を得た。

[0182] 樹脂組成物が感光性を有する場合、得られたプリベーク膜は、露光機i線ステッパー（ニコン（株）製、NSR-2005i9C）を用いて円柱型銅配線上に50μmの円形開口パターンが形成できるようなマスクを用いて、

800 mJ / cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。

[0183] 露光後、2.38質量%のテトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液 (多摩化学工業製) またはシクロペンタノンを用いて、現像前後の未露光部の膜厚変化が1.5 μmとなるような条件で現像し、次いで純水またはプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートでリンスし、振り切り乾燥を行った。その後、パターン膜をイナートオープン (光洋サーモシステム (株) 製、CLH-21CD-S) を用いて、窒素気流下において酸素濃度20 ppm以下で50℃から3.5℃/分で、250℃まで昇温し、続けて250℃で1時間熱処理を行ない、パターン形成膜を硬化させて硬化膜を得た。

なお、プリベーク後および現像後のパターン膜の膜厚は、大日本スクリーン製造 (株) 製光干渉式膜厚測定装置ラムダエースSTM-602を使用し、屈折率を1.629として測定し、硬化膜の膜厚は、屈折率1.773で測定した。

[0184] 次に、パターンを形成した試料(以後試料とする)を冷熱サイクル試験機 (条件: -65℃/30min~150℃/30min) に投入し、200サイクル処理を行った。その後、試料を取り出し、光学顕微鏡を用いて硬化膜クラックの有無を観察した。基板中央、基板4端部を各2箇所ずつ計10箇所観察し、クラック発生数0のものを極めて良好として4、クラック発生数1~2のものを良好として3、クラック発生数3~4のものをやや不良として2、クラック発生数5~10のものを不良として1、と評価した。クラック発生数が少ないほどクラック耐性が良いことを示す。

[0185] (4) パターン加工性

(4) - 1 感度

ワニスシリコンウエハにスピンコーターを用いてスピンコートした後、ホットプレートを用いて120℃で3分間プリベークし、膜厚11 μmのプリベーク膜を作製した。得られたプリベーク膜に、平行ライトマスクアライナー (以下PLAという) (キャノン (株) 製PLA-501F) を用

いて超高圧水銀灯を光源として、感度測定用のグレースケールマスク（1～50  $\mu\text{m}$ の、1：1のライン&スペースのパターンを有する）を介してコンタクトで露光した。その後、120℃で1分間露光後ベークをし、塗布現像装置MARK-7を用いて、アルカリ水溶液に溶解しないネガ型の場合は現像液としてシクロペンタノンを用いて2分間シャワー現像し、ついでプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートで30秒間リンスした。アルカリ水溶液に溶解するネガ型またはポジ型の場合は、現像液として2.38質量%のTMAH水溶液で90秒間パドル現像し、次いで水で30秒間リンスした。

[0186] 現像後に膜厚を測定し、ネガ型の場合は露光部の残膜率が90%を超える最小露光量を感度 ( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) とした。ポジ型の場合、露光部の膜厚が5 nm以下（検出限界以下）となる最小露光量と感度とした。露光量は1線照度計で測定した。

[0187] (4) - 2 解像度

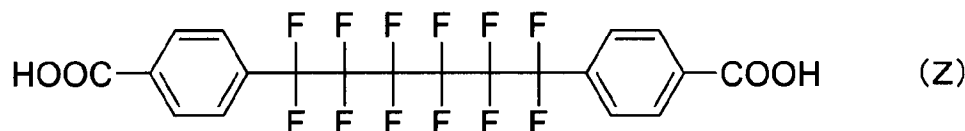
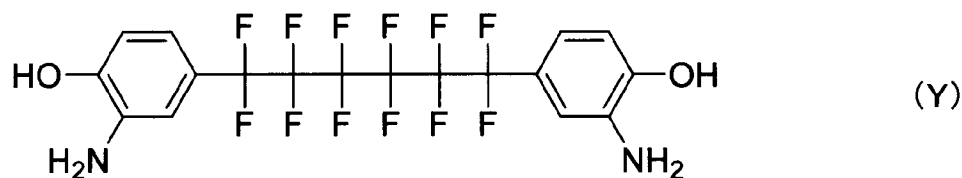
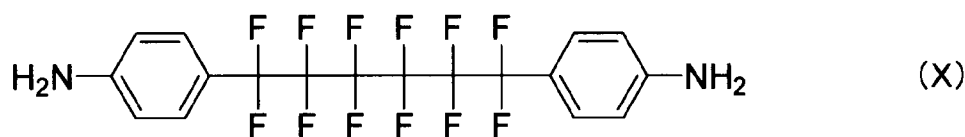
(4) - 1 で定義した感度での露光量における現像後の最小パターン寸法 ( $\mu\text{m}$ ) を測定した。

[0188] <モノマーの合成例>

本発明に用いる下記構造のモノマーは、Journal of Fluorine Chemistry 130 (2009) 573-580を参考に、4-ヨードアニリン、2-アミノ-4-ヨードフェノール、4-ヨード安息香酸を反応させることでそれぞれ、モノマー (X)、モノマー (Y)、及びモノマー (Z) をそれぞれ得た。

[0189]

[化17]



## [0190] &lt;合成例1 ポリイミド前駆体 (A-1) の合成&gt;

乾燥窒素気流下、4, 4'-オキシジフタル酸無水物（以下、ODPAと呼ぶ）6.20g（0.02モル）をN-メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと呼ぶ）100gに溶解させた。ここに2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン（以下、BAHFと呼ぶ）6.01g（0.0164モル）、モノマー (X) 0.77g（0.0016モル）をNMP 25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール（東京化成工業（株）製）0.44g（0.004モル）を加え50℃で2時間反応させた。その後、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール（以下、DFAと呼ぶ）7.15g（0.06モル）をNMP 10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を8

0℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-1)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0191] <合成例2 ポリイミド前駆体(A-2)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF5.49g(0.015モル)、モノマー(X)1.45g(0.003モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-2)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0192] <合成例3 ポリイミド前駆体(A-3)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF4.25g(0.0116モル)、モノマー(X)3.10g(0.0064モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-3)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0193] <合成例4 ポリイミド前駆体(A-4)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF3.08g(0.0084モル)、モノマー(X)4.65g(0.0096モル)をNMP25gとともに加えて、2

0℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004mol)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06mol)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-4)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0194] <合成例5 ポリイミド前駆体(A-5)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02mol)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF1.90g(0.0052mol)、モノマー(X)6.20g(0.0128mol)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004mol)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06mol)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-5)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0195] <合成例6 ポリイミド前駆体(A-6)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02mol)をNMP100gに溶解させた。ここにモノマー(X)8.72g(0.018mol)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004mol)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06mol)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-6)(ポリアミド酸エステル)を得た。

## [0196] &lt;合成例7 ポリイミド(A-7)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、BAHF 5.86 g (0.016モル)、モノマー(X) 31.0 g (0.064モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(以下、SiDAと呼ぶ) 1.24 g (0.005モル)、3-アミノフェノール 3.27 g (0.03モル)をNMP 180 gに溶解させた。ここにODPA 31.02 g (0.1モル)をNMP 20 gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド(A-7)の粉末を得た。

## [0197] &lt;合成例8 ポリヒドロキシアミド(A-8)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、BAHF (4.76 g、0.013モル)、モノマー(X) (15.5 g、0.032モル)、3-アミノフェノール (1.09 g、0.010モル)を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を-10~0℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド (14.76 g、0.05モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド(A-8)の粉末を得た。

## [0198] &lt;合成例9 ポリイミド前駆体(A-9)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、ODPA 6.20 g (0.02モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに1,4-フェニレンジアミン(以下、PDAと呼ぶ) 1.69 g (0.015モル)、モノマー(X) 1.45 g (0.003モル)をNMP 25 gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール 0.44 g (0.004モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA 7.15 g (0.06モル)をNMP 10 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1 Lに投入して、ポリマ

一固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-9)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0199] <合成例10 ポリイミド前駆体(A-10)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF1.10g(0.003モル)、PDA1.30g(0.012モル)、モノマー(X)1.45g(0.003モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-10)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0200] <合成例11 ポリイミド前駆体(A-11)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF2.20g(0.006モル)、PDA0.97g(0.009モル)、モノマー(X)1.45g(0.003モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-11)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0201] <合成例12 ポリイミド前駆体(A-12)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにPDA0.97g(0.009モル)、モノマー(X)4.36g(0.009モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で

1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-12)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0202] <合成例13 ポリイミド前駆体(A-13)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF2.20g(0.006モル)、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(以下、TFMBと呼ぶ)2.88g(0.009モル)、モノマー(X)1.45g(0.003モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-13)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0203] <合成例14 ポリイミド前駆体(A-14)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6.20g(0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF2.20g(0.006モル)、1,5-ジアミノナフタレン1.42g(0.009モル)、モノマー(X)1.45g(0.003モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0.44g(0.004モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7.15g(0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投

入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-14) (ポリアミド酸エステル)を得た。

[0204] <合成例15 ポリイミド(A-15)の合成>

乾燥窒素気流下、TFMB 12.81g (0.04モル)、モノマー(X) 19.37g (0.04モル)、SiDA 1.24g (0.005モル)、3-アミノフェノール 3.27g (0.03モル)をNMP 180gに溶解させた。ここにODPA 31.02g (0.1モル)をNMP 20gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド(A-15)の粉末を得た。

[0205] <合成例16 ポリヒドロキシアミド(A-16)の合成>

乾燥窒素気流下、NMP 100gを仕込み、TFMB (7.20g、0.0225モル)、モノマー(X) (10.9g、0.0225モル)、3-アミノフェノール (1.09g、0.010モル)を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を-10~0℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド (14.76g、0.05モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド(A-16)の粉末を得た。

[0206] <合成例17 ポリイミド前駆体(A-17)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA 6.20g (0.02モル)をNMP 100gに溶解させた。ここにBAHF 5.27g (0.0144モル)、モノマー(X) 0.77g (0.0016モル)をNMP 25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール 0.87g (0.008モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA 7.15g (0.06モル)をNMP 10gで希釈した溶

液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-17) (ポリアミド酸エステル)を得た。

[0207] <合成例18 ポリイミド前駆体(A-18)の合成>

乾燥窒素気流下、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(以下、BPDAと呼ぶ) 5.88g (0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF 5.27g (0.0144モル)、モノマー(X) 0.77g (0.0016モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に4-アミノフェノール0.87g (0.008モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA 7.15g (0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-18) (ポリアミド酸エステル)を得た。

[0208] <合成例19 ポリイミド前駆体(A-19)の合成>

乾燥窒素気流下、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸無水物(以下、6FDAと呼ぶ) 8.88g (0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF 5.27g (0.0144モル)、モノマー(X) 0.77g (0.0016モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に4-アミノフェノール0.87g (0.008モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA 7.15g (0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-19) (ポリアミド酸エステル)を得た。

## [0209] &lt;合成例20 ポリイミド前駆体(A-20)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、ODPA 6.20 g (0.02モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここにBAHF 4.69 g (0.0128モル)、モノマー(X) 1.55 g (0.0032モル)をNMP 25 gとともに加えて、20°Cで1時間反応させ、次いで50°Cで2時間反応させた。次に3-アミノフェノール 0.87 g (0.008モル)を加え50°Cで2時間反応させた。その後、DFA 7.15 g (0.06モル)をNMP 10 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50°Cで3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水 1 Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80°Cの真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-20) (ポリアミド酸エステル)を得た。

## [0210] &lt;合成例21 ポリイミド前駆体(A-21)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、BPDA 5.88 g (0.02モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここにBAHF 4.69 g (0.0128モル)、モノマー(X) 1.55 g (0.0032モル)をNMP 25 gとともに加えて、20°Cで1時間反応させ、次いで50°Cで2時間反応させた。次に4-アミノフェノール 0.87 g (0.008モル)を加え50°Cで2時間反応させた。その後、DFA 7.15 g (0.06モル)をNMP 10 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50°Cで3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水 1 Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80°Cの真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-21) (ポリアミド酸エステル)を得た。

## [0211] &lt;合成例22 ポリイミド前駆体(A-22)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、6FDA 8.88 g (0.02モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここにBAHF 4.69 g (0.0128モル)、モノマー(X) 1.55 g (0.0032モル)をNMP 25 gとともに加えて、20°Cで1時間反応させ、次いで50°Cで2時間反応させた。次に4-アミノフェノール 0.87 g (0.008モル)を加え50°Cで2時間反応させた

その後、DFA7.15g(0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-22)(ポリアミド酸エステル)を得た。

[0212] <合成例23 ポリイミド(A-23)の合成>

乾燥窒素気流下、BAHF26.37g(0.072モル)、モノマー(X)3.87g(0.008モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(以下、SiDAと呼ぶ)1.24g(0.005モル)、3-アミノフェノール3.27g(0.03モル)をNMP180gに溶解させた。ここにODPA31.02g(0.1モル)をNMP20gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド(A-23)の粉末を得た。

[0213] <合成例24 ポリイミド(A-24)の合成>

乾燥窒素気流下、BAHF26.37g(0.072モル)、モノマー(X)3.87g(0.008モル)、SiDA1.24g(0.005モル)、3-アミノフェノール3.27g(0.03モル)をNMP180gに溶解させた。ここにBPDA29.42g(0.1モル)をNMP20gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド(A-24)の粉末を得た。

[0214] <合成例25 ポリイミド(A-25)の合成>

乾燥窒素気流下、BAHF26.37g(0.072モル)、モノマー(X)3.87g(0.008モル)、SiDA1.24g(0.005モル)、3-アミノフェノール3.27g(0.03モル)をNMP180gに

溶解させた。ここに6FDA44, 42 g (0.1モル)をNMP20gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド(A-25)の粉末を得た。

[0215] <合成例26 ポリイミド前駆体(A-26)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6, 20 g (0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにBAHF2, 93 g (0.008モル)、モノマー(Y)4, 13 g (0.008モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0, 87 g (0.008モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7, 15 g (0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-26) (ポリアミド酸エステル)を得た。

[0216] <合成例27 ポリイミド前駆体(A-27)の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA6, 20 g (0.02モル)をNMP100gに溶解させた。ここにモノマー(Y)8, 26 g (0.016モル)をNMP25gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール0, 87 g (0.008モル)を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA7, 15 g (0.06モル)をNMP10gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー(A-27) (ポリアミド酸エステル)を得た。

[0217] <合成例28 ポリイミド(A-28)の合成>

乾燥窒素気流下、BAHF14, 65 g (0.04モル)、モノマー(Y

) 20.68 g (0.04モル)、SiDA 1.24 g (0.005モル)、3-アミノフェノール 3.27 g (0.03モル)をNMP 180 gに溶解させた。ここにODPA 31.02 g (0.1モル)をNMP 20 gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド(A-28)の粉末を得た。

[0218] <合成例29 ポリイミド(A-29)の合成>

乾燥窒素気流下、モノマー(Y) 41.30 g (0.08モル)、SiDA 1.24 g (0.005モル)、3-アミノフェノール 3.27 g (0.03モル)をNMP 180 gに溶解させた。ここにODPA 31.02 g (0.1モル)をNMP 20 gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド(A-29)の粉末を得た。

[0219] <合成例30 ポリヒドロキシアミド(A-30)の合成>

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、BAHF (14.83 g、0.0405モル)、モノマー(X) (2.18 g、0.0045モル)、3-アミノフェノール (1.09 g、0.010モル)を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を-10~0℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド (14.76 g、0.05モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド(A-30)の粉末を得た。

[0220] <合成例31 ポリヒドロキシアミド(A-31)の合成>

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、BAHF (13.19 g、0.036モル)、モノマー(X) (4.36 g、0.009モル)、3-アミノフェノール (1.09 g、0.010モル)を添加し、室温で攪拌溶解

した後、反応溶液の温度を $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド(14.76 g、0.05モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、 $80^{\circ}\text{C}$ の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド(A-31)の粉末を得た。

[0221] <合成例32 ポリヒドロキシアミド(A-32)の合成>

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、BAHF(8.24 g、0.0225モル)、モノマー(Y)(11.61 g、0.0225モル)、3-アミノフェノール(1.09 g、0.010モル)を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド(14.76 g、0.05モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、 $80^{\circ}\text{C}$ の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド(A-32)の粉末を得た。

[0222] <合成例33 ポリヒドロキシアミド(A-33)の合成>

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、モノマー(Y)(23.23 g、0.045モル)、3-アミノフェノール(1.09 g、0.010モル)を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を $-10\sim 0^{\circ}\text{C}$ に保ちながら、4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド(14.76 g、0.05モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、 $80^{\circ}\text{C}$ の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド(A-33)の粉末を得た。

[0223] <合成例34 ポリヒドロキシアミド(A-34)の合成>

乾燥窒素気流下、NMP 100 g、モノマー(Z)(27.11 g、0.05モル)を仕込み、室温で攪拌溶解した後、 $0^{\circ}\text{C}$ に冷却し、塩化チオニル(12.49 g、0.105モル)を、反応温度を $10^{\circ}\text{C}$ 以下に保ちながら滴下し、滴下終了後 $10^{\circ}\text{C}$ 付近で30分間攪拌し、モノマーZのカルボン酸

クロリド溶液を得た。次いで、NMP 100 g、BAHF (16.48 g、0.045 mol)、3-アミノフェノール (1.09 g、0.010 mol) 仕込み、攪拌溶解した。その後、ピリジン (17.40 g、0.22 mol) を添加した。この溶液を0℃に冷却し、温度を10℃以下に保ちながら、モノマーZのカルボン酸クロリド溶液を滴下し、30分攪拌した後、室温で30分攪拌した。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド (A-34) の粉末を得た。

[0224] <合成例35 ポリイミド前駆体 (A-35) の合成>

ODPA 31.02 g (0.10 mol) を500 ml容量のセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレートを26.03 g (0.20 mol) とγ-ブチロラクトン87 mlを入れて室温下で、攪拌しながらピリジン16.22 g (0.21 mol) を加えて反応混合物を得た。反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、16時間放置した。

[0225] 次に、氷冷下において、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 41.27 g (0.2 mol) をγ-ブチロラクトン40 mlに溶解した溶液を攪拌しながら20分かけて反応混合物に加え、続いてBAHF 23.44 g (0.064 mol)、モノマーX 7.75 g (0.016 mol) をγ-ブチロラクトン100 mlに懸濁したものを攪拌しながら20分かけて加えた。更に室温で2時間攪拌した後、3-アミノフェノール4.36 g、0.040 mol) を加えて1時間攪拌し、次に、γ-ブチロラクトン65 mlを加えた。反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。

[0226] 得られた反応液を800 mlのエチルアルコールに加えて粗ポリマーからなる沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾別し、テトラヒドロフラン300 mlに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を6 Lの水に滴下してポリマーを沈殿させ、この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、真空乾燥して粉末状のポリイミド前駆体 (A-35) の粉末を得た。

## [0227] &lt;合成例36 ポリイミド(A-36)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、ODPA 31.02 g (0.100モル)をNMP 234.67 gに60℃で溶解させた。ここに、MAP 3.27 g (0.030モル)をNMP 5 gとともに加え、60℃で15分間反応させた。その後、BAHF 23.44 g (0.064モル)、モノマーX 7.75 g (0.016モル)、SiDA 1.24 g (0.005モル)をNMP 20 gとともに加えて、60℃で2時間反応させた。次いで200℃まで昇温し3時間反応させた。その後40℃まで冷却し、圧空気流下、カレンズMOI 19.86 g (0.128モル)をNMP 49.65 gと共に加えて40℃で2時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリイミド(A-36)の粉末を得た。

## [0228] &lt;合成例37 ポリイミド(A-37)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、BAHF 29.30 g (0.08モル)、SiDA 1.24 g (0.005モル)、3-アミノフェノール 3.27 g (0.03モル)をNMP 180 gに溶解させた。ここにODPA 31.02 g (0.1モル)をNMP 20 gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド(A-37)の粉末を得た。

## [0229] &lt;合成例38 ポリイミド(A-38)の合成&gt;

乾燥窒素気流下、BAHF 29.30 g (0.072モル)、1,12-ジアミノドデカン 1.60 g (0.008モル)、SiDA 1.24 g (0.005モル)、3-アミノフェノール 3.27 g (0.03モル)をNMP 180 gに溶解させた。ここにODPA 31.02 g (0.1モル)をNMP 20 gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間

乾燥し、ポリイミド（A-38）の粉末を得た。

[0230] <合成例39 ポリイミド（A-39）の合成>

乾燥窒素気流下、BAHF 29.30 g（0.072モル）、ED-900（HUNTSMAN製）7.20 g（0.008モル）、SiDA 1.24 g（0.005モル）、3-アミノフェノール 3.27 g（0.03モル）をNMP 180 gに溶解させた。ここにODPA 31.02 g（0.1モル）をNMP 20 gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリイミド（A-39）の粉末を得た。

[0231] <合成例40 ポリイミド前駆体（A-40）の合成>

乾燥窒素気流下、ODPA 6.20 g（0.02モル）をNMP 100 gに溶解させた。ここにBAHF 5.27 g（0.016モル）をNMP 25 gとともに加えて、20℃で1時間反応させ、次いで50℃で2時間反応させた。次に3-アミノフェノール 0.87 g（0.008モル）を加え50℃で2時間反応させた。その後、DFA 7.15 g（0.06モル）をNMP 10 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50℃で3時間攪拌した。反応終了後、溶液を水1 Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマー（A-40）（ポリアミド酸エステル）を得た。

[0232] <合成例41 ポリヒドロキシアミド（A-41）の合成>

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、BAHF（16.48 g、0.045モル）、3-アミノフェノール（1.09 g、0.010モル）を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を-10～0℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド（14.76 g、0.05モル）を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド（A-41）の粉末を得た。

## [0233] &lt;合成例42 ポリヒドロキシアミド (A-42) の合成&gt;

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、BAHF (14.83 g、0.0405モル)、1,12-ジアミノドデカン (0.90 g、0.0045モル)、3-アミノフェノール (1.09 g、0.010モル)を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を-10~0℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド (14.76 g、0.05モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド (A-42)の粉末を得た。

## [0234] &lt;合成例43 ポリヒドロキシアミド (A-43) の合成&gt;

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、BAHF (14.83 g、0.0405モル)、ED-900 (4.05 g、0.0045モル)、3-アミノフェノール (1.09 g、0.010モル)を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を-10~0℃に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド (14.76 g、0.05モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド (A-43)の粉末を得た。

## [0235] &lt;合成例44 ポリヒドロキシアミド (A-44) の合成&gt;

乾燥窒素気流下、NMP 100 gを仕込み、BAHF (32.96 g、0.090モル)、m-アミノフェノール (2.18 g、0.020モル)を添加し、室温で攪拌溶解した後、反応溶液の温度を-10~0℃に保ちながら、ドデカン二酸ジクロリド (20.04 g、0.075モル)を10分間で滴下した後、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド (7.38 g、0.025モル)を加え、室温で3時間攪拌を続けた。反応溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリヒドロキシアミド (A-44)の粉末を得た。

## [0236] &lt;合成例45 ポリイミド前駆体 (A-45) の合成&gt;

ODPA 31.02 g (0.10モル) を500 mL容量のセパラブルフラスコに入れ、2-ヒドロキシエチルメタクリレート を26.03 g (0.20モル) と $\gamma$ -ブチロラクトン87 mLを入れて室温下で、攪拌しながらピリジン16.22 g (0.21モル) を加えて反応混合物を得た。反応による発熱の終了後に室温まで放冷し、16時間放置した。

[0237] 次に、氷冷下において、ジシクロヘキシルカルボジイミド (DCC) 41.27 g (0.2モル) を $\gamma$ -ブチロラクトン40 mLに溶解した溶液を攪拌しながら20分かけて反応混合物に加え、続いてBAHF 23.44 g (0.064モル)、1,12-ジアミノドデカン3.20 g (0.016モル) を $\gamma$ -ブチロラクトン100 mLに懸濁したものを攪拌しながら20分かけて加えた。更に室温で2時間攪拌した後、3-アミノフェノール4.36 g、0.040モル) を加えて1時間攪拌し、次に、 $\gamma$ -ブチロラクトン65 mLを加えた。反応混合物に生じた沈殿物をろ過により取り除き、反応液を得た。

[0238] 得られた反応液を800 mLのエチルアルコールに加えて粗ポリマーからなる沈殿物を生成した。生成した粗ポリマーを濾別し、テトラヒドロフラン300 mLに溶解して粗ポリマー溶液を得た。得られた粗ポリマー溶液を6 Lの水に滴下してポリマーを沈殿させ、この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、真空乾燥して粉末状のポリイミド前駆体 (A-45) の粉末を得た。

## [0239] &lt;合成例46 ポリイミド (A-46) の合成&gt;

乾燥窒素気流下、ODPA 31.02 g (0.100モル) をNMP 234.67 gに60°Cで溶解させた。ここに、MAP 3.27 g (0.030モル) をNMP 5 gとともに加え、60°Cで15分間反応させた。その後、BAHF 23.44 g (0.064モル)、1,12-ジアミノドデカン3.20 g (0.016モル)、SiDA 1.24 g (0.005モル) をNMP 20 gとともに加えて、60°Cで2時間反応させた。次いで200°Cま

で昇温し3時間反応させた。その後40℃まで冷却し、圧空気流下、カレンズMOI 19.86g (0.128モル) をNMP 49.65g と共に加えて40℃で2時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、溶液を水3Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリイミド(A-46)の粉末を得た。

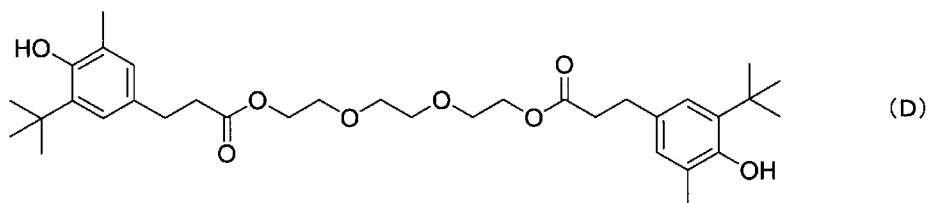
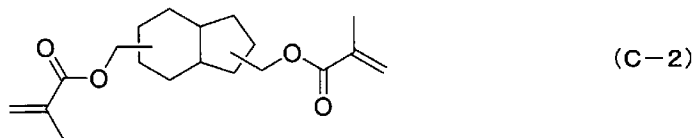
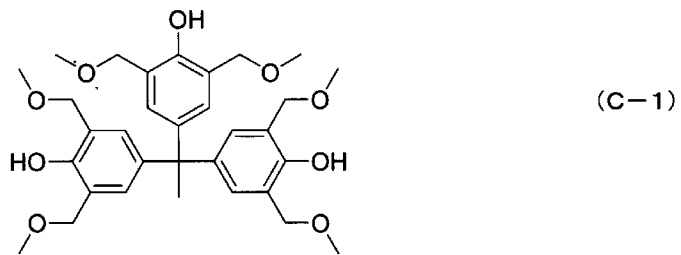
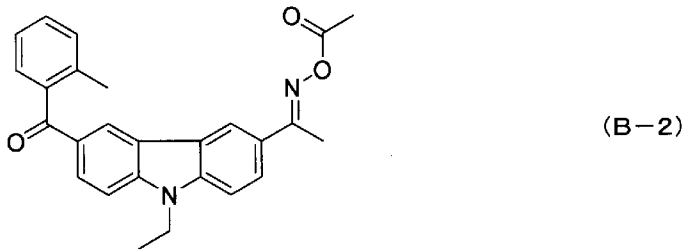
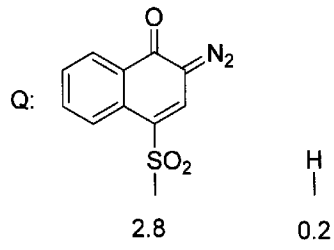
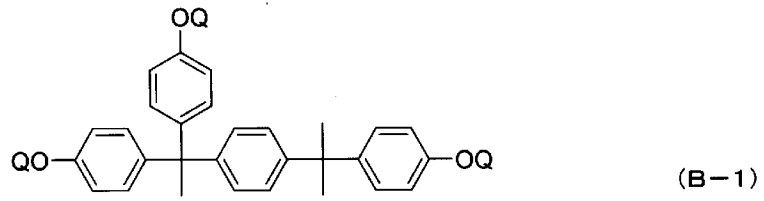
[0240] [実施例1～46、比較例1～16]

上記(A)成分10gに対し、(B)成分、(C)成分、(D)成分、(E)成分としてγ-ブチロラク톤を加えてワニスを作製した。

[0241] 実施例で使用した(B-1)成分(ダイトーケミックス(株)社製)、(B-2)成分(BASF(株)社製)(C-1)成分(群栄化学工業(株)社製)、(C-2)成分及び(D)成分(DIC(株)社製)は以下のとおりである。

[0242]

[化18]



[0243] 各実施例、比較例で得られた樹脂組成物の特性結果について表1および表2に示す。

[0244] [表1]

【表1】

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	(E) 成分	初期破断点伸度		HTS後の破断点伸度		HTS後の破断点伸度変化率		クラック耐性	
						%	評値	%	評値	%	評値	クラック発生数	評値
実施例1	A-1 (10g)	-	-	-	E (20g)	24	2	22	2	20	2	2	3
実施例2	A-2 (10g)	-	-	-	E (20g)	33	3	27	2	18	2	2	3
実施例3	A-3 (10g)	-	-	-	E (20g)	40	3	32	2	16	2	1	3
実施例4	A-4 (10g)	-	-	-	E (20g)	46	3	40	2	14	2	1	3
実施例5	A-5 (10g)	-	-	-	E (20g)	62	3	55	2	12	2	0	4
実施例6	A-6 (10g)	-	-	-	E (20g)	28	2	30	2	15	2	2	3
実施例7	A-7 (10g)	-	-	-	E (20g)	58	3	52	2	10	2	0	4
実施例8	A-8 (10g)	-	-	-	E (20g)	52	3	46	2	12	2	0	4
実施例9	A-9 (10g)	-	-	-	E (20g)	38	3	34	2	11	2	1	3
実施例10	A-10 (10g)	-	-	-	E (20g)	45	3	41	3	9	3	1	3
実施例11	A-11 (10g)	-	-	-	E (20g)	53	3	50	3	5	3	0	4
実施例12	A-12 (10g)	-	-	-	E (20g)	65	3	64	3	2	3	0	4
実施例13	A-13 (10g)	-	-	-	E (20g)	47	3	43	3	9	3	0	4
実施例14	A-14 (10g)	-	-	-	E (20g)	42	3	39	3	8	3	0	4
実施例15	A-15 (10g)	-	-	-	E (20g)	60	3	58	3	3	3	0	4
実施例16	A-16 (10g)	-	-	-	E (20g)	59	3	56	3	5	3	0	4
比較例1	A-37 (10g)	-	-	-	E (20g)	22	2	11	1	50	1	7	1
比較例2	A-38 (10g)	-	-	-	E (20g)	24	2	12	1	52	1	6	1
比較例3	A-39 (10g)	-	-	-	E (20g)	60	3	25	1	58	1	3	2
比較例4	A-40 (10g)	-	-	-	E (20g)	15	2	3	1	80	1	9	1
比較例5	A-41 (10g)	-	-	-	E (20g)	16	2	18	2	13	2	5	1

[0245]

[表2]

[表2]

	(A) 成分	(B) 成分	(C) 成分	(D) 成分	(E) 成分	初期破断点伸度		HTS後の破断点伸度		HTS後の破断点伸度変化率		クラック耐性		パターン加工性	
						%	評価	%	評価	%	評価	クラック発生数	評価	感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )	解像度 (μm)
実施例 17	A-17 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	27	2	20	26	2	2	3	80	5	
実施例 18	A-17 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	26	2	22	15	2	1	3	80	5	
実施例 19	A-18 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	23	2	20	13	2	1	3	100	10	
実施例 20	A-19 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	19	2	15	21	2	2	3	80	5	
実施例 21	A-20 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	32	3	23	28	2	1	3	100	8	
実施例 22	A-21 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	24	2	17	29	2	1	3	120	12	
実施例 23	A-22 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	20	2	15	25	2	2	3	100	8	
実施例 24	A-23 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	33	3	24	27	2	2	3	100	10	
実施例 25	A-23 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	33	3	29	12	2	1	3	100	10	
実施例 26	A-24 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	27	2	24	11	2	1	3	150	12	
実施例 27	A-25 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	22	2	19	14	2	2	3	100	10	
実施例 28	A-26 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	42	3	37	12	2	0	4	80	5	
実施例 29	A-27 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	48	3	44	8	3	0	4	80	5	
実施例 30	A-28 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	46	3	40	13	2	0	4	100	10	
実施例 31	A-29 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	54	3	48	11	2	0	4	100	10	
実施例 32	A-29 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	53	3	51	4	3	0	4	100	10	
実施例 33	A-30 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	25	2	28	12	2	0	4	80	5	
実施例 34	A-30 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	27	2	28	4	3	0	4	80	5	
実施例 35	A-31 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	30	3	31	3	3	0	4	100	8	
実施例 36	A-32 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	48	3	43	10	2	0	4	80	5	
実施例 37	A-33 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	59	3	55	7	3	0	4	80	5	
実施例 38	A-33 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)	D (0.15g)	E (20g)	58	3	57	2	3	0	4	80	5	
実施例 39	A-34 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	43	3	41	5	3	0	4	80	5	
実施例 40	A-17 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		E (20g)	29	2	22	24	2	2	3	400	25	
実施例 41	A-20 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		E (20g)	34	3	25	26	2	1	3	400	25	
実施例 42	A-27 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		F (20g)	52	3	48	8	3	0	4	400	25	
実施例 43	A-29 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		E (20g)	56	3	51	9	3	0	4	300	25	
実施例 44	A-33 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		F (20g)	61	3	56	8	3	0	4	300	25	
実施例 45	A-35 (10g)	B-2 (2g)			E (20g)	36	3	26	28	2	1	3	150	20	
実施例 46	A-36 (10g)	B-2 (2g)			E (20g)	36	3	31	14	2	1	3	200	20	
比較例 6	A-37 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	19	2	8	58	1	9	1	100	10	
比較例 7	A-38 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	23	2	9	61	1	8	1	100	10	
比較例 8	A-39 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	56	3	21	63	1	4	2	100	10	
比較例 9	A-40 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	12	1	9	100	1	10	1	80	5	
比較例 10	A-41 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		F (20g)	14	1	17	21	2	6	1	80	5	
比較例 11	A-42 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	40	3	21	48	1	5	1	80	5	
比較例 12	A-43 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	73	3	26	64	1	4	2	80	5	
比較例 13	A-44 (10g)	B-1 (2g)	C-1 (3g)		E (20g)	80	3	31	61	1	3	2	70	5	
比較例 14	A-37 (10g)	B-2 (2g)	C-2 (3g)		E (20g)	22	2	10	55	1	7	1	400	30	
比較例 15	A-45 (10g)	B-2 (2g)			F (20g)	28	2	16	43	1	5	1	200	25	
比較例 16	A-46 (10g)	B-2 (2g)			E (20g)	25	2	13	48	1	6	1	250	25	

産業上の利用可能性

[0246] 本発明の樹脂組成物は、半導体素子等の表面保護膜、層間絶縁膜、有機発光素子などの表示装置の絶縁層や薄膜トランジスタ（以下、TFT）基板の平坦化膜、回路基板の配線保護絶縁膜、固体撮像素子のオンチップマイクロ

レンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化膜、および回路基板用ソルダーレジストなどに好適に用いることができる。

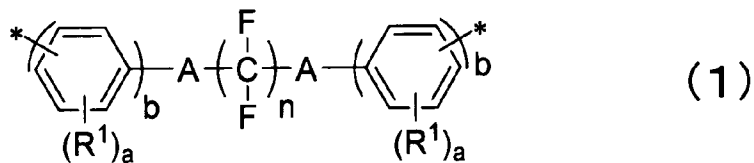
### 符号の説明

- [0247] 1 a 断面図  
1 b 上面図  
1 1 アンテナ部  
1 2 マッチング回路  
1 3 M S L 給電線路  
1 4 給電点  
1 5 グランド  
1 6 絶縁膜  
J グランド配線厚み  
K アンテナ配線厚み  
L アンテナ部長さ  
M マッチング回路長さ  
W アンテナ部幅  
2 0 1 I Cチップ  
2 0 2 電極パッド  
2 0 3 第2のビア配線  
2 0 4 平面アンテナ配線  
2 0 5 第2の封止樹脂  
2 0 6 グランド配線  
2 0 7 第1のビア配線  
2 0 8 第1の封止樹脂  
2 0 9 銅配線  
2 1 0 絶縁膜  
2 1 1 バリアメタル  
2 1 2 ハンダバンプ

## 請求の範囲

[請求項1] (A) 樹脂と (E) 溶剤とを含有してなる樹脂組成物であって、前記 (A) 樹脂がポリイミド、ポリアミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群から選択される少なくとも 1 種類を含み、前記 (A) 樹脂が式 (1) で表される構造を有する、樹脂組成物。

[化1]



(式 (1) 中、a はそれぞれ独立に 0 ~ 4 の整数であり、b はそれぞれ独立に 0 ~ 2 の整数であり、b が 0 の場合は、括弧内は単結合を示し、n は 1 ~ 12 の整数である。A はそれぞれ独立に単結合、-O-、-S-、-CO-、-COO-、-OCO-、-NHCO-、-CONH-、又は炭素数 1 ~ 5 の 2 価の炭化水素基であり、R<sup>1</sup> はそれぞれ独立にハロゲン原子、水酸基、炭素数 1 ~ 6 の 1 価の炭化水素基、炭素数 1 ~ 6 のアルコキシ基、又はフェノキシ基である。\* は化学結合を示す。)

[請求項2] 前記 (A) 樹脂が (a - 1) アルカリ可溶性樹脂であり、さらに (B - 1) 光により酸を発生する化合物と、(C - 1) 熱架橋剤とを含有してなる請求項 1 に記載の樹脂組成物。

[請求項3] さらに (B - 2) 光重合開始剤、及び (C - 2) 2 以上のエチレン性不飽和結合を有する化合物を含有してなる請求項 1 に記載の樹脂組成物。

[請求項4] さらに (B - 2) 光重合開始剤を含有してなる樹脂組成物であって、前記 (A) 樹脂がエチレン性不飽和結合を有する請求項 1 に記載の樹

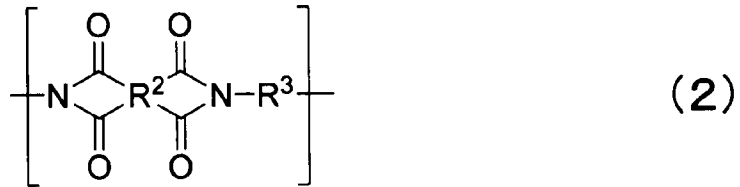
脂組成物。

[請求項5] 前記式(1)において、 $b$ が1~2の整数であり、 $R^1$ のうち1~2個が水酸基である、請求項1~4のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記式(1)において、 $b$ が1である、請求項5に記載の樹脂組成物。

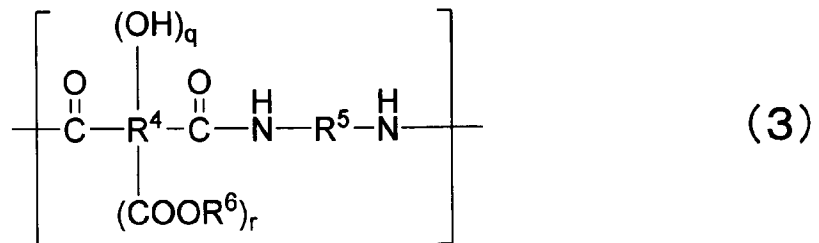
[請求項7] 前記(A)樹脂が、式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、および式(4)で表される構造単位からなる群から選択される一種以上の構造単位を有する、請求項1~6のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化2]



(式(2)中、 $R^2$ は炭素数4~40の4価の有機基を示す。 $R^3$ は前記式(1)で表される構造のうち $b$ が1または2の場合の構造を示す。)

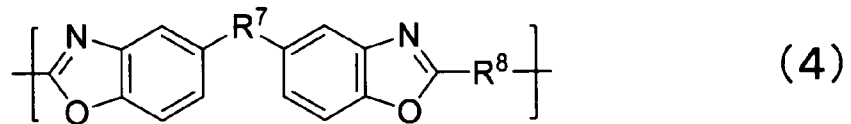
[化3]



(式(3)中、 $R^4$ は炭素数4~40の2~8価の有機基を示す。 $R^5$ は前記式(1)で表される構造のうち $b$ が1または2の場合の構造を示す。 $R^6$ は水素原子または炭素数1~20の1価の炭化水素基を

示す。q、rは、 $0 \leq q \leq 4$ 、 $0 \leq r \leq 4$ の範囲内の整数を表す。q、rが0の場合、 $(OH)_q$ 、 $(COOR^6)_r$ は水素原子を表す。qおよびrは $0 \leq q + r \leq 6$ を満たす整数を示す。）

[化4]



(式(4)中、 $R^7$ は前記式(1)で表される構造のうちbが0の場合の構造単位を示す。 $R^8$ は炭素数4~40の2価の有機基を示す。)

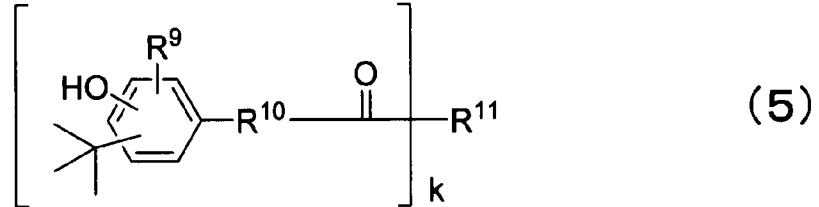
[請求項8] 前記式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、および式(4)で表される構造単位の合計含有量が(A)樹脂全体の構造単位100モル%中に、10モル%以上80モル%以下である、請求項7に記載の樹脂組成物。

[請求項9] 前記式(1)において、 $R^1$ がそれぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~6の1価の炭化水素基、炭素数1~6のアルコキシ基、又はフェノキシ基であり、前記式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、および式(4)で表される構造単位の合計含有量が(A)樹脂全体の構造単位100モル%中に、10モル%以上20モル%以下である、請求項7に記載の樹脂組成物。

[請求項10] 前記式(1)において、aはそれぞれ独立に1~4の整数であり、 $R^1$ のうち1~2個が水酸基であり、前記式(2)で表される構造単位、式(3)で表される構造単位、および式(4)で表される構造単位の合計含有量が(A)樹脂全体の構造単位100モル%中に、10モル%以上100モル%以下である、請求項7に記載の樹脂組成物。

[請求項11] さらに、(D) 式 (5) で表される化合物を含有する、請求項 1 ~ 10 のいずれかに記載の樹脂組成物。

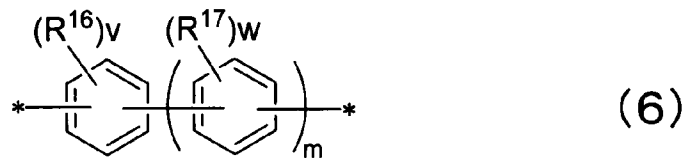
[化5]



(式 (5) 中、 $R^9$  は炭素数 1 以上 15 以下のアルキル基を示し、 $R^{10}$  は炭素数 2 以上 10 以下のアルキレン基を示す。 $R^{11}$  は、炭素数 1 以上 20 以下のアルキル基、炭素数 1 以上 20 以下のアルキレン基、または O 原子、S 原子および N 原子のうち少なくともいずれかを含む炭素数 1 ~ 20 の 1 ~ 4 価の有機基を示す。 $k$  は 1 ~ 4 の整数を示す。)

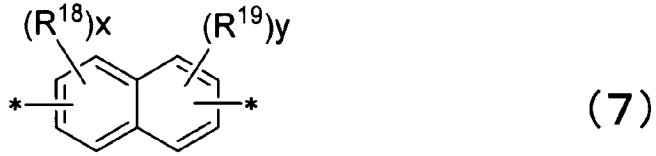
[請求項12] 前記 (A) 樹脂が、式 (6) で表される構造および/または式 (7) で表される構造を有する、請求項 1 ~ 11 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化6]



(式 (6) 中、 $R^{16}$  および  $R^{17}$  はそれぞれ炭素数 1 ~ 5 の 1 価の有機基または水酸基を示し、 $v$ 、 $w$  はそれぞれ 0 ~ 4 の整数を示し、 $m$  は 0 ~ 2 の整数を示し、\* は化学結合を示す。ただし式 (1) で表される構造単位中に含まれるものは除く。)

[化7]

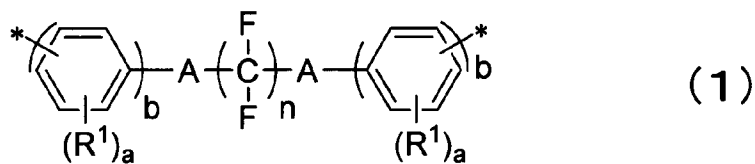


(式(7)中、 $R^{18}$ および $R^{19}$ はそれぞれ炭素数1～5の1価の有機基または水酸基を示し、 $x$ 、 $y$ はそれぞれ0～4の整数を示し、\*は化学結合を示す。)

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

[請求項14] (A)樹脂を有する硬化膜であって、(A)樹脂がポリイミド、ポリアミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群から選択される少なくとも1種類を含み、(A)樹脂が式(1)で表される構造を有する、硬化膜。

[化8]



(式(1)中、 $a$ はそれぞれ独立に0～4の整数であり、 $b$ はそれぞれ独立に0～2の整数であり、 $b$ が0の場合は、括弧内は単結合を示し、 $n$ は1～12の整数である。 $A$ はそれぞれ独立に単結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CO-$ 、 $-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-CONH-$ 、又は炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、 $R^1$ はそれぞれ独立にハロゲン原子、水酸基、炭素数1～6の1価の炭化水素基

、炭素数 1～6 のアルコキシ基、又はフェノキシ基である。\*は化学結合を示す。)

[請求項15] 請求項 1 3 または 1 4 に記載の硬化膜を有する、絶縁膜または保護膜。

[請求項16] 請求項 1～1 2 のいずれかに記載の樹脂組成物を塗布して乾燥し樹脂膜を形成する工程と、樹脂膜に化学線照射する工程と、樹脂膜を現像してパターンを形成する工程と、熱処理して硬化膜のレリーフパターン層を形成する工程とを含む、電子部品、表示装置または半導体装置の製造方法。

[請求項17] 請求項 1 3 または 1 4 に記載の硬化膜のレリーフパターン層を有する、電子部品、表示装置または半導体装置。

[請求項18] 請求項 1 3 または 1 4 に記載の硬化膜が配線間の絶縁膜として配置されてなる、電子部品、表示装置または半導体装置。

[請求項19] 少なくとも、1 以上のアンテナ配線、および、請求項 1 3 または 1 4 に記載の硬化膜を具備するアンテナ素子であって、該アンテナ配線がミアンダ状ループアンテナ、コイル状ループアンテナ、ミアンダ状モノポールアンテナ、ミアンダ状ダイポールアンテナおよびマイクロストリップアンテナからなる群から選ばれる少なくとも一種類以上を含み、該アンテナ配線におけるアンテナ部一つあたりの専有面積が 1 0 0 0 m m<sup>2</sup> 以下であり、該硬化膜はグラウンドとアンテナ配線間を絶縁する絶縁膜である、アンテナ素子。

[請求項20] 少なくとも、半導体素子、再配線層、封止樹脂、アンテナ配線を具備する半導体パッケージを含む電子部品であって、該再配線層の絶縁層、および/または、該封止樹脂、が前記硬化膜を含み、該封止樹脂はグラウンドとアンテナ配線間にある、請求項 1 8 に記載の電子部品。

[請求項21] アンテナ配線、および、前記硬化膜を積層させて得られるアンテナ素子を具備する電子部品であって、アンテナ配線の高さが 5 0～2 0 0 μ m であり、該硬化膜の厚みが 8 0～3 0 0 μ m である、請求項 2 0

に記載の電子部品。

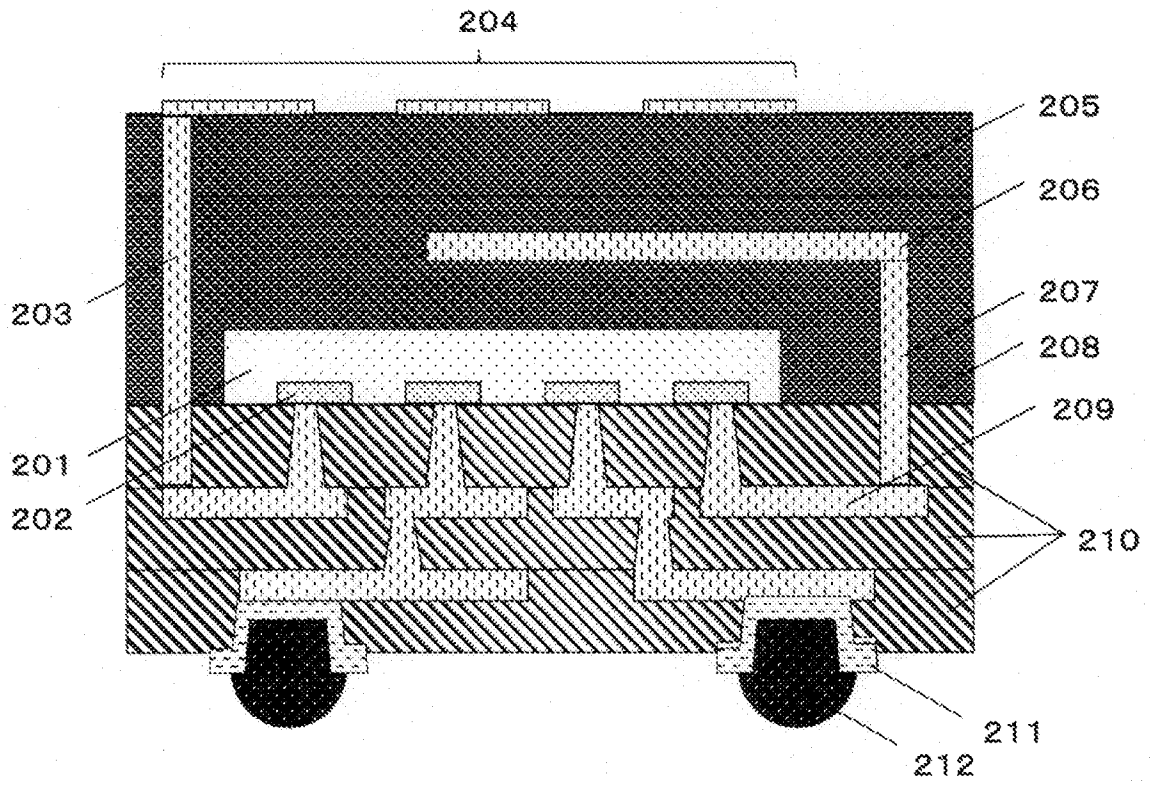
[図1]

【図1】



[図2]

【図2】



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2021/038380**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<i>C08G 69/00</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08G 73/22</i> (2006.01)i; <i>C08L 79/00</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/004</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/023</i> (2006.01)i; <i>G03F 7/20</i> (2006.01)i FI: C08L79/00; G03F7/004 501; C08G73/22; C08G69/00; G03F7/20 501; G03F7/20 521; G03F7/023; C08G73/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08G69/00; C08G73/10; C08G73/22; C08L79/00; G03F7/004; G03F7/023; G03F7/20		
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 1971-2021 Registered utility model specifications of Japan 1996-2021 Published registered utility model applications of Japan 1994-2021		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-237241 A (HITACHI, LTD.) 31 August 2001 (2001-08-31) claims, paragraphs [0001], [0058]-[0061]	1, 7, 12-15, 18-21
Y	claims, paragraphs [0001], [0058]-[0061]	2-3, 11, 16-17
A	claims, paragraphs [0001], [0058]-[0061]	4-6, 8-10
X	JP 04-306241 A (SANYO CHEM. IND., LTD.) 29 October 1992 (1992-10-29) claims, examples	1, 7-8, 12-15
X	JP 04-288344 A (SANYO CHEM. IND., LTD.) 13 October 1992 (1992-10-13) claims, examples	1, 7-8, 12-15
X	JP 6293159 B2 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) 14 March 2018 (2018-03-14) paragraph [0154]	1
X	US 4760126 A (HITACHI, LTD. et al.) 26 July 1988 (1988-07-26) claims, column 1, lines 20-30, example 5	1, 12-15, 18-21
Y	claims, column 1, lines 20-30, example 5	2-3, 11, 16-17
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>08 November 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>22 November 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/JP2021/038380**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-254014 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 18 September 2001 (2001-09-18) claims, paragraphs [0001], [0002], [0066]	3, 11, 16-17
Y	JP 2020-66651 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 30 April 2020 (2020-04-30) claims, paragraphs [0117]-[0143], [0147]-[0153]	2-3, 11, 16-17

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2021/038380**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2001-237241 A	31 August 2001	(Family: none)	
JP 04-306241 A	29 October 1992	(Family: none)	
JP 04-288344 A	13 October 1992	(Family: none)	
JP 6293159 B2	14 March 2018	US 2016/0214999 A1 paragraph [0460] WO 2015/050236 A1 KR 10-2016-0062117 A CN 105683200 A	
US 4760126 A	26 July 1988	(Family: none)	
JP 2001-254014 A	18 September 2001	(Family: none)	
JP 2020-66651 A	30 April 2020	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 69/00(2006.01)i; C08G 73/10(2006.01)i; C08G 73/22(2006.01)i; C08L 79/00(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/023(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: C08L79/00; G03F7/004 501; C08G73/22; C08G69/00; G03F7/20 501; G03F7/20 521; G03F7/023; C08G73/10		
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）） C08G69/00; C08G73/10; C08G73/22; C08L79/00; G03F7/004; G03F7/023; G03F7/20 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 1971-2021年 日本国実用新案登録公報 1996-2021年 日本国登録実用新案公報 1994-2021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	JP 2001-237241 A (株式会社日立製作所) 31.08.2001 (2001-08-31) 特許請求の範囲、段落0001、0058-0061	1, 7, 12-15, 18-21
Y	特許請求の範囲、段落0001、0058-0061	2-3, 11, 16-17
A	特許請求の範囲、段落0001、0058-0061	4-6, 8-10
X	JP 04-306241 A (三洋化成工業株式会社) 29.10.1992 (1992-10-29) 特許請求の範囲、実施例	1, 7-8, 12-15
X	JP 04-288344 A (三洋化成工業株式会社) 13.10.1992 (1992-10-13) 特許請求の範囲、実施例	1, 7-8, 12-15
X	JP 6293159 B2 (ダイキン工業株式会社) 14.03.2018 (2018-03-14) 段落0154	1
X	US 4760126 A (HITACHI, LTD. et al.) 26.07.1988 (1988-07-26) Claims, Column 1, 20-30, Example 5	1, 12-15, 18-21
Y	Claims, Column 1, 20-30, Example 5	2-3, 11, 16-17
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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、一般的な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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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	08.11.2021	国際調査報告の発送日 22.11.2021
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官）  古妻 泰一 4J 3408  電話番号 03-3581-1101 内線 3457	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 2001-254014 A (東レ株式会社) 18.09.2001 (2001 - 09 - 18) 特許請求の範囲、段落0001-0002、0066	3, 11, 16-17
Y	JP 2020-66651 A (東レ株式会社) 30.04.2020 (2020 - 04 - 30) 特許請求の範囲、段落0117-0143、0147-0153	2-3, 11, 16-17

国際調査報告  
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号  
 PCT/JP2021/038380

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2001-237241 A	31.08.2001	(ファミリーなし)	
JP 04-306241 A	29.10.1992	(ファミリーなし)	
JP 04-288344 A	13.10.1992	(ファミリーなし)	
JP 6293159 B2	14.03.2018	US 2016/0214999 A1 段落0460 WO 2015/050236 A1 KR 10-2016-0062117 A CN 105683200 A	
US 4760126 A	26.07.1988	(ファミリーなし)	
JP 2001-254014 A	18.09.2001	(ファミリーなし)	
JP 2020-66651 A	30.04.2020	(ファミリーなし)	