

(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
2023年4月13日(13.04.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/058385 A1

- (51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/033381
- (22) 国際出願日: 2022年9月6日(06.09.2022)
- (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 2021-164194 2021年10月5日(05.10.2021) JP
- (71) 出願人: 東京応化工業株式会社 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD.) [JP/JP]; 〒2110012 神奈川県川崎市中丸150番地 Kanagawa (JP).
- (72) 発明者: 海老澤 和明 (EBISAWA Kazuaki); 〒2110012 神奈川県川崎市中丸150番地 東京応化工業株式会社内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 正林 真之, 外(SHOBAYASHI Masayuki et al.); 〒1000005 東京都千代田区丸の内1-7-12 サピアタワー Tokyo (JP).

- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(54) Title: BLOCK COPOLYMER

(54) 発明の名称: ブロック共重合体

(57) Abstract: Provided are: a block copolymer which has a small dielectric dissipation factor and excellent mechanical properties including elongation and strength; a polyimide resin which is produced by imidizing the block copolymer; a composition for resin film formation use, from which a resin film containing the block copolymer can be formed; and a method for producing a resin film using the composition for resin film formation use. A block copolymer is used, which contains a block derived from a polyamide macromonomer and/or a block derived from a polyimide macromonomer, in which the block derived from a polyamide macromonomer and/or the block derived from a polyimide macromonomer is produced by the copolymerization of: a macromonomer that is a polyamide macromonomer and/or a polyimide macromonomer; a tetracarboxylic acid dianhydride and/or a dicarboxylic acid that is a reaction product of a tetracarboxylic acid dianhydride with an alcohol; and a diamine compound. In the block copolymer, the weight average molecular weight of the block derived from a polyamide macromonomer and/or the block derived from a polyimide macromonomer is 1500 to 30000 inclusive.

(57) 要約: 誘電正接が低く、伸度や強度のような機械的特性に優れるブロック共重合体と、当該ブロック共重合体をイミド化した、ポリイミド樹脂と、当該ブロック共重合体を含む樹脂膜を形成できる樹脂膜形成用組成物と、当該樹脂膜形成用組成物を用いる樹脂膜の製造方法とを提供する。ポリアミドマクロモノマー、及び/又はポリイミドマクロモノマーであるマクロモノマーと、テトラカルボン酸二無水物、及び/又はテトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物と、が共重合した、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロック、及び/又はポリイミドマクロモノマーに由来するブロックを含み、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロック、及び/又はポリイミドマクロモノマーに由来するブロックの重量平均分子量が1500以上30000以下であるブロック共重合体を用いる。

添付公開書類：

一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：ブロック共重合体

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミドマクロモノマーに由来するブロック、及び／又はポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含むブロック共重合体と、当該ブロック共重合体をイミド化した、ポリイミド樹脂と、前述のブロック共重合体を含む樹脂膜形成用組成物と、前述の樹脂膜形成用組成物を用いる樹脂膜の製造方法とに関する。

背景技術

[0002] ポリイミド樹脂、及びポリアミド樹脂は、優れた耐熱性、機械的強度、及び絶縁性や、低誘電率等の特性を有するため、種々の素子や、多層配線基板等の電子基板のような電気・電子部品において、絶縁材や保護材として広く使用されている。

[0003] 近年、携帯電話等の通信機器では、高周波数化が進んでいる。そのため、通信機器が有する金属配線を絶縁する絶縁部にも高周波数化への対応が求められる。

ここで、周波数が高いほど伝送損失が増加し、伝送損失が増加すると電気信号が減衰する。したがって、ポリイミド樹脂、及びポリアミド樹脂等の樹脂に対して、高周波数化への対応として、さらに伝送損失を低減するために、高周波数帯域でのさらなる低誘電正接化と、さらなる低誘電率化が求められる。

[0004] 上記のような要求から、高周波数帯域において良好な誘電特性を示す樹脂膜を形成できる組成物として、4，4'－ビス（4－アミノフェノキシ）ビフェニルに由来する構成単位を有する特定の構造の芳香族ポリアミド樹脂と、光重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物（特許文献1、実施例を参照。）や、側鎖に不飽和二重結合を有するポリイミド前駆体と、特定のラジカル発生量を示すオキシム構造を有する光重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物（

特許文献 2 を参照) が提案されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第 2 0 1 9 / 0 4 4 8 7 4 号

特許文献2：国際公開第 2 0 2 1 / 0 2 0 4 6 3 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 や特許文献 2 に記載される感光性樹脂組成物を用いる場合、ある程度誘電正接が低いポリイミド樹脂膜を形成できる。一方で、特許文献 1 や特許文献 2 に記載される感光性樹脂組成物を用いる場合、伸度や強度のような機械的特性に優れる樹脂膜を形成しにくい。

[0007] 本発明は、上記の課題に鑑みなされたものであって、誘電正接が低く、伸度や強度のような機械的特性に優れるブロック共重合体と、当該ブロック共重合体をイミド化した、ポリイミド樹脂と、当該ブロック共重合体を含む樹脂膜を形成できる樹脂膜形成用組成物と、当該樹脂膜形成用組成物を用いる樹脂膜の製造方法とを提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、ポリアミドマクロモノマー、及び／又はポリイミドマクロモノマーであるマクロモノマーと、テトラカルボン酸二無水物、及び／又はテトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物と、が共重合した、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロック、及び／又はポリイミドマクロモノマーに由来するブロックを含み、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロック、及び／又はポリイミドマクロモノマーに由来するブロックの重量平均分子量が 1 5 0 0 以上 3 0 0 0 以下であるブロック共重合体を用いることにより上記の課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。より具体的には、本発明は以下のものを提供する。

[0009] 本発明の第1の態様は、

ポリアミドマクロモノマー、及び／又はポリイミドマクロモノマーであるマクロモノマーと、

テトラカルボン酸二無水物、及び／又はテトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、

ジアミン化合物と、が共重合した、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロック、及び／又はポリイミドマクロモノマーに由来するブロックを含むブロック共重合体であって、

ポリアミドマクロモノマーが、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物とが重合したマクロモノマーであり、

ポリイミドマクロモノマーが、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とが重合したポリアミック酸マクロモノマー、又は上記のポリアミドマクロモノマーがイミド化したマクロモノマーであり、

ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーの重量平均分子量が1500以上30000以下である、ブロック共重合体である。

[0010] 本発明の第2の態様は、第1の態様にかかるブロック共重合体をイミド化した、ポリイミド樹脂である。

[0011] 本発明の第3の態様は、

樹脂(A)、及び溶媒(S)を含み、

樹脂(A)が、第1の態様にかかるブロック共重合体、及び／又は第2の態様にかかるポリイミド樹脂を含む、樹脂膜形成用組成物である。

[0012] 本発明の第4の態様は、第3の態様にかかる樹脂膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する、塗布工程と、

塗布膜を乾燥させて樹脂膜を得る、乾燥工程と、を備える、樹脂膜形成方法である。

[0013] 本発明の第5の態様は、第3の態様にかかる樹脂膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する、塗布工程と、

塗布膜に、位置選択的に活性光線又は放射線を照射して露光する露光工程と、

露光後の塗布膜を現像し、パターン化された樹脂膜を得る現像工程と、を含み、

樹脂膜形成用組成物において、

マクロモノマーが、ポリアミドマクロモノマーであり、

ポリアミドマクロモノマーが、テトラカルボン酸二無水物と、ラジカル重合性基を有するアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物との重合体であり、

樹脂膜形成用組成物が、光ラジカル重合開始剤（C）を含む、パターン化された樹脂膜の形成方法である。

発明の効果

[0014] 本発明によれば、誘電正接が低く、伸度や強度のような機械的特性に優れたブロック共重合体と、当該ブロック共重合体をイミド化した、ポリイミド樹脂と、当該ブロック共重合体を含む樹脂膜を形成できる樹脂膜形成用組成物と、当該樹脂膜形成用組成物を用いる樹脂膜の製造方法とを提供することができる。

発明を実施するための形態

[0015] 《ブロック共重合体》

ブロック共重合体は、

ポリアミドマクロモノマー、及び／又はポリイミドマクロモノマーであるマクロモノマーと、

テトラカルボン酸二無水物、及び／又はテトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、

ジアミン化合物との共重合体である。

このため、ブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するポリアミドマクロモノマーに由来するブロック、及び／又はポリイミドマクロモノマーに由来するポリイミドマクロモノマーに由来するブロックを含む。

ポリアミドマクロモノマーは、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物とが重合したマクロモノマーである。

ポリイミドマクロモノマーは、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とが重合したポリアミック酸マクロモノマー、又は上記のポリアミドマクロモノマーがイミド化したマクロモノマーである。

ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーの重量平均分子量は、1500以上30000以下であり、1500以上25000以下が好ましく、2500以上25000以下がより好ましい。

ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーの重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量として測定することができる。

上記のブロック共重合体は、誘電正接が低く、伸度や強度のような機械的特性に優れる。

[0016] <ポリアミドマクロモノマー、及び／又はポリイミドマクロモノマー>

前述の通り、ポリアミドマクロモノマーは、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物とが重合したマクロモノマーである。

ポリイミドマクロモノマーは、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とが重合したポリアミック酸マクロモノマー、又は上記のポリアミドマクロモノマーがイミド化したマクロモノマーである。

[0017] ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーの重量平均分子量は、1500以上30000以下である。

ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーの重量平均分子量は、ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーを製造する際に、単量体化合物を重合する条件を調整することにより調整できる。例えば、重合反応時間が短ければ、重量平均分子量が低い傾向がある。重合反応時間が長ければ、重量平均分子量が高い傾向がある。

ポリアミドマクロモノマーを製造する際の、ジカルボン酸の量とジアミン化合物の量との比率や、ポリイミドマクロモノマーを製造する際のテトラカルボン酸二無水物の量とジアミン化合物との比率を調整することによっても、ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーの重量平均分子量を調整できる。

マクロモノマーが、アミノ基末端を有する場合、（ジカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物のモル数）／（ジアミン化合物のモル数）で示される原料比率を、好ましくは0.5／1～0.95／1、より好ましくは0.55／1～0.80／1の範囲内で調整するのがよい。（ジカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物のモル数）／（ジアミン化合物のモル数）の値が小さいほど、マクロモノマーの分子鎖が伸長しにくく、低分子量のマクロモノマーを得やすい。

マクロモノマーが、ジカルボン酸無水物基末端、又はカルボキシ基末端を有する場合、（ジアミン化合物のモル数）／（ジカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物のモル数）で示される原料比率を、好ましくは0.5／1～0.95／1、より好ましくは0.55／1～0.80／1の範囲内で調整するのがよい。（ジアミン化合物のモル数）／（ジカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物のモル数）の値が小さいほど、マクロモノマーの分子鎖が伸長しにくく、低分子量のマクロモノマーを得やすい。

[0018] ブロック共重合体を製造する際に、ポリアミドマクロモノマー、及び／又はポリイミドマクロモノマーと、後述するテトラカルボン酸二無水物、ジカルボン酸、及びジアミン化合物から選択される単量体との重合を行う。

このため、ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーは、ジカルボン酸無水物基、カルボキシ基、又はアミノ基と反応し得る末端基を有する必要がある。

ポリイミドマクロモノマー、及びポリアミドマクロモノマーは、通常、直鎖状のマクロモノマーであり、両末端に反応性の末端基を有する。

直鎖状のポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーにお

いて、両末端が、ともにアミノ基末端でもよく、ともにジカルボン酸無水物基末端でもよく、ともにジカルボン酸無水物基が水と反応して開環したジカルボン酸末端でもよい。また、一方の末端がアミノ基末端であり、他方の末端がジカルボン酸無水物基末端でもよく、一方の末端がアミノ基末端であり、他方の末端が、ジカルボン酸無水物基が水と反応して開環したジカルボキシ酸末端であってもよい。

[0019] ブロック共重合体における、ポリアミドマクロモノマーに由来する構成単位、及びポリイミドマクロモノマーに由来する構成単位の含有量の比率は、1質量%以上70質量%以下が好ましく、5質量%以上50質量%以下が特に好ましい。

[0020] 以下、ポリイアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーについて説明する。

[0021] [ポリアミドマクロモノマー]

ポリアミドマクロモノマーは、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物とが重合したマクロモノマーである。

ポリアミドマクロモノマーは、ブロック共重合体においてポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを与える。ポリアミドマクロモノマーは、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸1種類又は2種類以上と、ジアミン化合物1種類又は2種類以上とが重合したマクロモノマーである。

ブロック共重合体を製造する際には、1種類のポリアミドマクロモノマーを用いてもよく、2種以上のポリアミドマクロモノマーを使用してもよい。

以下、ジアミン化合物と、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物とについて説明する。

[0022] [ジアミン化合物]

ジアミン化合物としては、従来より、ポリイミド樹脂、ポリアミック酸、及びポリアミド樹脂の製造に用いられているジアミン化合物を特に限定なく

用いることができる。ジアミン化合物は、以下の式（A 2）で表される。



[0023] 式（A 2）中、A¹は2価の有機基を表す。

[0024] A¹は2価の有機基である。A¹は、2つのアミノ基の他に、1又は複数の置換基を有していてもよい。

置換基の好適な例としては、フッ素原子、炭素原子数1以上6以下のアルキル基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上6以下のフッ素化アルキル基、炭素原子数1以上6以下のフッ素化アルコキシ基、カルボキシ基、又はヒドロキシ基が好ましい。

置換基がフッ素化アルキル基又はフッ素化アルコキシ基である場合、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基であるのが好ましい。

[0025] A¹としての有機基の炭素原子数の下限値は2が好ましく、6がより好ましい。上限値は、50が好ましく、30がより好ましい。

A¹は、脂肪族基であってもよいが、1以上の芳香環を含む有機基であることが好ましい。

[0026] A¹が1以上の芳香環を含む有機基である場合、当該有機基は、1の芳香族基そのものであってもよく、2以上の芳香族基が、脂肪族炭化水素基及びハロゲン化脂肪族炭化水素基や、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子等のヘテロ原子を含む結合を介して結合された基であってもよい。A¹に含まれる、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子等のヘテロ原子を含む結合としては、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、及び $-\text{S}-\text{S}-$ 等が挙げられ、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、及び $-\text{S}-$ が好ましい。

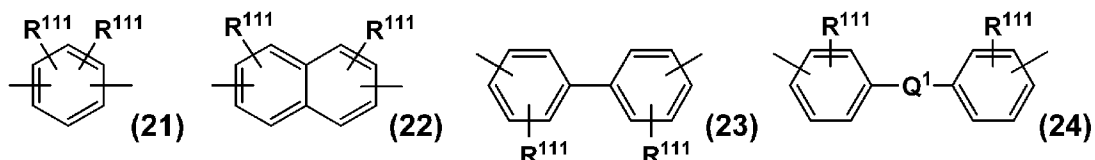
[0027] アミノ基と結合するA¹中の芳香環はベンゼン環であることが好ましい。A¹中のアミノ基と結合する環が2以上の環を含む縮合環である場合、当該縮合環中のアミノ基と結合する環はベンゼン環であることが好ましい。

また、A¹に含まれる芳香環は、芳香族複素環であってもよい。

[0028] A¹が芳香族環を含む有機基である場合、形成される樹脂膜の電機特性と機

械特性との向上の点から、当該有機基は下記式(21)～(24)で表される基のうちの少なくとも1種であることが好ましい。

[化1]



[0029] (21) ~ (24) 中、R¹¹¹は、水素原子、フッ素原子、カルボキシ基、スルホン酸基、ヒドロキシ基、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、及び炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基よりなる群から選択される1種を示す。式(24)中、Q¹は、9, 9'-フルオレニリデン基、又は、式： $-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ 、 $-\text{OCO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_{10}\text{H}_6-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_4-\text{O}-$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{O}-$ 、及び $-\text{O}-(\text{CH}_2)_6-\text{O}-$ で表される基よりなる群から選択される1種を示す。

[0030] Q¹の例示における、 $-C_6H_4-$ はフェニレン基であり、*m*-フェニレン基、及び*p*-フェニレン基が好ましく、*p*-フェニレン基がより好ましい。また、 $-C_{10}H_6-$ は、ナフタレンジイル基であり、ナフタレン-1, 2-ジイル基、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-2, 3-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、及びナフタレン-2, 7-ジイル基が好ましく、ナフタレン-1, 4-ジイル基、及びナフタレン-2, 6-ジイル基がより好ましい。

[0031] 式(21)～(24)中の R^{111} としては、形成される樹脂膜の電気特性向

上の観点から、水素原子、フッ素原子、メチル基、エチル基、又はトリフルオロメチル基がより好ましく、水素原子、又はトリフルオロメチル基が特に好ましい。

[0032] 式(24)中の Q^1 としては、形成される樹脂膜の電気特性と機械特性の点から、 $-C_6H_4-C_6H_4-$ 、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-CO-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ 、 $-OCO-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-C_6H_4-C_6H_4-COO-$ 、 $-OCO-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-O-C_6H_4-SO_2-C_6H_4-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-C_6H_4-C(CH_3)_2-$ 、 $-O-C_{10}H_6-O-$ 、 $-O-C_6H_4-O-$ 、 $-O-CH_2-O-$ 、 $-O-(CH_2)_2-O-$ 、 $-O-(CH_2)_3-O-$ 、 $-O-(CH_2)_4-O-$ 、 $-O-(CH_2)_5-O-$ 、及び $-O-(CH_2)_6-O-$ が好ましい。ブロック共重合体の電気特性と機械特性向上の点から、式(24)中の Q^1 としては、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ 、 $-O-C_6H_4-C(CH_3)_2-C_6H_4-O-$ がより好ましく、 $-O-C_6H_4-C_6H_4-O-$ で表され $-C_6H_4-$ がともにp-フェニレン基である基が特に好ましい。

[0033] 式(A2)で表されるジアミン化合物として芳香族ジアミン化合物を用いる場合、例えば、以下に示される芳香族ジアミン化合物を好適に用いることができる。

すなわち、芳香族ジアミン化合物としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノビフェニル、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、9,10-ジアミノアントラセン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、4,4'-ジアミノ-2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ビフェニル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-ジアミノジフ

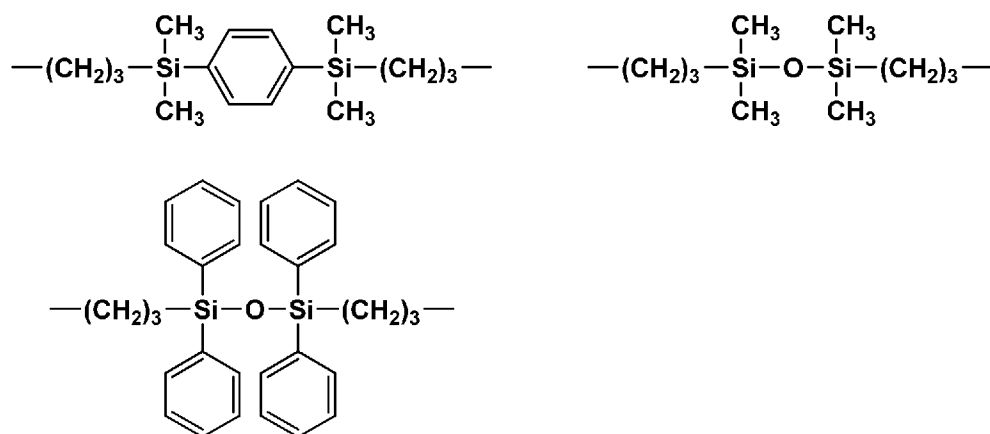
エニルスルホン、4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4' -ジアミノジフェニルメタン、3, 3' -ジアミノジフェニルメタン、3, 4' -ジアミノジフェニルメタン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、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エーテル、3, 3' -ジアミノジフェニルエーテル、3-カルボキシ-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、3-スルホ-4, 4' -ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' -ジアミノベンズアニリド、3, 3' -ジアミノベンズアニリド、1, 4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 2-ビス(4-アミノフェノキシ)エタン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)プロパン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ブタン、1, 5-ビス(4-アミノフェノキシ)ペンタン、1, 6-ビス(4-アミノフェノキシ)ヘキサン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、4, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 4' -ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、3, 3' -ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)ス

ルホン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル] スルホン、ビス [N - (3 - アミノベンゾイル) - 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル] スルホン、ビス [N - (4 - アミノベンゾイル) - 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル] スルホン、ビス [4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル] ケトン、2, 2 - ビス [4 - {4 - アミノ - 2 - (トリフルオロメチル) フェノキシ} フェニル] ヘキサフルオロプロパン、9, 9 - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (4 - アミノ - 3 - メチルフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) フルオレン、9, 9 - ビス [N - (3 - アミノベンゾイル) - 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル] フルオレン、9, 9 - ビス [N - (4 - アミノベンゾイル) - 3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル] フルオレン、2, 7 - ジアミノフルオレン、2 - (4 - アミノフェニル) - 5 - アミノベンゾオキサゾール、2 - (3 - アミノフェニル) - 5 - アミノベンゾオキサゾール、2 - (4 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾール、2 - (3 - アミノフェニル) - 6 - アミノベンゾオキサゾール、1, 4 - ビス (5 - アミノ - 2 - ベンゾオキサゾリル) ベンゼン、1, 4 - ビス (6 - アミノ - 2 - ベンゾオキサゾリル) ベンゼン、1, 3 - ビス (5 - アミノ - 2 - ベンゾオキサゾリル) ベンゼン、1, 3 - ビス (6 - アミノ - 2 - ベンゾオキサゾリル) ベンゼン、2, 6 - ビス (4 - アミノフェニル) ベンゾビスオキサゾール、2, 6 - ビス (3 - アミノフェニル) ベンゾビスオキサゾール、ビス [(3 - アミノフェニル) - 5 - ベンゾオキサゾリル]、ビス [(4 - アミノフェニル) - 5 - ベンゾオキサゾリル]、ビス [(3 - アミノフェニル) - 6 - ベンゾオキサゾリル]、ビス [(4 - アミノフェニル) - 6 - ベンゾオキサゾリル]、N, N' - ビス (3 - アミノベンゾイル) - 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ジヒドロキシベンゼン、N, N' - ビス (4 - アミノベンゾイル) - 2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ジヒドロキシベンゼン、N, N' - ビス (4 - アミノベンゾイル) - 4, 4' - ジアミノ - 3, 3 - ジヒドロキシビフェニル、N, N' -

ビス（３－アミノベンゾイル）－３，３’－ジアミノ－４，４－ジヒドロキシビフェニル、N、N’－ビス（４－アミノベンゾイル）－３，３’－ジアミノ－４，４－ジヒドロキシビフェニル、３，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－ジアミノジフェニルスルフィド、４，４’－〔１，４－フェニレンビス（１－メチルエタン－１，１－ジイル）〕ジアニリン、３，５－ジアミ安息香酸、３，４－ジアミノ安息香酸、４－アミノ安息香酸４－アミノフェニルエステル、１，３－ビス（４－アニリノ）テトラメチルジシロキサン、１，４－ビス（３－アミノプロピルジメチルシリル）ベンゼン、オルトトリジンスルホン等が挙げられる。これらの中では、電気特性と機械特性向上の点から、４，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、３，４’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニル、及び３，３’－ビス（４－アミノフェノキシ）ビフェニルが好ましい。

[0034] また、A¹としては、鎖状の脂肪族基及び／又は芳香族環を有していてもよいケイ素原子含有基を採用することができる。このようなケイ素原子含有基としては、典型的には、以下に示される基を用いることができる。

[化2]



[0035] 両末端にアミノ基を有し、且つケイ素原子含有基を有する化合物の具体例としては、両末端アミノ変性メチルフェニルシリコーン（例えば信越化学社製の、X-22-1660B-3（数平均分子量４，４００程度）及びX-

22-9409（数平均分子量1，300程度））、両末端アミノ変性ジメチルシリコン（例えば信越化学社製の、X-22-161A（数平均分子量1，600程度）、X-22-161B（数平均分子量3，000程度）及びKF8012（数平均分子量4，400程度）；東レダウコーニング製のBY16-835U（数平均分子量900程度）；並びにJNC社製のサイラプレーンFM3311（数平均分子量1000程度））等が挙げられる。

[0036] また、式（A2）で表されるジアミン化合物として、オキシアルキレン基を有するジアミンも好ましく使用できる。オキシアルキレン基の好ましい例としては、エチレンオキシ基、プロピレンオキシ基（ $-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 、又は $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-$ ）が挙げられる。

オキシアルキレン基を有するジアミンは、2種以上のオキシアルキレン基を組み合わせて含んでいてもよい。オキシアルキレン基を有するジアミンが、2種以上のオキシアルキレン基を含む場合、2種以上のオキシアルキレン基はブロック的にジアミンに含まれてもよく、ランダム的にジアミンに含まれてもよい。

オキシアルキレン基を有するジアミンは、環式基を含まないのが好ましく、芳香族基を含まないのがより好ましい。

オキシアルキレン基を有するジアミンの具体例としては、それぞれHUNTSMAN社製の、ジェファーマン（登録商標）KH-511、ジェファーマン（登録商標）ED-600、ジェファーマン（登録商標）ED-900、ジェファーマン（登録商標）ED-2003、ジェファーマン（登録商標）EDR-148、ジェファーマン（登録商標）EDR-176、ジェファーマン（登録商標）D-200、ジェファーマン（登録商標）D-400、ジェファーマン（登録商標）D-2000、及びジェファーマン（登録商標）D-4000、並びに1-（2-（2-（2-アミノプロポキシ）エトキシ）プロポキシ）プロパン-2-アミン、及び1-（1-（1-（2-ア

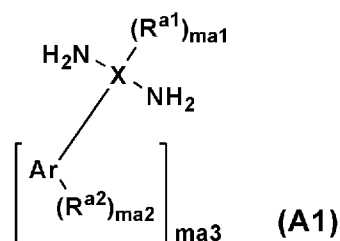
ミノプロポキシ)プロパン-2-イル)オキシ)プロパン-2-アミン等が挙げられる。

[0037] ブロック共重合体の有機溶媒への溶解性や、高周波数帯域での誘電特性が優れることから、ジアミン化合物は、下記の式(A1)で表されるジアミン化合物(A-1)、後述する式(A2)表される部分構造を有し、ジアミン化合物(A-1)に該当しないジアミン化合物(A-2)、後述する式(A3)で表される部分構造を有し、ジアミン化合物(A-1)、及びジアミン化合物(A-2)に該当しないジアミン化合物(A-3)、及びダイマージアミン化合物(A-4)からなる群から選択される1種以上を含むのが好ましい。

[0038] (ジアミン化合物(A-1))

ジアミン化合物(A-1)は、下記式(A1)で表される化合物である。

[化3]



[0039] 式(A1)中、Xは、炭素原子数1以上100以下の有機基である。R^{a1}は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、又はハロゲン原子である。R^{a2}は、炭素原子数1以上20以下の脂肪族基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、又はハロゲン原子である。Arは、R^{a2}で置換されていてもよいフェニル基、又はR^{a2}で置換されていてもよいナフチル基である。ma1は、0以上10以下の整数である。ma2は、0以上7以下の整数である。ma3は、1以上10以下の整数である。

[0040] 式(A1)において、Arは、R^{a2}で置換されていてもよいフェニル基、又はR^{a2}で置換されていてもよいナフチル基である。Arは、フェニル基、

又はナフチル基であるのが好ましい。つまり、式 (A 1) において、 $m a 2$ は、0 であるのが好ましい。

[0041] 式 (A 1) において、 $R^{a 2}$ は、炭素原子数 1 以上 20 以下の脂肪族基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、又はハロゲン原子である。 $R^{a 2}$ としての有機基は、O、N、S、P、B、Si、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。

$R^{a 2}$ としての脂肪族基の炭素原子数は、1 以上 12 以下が好ましく、1 以上 6 以下がより好ましい。

[0042] $R^{a 2}$ としての脂肪族基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、*n*-ヘプチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ノニル基、*n*-デシル基、*n*-ウンデシル基、*n*-トリデシル基、*n*-テトラデシル基、*n*-ペンタデシル基、*n*-ヘキサデシル基、*n*-ヘプタデシル基、*n*-オクタデシル基、*n*-ノナデシル基、及び *n*-イコシル基等の鎖状アルキル基；ビニル基、1-プロペニル基、2-*n*-プロペニル基（アリル基）、1-*n*-ブテニル基、2-*n*-ブテニル基、及び 3-*n*-ブテニル基等の鎖状アルケニル基；シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、及びシクロヘプチル基等のシクロアルキル基；クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、2, 2, 2-トリフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、ヘプタフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロノニル基、及びパーフルオロデシル基等のハロゲン化鎖状アルキル基；2-クロロシクロヘキシル基、3-クロロシクロヘキシル基、4-クロロシクロヘキシル基、2, 4-ジクロロシクロヘキシル基、2-ブロモシクロヘキシル基、3-ブロモシクロヘキシル基、及び 4-ブロモシクロヘキシ

ル基等のハロゲン化シクロアルキル基；ヒドロキシメチル基、2-ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシ-n-プロピル基、及び4-ヒドロキシ-n-ブチル基等のヒドロキシ鎖状アルキル基；2-ヒドロキシシクロヘキシル基、3-ヒドロキシシクロヘキシル基、及び4-ヒドロキシシクロヘキシル基等のヒドロキシシクロアルキル基；メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、tert-ブチルオキシ基、n-ペンチルオキシ基、n-ヘキシルオキシ基、n-ヘプチルオキシ基、n-オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、n-ノニルオキシ基、n-デシルオキシ基、n-ウンデシルオキシ基、n-トリデシルオキシ基、n-テトラデシルオキシ基、n-ペンタデシルオキシ基、n-ヘキサデシルオキシ基、n-ヘプタデシルオキシ基、n-オクタデシルオキシ基、n-ノナデシルオキシ基、及びn-イコシルオキシ基等の鎖状アルコキシ基；ビニルオキシ基、1-プロペニルオキシ基、2-n-プロペニルオキシ基（アリルオキシ基）、1-n-ブテニルオキシ基、2-n-ブテニルオキシ基、及び3-n-ブテニルオキシ基等の鎖状アルケニルオキシ基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、n-プロポキシメチル基、2-メトキシエチル基、2-エトキシエチル基、2-n-プロポキシエチル基、3-メトキシ-n-プロピル基、3-エトキシ-n-プロピル基、3-n-プロポキシ-n-プロピル基、4-メトキシ-n-ブチル基、4-エトキシ-n-ブチル基、及び4-n-プロポキシ-n-ブチル基等のアルコキシアルキル基；メトキシメトキシ基、エトキシメトキシ基、n-プロポキシメトキシ基、2-メトキシエトキシ基、2-エトキシエトキシ基、2-n-プロポキシエトキシ基、3-メトキシ-n-プロポキシ基、3-エトキシ-n-プロポキシ基、3-n-プロポキシ-n-プロポキシ基、4-メトキシ-n-ブチルオキシ基、4-エトキシ-n-ブチルオキシ基、及び4-n-プロポキシ-n-ブチルオキシ基等のアルコキシアルコキシ基；ホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ブタノイル基、ペンタノイル基、ヘキサノイル基、ヘプタノイル基、オクタノイル基、ノナ

ノイル基、及びデカノイル基等の脂肪族アシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、*n*-ブチルオキシカルボニル基、*n*-ペンチルオキシカルボニル基、*n*-ヘキシルカルボニル基、*n*-ヘプチルオキシカルボニル基、*n*-オクチルオキシカルボニル基、*n*-ノニルオキシカルボニル基、及び*n*-デシルオキシカルボニル基等の鎖状アルキルオキシカルボニル基；ホルミルオキシ基、アセチルオキシ基、プロピオニルオキシ基、ブタノイルオキシ基、ペンタノイルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、ヘプタノイルオキシ基、オクタノイルオキシ基、ノナノイルオキシ基、及びデカノイルオキシ基等の脂肪族アシルオキシ基である。

[0043] 式(A1)において、 $m + 3$ は1以上10以下の整数である。 $m + 3$ の値は、1以上10以下であれば特に限定されず、Xの構造に応じて適宜選択される。 $m + 3$ の値は、1以上4以下が好ましく、1又は2がより好ましい。

[0044] 式(A1)において、Xは、炭素原子数1以上100以下の有機基である。Xとしての有機基の炭素原子数は、2以上80以下が好ましく、6以上50以下がより好ましい。Xとしての有機基は、O、N、S、P、B、Si、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。なお、式(A1)で表される化合物において、2つのアミノ基は、それぞれXとしての有機基中の炭素原子に結合する。

[0045] Xとしての有機基としては、脂肪族基であってもよく、芳香族基であってもよく、脂肪族基と芳香族基との組み合わせであってもよい。Xとしての有機基は、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子等のヘテロ原子を含む結合を介して結合された基であってもよい。Xとしての有機基に含まれる、酸素原子、硫黄原子、及び窒素原子等のヘテロ原子を含む結合としては、 $-CONH-$ 、 $-NH-$ 、 $-N=N-$ 、 $-CH=N-$ 、 $-COO-$ 、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-S-$ 、及び $-S-S-$ 等が挙げられ、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、及び $-S-$ が好ましい。

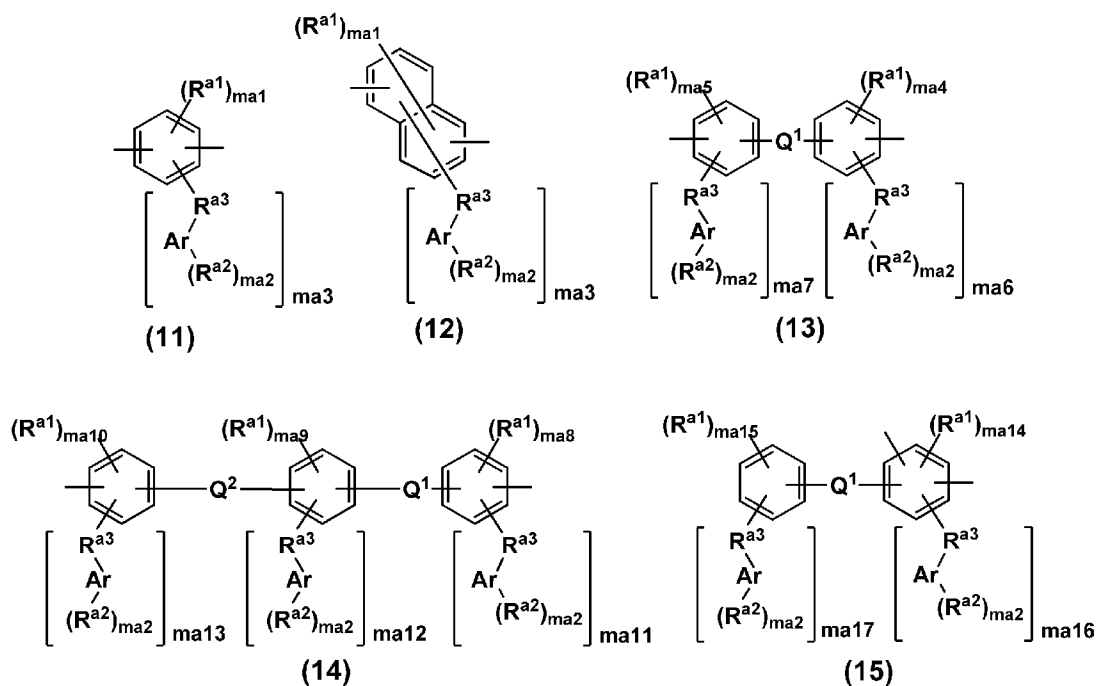
[0046] Xとしての有機基が、脂肪族基である場合、当該脂肪族基は、飽和脂肪族基であっても不飽和脂肪族基であってもよい。Xとしての有機基が脂肪族基

である場合、当該脂肪族基は、脂肪族炭化水素基であるのが好ましい。Xとしての有機基が脂肪族基である場合、当該脂肪族基は、鎖状であっても、環状であっても、鎖状の脂肪族基と環状の脂肪族基との組み合わせであってもよい。鎖状の脂肪族基は、分岐を有していてもよい。

[0047] Xとしての有機基が脂肪族基である場合、当該脂肪族基としては炭素原子数1以上20以下のアルキレン基から($m a 1 + m a 3 + 2$)個の水素原子を除いた基が好ましく、炭素原子数1以上16以下のアルキレン基から($m a 1 + m a 3 + 2$)個の水素原子を除いた基がより好ましく、炭素原子数1以上12以下のアルキレン基から($m a 1 + m a 3 + 2$)個の水素原子を除いた基がさらに好ましい。

[0048] Xとしての有機基が、芳香族基を含む基である場合、式(A1)中のX、Ar、 R^{a1} 、及び R^{a2} で構成される基としては下記の式(11)～式(15)で表される基が挙げられる。

[化4]



[0049] 式(11)～式(15)において、Ar、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 $m a 1$ 、 $m a 2$ 、

及び ma_3 は式 (A1) 中のこれらと同様である。式 (13) において、 ma_4 、及び ma_5 は、それぞれ独立に 0 以上 4 以下の整数である。 ma_6 、及び ma_7 は、それぞれ独立に 0 以上 4 以下の整数である。 ma_6 及び ma_7 の和は、1 以上 8 以下である。式 (14) において、 ma_8 、 ma_9 、及び ma_{10} は、それぞれ独立に 0 以上 4 以下の整数である。 ma_8 、 ma_9 、及び ma_{10} の和は、0 以上 10 以下である。 ma_{11} 、 ma_{12} 、及び ma_{13} は、それぞれ独立に 0 以上 4 以下の整数である。 ma_{11} 、 ma_{12} 、及び ma_{13} の和は、1 以上 10 以下である。式 (15) において、 ma_{14} は、0 以上 3 以下の整数である。 ma_{15} は、0 以上 5 以下の整数である。 ma_{14} 、及び ma_{15} の和は、0 以上 8 以下である。 ma_{16} は、0 以上 3 以下の整数である。 ma_{17} は、0 以上 5 以下の整数である。 ma_{16} 、及び ma_{17} の和は、1 以上 8 以下である。

[0050] 式 (11) において、 ma_1 は 0 が好ましく、 ma_2 は 0 が好ましく、 ma_3 は 1 又は 2 が好ましい。

式 (12) において、 ma_1 は 0 が好ましく、 ma_2 は 0 が好ましく、 ma_3 は 1 又は 2 が好ましい。

式 (13) において、 ma_2 は 0 が好ましく、 ma_4 及び ma_5 は、それぞれ 0 が好ましく、 ma_6 及び ma_7 は、それぞれ 0、1、又は 2 が好ましく、 ma_6 及び ma_7 の和は 1 以上であり、4 以下が好ましい。

式 (14) において、 ma_2 は 0 が好ましく、 ma_8 、 ma_9 、及び ma_{10} は、それぞれ 0 が好ましく、 ma_{11} 、 ma_{12} 、及び ma_{13} は、それぞれ 0、1、又は 2 が好ましく、 ma_{11} 、 ma_{12} 、及び ma_{13} の和は 1 以上であり、6 以下が好ましい。

式 (15) において、 ma_2 は 0 が好ましく、 ma_{14} 及び ma_{15} は、それぞれ 0 が好ましく、 ma_{16} 及び ma_{17} はそれぞれ 0、1、又は 2 が好ましく、 ma_{16} 及び ma_{17} の和は、1 以上であり、4 以下が好ましい。

[0051] 式 (11) ~ 式 (15) において、 R^{a3} は、単結合、又は 2 価の連結基で

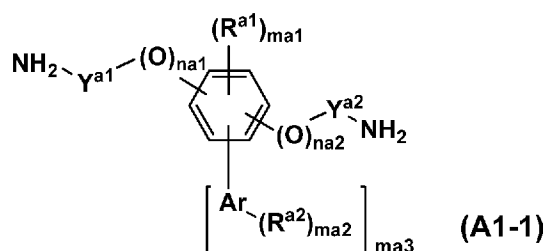
ある。ただし、2価の連結基は芳香族基を含む基ではない。2価の連結基としては、炭素原子数1以上20以下の脂肪族炭化水素基、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}=\text{N}-$ 、 $-\text{CH}=\text{N}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、及び $-\text{S}-\text{S}-$ 、並びにこれらの基から選択される2種以上を組み合わせた基等が挙げられる。連結基の炭素原子数は1以上20以下が好ましく、1以上12以下がより好ましく、1以上6以下がさらに好ましい。連結基としての脂肪族炭化水素基は、1以上の不飽和結合を有してもよく、分岐を有してもよく、環構造を含んでいてもよい。連結基としての脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチレン基、エタン-1, 2-ジイル基（エチレン基）、エタン-1, 1-ジイル基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、プロパン-1, 1-ジイル基、プロパン-2, 2-ジイル基、ブタン-1, 4-ジイル基、ペンタン-1, 5-ジイル基、ヘキサン-1, 6-ジイル基、ヘプタン-1, 7-ジイル基、オクタン-1, 8-ジイル基、ノナン-1, 9-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基、ウンデカン-1, 11-ジイル基、ドデカン-1, 12-ジイル基、トリデカン-1, 13-ジイル基、テトラデカン-1, 14-ジイル基、ペンタデカン-1, 15-ジイル基、ヘキサデカン-1, 16-ジイル基、ヘプタデカン-1, 17-ジイル基、オクタデカン-1, 18-ジイル基、ノナデカン-1, 19-ジイル基、イコサン-1, 20-ジイル基、エテン-1, 2-ジイル基（ビニレン基）、プロペン-1, 3-ジイル基、エチン-1, 2-ジイル基、及びプロピン-1, 3-ジイル基等が挙げられる。

[0052] 連結基の好適な例としては、炭素原子数1以上6以下のアルキレン基、炭素原子数2以上6以下のアルケニレン基、炭素原子数2以上6以下のアルキニレン基、炭素原子数1以上6以下のアルキレンオキシ基、炭素原子数2以上6以下のアルケニレンオキシ基、炭素原子数2以上6以下のアルキニレンオキシ基、炭素原子数1以上6以下のアルキレンチオ基、炭素原子数2以上6以下のアルケニレンチオ基、炭素原子数2以上6以下のアルキニレンチオ

基、炭素原子数 1 以上 6 以下のアルキレンアミノ基、炭素原子数 2 以上 6 以下のアルケニレンアミノ基、炭素原子数 2 以上 6 以下のアルキニレンアミノ基、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{OCONH}-$ 、及び $-\text{OCCOO}-$ 等が挙げられる。

[0053] ブロック共重合体に由来する樹脂膜が低い誘電正接と、良好な機械的性質を示す点から、式 (A 1) で表されるジアミン化合物 (A-1) は、下記式 (A 1-1) で表される化合物であるのが好ましい。

[化5]



[0054] (式 (A 1-1) 中、 R^{a1} 、 R^{a2} 、 Ar 、 $ma1$ 、 $ma2$ 、及び $ma3$ は、式 (A 1) 中のこれらと同様である。 Y^{a1} は、炭素原子数 1 以上 20 以下の有機基、又は単結合である。 Y^{a2} は、炭素原子数 1 以上 20 以下の有機基である。 $na1$ は 0 又は 1 である。 $na2$ は 0 又は 1 である。 $na1$ が 1 である場合、 $Ya1$ は、単結合でない。

[0055] 式 (A 1-1) 中、 Y^{a1} としての有機基は、O、N、S、P、B、Si、ハロゲン原子等のヘテロ原子を含んでいてもよい。 Y^{a1} としての有機基は、炭化水素基であるのが好ましい。 Y^{a1} としての炭化水素基は、脂肪族炭化水素基であっても、芳香族炭化水素基であっても、脂肪族炭化水素基と芳香族炭化水素基との組み合わせであってもよい。 Y^{a1} としての炭化水素基としては、芳香族炭化水素基が好ましく、フェニレン基、及びナフタレンジイル基がより好ましい。 Y^{a1} としての芳香族炭化水素基の好適な具体例としては、 p -フェニレン基、 m -フェニレン基、 o -フェニレン、ナフタレン-1, 4-ジイル基、ナフタレン-1, 2-ジイル基、ナフタレン-1, 3-ジイ

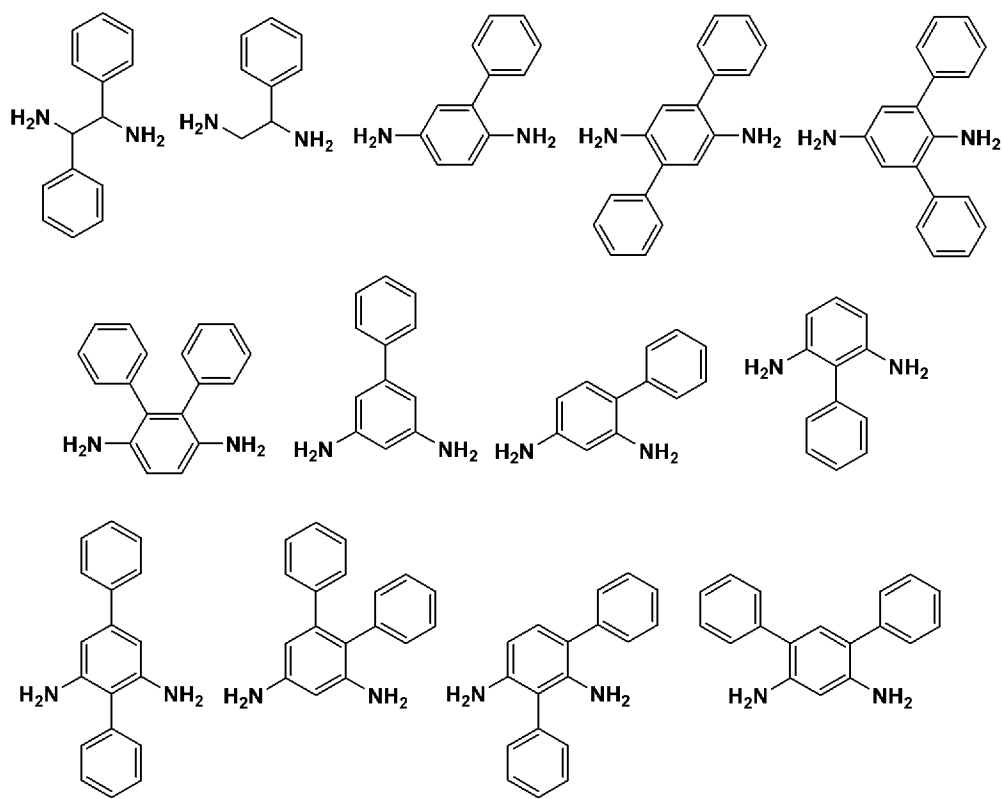
ル基、ナフタレン-1, 5-ジイル基、ナフタレン-1, 6-ジイル基、ナフタレン-1, 7-ジイル基、ナフタレン-1, 8-ジイル基、ナフタレン-2, 6-ジイル基、ナフタレン-2, 7-ジイル基、及びナフタレン-2, 3-ジイル基が挙げられる。これらの芳香族炭化水素基の中では、p-フェニレン基、及びm-フェニレン基が好ましく、p-フェニレン基がより好ましい。

[0056] 式(A 1-1)において、 n_{a2} が1であるのが好ましく、 n_{a1} 及び n_{a2} がともに1であり、 Y^{a1} が有機基であるのがより好ましい。この場合、エーテル結合の立体的な自由度の高さに起因して、式(A 1-1)で表される構成単位が良好にパッキングされやすく、機械特性、熱的特性、電気特性等に優れるブロック共重合体を得やすいと考えられる。

[0057] 式(A 1-1)において、 m_{a1} は0が好ましく、 m_{a2} は0が好ましく、 m_{a3} は、1又は2が好ましい。

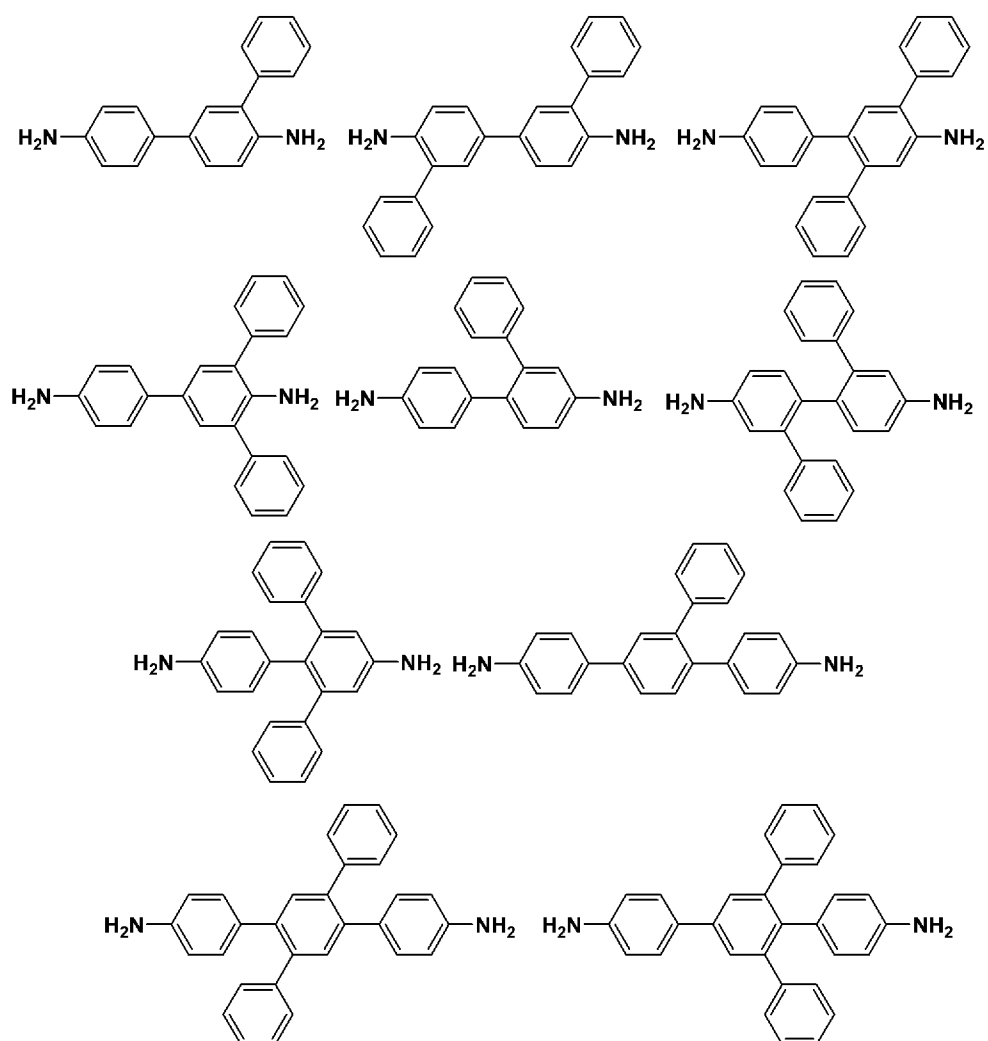
[0058] 以上説明した式(A 1)で表されるジアミン化合物(A-1)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[化6]



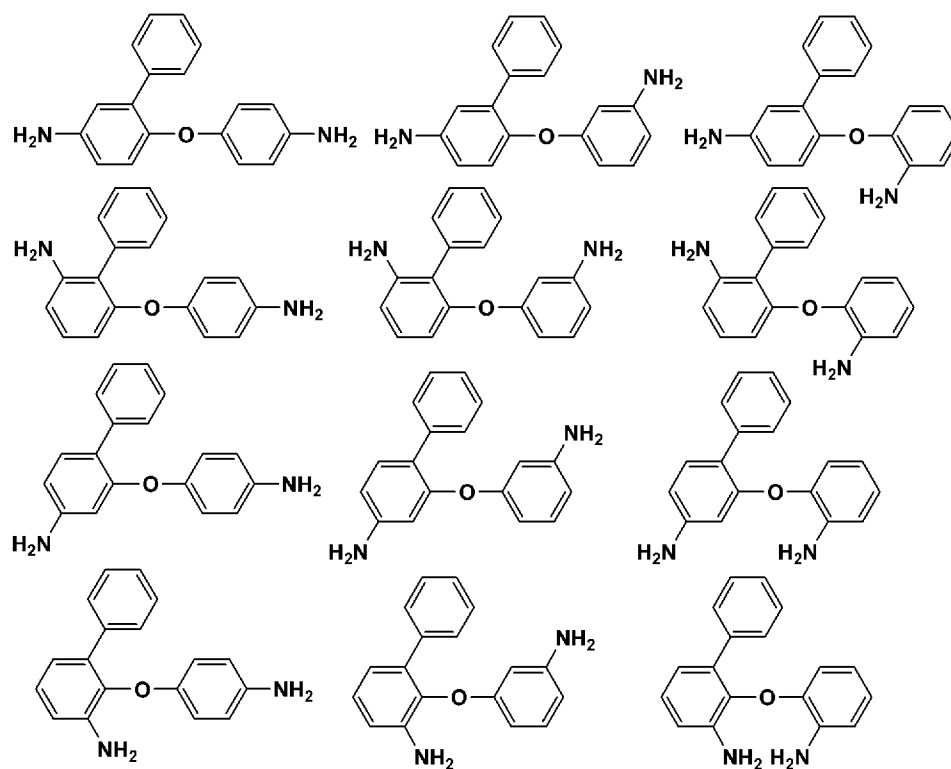
[0059]

[化7]



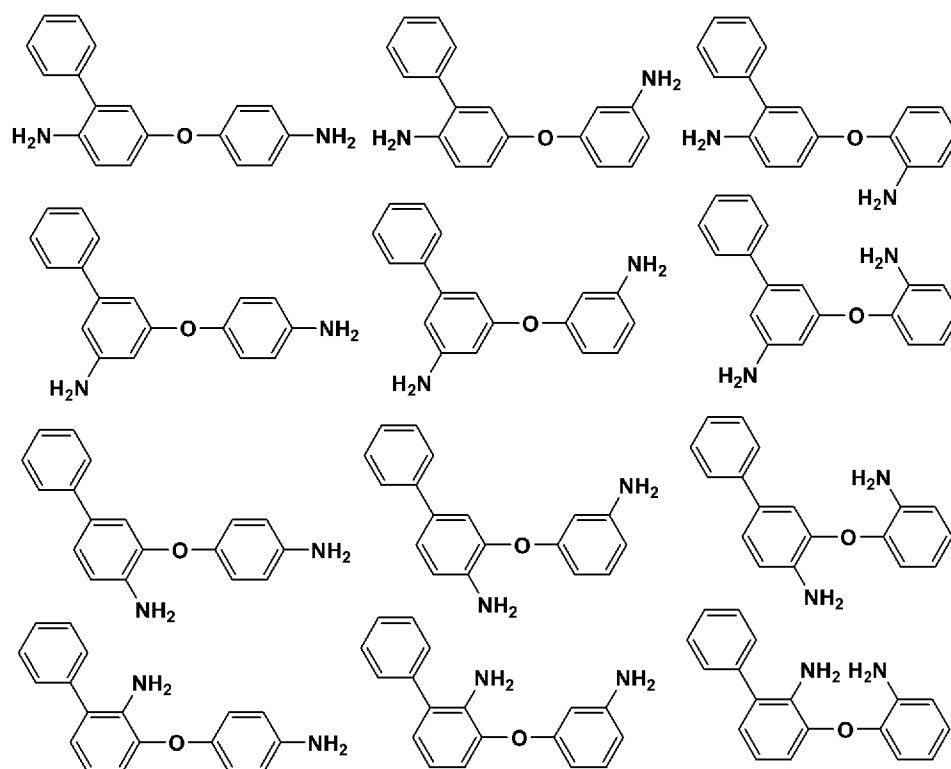
[0060]

[化8]

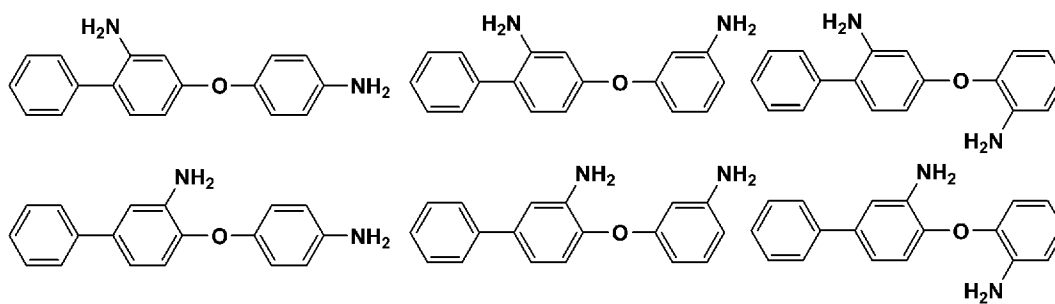


[0061]

[化9]

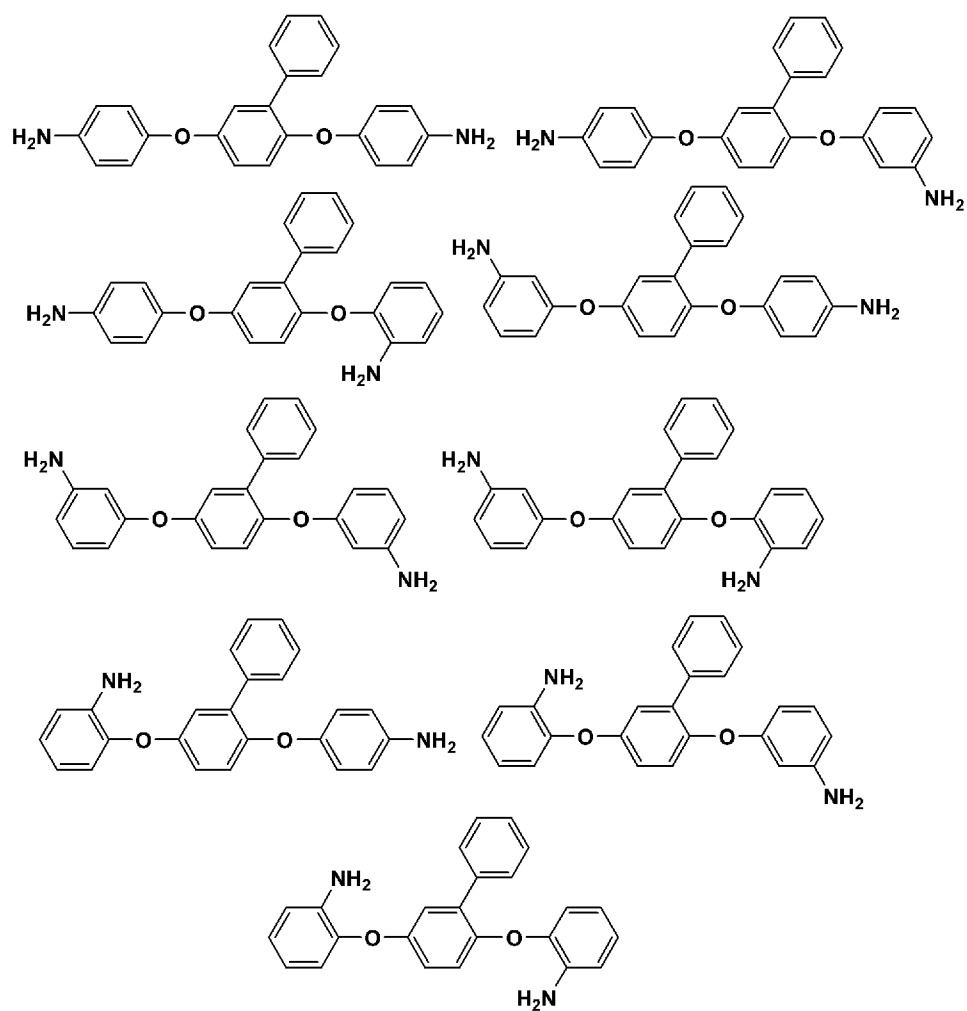


[0062] [化10]



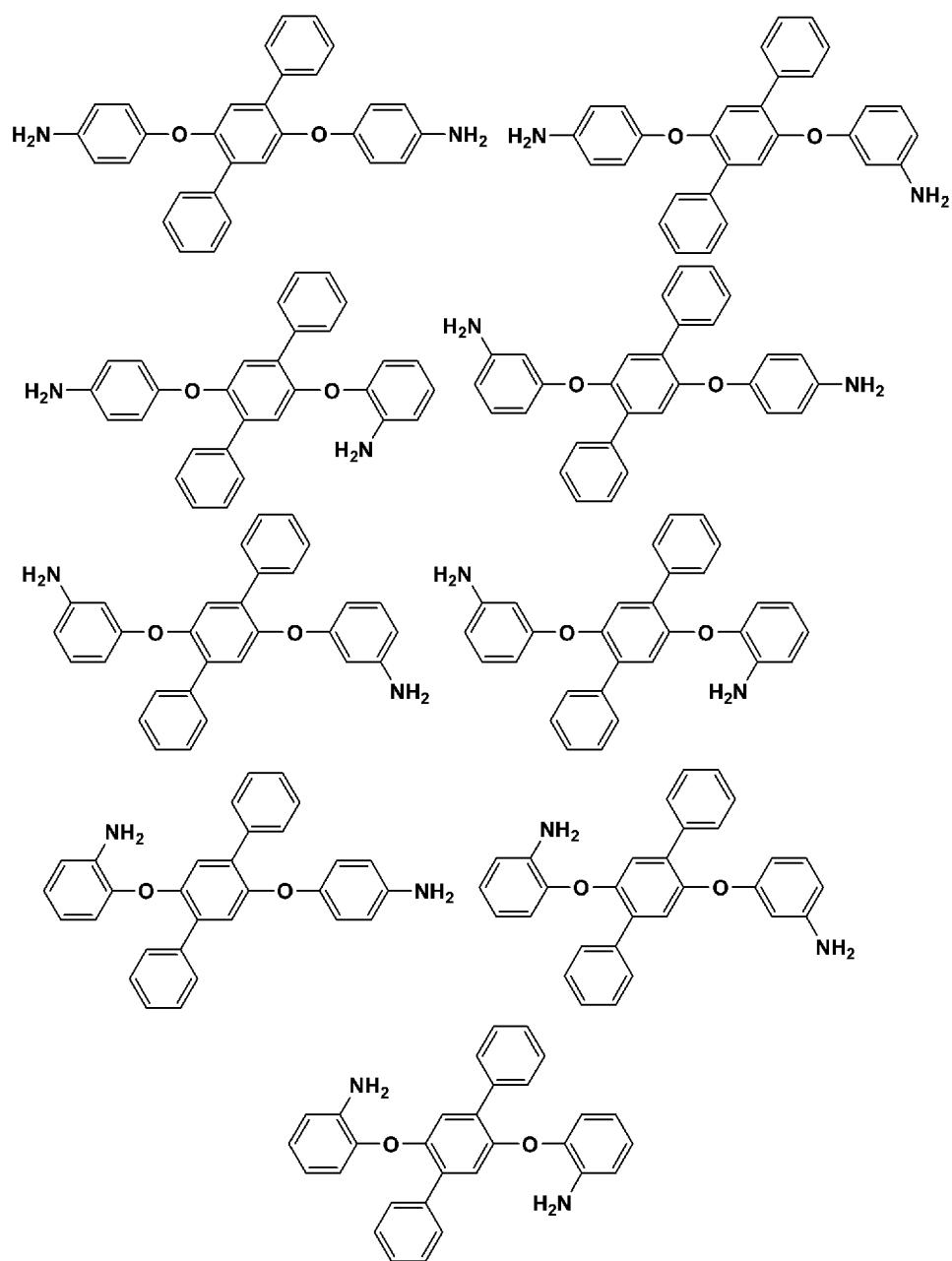
[0063]

[化11]



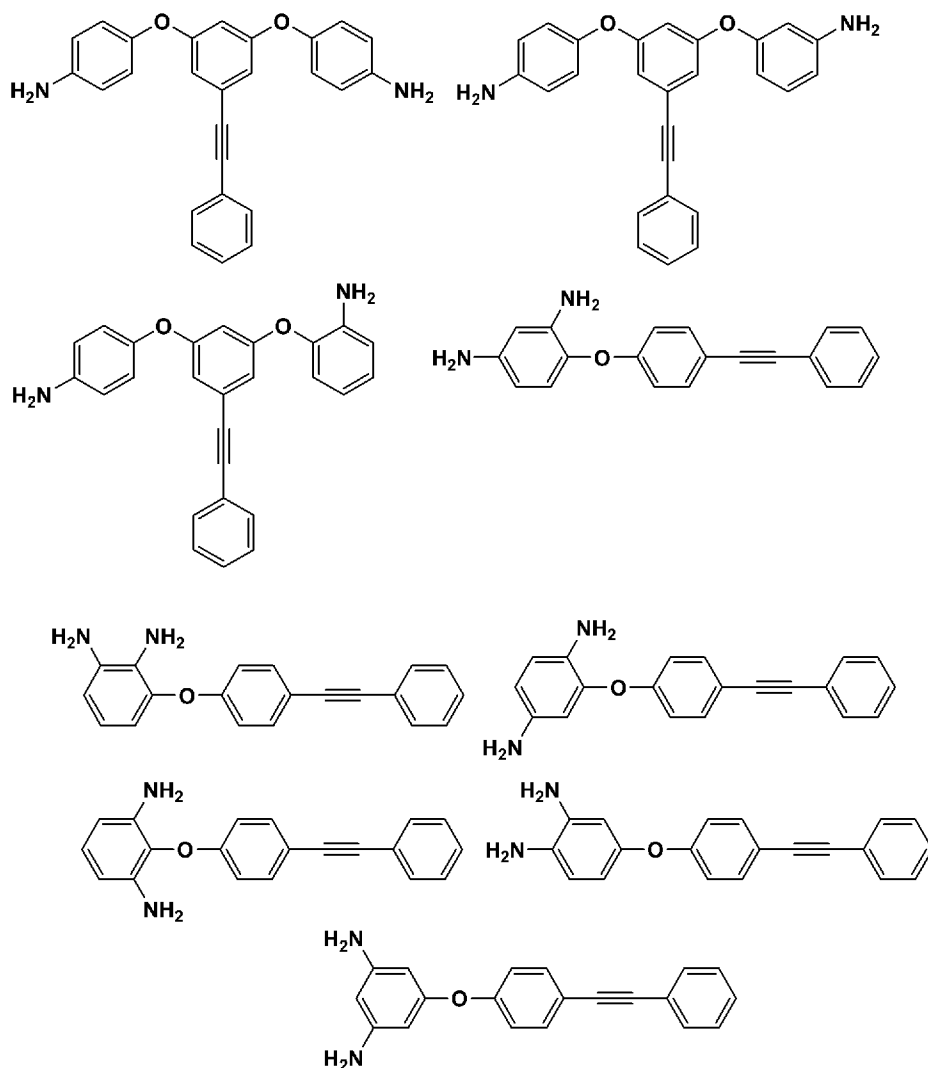
[0064]

[化12]



[0065]

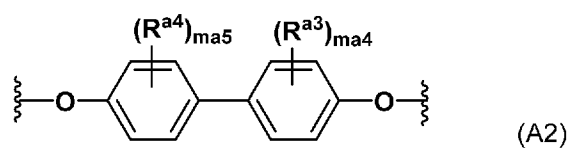
[化13]



[0066] (ジアミン化合物 (A-2))

ジアミン化合物 (A-2) は、下記式 (A2) で表される部分構造を有し、ジアミン化合物 (A-1) に該当しないジアミン化合物である。

[化14]



[0067] 式 (A2) 中、 R^{a3} 及び R^{a4} は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 以上 4 以

下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、又はハロゲン原子である。m a 4 及び m a 5 は、それぞれ独立に 0 以上 4 以下の整数である。

[0068] 式 (A 2) 中、R^{a3} 及び R^{a4} としての炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、及び tert-ブチル基が挙げられる。これらのアルキル基の中では、メチル基及びエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

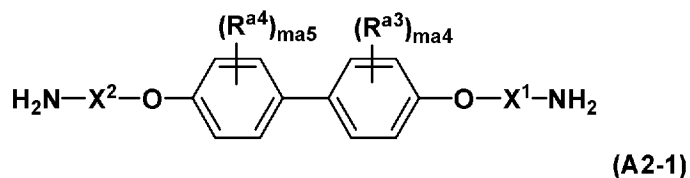
式 (A 2) 中、R^{a3} 及び R^{a4} としての炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、n-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、n-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、sec-ブチルオキシ基、及び tert-ブチルオキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基の中では、メトキシ基及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

式 (A 2) 中、R^{a3} 及び R^{a4} としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。これらのハロゲン原子の中では、塩素原子、及び臭素原子が好ましい。

[0069] 式 (A 2) において、m a 4 及び m a 5 は、それぞれ独立に 0 以上 4 以下の整数である。ジアミン化合物 (A-2) の入手が容易であること等から、m a 4 及び m a 5 は、それぞれ、0 以上 2 以下の整数が好ましく、0 がより好ましい。

[0070] ジアミン化合物 (A 2) として好適な化合物としては、下記式 (A 2-1) で表される化合物が挙げられる。

[化15]



[0071] 式 (A 2 - 1) 中、 X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選択される 1 以上の基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基である。 R^{a3} 、 R^{a4} 、 m^{a4} 、及び m^{a5} は、式 (A 2) 中のこれらと同様である。

[0072] 式 (A 2 - 1) における X^1 及び X^2 は、それぞれ独立に、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選択される 1 以上の基で置換されていてもよい 2 価の芳香族炭化水素基である。

置換基としての炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、及び *tert*-ブチル基が挙げられる。これらのアルキル基の中では、メチル基及びエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

置換基としての炭素原子数 1 以上 4 以下のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、及び *tert*-ブチルオキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基の中では、メトキシ基及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。これらのハロゲン原子の中では、塩素原子、及び臭素原子が好ましい。

[0073] X^1 及び X^2 としての芳香族炭化水素基の炭素原子数は特に限定されず、例えば、6 以上 50 以下が好ましく、6 以上 20 以下がより好ましい。なお、前述の芳香族炭化水素基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まない。

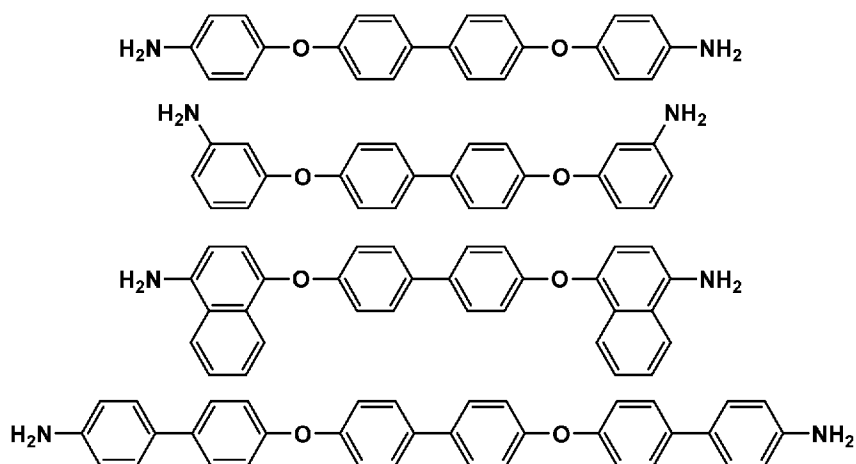
X^1 、及び X^2 としての芳香族炭化水素基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、及び *p*-フェニレン基等のフェニレン基、ナフタレン-1，4-ジイル基、ナフタレン-1，3-ジイル基、ナフタレン-2，6-ジ

イル基、及びナフタレンー2, 7-ジイル基等のナフタレンジイル基、ビフェニルー4, 4'-ジイル基、ビフェニルー3, 4'-ジイル基、及びビフェニルー3, 3'-ジイル基等のビフェンジイル基が好ましい。

[0074] X^1 、及び X^2 としては、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ナフタレンー1, 4-ジイル基、及びビフェニルー4, 4'-ジイル基が好ましく、p-フェニレン基、及びビフェニルー4, 4'-ジイル基がより好ましく、p-フェニレン基がさらに好ましい。

[0075] 以上説明した式(A2)で表されるジアミン化合物(A-2)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

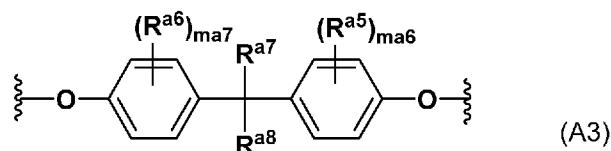
[化16]



[0076] (ジアミン化合物(A-3))

ジアミン化合物(A-3)は、下記式(A3)で表される部分構造を有し、ジアミン化合物(A-1)及びジアミン化合物(A-2)に該当しないジアミン化合物である。

[化17]



[0077] 式(A3)中、 R^{a5} 及び R^{a6} は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、又はハロゲン原子である。 m_{a6} 及び m_{a7} は、それぞれ独立に0以上4以下の整数である。 R^{a7} 及び R^{a8} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のハロゲン化アルキル基、又はフェニル基である。 R^{a7} と R^{a8} とは互いに結合して環を形成してもよい。

[0078] 式(A3)中、 R^{a5} 及び R^{a6} としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基が挙げられる。これらのアルキル基の中では、メチル基及びエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

式(A3)中、 R^{a5} 及び R^{a6} としての炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、及び*tert*-ブチルオキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基の中では、メトキシ基及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

式(A3)中、 R^{a5} 及び R^{a6} としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。これらのハロゲン原子の中では、塩素原子、及び臭素原子が好ましい。

[0079] 式(A3)において、 m_{a6} 及び m_{a7} は、それぞれ独立に0以上4以下の整数である。ジアミン化合物(A-3)の入手が容易であること等から、 m_{a6} 及び m_{a7} は、それぞれ、0以上2以下の整数が好ましく、0がより好ましい。

[0080] 式(A3)中、 R^{a7} 及び R^{a8} としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基が挙げられる。

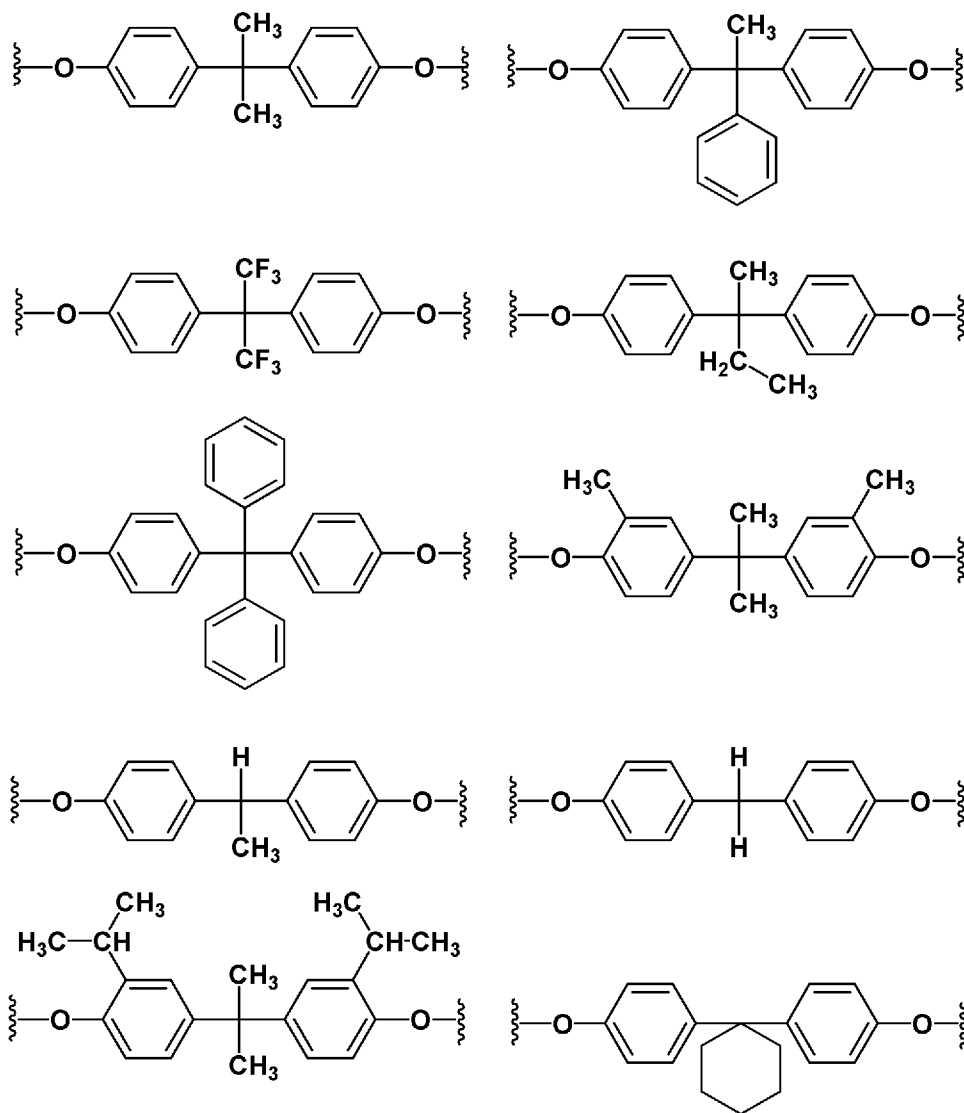
式 (A 3) 中、 R^{a7} 及び R^{a8} としての炭素原子数 1 以上 4 以下のハロゲン化アルキル基としては、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブromoメチル基、ジブromoメチル基、トリブromoメチル基、フルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、1, 1-ジフルオロエチル基、及び 1, 1, 2, 2, 2-ペンタフルオロエチル基が挙げられる。

式 (A 3) 中の R^{a7} 及び R^{a8} としては、ブロック共重合体の有機溶媒への溶解性が良好であることや、ジアミン化合物 (A-3) の入手が容易であること等から、水素原子、メチル基、エチル基、トリフルオロメチル基、及びフェニル基が好ましい。

また、 R^{a7} 及び R^{a8} とが互いに結合して、シクロペンチリデン基、シクロヘキシリデン基、シクロヘプチリデン基、及びシクロオクチリデン基等の炭素原子数 5 以上 8 以下のシクロアルキリデン基を形成するのも好ましい。

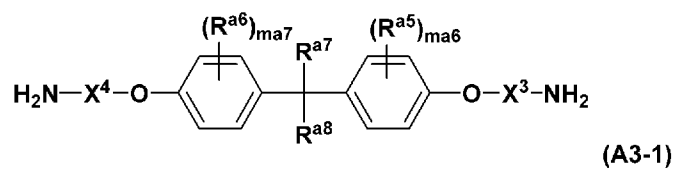
[0081] 式 (A 3) で表される部分構造の好適な具体例としては、下記の構造が挙げられる。

[化18]



[0082] ジアミン化合物（A-3）として好適な化合物としては、下記式（A3-1）で表される化合物が挙げられる。

[化19]



[0083] 式(A3-1)中、 X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選択される1以上の基で置換されていてもよい芳香族炭化水素基である。 R^{a5} 、 R^{a6} 、 R^{a7} 、 R^{a8} 、及び m^{a6} 、及び m^{a7} は、式(A3)中のこれらと同様である。

[0084] 式(A3-1)における X^3 及び X^4 は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、及びハロゲン原子からなる群より選択される1以上の基で置換されていてもよい2価の芳香族炭化水素基である。

置換基としての炭素原子数1以上4以下のアルキル基としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、及び*tert*-ブチル基が挙げられる。これらのアルキル基の中では、メチル基及びエチル基が好ましく、メチル基がより好ましい。

置換基としての炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロピルオキシ基、イソプロピルオキシ基、*n*-ブチルオキシ基、イソブチルオキシ基、*sec*-ブチルオキシ基、及び*tert*-ブチルオキシ基が挙げられる。これらのアルコキシ基の中では、メトキシ基及びエトキシ基が好ましく、メトキシ基がより好ましい。

置換基としてのハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、及びヨウ素原子が挙げられる。これらのハロゲン原子の中では、塩素原子、及び臭素原子が好ましい。

[0085] X^3 及び X^4 としての芳香族炭化水素基の炭素原子数は特に限定されず、例えば、6以上50以下が好ましく、6以上20以下がより好ましい。なお、前述の芳香族炭化水素基の炭素原子数は、置換基の炭素原子数を含まない。

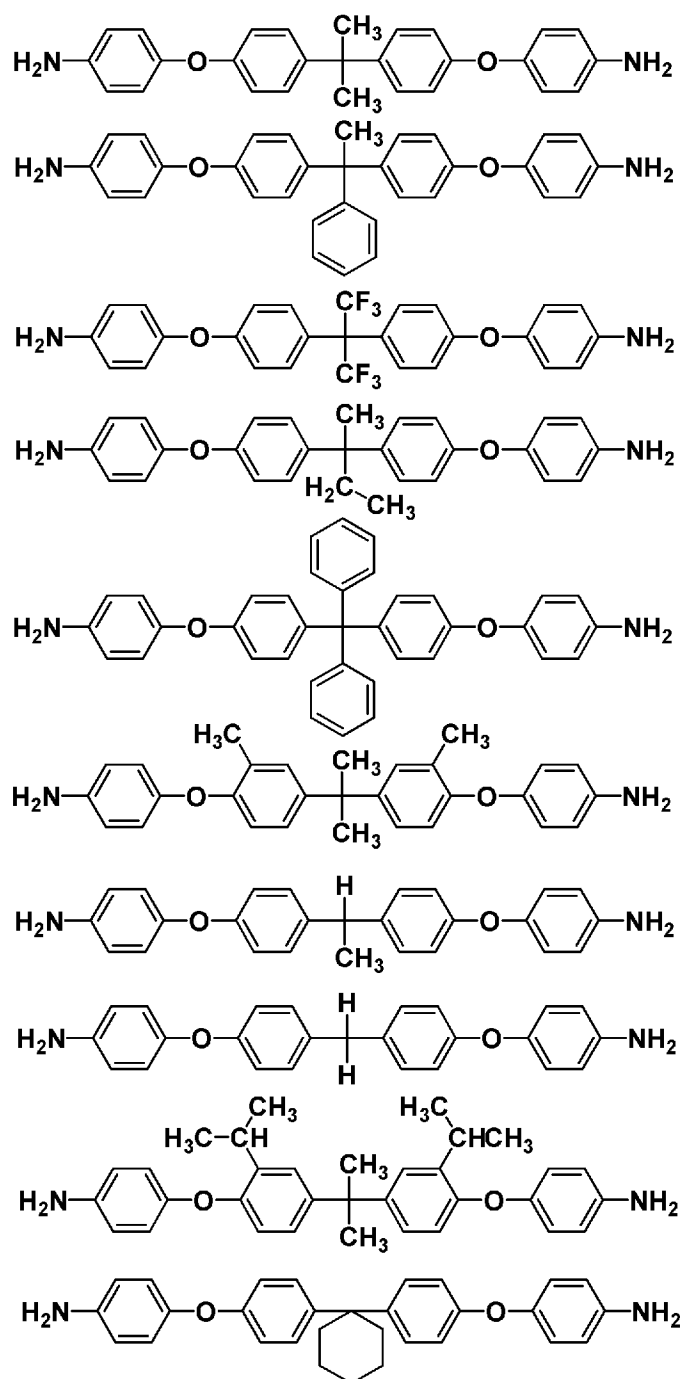
X^3 及び X^4 としての芳香族炭化水素基としては、*o*-フェニレン基、*m*-フェニレン基、及び*p*-フェニレン基等のフェニレン基、ナフタレン-1,4-ジイル基、ナフタレン-1,3-ジイル基、ナフタレン-2,6-ジイ

ル基、及びナフタレンー2，7ージイル基等のナフタレンジイル基、ビフェニルー4，4'ージイル基、ビフェニルー3，4'ージイル基、及びビフェニルー3，3'ージイル基等のビフェニルジイル基が好ましい。

[0086] X^3 及び X^4 としては、pーフェニレン基、mーフェニレン基、ナフタレンー1，4ージイル基、及びビフェニルー4，4'ージイル基が好ましく、pーフェニレン基、及びビフェニルー4，4'ージイル基がより好ましく、pーフェニレン基がさらに好ましい。

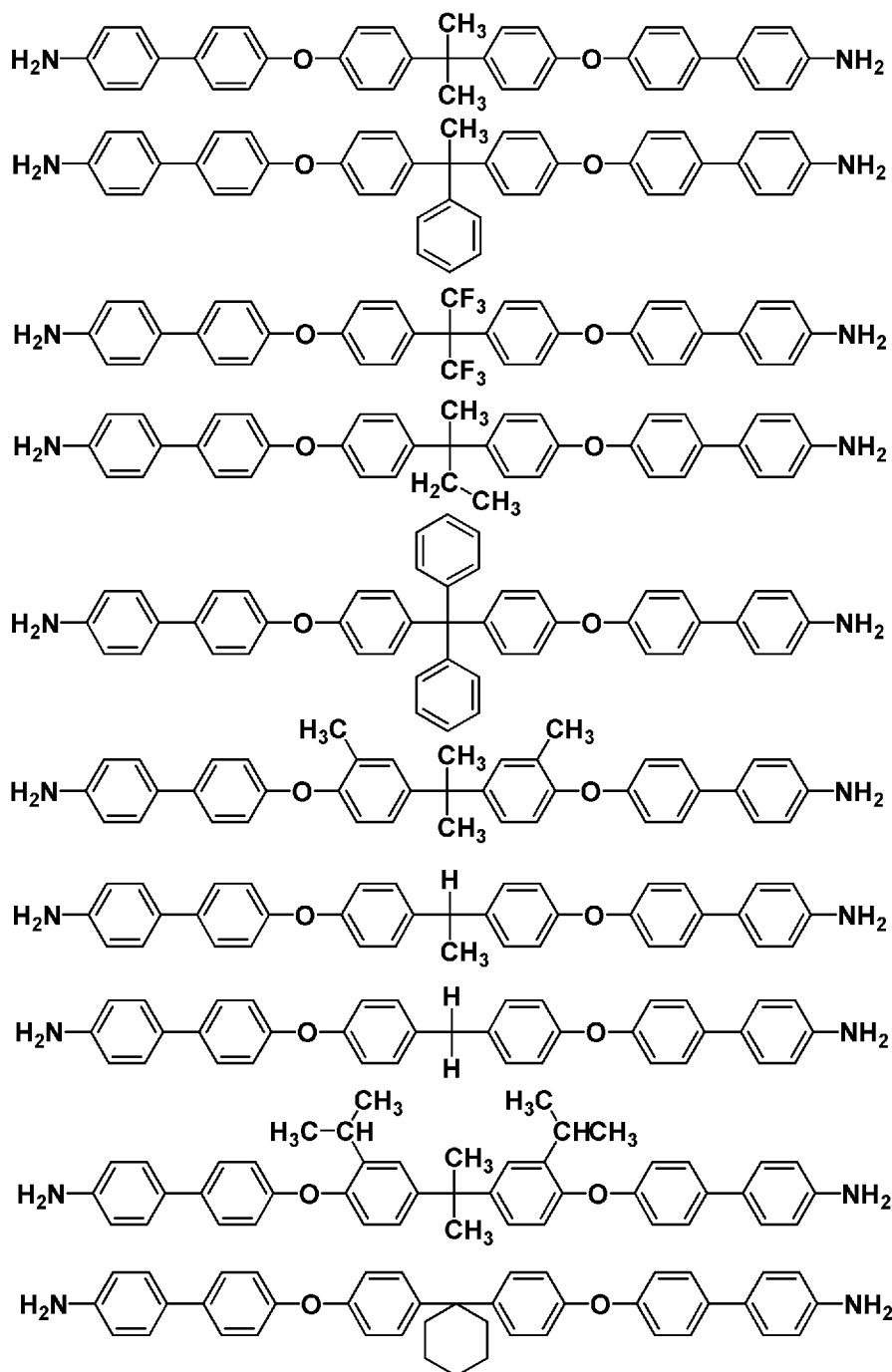
[0087] 以上説明した式(A3)で表されるジアミン化合物(A-3)の具体例としては、下記の化合物が挙げられる。

[化20]



[0088]

[化21]



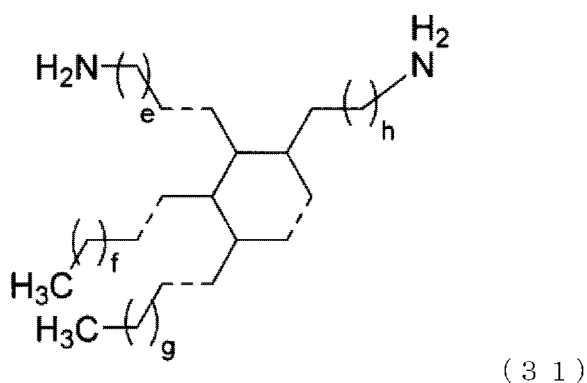
[0089] (ダイマージアミン化合物 (A-4))

高周波数帯域における誘電率、及び誘電性正接の低いブロック共重合体を得やすいことから、ジアミン化合物としては、ダイマージアミン化合物 (A-4) も好ましい。ダイマージアミン化合物 (A-4) は、ダイマー酸が有

するの2つの末端カルボキシ基が、アミノメチル基、又はアミノ基に置換されてなるジアミン化合物である。ダイマー酸は、不飽和脂肪酸の分子間重合反応によって得られる既知の二塩基酸である。ダイマー酸を製造するための工業的製造プロセスは、ほぼ標準化されている。典型的には、ダイマー酸は、炭素原子数11以上22以下の不飽和脂肪酸を、粘土触媒等の存在下に二量化して得られる。工業的に得られるダイマー酸は、オレイン酸、リノール酸、及びリノレン酸等の炭素原子数18の不飽和脂肪酸を二量化して得られる炭素原子数36の二塩基酸が主成分である。工業的に得られるダイマー酸は、精製の度合いに応じ、炭素原子数18のモノマー酸、炭素原子数54のトリマー酸、及び炭素原子数20以上54以下の他の重合脂肪酸を、それぞれ任意の量、含有し得る。

ダイマージアミン化合物（A-4）としては下記式（31）で表されるジアミン化合物が好ましい。

[化22]



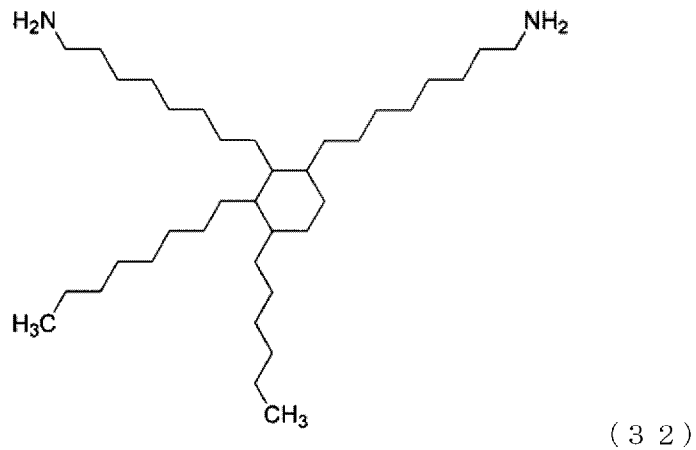
(3 1)

[0090] 式（31）において、e、f、g、及びhはそれぞれ0以上の整数である。e + fは、6以上17以下の整数である。g + hは、8以上19以下の整数である。式（31）中、波線部は炭素－炭素単結合、又は炭素－炭素二重結合を意味する。

[0091] さらに伸度に優れる硬化物を形成できることから、式（31）で表される

ジアミン化合物としては、下記式（３２）で表される化合物が好ましい。

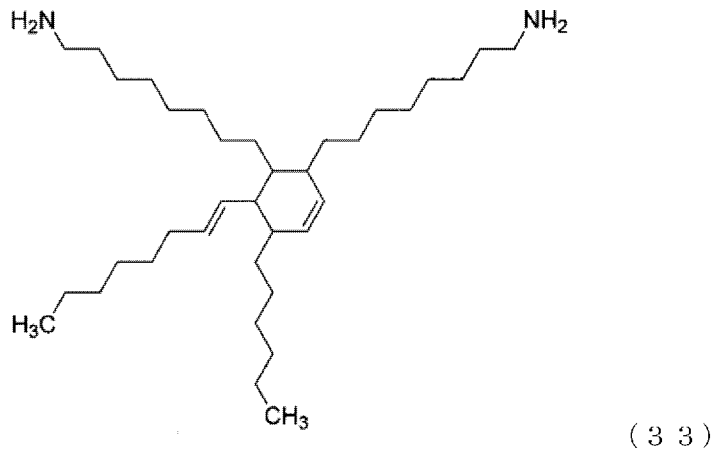
[化23]



（ ３ ２ ）

[0092] 式（３１）で表されるジアミン化合物の市販品としては、下記式（３３）で表される化合物を含む、バーサミン５５１（ＢＡＳＦ社製）、及びプリアミン１０７４（クロードジャパン社製）や、上記式（３２）で表される化合物を含むバーサミン５５２（ＢＡＳＦ社製）、プリアミン１０７３（クロードジャパン社製）、及びプリアミン１０７５（クロードジャパン社製）が挙げられる。このような市販されるダイマージアミン化合物（Ａ－４）は、通常、複数種のアミン化合物を含む混合物である。

[化24]

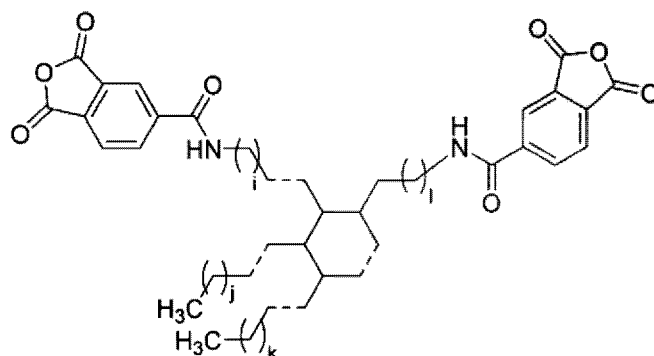


(3 3)

[0093] また、式 (3 1) で表されるジアミン化合物を、トリメリット酸無水物に由来する酸ハライドと反応させることにより、下記式 (3 4) で表されるテトラカルボン酸二無水物が得られる。下記式 (3 4) で表されるテトラカルボン酸二無水物を、ポリアミドマクロモノマー、ポリイミドマクロモノマー、及びブロック共重合体を製造するための原料として用いることも好ましい。

式 (3 4) において、 i 、 j 、 k 、及び l はそれぞれ0以上の整数である。 $i + j$ は、6以上17以下の整数、 $k + l$ は、8以上19以下である。式 (3 4) 中、波線部は炭素－炭素単結合、又は炭素－炭素二重結合を意味する。

[化25]



(3 4)

(3 4)

[0094] ジアミン化合物の総モル数に対する、ジアミン化合物（A－1）、ジアミン化合物（A－2）、ジアミン化合物（A－3）、及びダイマージアミン化合物（A－4）からなる群より選択される１種以上の化合物のモル数の比率は、１０モル％以上１００モル％以下が好ましく、１５モル％以上１００モル％以下がより好ましく、２０モル％以上１００モル％以下がさらに好ましい。

[0095]〔テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸〕

ポリアミドマクロモノマーの製造に用いられるジカルボン酸は、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物である。以下、本明細書において、特段説明のない限り、「ジカルボン酸」は、ポリアミドマクロモノマーの製造に用いられるジカルボン酸は、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸を意味する。

以下、テトラカルボン酸二無水物と、アルコール類とについて説明する。

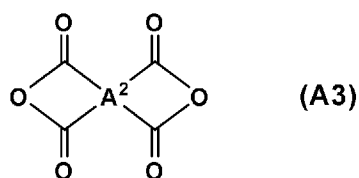
[0096]（テトラカルボン酸二無水物）

テトラカルボン酸二無水物としては、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。テトラカルボン酸二無水物としては、典型的には、従来から、ポリアミック酸及びポリイミド樹脂の製造に用いられているテトラカル

ボン酸二無水物を用いることができる。

テトラカルボン酸二無水物としては、下記式（A 3）で表される化合物が挙げられる。

[化26]



[0097] 式（A 3）中、A²は炭素原子数6以上50以下の4価の有機基である。

[0098] 式（A 3）中、A²は、炭素原子数6以上50以下の4価の有機基であり、式（A 3）における2個の—C O—O—C O—で表される酸無水物基の他に、1又は複数の置換基を有していてもよい。

置換基の好適な例としては、フッ素原子、炭素原子数1以上6以下のアルキル基、炭素原子数1以上6以下のアルコキシ基、炭素原子数1以上6以下のフッ素化アルキル基、炭素原子数1以上6以下のフッ素化アルコキシ基が好ましい。また、式（a 1—1）で表される化合物は、酸無水物基の他にカルボキシ基、カルボン酸エステル基を含んでいてもよい。

置換基がフッ素化アルキル基又はフッ素化アルコキシ基である場合、パーフルオロアルキル基又はパーフルオロアルコキシ基であるのが好ましい。

以上の置換基については、後述の芳香族基が芳香環上に有していてもよい1又は複数の置換基についても同様のことがいえる。

[0099] A²を構成する炭素原子数は8以上がより好ましく、12以上がさらに好ましい。また、A²を構成する炭素原子数は40以下がより好ましく、30以下がさらに好ましい。A²は、脂肪族基であっても、芳香族基であっても、これらの構造を組み合わせた基であってもよい。A²は、炭素原子、及び水素原子の他に、ハロゲン原子、酸素原子、窒素原子、及び硫黄原子を含んでいてもよい。A²が酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を含む場合、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子は、含窒素複素環基、—C O N H—、—N H—、—N =

N－、－CH＝N－、－COO－、－O－、－CO－、－SO－、－SO₂－、－S－、及び－S－S－から選択される基として、A¹に含まれてもよく、－O－、－CO－、－S－、及びから選択される基として、A¹に含まれることがより好ましい。

[0100] 式(A3)で表されるテトラカルボン酸二無水物は、脂肪族基に結合するジカルボン酸無水物基を2つ有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物であっても、芳香族基に結合するジカルボン酸無水物基を少なくとも1つ有する芳香族テトラカルボン酸二無水物であってもよい。

なお、芳香族テトラカルボン酸二無水物は、芳香族基に結合するジカルボン酸無水物基を2つ有するのが好ましい。

[0101] 脂肪族テトラカルボン酸二無水物は、脂環式構造を含有してもよい。該脂環式構造は多環式であってもよい。脂環式構造を有さない脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物（例えば、リカシッドBT-100、新日本理化社製）が挙げられる。

脂環式構造を有する脂肪族テトラカルボン酸二無水物としては、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1, 2, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ- α -シクロペンタノン- α' -スピロ-2"-ノルボルナン-5, 5", 6, 6"-テトラカルボン酸二無水物（例えば、エネハイド（登録商標）CpODA、エネオス社製）、2, 2-ビス（2, 3-ジカルボキシフェノキシ）ヘキサフルオロプロパン二無水物 [5, 5'-(1, 4-フェニレン)ビスノルボルナン]-2, 2', 3, 3'-テトラカルボン酸二無水物（例えば、エネハイド（登録商標）BzDA、エネオス社製）、1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5（テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル）ナフト[1, 2-C]フラン-1, 3-ジオン（例えば、リカシッドTDA-100、新日本理化社製）、が挙げられる。

[0102] 式(A3)で表され、芳香族基に結合するジカルボン酸無水物基を2つ有

する芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ベンゼン二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸二無水物、トリメリット酸(3, 4-ジカルボキシフェニル)二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)メタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェノキシ)エタン二無水物、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニルオキシ)フェニル]プロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)ビフェニル二無水物、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)ナフタレン二無水物、1, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)エタン二無水物(例えば、リカシッドTMEG100、新日本理化社製)、及び1, 10-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)デカン二無水物(例えば、10BTA、黒金化成社製)等が挙げられる。

これらの芳香族テトラカルボン酸二無水物の中では、電気特性に優れる硬化物を形成しやすい点で、2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニルオキシ)フェニル]プロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)ビフェニル二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルオキシ)ビフェニル二無水物、2, 6-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)ナフタレン二無水物、及び α , ω -ビス(3, 4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)ア

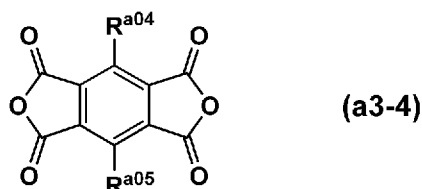
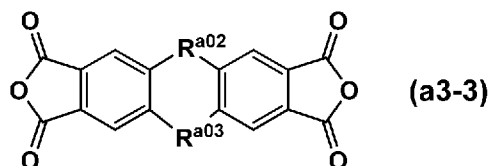
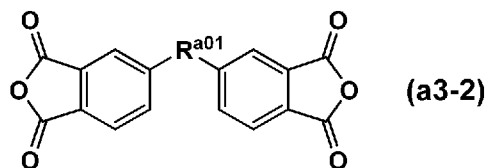
ルカン二無水物が好ましい。 α , ω -ビス(3,4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)アルカン二無水物中の直鎖アルキレン基の炭素原子数は、1以上20以下が好ましく、2以上12以下がより好ましい。 α , ω -ビス(3,4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)アルカン二無水物の好適な具体例としては、1,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)エタン二無水物(例えば、リカシッドTMEG100、新日本理化社製)、及び1,10-ビス(3,4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)デカン二無水物(例えば、10BTA、黒金化成社製)が挙げられる。

[0103] また、ブロック共重合体を含む組成物を用いて形成される膜の反り抑制や、ブロック共重合体を含む組成物に感光性を付与した場合に、当該組成物のフォトリソグラフィー特性が良好である点で、芳香族テトラカルボン酸二無水物がビフェニルテトラカルボン酸二無水物であるのも好ましい。

ビフェニルテトラカルボン酸二無水物としては、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が挙げられ、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。

[0104] 芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、また、例えば、下記一般式(a3-2)～(a3-4)で表される化合物であってもよい。

[化27]



[0105] 上記式 (a 3 - 2) 及び式 (a 3 - 3) において、 R^{a01} 、 R^{a02} 及び R^{a03} は、それぞれ、ハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、酸素原子、硫黄原子、1 つ以上の 2 価元素を介した芳香族基のいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される 2 価の基を示す。 R^{a02} 及び R^{a03} は、同一であっても異なってもよい。

すなわち、 R^{a01} 、 R^{a02} 及び R^{a03} は、炭素－炭素の一重結合、炭素－酸素－炭素のエーテル結合又はハロゲン元素（フッ素、塩素、臭素、ヨウ素）を含んでいてもよい。式 (a 3 - 2) で表される化合物としては、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) プロパン二無水物、ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) メタン二無水物、1, 1 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) エタン二無水物、1, 3 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン、2, 2 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ヘキサフルオロプロパン二無水物、及び 1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン二無水物等が挙げられる。

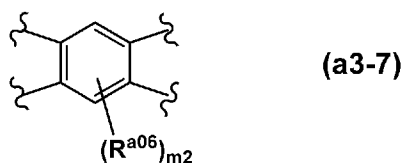
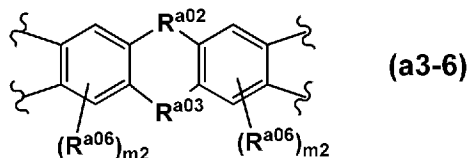
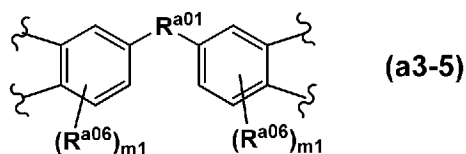
[0106] また、上記式 (a 3 - 4) において、 R^{a04} 、 R^{a05} はハロゲンで置換されていてもよい脂肪族基、1 つ以上の 2 価元素を介した芳香族基、ハロゲンのいずれかであるか、又はそれらの組み合わせによって構成される 1 価の置換

基を示す。 R^{a04} 、及び R^{a05} は、それぞれ同一であっても異なってもよい。式(a3-4)で表される化合物として、ジフルオロピロメリット酸二無水物、及びジクロロピロメリット酸二無水物等も用いることができる。

[0107] ブロック共重合体は、その分子鎖上にラジカル重合性基含有基を有するの
も好ましい。

このため、式(A3)中の4価の有機基 A^2 は、下記式(a3-5)～式(a3-7)で表される基であってもよい。

[化28]



式(a3-5)～式(a3-7)における、 R^{a01} 、 R^{a02} 、及び R^{a03} は、前述の式(a3-2)、式(a3-3)、及び式(a3-4)における、 R^{a01} 、 R^{a02} 、及び R^{a03} と同様である。

式(a3-5)、式(a3-6)、及び式(a3-7)における、 R^{a06} は、ラジカル重合性基含有基である。ラジカル重合性基含有基については後述する。

[0108] (アルコール類)

前述の通り、ジカルボン酸は、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物である。

[0109] アルコール類の構造は、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。ブロック共重合体、及びブロック共重合体を含む樹脂膜形成用組成物に感光性を付与できることから、アルコール類がラジカル重合性基を有するのも好ましい。

ラジカル重合性基としては、典型的には、エチレン性不飽和二重結合を含有する基が挙げられる。エチレン性不飽和二重結合含有基としては、ビニル基、及びアリル基等のアルケニル基を含むアルケニル基含有基が好ましく、(メタ)アクリロイル基含有基がより好ましい。

[0110] テトラカルボン酸二無水物と反応させることによりジカルボン酸化合物を与えるアルコール類としては、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*n*-ペンタノール、及び*n*-ヘキサノール等のアルカンモノオール；フェノール、*p*-クレゾール、*m*-クレゾール、*o*-クレゾール、 α -ナフトール、及び β -ナフトール等のフェノール類又はナフトール類；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、1,3-プロパンジオールモノメチルエーテル、1,3-プロパンジオ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、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、及びジ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類のモノエーテル；前述のラジカル重合性基を有するアルコール類が挙げられる。

[0111] ラジカル重合性基を有するアルコール類の好ましい例としては、ジオール類のモノ(メタ)アクリレート、*N*-ヒドロキシアルキル置換(メタ)アクリルアミド、水酸基含有不飽和ケトン、アルケニルアルコール、炭素原子数3以上のアルケニル基を有するジオール類のモノアルケニルエーテルが挙げられる。

[0112] ジオール類のモノ(メタ)アクリレートを与えるジオール類としては、エチレングリコール、1,2-プロパンジオール、及び1,3-プロパンジオール

ール等のアルカンジオール（アルキレングリコール）；ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、及びトリプロピレングリコール等のオリゴ又はポリアルキレングリコール：1，4-シクロヘキサジオール、1，3-シクロヘキサジオール、及び1，2-シクロヘキサジオール等のシクロアルカンジオール；が挙げられる。

ジオール類のモノ（メタ）アクリレートを与えるジオール類はこれらには限定されない。

アルカンジオールの炭素原子数は、2以上10以下が好ましく、2以上6以下がより好ましく、2以上4以下がより好ましい。オリゴ又はポリアルキレングリコールの炭素原子数は、4以上20以下が好ましく、4以上10以下がより好ましい。シクロアルカンジオールの炭素原子数は、4以上8以下が好ましく、5以上7以下がより好ましい。

アルカンジオール、並びにオリゴ又はポリアルキレングリコールは、直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

[0113] N-ヒドロキシアルキル置換（メタ）アクリルアミドが有するN-ヒドロキシアルキル基の炭素原子数は、2以上10以下が好ましく、2以上6以下がより好ましく、2以上4以下がさらに好ましい。N-ヒドロキシアルキル置換（メタ）アクリルアミドが有するN-ヒドロキシアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

[0114] 水酸基含有不飽和ケトン、カルボニル基にヒドロキシアルキル基とアルケニル基とが結合した化合物であるのが好ましい。ヒドロキシアルキル基の炭素原子数は、2以上10以下が好ましく、2以上6以下がより好ましく、2以上4以下がさらに好ましい。ヒドロキシアルキル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。アルケニル基の炭素原子数は、2以上10以下が好ましく、2以上6以下がより好ましく、2以上4以下がさらに好ましい。アルケニル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

[0115] アルケニルアルコールの炭素原子数は、3以上10以下が好ましく、3以上6以下がより好ましく、3又は4がさらに好ましい。アルケニルアルコー

ルは、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

[0116] 炭素原子数3以上のアルケニル基を有するジオール類のモノアルケニルエーテルについて、当該ジオール類のモノアルケニルエーテルを与えるジオール類は、ジオール類のモノ（メタ）アクリレートを与えるジオール類と同様である。

アルケニル基の炭素原子数は、3以上であり、3以上10以下が好ましく、3以上6以下がより好ましい。アルケニル基は、直鎖状であっても、分岐鎖状であってもよい。

[0117] ラジカル重合性基を有するアルコール類の好ましい具体例としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロピル（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-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-tert-ブチルオキシプロピル（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-シクロヘキシルオキシプロピル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシプロパン-2-イル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（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、5-ヒドロキシペンチル（メタ）アクリレート、6-ヒドロキシヘキシル（メタ）アクリレート、2-（2-ヒドロキシエトキシ）エチル（メタ）アクリレート、及びフタル酸1-（2-（メタ）アクリロイルオキシエチル）2-（2-ヒドロキシプロピル）等のジオール類のモノ（メタ）アクリレート；N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N-（3-ヒドロキシプロピル）（メタ）アクリルアミド等のN-ヒドロキシアルキル置換（メタ）アクリルアミド；（ヒドロキシメチル）ビニルケトン、及び（2-ヒドロキシエチル）ビニルケトン等の水酸基含有ケトン；アリルアルコール、4-ブテン-1-オール、5-ヘキセン-1-オール、3-ヘキセン-1-オール、6-ヘプテン-1-オール、5-オクテン-1-オール、3-オクテン-1-オール、3-ノネン-

1-オール、6-ノネン-1-オール、9-デセン-1-オール、4-デセン-1-オール、10-ウンデセン-1-オール、11-ドデセン-1-オール、エライドリノレイルアルコール、オレイルアルコール、リノレイルアルコール、リノレニルアルコール、及びエルシルアルコール等のアルケニルアルコール；エチレングリコールモノアリルエーテル、2-アリルオキシプロパン-1-オール、1-アリルオキシプロパン-2-オール、1,3-プロパンジオールモノアリルエーテル、1,4-ブタンジオールモノアリルエーテル、1,5-ペンタンジオールモノアリルエーテル、及び1,6-ヘキサジオールモノアリルエーテル等の炭素原子数3以上のアルケニル基を有するジオール類のモノアルケニルエーテルが挙げられる。

なお、本出願の明細書において（メタ）アクリレートは、アクリレート、及びメタクリレートの双方を意味する。

[0118] （ジカルボン酸の製造）

以上説明したテトラカルボン酸二無水物と、アルコール類とを反応させることにより重合性ジカルボン酸が得られる。アルコール類は、カルボン酸無水物基と反応し、カルボキシ基と、エステル基とを生成させる。

[0119] 前述したテトラカルボン酸二無水物に、 $R^{a21}-OH$ で表されるアルコールを反応させることでジカルボン酸が得られる。

R^{a21} は、アルコール類から水酸基を除いた残基である。

このようなジカルボン酸は、当該ジカルボン酸において隣接する炭素原子上に位置する、カルボキシ基と、 $-COO-R^{a21}$ で表される基とのペアを、2対有する。

[0120] カルボキシ基と、 $-COO-R^{a21}$ で表される基とのペアを、2対有する上記のジカルボン酸には、カルボキシ基の位置と、 $-COO-R^{a21}$ で表される基の位置とが異なる異性体が存在し得る。上記のジカルボン酸としては、このような異性体のうちの1種を単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

本出願の明細書、及び特許請求の範囲では、ポリアミドマクロモノマーに

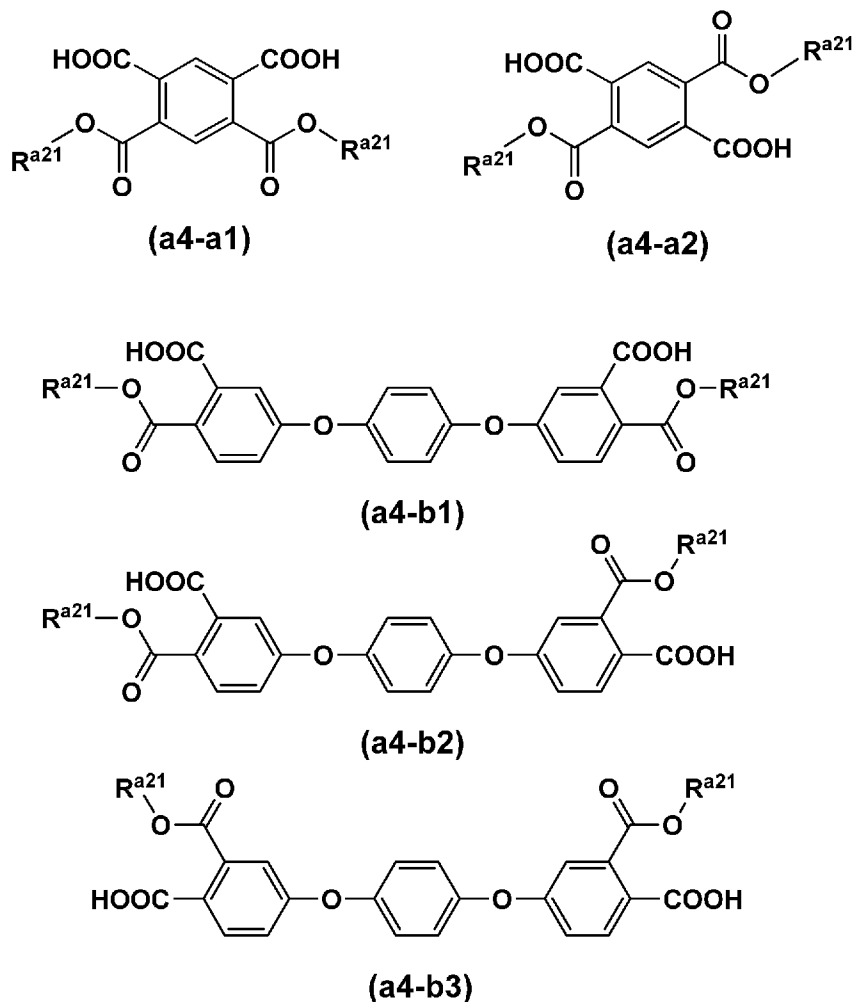
由来するブロック、及びポリイミドマクロモノマーに由来するブロックが、ジカルボン酸の複数の異性体に由来する複数種の構成単位を含むことを許容するものとする。

[0121] 一例として、ピロメリット酸二無水物に対応するジカルボン酸に関しては、異性体として、下記式 (a 4 - a 1) で表される化合物と、下記式 (a 4 - a 2) で表される化合物とが存在する。また、1, 4 - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ベンゼン二無水物に対応するジカルボン酸に関しては、異性体として、下記式 (a 4 - b 1) で表される化合物と、下記式 (a 4 - b 2) で表される化合物と、下記式 (a 4 - b 3) で表される化合物とが存在する。

下記式 (a 4 - a 1)、式 (a 4 - a 2)、及び式 (a 4 - b 1) ~ 式 (a 4 - b 3) において、 R^{a21} は、それぞれ上述した通りである。

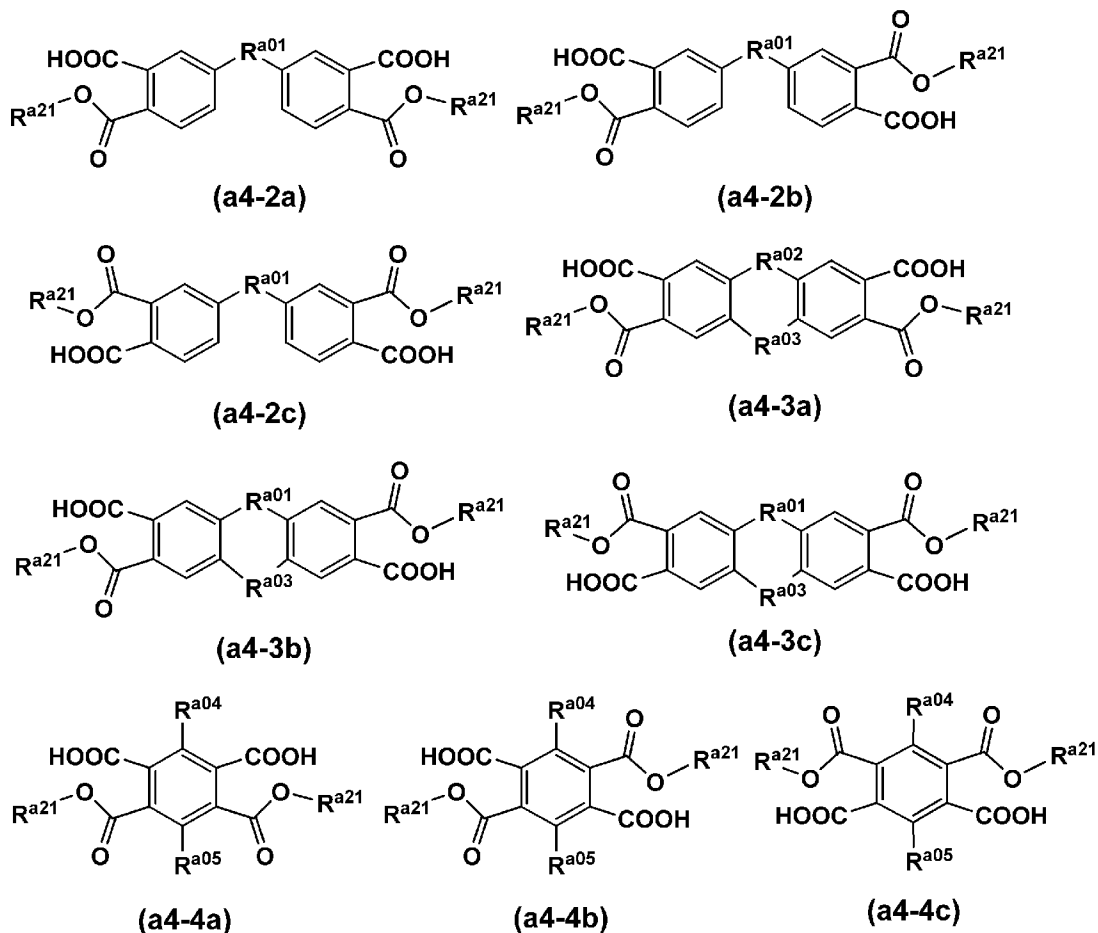
[0122]

[化29]



[0123] 前述の式 (a 3 - 2) ~ 式 (a 3 - 4) で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するジカルボン酸としては、下記式 (a 4 - 2 a) ~ 式 (a 4 - 2 c)、式 (a 4 - 3 a) ~ 式 (a 4 - 3 c)、及び式 (a 4 - 4 a) ~ 式 (a 4 - 4 c) で表される化合物が挙げられる。式 (a 4 - 2 a) ~ 式 (a 4 - 2 c)、式 (a 4 - 3 a) ~ 式 (a 4 - 3 c)、及び式 (a 4 - 4 a) ~ 式 (a 4 - 4 c) において、R^{a01} ~ R^{a05} は、式 (a 3 - 2) ~ 式 (a 3 - 4) におけるこれらと同様である。式 (a 4 - 2 a) ~ 式 (a 4 - 2 c)、式 (a 4 - 3 a) ~ 式 (a 4 - 3 c)、及び式 (a 4 - 4 a) ~ 式 (a 4 - 4 c) において、R^{a21} は、前述の通りである。

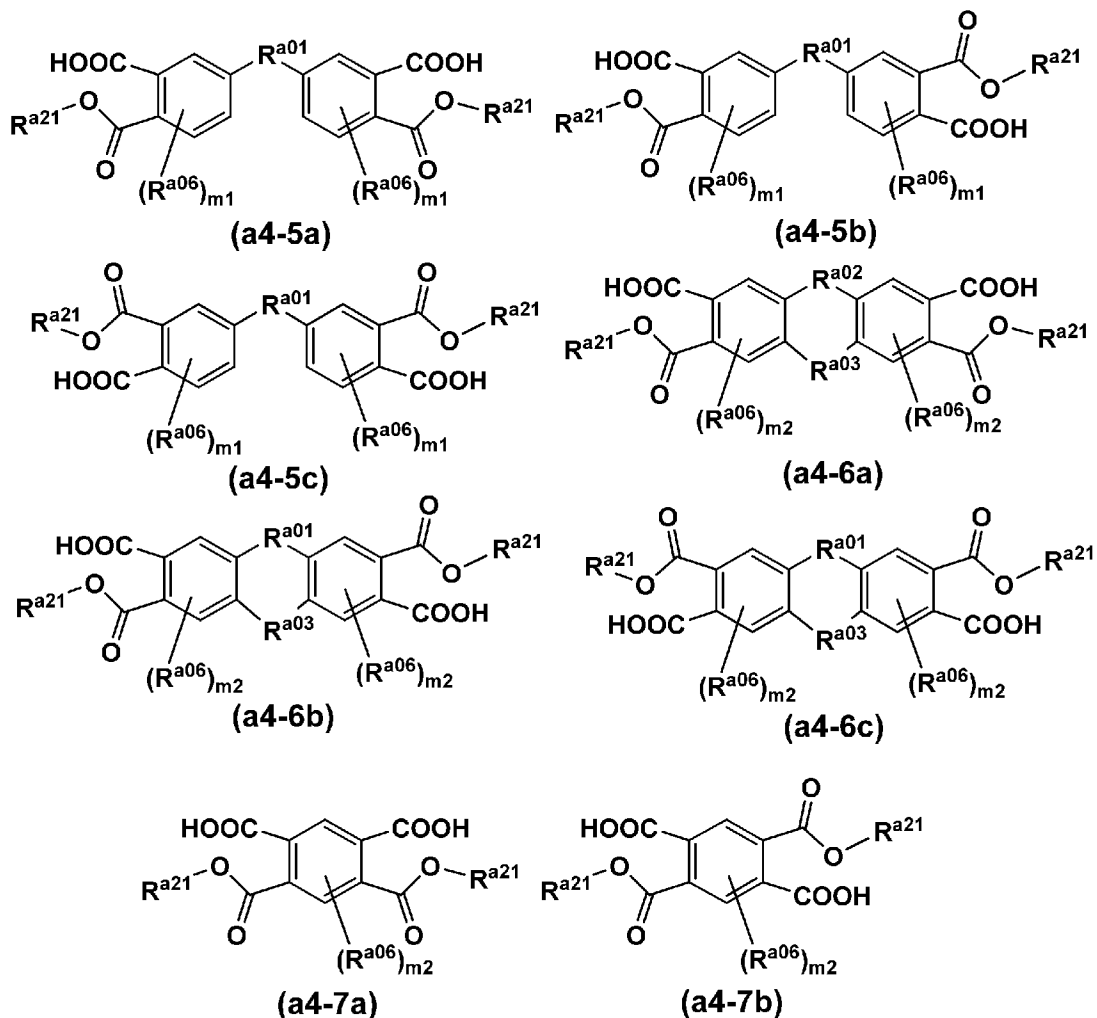
[化30]



[0124] 前述の式 (a 3-5) ~ 式 (a 3-7) で表されるテトラカルボン酸二無水物に対応するジカルボン酸としては、下記式 (a 4-5 a) ~ 式 (a 4-5 c)、式 (a 4-6 a) ~ 式 (a 4-6 c)、式 (a 4-7 a)、及び式 (a 4-7 b) で表される化合物が挙げられる。式 (a 4-5 a) ~ 式 (a 4-5 c)、式 (a 4-6 a) ~ 式 (a 4-6 c)、式 (a 4-7 a)、式 (a 4-7 b) において、 $\text{R}^{\text{a}01} \sim \text{R}^{\text{a}03}$ 、 $\text{R}^{\text{a}06}$ 、 $m1$ 、及び $m2$ は、式 (a 3-5) ~ 式 (a 3-7) におけるこれらと同様である。式 (a 4-5 a) ~ 式 (a 4-5 c)、式 (a 4-6 a) ~ 式 (a 4-6 c)、式 (a 4-7 a)、及び式 (a 4-7 b) において、 $\text{R}^{\text{a}21}$ は、前述の通りである。

[0125]

[化31]



[0126] テトラカルボン酸二無水物と、アルコール類との反応は、通常、有機溶媒中で行われる。テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応に使用される有機溶媒は、テトラカルボン酸二無水物及びアルコール類を溶解させることができ、テトラカルボン酸二無水物及びアルコール類と反応しない有機溶媒であれば特に限定されない。有機溶媒は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0127] テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応に用いる有機溶媒の例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド、

N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルイソブチルアミド、N, N-ジエチルアセトアミド、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-ジメチルイソ酪酸アミド、メトキシーN, N-ジメチルプロピオンアミド、ブトキシーN, N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチルカプロラクタム、N, N'-ジメチルプロピレンウレア、N, N, N', N'-テトラメチルウレア、及びピリジン等の含窒素極性溶媒；ジメチルスルホキシド；スルホラン； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、及び α -メチル- γ -カプロラクトン等のラクトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、及びシュウ酸ジエチル等のエステル類；エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネート等のカーボネート；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；アセトニトリル；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等のエーテル類；ジクロロメタン、1, 2-ジクロロエタン、1, 4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、及び o -ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等が挙げられる。

これらの有機溶媒は、1種を単独で用いられても2種以上を組み合わせ用いられてもよい。

[0128] これらの有機溶媒の中では、N-メチル-2-ピロリドン、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-ジメチルホルムアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、及びN, N, N', N'-テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤が好ましい。

[0129] テトラカルボン酸二無水物と、アルコール類とを反応させる際の温度は、反応が良好に進行する限り特に限定されない。典型的には、テトラカルボン酸二無水物と、アルコール類との反応温度は、 -5°C 以上 120°C 以下が好

ましく、0℃以上80℃以下がより好ましく、0℃以上50℃以下が特に好ましい。テトラカルボン酸二無水物と、アルコール類とを反応させる時間は、反応温度によっても異なるが、典型的には、30分以上20時間以下が好ましく、1時間以上8時間以下がより好ましく、2時間以上6時間以下が特に好ましい。

[0130] テトラカルボン酸二無水物と、アルコール類との反応中のエチレン性不飽和二重結合間の架橋を防ぐ目的で、重合禁止剤を少量用いてもよい。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、及びビス-*tert*-ブチルヒドロキシトルエン等のフェノール類や、フェノチアジンが挙げられる。重合禁止剤の使用量は、例えば、エチレン性不飽和二重結合のモル数に対して、0.01モル%以上5モル%以下が好ましい。

[0131] テトラカルボン酸二無水物と、アルコール類との反応は、ピリジン、トリエチルアミン、ジイソプロピルエチルアミン、4-ジメチルアミノピリジン、1,4-アザビスクロ[2,2,2]オクタン等の有機塩基の存在下に行ってもよい。これらの塩基は単独で用いてもよく、2種類以上を同時に用いてもよい。

[0132] アルコール類の使用量は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対して、1.8モル以上2.2モル以下が好ましく、2モル以上2.1モル以下がより好ましい。

[0133] ジカルボン酸の製造において、製造条件によっては、一方のジカルボン酸無水物基のみがアルコール類と反応することにより、ジカルボン酸無水物基を有するモノカルボン酸化合物が生成したり、テトラカルボン酸二無水物の一部が反応系内の水分と反応することにより、テトラカルボン酸化合物やトリカルボン酸化合物が生成したりする。

所望する効果が損なわれない限りにおいて、上記のモノカルボン酸化合物、トリカルボン酸化合物、及びテトラカルボン酸化合物から選択される少なくとも1種を含むジカルボン酸を、ポリアミドマクロモノマー、ポリイミド

マクロモノマー、及びブロック共重合体の製造に用いることができる。

重合性ジカルボン酸が、不純物として上記のモノカルボン酸化合物、トリカルボン酸化合物、及びテトラカルボン酸化合物から選択される少なくとも1種を含む場合、ジカルボン酸中の、不純物としての、上記のモノカルボン酸化合物、トリカルボン酸化合物、及びテトラカルボン酸化合物から選択される少なくとも1種の含有量は、不純物の質量を含むジカルボン酸の質量に対して、30質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましく、5質量%以下がさらに好ましく、1質量%以下が特に好ましい。

[0134] [ポリアミドマクロモノマーの製造方法]

ポリアミドマクロモノマーの製造方法は、前述のジアミン化合物と、ジカルボン酸とを、ポリアミドマクロモノマーの重量平均分子量が前述の所定の範囲内に増加するまで、前述のジアミン化合物と、ジカルボン酸とを、重縮合できる方法であれば特に限定されない。

好ましい方法としては、縮合剤の存在下に、前述のジアミン化合物と、ジカルボン酸とを縮合させる方法が挙げられる。必要に応じて、縮合剤とともに、縮合助剤を用いるのも好ましい。

縮合剤、及び縮合助剤としては、従来より、ジカルボン酸と、ジアミン化合物との縮合に用いられていた化合物であれば特に限定されない。

[0135] 好ましい縮合剤としては、ジシクロヘキシルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド、ジイソプロピルカルボジイミド、1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩、1-シクロヘキシル-3-(2-モルホリノエチル)-カルボジイミド・メトトルエンスルホン酸塩、1,3-ビス(2,2-ジメチル-1,3-ジオキソラン-4-イルメチル)カルボジイミド、ポリマー担持型1-ベンジル-3-シクロヘキシルカルボジイミド、及びポリマー担持型1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミドからなる群より選択される少なくとも1種が挙げられる。

[0136] 縮合剤の使用量は、所望する分子量のポリアミドマクロモノマーが得られる限り特に限定されない。縮合剤の使用量は、典型的には、ジカルボン酸 1 モルに対して、1 モル以上 5 モル以下が好ましく、2 モル以上 4 モル以下がより好ましく、2 モル以上 3 モル以下がさらに好ましい。

また、ポリアミドマクロモノマーを製造する際の、ジカルボン酸の量とジアミン化合物の量との比率は、所望する分子量のポリアミドマクロモノマーを製造できる限り特に限定されない。

ポリアミドマクロモノマーが、アミノ基末端を有する場合、(ジカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物のモル数) / (ジアミン化合物のモル数) で示される原料比率を、好ましくは $0.5 / 1 \sim 0.95 / 1$ 、より好ましくは $0.55 / 1 \sim 0.80 / 1$ の範囲内で調整するのがよい。(ジカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物のモル数) / (ジアミン化合物のモル数) の値が小さいほど、マクロモノマーの分子鎖が伸長しにくく、低分子量のマクロモノマーを得やすい。

ポリアミドマクロモノマーが、ジカルボン酸無水物基末端、又はカルボキシ基末端を有する場合、(ジアミン化合物のモル数) / (ジカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物のモル数) で示される原料比率を、好ましくは $0.5 / 1 \sim 0.95 / 1$ 、より好ましくは $0.55 / 1 \sim 0.80 / 1$ の範囲内で調整するのがよい。(ジアミン化合物のモル数) / (ジカルボン酸又はテトラカルボン酸二無水物のモル数) の値が小さいほど、マクロモノマーの分子鎖が伸長しにくく、低分子量のマクロモノマーを得やすい。

[0137] 具体的には、ジカルボン酸と、ジアミン化合物とを、上記の縮合剤の存在下に、有機溶剤中で、例えば、 -20°C 以上 150°C 以下、好ましくは 0°C 以上 50°C 以下において、30 分以上 24 時間以下、好ましくは 1 時間以上 4 時間以下反応させる。

[0138] 重縮合を行う際に使用する溶媒としては、テトラカルボン酸二無水物と、アルコール類との反応において使用され得る前述の溶媒を用いることができる。

溶媒の使用量は、ジカルボン酸の質量とジアミン化合物の質量との合計 100 質量部に対して、50 質量部以上 10000 質量部以下が好ましく、100 質量部以上 2000 質量部以下がより好ましく、150 質量部以上 1000 質量部以下がさらに好ましい。

[0139] ポリアミドマクロモノマーを製造する際の、ジカルボン酸及びジアミン化合物の使用量は特に限定されない。ジアミン化合物の量は、ジカルボン酸 1 モルに対して、好ましくは 0.8 モル以上 1.2 モル以下であり、より好ましくは 0.9 モル以上 1.1 モル以下であり、特に好ましくは 0.95 モル以上 1.05 モル以下である。

[0140] 以上のようにして製造されたポリアミドマクロモノマーは、溶液や懸濁液の状態、又は周知の方法で反応液から分離、回収された後、ブロック共重合体の製造に使用される。

[0141] [ポリイミドマクロモノマー]

ポリイミドマクロモノマーは、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とが重合したポリアミック酸マクロモノマー、又は上記のポリアミドマクロモノマーがイミド化したマクロモノマーである。

例えば、上記のマクロモノマーを加熱する場合、前述のアルコール類の脱離をとともなうイミド化が進行する。

[0142] ポリアミック酸マクロモノマーは、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とを用いて、周知の方法により合成することができる。

テトラカルボン酸二無水物としては、ポリアミドマクロモノマーについてジカルボン酸の原料として説明したテトラカルボン酸二無水物を好ましく用いることができる。ジアミン化合物としては、ポリアミドマクロモノマーについて説明したジアミン化合物を好ましく用いることができる。

[0143] ポリアミック酸マクロモノマーを合成する際の、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物の使用量は特に限定されない。ジアミン化合物の量は、テトラカルボン酸二無水物 1 モルに対して、好ましくは 0.8 モル以上 1.2 モル以下であり、より好ましくは 0.9 モル以上 1.1 モル以下であり

、特に好ましくは0.95モル以上1.05モル以下である。

[0144] テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との反応は、通常、有機溶媒中で行われる。テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との反応に使用される有機溶媒は、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物を溶解させることができ、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物と反応しない有機溶媒であれば特に限定されない。有機溶媒は単独で又は2種以上を混合して用いることができる。

[0145] テトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物との反応に用いる有機溶媒の例としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルプロピオンアミド、N,N-ジメチルイソブチルアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、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、ブトキシ-N,N-ジメチルプロピオンアミド、N-メチルカプロラクタム、N,N'-ジメチルプロピレンウレア、N,N,N',N'-テトラメチルウレア、及びピリジン等の含窒素極性溶媒；ジメチルスルホキシド；スルホラン； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、及び α -メチル- γ -カプロラクトン等のラクトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、及びシュウ酸ジエチル等のエステル類；エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネート等のカーボネート；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、及びシクロヘキサノン等のケトン類；アセトニトリル；エチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等のエーテル類；ジクロロメタン、1,2-ジクロロエタン、1,4-ジクロロブタン、クロロベンゼン、及びo-ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類；ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、及びキシレン等が挙げられる。

これらの有機溶媒は、1種を単独で用いられても2種以上を組み合わせで用いられてもよい。

[0146] これらの有機溶媒の中では、生成するポリアミック酸マクロモノマーの溶解性から、N-メチル-2-ピロリドン、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-ジメチルホルムアミド、N,N-ジエチルホルムアミド、N-メチルカプロラクタム、及びN,N,N',N'-テトラメチルウレア等の含窒素極性溶剤が好ましい。

[0147] テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とを反応させる際の温度は、反応が良好に進行する限り特に限定されない。典型的には、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物との反応温度は、-5℃以上120℃以下が好ましく、0℃以上80℃以下がより好ましく、0℃以上50℃以下が特に好ましい。テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物とを反応させる時間は、反応温度によっても異なるが、典型的には、30分以上20時間以下が好ましく、1時間以上12時間以下がより好ましく、4時間以上10時間以下が特に好ましい。

[0148] なお、上記の方法でポリアミック酸マクロモノマーを製造する場合、ポリアミック酸マクロモノマーの一部で閉環が生じ、部分的にイミド化が進行する場合がある。便宜的に、イミド化率が50%以下である樹脂を、ポリアミック酸マクロモノマーとし、イミド化率が50%超である樹脂をポリイミドマクロモノマーとする。

[0149] また、テトラカルボン酸二無水物、及び／又はジアミン化合物がエチレン性不飽和二重結合を含むラジカル重合性基含有基を有する場合、反応中のエチレン性不飽和二重結合間の架橋を防ぐ目的で、重合禁止剤を少量用いてもよい。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、及びビス-tert-ブチルヒドロキシトルエン等のフェノール類や、フェノチアジンが挙げられる。重合禁止剤の使用量は、例えば、エチレン性不飽和二重結合のモル数に対して、0.01モル%以上5モル%以下が好ましい。

[0150] 以上説明した方法により、ポリアミック酸マクロモノマーを含む溶液が得られる。

得られたポリアミック酸マクロモノマーを、閉環させてイミド化することによりポリイミドマクロモノマーが生成する。

イミド化の方法は特に限定されない。イミド化は、加熱により行われてもよく、イミド化剤を用いて行われてもよい。

[0151] 加熱によりイミド化を行う場合、加熱は、ポリアミック酸マクロモノマーの溶液又は懸濁液に対して行われてもよく、固体状のポリアミック酸マクロモノマーに対して行われてもよい。

ポリアミック酸マクロモノマーの溶液を加熱してイミド化を行う場合、イミド化の際に副生する水を除去しながら加熱を行うのが好ましい。

イミド化のための加熱の条件は、ポリアミック酸マクロモノマー又はポリイミドマクロモノマーが分解せず、良好にイミド化が進行する限り特に限定されない。

ポリアミック酸マクロモノマーの溶液に対して加熱を行う場合、典型的には、加熱温度として80℃以上220℃以下が好ましく、100℃以上200℃以下がより好ましく、120℃以上180℃以下が特に好ましい。固体状のポリアミック酸マクロモノマーに対して加熱を行う場合、典型的には、加熱温度として、180℃以上400℃以下が好ましく、200℃以上350℃以下がより好ましい。

加熱時間は、加熱温度にもよるが、典型的には、1時間以上24時間以下が好ましく、2時間以上12時間以下がより好ましい。

前述のポリイミドマクロモノマーを加熱して、ポリイミドマクロモノマーを生成する場合、上記のポリアミック酸の加熱と同様に、ポリイミドマクロモノマーを加熱することにより、ポリイミドマクロモノマーを生成させることができる。

[0152] イミド化剤により、ポリアミック酸マクロモノマーをイミド化する場合、通常、ポリアミック酸マクロモノマーの溶液又は懸濁液に対してイミド化剤

を加えてイミド化が実施される。イミド化剤によるイミド化を行う場合に用いることができる有機溶媒としては、例えば、ポリアミック酸マクロモノマーの調製に用いることができる有機溶媒と同様の有機溶媒を用いることができる。

イミド化剤によるイミド化を行う場合に、ポリアミック酸マクロモノマーの溶液又は懸濁液におけるポリアミック酸マクロモノマーの濃度は特に限定されない。典型的には、ポリアミック酸マクロモノマーの溶液又は懸濁液におけるポリアミック酸マクロモノマーの濃度は、5質量%以上50質量%以下が好ましく、10質量%以上30質量%以下がより好ましい。

イミド化剤の使用量は特に限定されない。イミド化剤の使用量は、イミド化剤の種類に応じて、ポリアミック酸マクロモノマーが所望する程度にイミド化されるように選択される。

イミド化剤によるイミド化を行う場合の反応温度は、特に限定されない。反応温度は、例えば、0℃以上100℃以下が好ましく、5℃以上50℃以下がより好ましい。

イミド化剤を用いる場合のイミド化反応の時間は、特に限定されない。イミド化反応は、イミド化剤の種類に応じて、例えば、30分以上24時間程度行われるのが好ましく、1時間以上12時間以下行われるのがより好ましく、2時間以上6時間以下行われるのがさらに好ましい。

[0153] イミド化剤としては、無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸、無水トリフルオロ酢酸、アセチルクロライド、トシルクロライド、メシルクロライド、クロルギ酸エチル、トリフェニルホスフィンとジベンゾイミダゾリルジスルフィド、ジシクロヘキシルカルボジイミド、カルボジイミダゾール、2-エトキシー-1-エトキシカルボニル-1, 2-ジヒドロキノリン、及びシュウ酸N, N'-ジスクシンイミジルエステル等の脱水剤や、ピリジン、ピコリン、2, 6-ルチジン、コリジン、トリエチルアミン、N-メチルモルフォリン、4-N, N'-ジメチルアミノピリジン、イソキノリン、トリエチルアミン、1, 4-ジアザビシクロ〔2. 2. 2〕オクタン、及び1,

8-ジアザビシクロ〔5．4．0〕-7-ウンデセン等の塩基性化合物が挙げられる。

[0154] <ブロック共重合体の製造方法>

ブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマー、及び／又はポリイミドマクロモノマーであるマクロモノマーと、テトラカルボン酸二無水物、及び／又はテトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物とを共重合させることにより製造される。

ポリアミドマクロモノマー、及びポリイミドマクロモノマーについては、前述の通りである。

テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応物であるジカルボン酸については、ポリアミドマクロモノマーの原料として前述したジカルボン酸を好適にもちいることができる。

テトラカルボン酸二無水物としては、ポリアミドマクロモノマーについてジカルボン酸の原料として前述したテトラカルボン酸二無水物を好適に用いることができる。

[0155] ブロック共重合体における、ポリアミドマクロモノマーに由来する構成単位、及びポリイミドマクロモノマーに由来する構成単位の含有量の比率は、前述の通りである。

ブロック共重合体を合成する際の、テトラカルボン酸二無水物、及び／又は前述ジカルボン酸の使用量と、ジアミン化合物の使用量とは、所望する効果が損なわれない限り特に限定されない。

典型的には、ジアミン化合物の使用量は、テトラカルボン酸二無水物、及び／又は前述のジカルボン酸の合計1モルに対して、好ましくは0.8モル以上1.2モル以下であり、より好ましくは0.9モル以上1.1モル以下用いることがより好ましく、特に好ましくは0.95モル以上1.05モル以下である。

[0156] ジカルボン酸を用いる場合、ブロック共重合体は、前述のポリアミドマクロモノマーの製造方法と同様の方法により製造することができる。

この場合、前述の種類、及び量の縮合剤を用いるのが好ましい。

具体的には、ジカルボン酸と、ジアミン化合物とを、前述の縮合剤の存在下に、有機溶剤中で、例えば、 -20°C 以上 150°C 以下、好ましくは 0°C 以上 50°C 以下において、30分以上24時間以下、好ましくは1時間以上4時間以下反応させることにより、ブロック共重合体を得ることができる。

[0157] テトラカルボン酸二無水物を用いる場合、ブロック共重合体は、前述のポリアミック酸の製造方法と同様の方法により製造することができる。

具体的には、テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物と、ポリアミドマクロモノマー及び／又はポリイミドマクロモノマーとの反応温度は、 -5°C 以上 120°C 以下が好ましく、 0°C 以上 80°C 以下がより好ましく、 0°C 以上 50°C 以下が特に好ましい。テトラカルボン酸二無水物と、ジアミン化合物と、ポリアミドマクロモノマー及び／又はポリイミドマクロモノマーとを反応させる時間は、反応温度によっても異なるが、典型的には、30分以上20時間以下が好ましく、1時間以上8時間以下がより好ましく、2時間以上6時間以下が特に好ましい。

[0158] 高周波数帯域において優れた誘電特性を示すブロック共重合体を得やすい点から、ブロック共重合体は、好ましくは炭素原子数2以上50以下、より好ましくは炭素原子数3以上40以下の2価の脂肪族炭化水素基を含むのが好ましい。

ブロック共重合体の分子鎖における、かかる2価の脂肪族炭化水素基の位置は特に限定されない。

炭素原子数2以上50以下の2価の脂肪族炭化水素基を分子鎖中に与える単量体としては、例えば、前述のダイマージアミン化合物(A-4)や、前述の α , ω -ビス(3,4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)アルカン二無水物が挙げられる。

[0159] ブロック共重合体の重量平均分子量は、その用途にあわせて適宜設定すればよい。ブロック共重合体の重量平均分子量は、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）によるポリスチレン換算の重量平均分子量として

測定することができる。ブロック共重合体の重量平均分子量は、例えば、機械特性が良好な樹脂膜を得る観点で、上記ポリスチレン換算で5000以上であり、15000以上が好ましく、250000000以上がより好ましい。一方、得られるブロック共重合体の重量平均分子量は、有機溶媒への溶解性の点等から、例えば上記ポリスチレン換算で100000以下であり、80000以下が好ましく、50000以下がより好ましい。

この重量平均分子量は、テトラカルボン酸二無水物、及び／又は前述のジカルボン酸とジアミン化合物との配合量や、溶媒や反応温度等の反応条件を調整して、上述の値とすればよい。

[0160] ブロック共重合体、又はブロック共重合体に由来するポリイミド樹脂を含む樹脂膜形成用組成物の保存安定性を向上や、ブロック共重合体、又はブロック共重合体に由来するポリイミド樹脂を含む樹脂膜の機械特性のさらなる向上、ブロック共重合体を製造する際の重合の再現性の向上等を目的として、ブロック共重合体の主鎖末端は、末端封止剤で封止されてもよい。末端封止剤としては、モノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸ハロゲン化物、モノ活性エステル化合物等が挙げられる。

末端封止に用いられるモノアミンとしては、公知の化合物を使用できる。モノアミンとしては、例えば、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、3-ヒドロキシアニリン、4-ヒドロキシアニリン、3-アミノチオフェノール、及び4-アミノチオフェノール等の芳香族モノアミンや、ヘキシルアミン、及びオクチルアミン等の炭素原子数3以上20以下の分岐構造を有してもよい脂肪族モノアミン、シクロヘキシルアミン等の脂環式構造を有するモノアミンや、トリメトキシアミノプロピルシラン、及びトリエトキシアミノプロピルシラン等のアミノシランが挙げられる。

末端封止剤として用いられる酸無水物、モノ酸ハロゲン化物、モノ活性エステル化合物の中では、酸無水物が好ましい。酸無水物としては、公知の酸無水物、及びその誘導体を使用できる。例えば、無水フタル酸、テトラヒド

口無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、 $\times o-3, 6$ -エポキシ-1, 2, 3, 6-テトラヒドロフタル酸無水物、スクシン酸無水物、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、及びそれらの誘導体が挙げられる。

ブロック共重合体における末端封止剤の導入率としては、ブロック共重合体、又はブロック共重合体に由来するポリイミド樹脂を含む樹脂膜形成用組成物を用いて形成される樹脂膜の機械特性が優れる観点から、全モノマーのモル数に対して、40モル%以下が好ましく、20モル%以下がより好ましく、10モル%以下がさらに好ましい。

[0161] 以上のようにして製造されるブロック共重合体は、そのまま、又はポリイミド樹脂に変換された状態で、種々の用途に用いられる。

[0162] 《ポリイミド樹脂》

前述のブロック共重合体を、イミド化することによりポリイミド樹脂が得られる。当該ポリイミド樹脂は、前述のポリイミドマクロモノマーに由来するブロックを分子鎖中に含む。このため、当該ポリイミド樹脂は、高周波数帯域において低い誘電正接を示し、伸度や強度のような機械的特性に優れる。

ブロック共重合体のイミド化は、ポリアミック酸マクロモノマーや、ポリアミドマクロモノマーのイミド化について前述した方法と同様の方法により実施できる。

[0163] 《樹脂膜形成用組成物》

樹脂膜形成用組成物は、樹脂(A)、及び溶媒(S)を含む。樹脂(A)は、前述のブロック共重合体、及び／又は前述のポリイミド樹脂を含む。

かかる樹脂膜形成用組成物を用いて、後述する方法により樹脂膜を形成することにより、前述のブロック共重合体、及び／又は前述のポリイミド樹脂を含む樹脂膜を形成できる。当該樹脂膜は、高周波数帯域において低い誘電正接を示し、伸度や強度のような機械的特性に優れる。

[0164] ブロック共重合体は、前述の通り、ラジカル重合性基を有していてもよい。この場合、樹脂膜形成用組成物は、光ラジカル重合開始剤(C)を含むの

が好ましい。

また、樹脂膜形成用組成物が、光ラジカル重合開始剤（C）を含む場合、樹脂膜形成用組成物は、ラジカル重合性基を有するモノマー化合物（B）を含んでいてもよい。

[0165] 以下、樹脂膜形成用組成物が、必須、又は任意に含む成分について説明する。

[0166] <樹脂（A）>

樹脂（A）は、ブロック共重合体、及び／又はポリイミド樹脂を含む。ブロック共重合体、及びポリイミド樹脂について、前述の通りである。

[0167] <モノマー化合物（B）>

モノマー化合物（B）として、ラジカル重合性基としてエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー化合物が好ましく用いられる。かかるモノマー化合物（B）は、単官能モノマー化合物であっても、多官能モノマー化合物であってもよく、多官能モノマー化合物が好ましい。

[0168] 単官能モノマー化合物としては、例えば、（メタ）アクリルアミド、メチロール（メタ）アクリルアミド、メトキシメチル（メタ）アクリルアミド、エトキシメチル（メタ）アクリルアミド、プロポキシメチル（メタ）アクリルアミド、ブトキシメトキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、シトラコン酸、無水シトラコン酸、クロトン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、tert-ブチルアクリルアミドスルホン酸、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、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、2-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-（メタ）アクリロイルオキシ-2-ヒド

ロキシプロピルフタレート、グリセリンモノ（メタ）アクリレート、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート、ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、2，2，2-トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、2，2，3，3-テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、フタル酸誘導体のハーフ（メタ）アクリレート等が挙げられる。これらの単官能光重合性モノマーは、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0169] 多官能モノマー化合物としては、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、テトラエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，3－ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1，4－ブチレングリコールジ（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、1，6－ヘキサングリコールジ（メタ）アクリレート、1，9－ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1，10－デカンジオールジ（メタ）アクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジ（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、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（3－（メタ）アクリロイルオキシプロピル）エーテル、グリセリンジ（メタ）アクリレート、グリセリンエチレンオキサイド（EO）付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンプロピレンオキサイド（PO）付加物のトリ（メタ）アクリレート、グリセリンEO／PO共付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンEO付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンPO付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンEO／PO共付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンEO付加物のトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンPO付加物の

トリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンEO／PO共付加物のトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールノナ（メタ）アクリレート、テトラペンタエリスリトールデカ（メタ）アクリレート、ペンタペンタエリスリトールウンデカ（メタ）アクリレート、ペンタペンタエリスリトールドデカ（メタ）アクリレート、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-シクロヘキサンジメタノールジ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシジエトキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシフェニル）プロパン、2-ヒドロキシ-3-（メタ）アクリロイルオキシプロピル（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、9, 9-ビス[4-（2-（メタ）アクリロイルオキシプロポキシ）-3-メチルフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[4-（2-（メタ）アクリロイルオキシエトキシ）-3, 5-ジメチルフェニル]フルオレン、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ（メタ）アクリレート、グリセリントリアクリレート、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ（メタ）アクリレート、ウレタン（メタ）アクリレート（すなわち、トリレンジイソシアネート）、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネートとヘキサメチレンジイソシアネートと2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートとの反応物、トリ（（メタ）アクリロイ

ルオキシエチル) イソシアヌレート、メチレンビス (メタ) アクリルアミド、 (メタ) アクリルアミドメチレンエーテル、多価アルコールと N-メチロール (メタ) アクリルアミドとの縮合物等の多官能モノマー化合物や、トリアクリルホルマール等が挙げられる。これらの多官能モノマー化合物は、単独又は2種以上組み合わせて用いることができる。

[0170] また、特公昭48-41708号公報、特公昭50-6034号公報、及び特開昭51-37193号公報に記載されるウレタン (メタ) アクリレート類；特開昭48-64183号公報、特公昭49-43191号公報、及び特公昭52-30490号公報に記載されるポリエステル (メタ) アクリレート類；エポキシ樹脂と (メタ) アクリル酸との反応生成物であるエポキシ (メタ) アクリレート類；特開2008-292970号公報の段落 [0254] ~ [0257] に記載の化合物；多官能カルボン酸にグリシジル (メタ) アクリレート等のエポキシ基とエチレン性不飽和基を有する化合物を反応させて得られる多官能 (メタ) アクリレート；特開2010-160418号公報、特開2010-129825号公報、及び特許第4364216号等に記載される、フルオレン環を有し、エチレン性不飽和結合を有する基を2個以上有する化合物やカルド樹脂；特公昭46-43946号公報、特公平1-40337号公報、及び特公平1-40336号公報に記載の不飽和化合物；特開平2-25493号公報に記載のビニルホスホン酸系化合物；特開昭61-22048号公報に記載のペルフルオロアルキル基を含む化合物；日本接着協会誌， vol. 20, No. 7, 300~308ページ (1984年) に記載される光重合性モノマー及びオリゴマーもの好ましく使用される。

[0171] これらのエチレン性不飽和二重結合を有するモノマー化合物 (B) の中でも、硬化物の基板への密着性、硬化物の強度を高める傾向にある点から、3官能以上の多官能モノマー化合物が好ましく、4官能以上の多官能モノマー化合物がより好ましく、5官能以上の多官能モノマー化合物がさらに好ましい。

[0172] 樹脂膜形成用組成物におけるモノマー化合物（B）の含有量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。樹脂膜形成用組成物におけるモノマー化合物（B）の含有量は、後述する溶媒（S）の質量を除いた樹脂膜形成用組成物の質量を100質量部としたときに、0.1質量部以上50質量部以下が好ましく、0.5質量部以上40質量部以下がより好ましく、1質量部以上25質量部以下が特に好ましい。

[0173] <光ラジカル重合開始剤（C）>

樹脂（A）が、その分子鎖上にラジカル重合性基を有するか、樹脂膜形成用組成物がラジカル重合性基を有するモノマー化合物（B）を含む場合、樹脂膜形成用組成物が、光ラジカル重合開始剤（C）を含むのが好ましい。

光ラジカル重合開始剤（C）としては、特に限定されず、従来公知の光重合開始剤を用いることができる。

[0174] 光ラジカル重合開始剤（C）として具体的には、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチルプロパン-1-オン、1-(4-ドデシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、ビス(4-ジメチルアミノフェニル)ケトン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、2-(4-メチルベンジル)-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-2-(ベンゾ

イルオキシムイミノ) - 1 - プロパノン、1 - フェニル - 1, 2 - ブタジオン - 2 - (o - メトキシカルボニル) オキシム、1, 3 - ジフェニルプロパントリオン - 2 - (o - エトキシカルボニル) オキシム、エタノン、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (O - ベンゾイル) オキシム、1 - フェニル - 3 - エトキシプロパントリオン - 2 - (O - ベンゾイル) オキシム、O - アセチル - 1 - [6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 - エチル - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] エタノンオキシム (Irgacure OXE02、BASFジャパン社製)、(9 - エチル - 6 - ニトロ - 9 H - カルバゾール - 3 - イル) [4 - (2 - メトキシ - 1 - メチルエトキシ) - 2 - メチルフェニル] メタノンO - アセチルオキシム、1 - [9 - エチル - 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル] -, 1 - (O - アセチルオキシム)、2 - (ベンゾイルオキシイミノ) - 1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 1 - オクタノン (Irgacure OXE01、BASFジャパン社製)、NCI - 831 (ADEKA社製)、NCI - 930 (ADEKA社製)、OXE - 03 (BASFジャパン社製)、OXE - 04 (BASFジャパン社製)、2, 4, 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド、ビス (2, 4, 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、ビス (2, 6 - ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4 - トリメチルペンチルホスフィンオキサイド、4 - ベンゾイル - 4' - メチルジメチルスルフィド、4 - ジメチルアミノ安息香酸、4 - ジメチルアミノ安息香酸メチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸エチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸ブチル、4 - ジメチルアミノ安息香酸2 - エチルヘキシル、4 - ジメチルアミノ安息香酸2 - イソアミル、4 - ジエチル安息香酸エチル、ベンジル - β - メトキシエチルアセタール、ベンジルジメチルケタール、1 - フェニル - 1, 2 - プロパンジオン - 2 - (O - エトキシカルボニル) オキシム、o - ベンゾイル安息香酸メチル、ベンゾイルギ酸メチル、ベンゾイルギ酸エチル、2, 4 - ジエチルチオキサントン、2 - クロロチオキサントン、2, 4 - ジメチルチオキサントン、1 - クロロ - 4 - プロポキ

シチオキサントン、チオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、アントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、オクタメチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノン、2, 3-ジフェニルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキシド、クメンヒドロペルオキシド、2-メルカプトベンゾイミダゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)-イミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、2-クロロベンゾフェノン、p, p'-ビスジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、3, 3-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、フルオレノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾイン-n-ブチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、アセトフェノン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、p-ジメチルアセトフェノン、p-ジメチルアミノプロピオフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、ジクロロアセトフェノン、トリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルアセトフェノン、2-フェニルアセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-tert-ブチルトリクロロアセトフェノン、p-tert-ブチルジクロロアセトフェノン、 α , α -ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントン、2-ヒドロキシ-3-(3, 4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサントン-2-イロキシ)-N, N, N-トリメチル

ー 1ープロパナミニウムクロリド、 4ーアジドベンザルアセトフェノン、 2
， 6ービス（pーアジドベンジリデン）シクロヘキサン、 2， 6ービス（p
ーアジドベンジリデン）ー 4ーメチルシクロヘキサノン、 ジベンゾスベロン
、 ペンチルー 4ージメチルアミノベンゾエート、 9ーフェニルアクリジン、
1， 7ービスー（9ーアクリジニル）ヘプタン、 1， 5ービスー（9ーアク
リジニル）ペンタン、 1， 3ービスー（9ーアクリジニル）プロパン、 p
ーメトキシトリアジン、 2， 4， 6ートリス（トリクロロメチル）ー sートリ
アジン、 2ーメチルー 4， 6ービス（トリクロロメチル）ー sートリアジン
、 2ー〔2ー（5ーメチルフランー 2ーイル）エテニル〕ー 4， 6ービス（
トリクロロメチル）ー sートリアジン、 2ー〔2ー（フランー 2ーイル）エ
テニル〕ー 4， 6ービス（トリクロロメチル）ー sートリアジン、 2ー〔2
ー（4ージエチルアミノー 2ーメチルフェニル）エテニル〕ー 4， 6ービス
（トリクロロメチル）ー sートリアジン、 2ー〔2ー（3， 4ージメトキシ
フェニル）エテニル〕ー 4， 6ービス（トリクロロメチル）ー sートリアジ
ン、 2ー（4ーメトキシフェニル）ー 4， 6ービス（トリクロロメチル）ー
sートリアジン、 2ー（4ーエトキシスチリル）ー 4， 6ービス（トリクロ
ロメチル）ー sートリアジン、 2ー（4ーnーブトキシフェニル）ー 4， 6
ービス（トリクロロメチル）ー sートリアジン、 2， 4ービスートリクロロ
メチルー 6ー（3ーブロモー 4ーメトキシ）フェニルー sートリアジン、 2
， 4ービスートリクロロメチルー 6ー（2ーブロモー 4ーメトキシ）フェニ
ルー sートリアジン、 2， 4ービスートリクロロメチルー 6ー（3ーブロモ
ー 4ーメトキシ）スチリルフェニルー sートリアジン、 2， 4ービスートリ
クロロメチルー 6ー（2ーブロモー 4ーメトキシ）スチリルフェニルー s
ートリアジン、 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、 4ーベンゾイルー 4'ーメチルージフェニルサルファイド、 アルキ
ル化ベンゾフェノン、 3， 3'， 4， 4'ーテトラ（tーブチルパーオキシ
カルボニル）ベンゾフェノン、 4ーベンゾイルー N， Nージメチルー Nー〔
2ー（1ーオキソー 2ープロペニルオキシ）エチル〕ベンゼンメタナミニウ

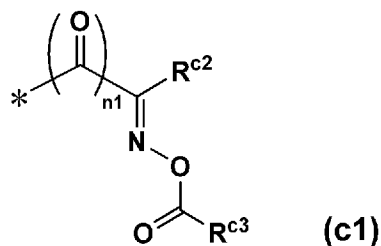
ムブロミド、（４－ベンゾイルベンジル）トリメチルアンモニウムクロリド、２－ヒドロキシー３－（４－ベンゾイルフェノキシ）－Ｎ，Ｎ，Ｎ－トリメチルー１－プロペンアミニウムクロリド水塩、ナフタレンスルフォニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、Ｎ－フェニルチオアクリドン、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、四臭素化炭素、トリブromoフェニルスルホン等が挙げられる。これらの光ラジカル重合開始剤（Ｃ）は、単独又は２種以上組み合わせて用いることができる。

感度が良好である点からは、光ラジカル重合開始剤（Ｃ）としては、オキシムエステル系光重合開始剤が好ましい。

[0175] 光ラジカル重合開始剤（Ｃ）の中では、樹脂膜形成用組成物の感度の点で、オキシムエステル化合物が好ましい。

オキシムエステル化合物としては、下記式（ｃ１）で表される部分構造を有する化合物が好ましい。

[0176] [化32]



[0177] （式（ｃ１）中、ｎ１は、０、又は１である。Ｒ^{c2}は、一価の有機基である。Ｒ^{c3}は、水素原子、置換基を有してもよい炭素原子数１以上２０以下の脂肪族炭化水素基、又は置換基を有してもよいアリール基である。＊は結合手である。

[0178] 樹脂膜形成用組成物における、光ラジカル重合開始剤（Ｃ）の含有量は、樹脂膜形成用組成物が所望するフォトリソグラフィー特性を有する限り特に限定されない。樹脂膜形成用組成物における光ラジカル重合開始剤（Ｃ）の含有量は、典型的には、樹脂（Ａ）の質量と、モノマー化合物（Ｂ）の質量との合計１００質量部に対して、０．０１質量以上２０質量部以下が好まし

く、0.1質量部以上15質量部以下がより好ましく、1質量部以上10質量部以下がさらに好ましい。

[0179] <溶媒 (S)>

樹脂膜形成用組成物は、塗布性の調整の目的等で、通常、溶媒 (S) を含む。溶媒 (S) の種類は、樹脂 (A) やその他の成分が良好に溶解する限り特に限定されない。溶媒 (S) としては、通常、有機溶媒が使用される。

[0180] 樹脂 (A) の溶解性が良好である点から、溶媒 (S) の具体例としては、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジエチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N-ジメチルイソ酪酸アミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルプロピオンアミド、N, N-ジメチルイソブチルアミド、N, N-ジメチルプロピレン尿素等の含窒素極性溶剤；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、及びイソホロン等のケトン類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸-n-プロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸イソペンチル、ギ酸-n-ペンチル、プロピオン酸-n-ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸-n-ブチル、メトキシ酪酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸-n-ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、ピ

ルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸-*n*-プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、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、等のエステル類；ジアセトンアルコール、及び3-メチル-3-メトキシブタノール等のアルコール類；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、ジエチレングリコールモノ-*n*-ブチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、等のグリコールエーテル類；アニソール等の芳香族エーテル類；ジオキサン、及びテトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、及びプロピレンカーボネート等の環状エステル類；アニソール、トルエン、及びキシレン等の芳香族溶媒；リモネン等の脂肪族炭化水素類；ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類が挙げられる。

[0181] 溶媒（S）の使用量は、均一な液状の樹脂膜形成用組成物を調製できれば特に限定されない。樹脂膜形成用組成物は、懸濁液でも溶液であってもよく、溶液であるのが好ましい。典型的には、溶媒（S）は、樹脂膜形成用組成物の固形分濃度が、好ましくは15質量%以上50質量%以下、より好ましくは20質量%以上45質量%以下であるように用いられる。

[0182] <その他の成分>

樹脂膜形成用組成物は、必要に応じて、以上説明した成分以外の種々の添加剤を含有していてもよい。添加剤としては、着色剤、分散剤、増感剤、密着促進剤、重合禁止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、凝集防止剤、消泡剤、界面活性剤、イミド化促進剤、密着性向上剤としての含窒素複素環化合物、及びシランカップリング剤等が挙げられる。また、感光性樹脂組成物は、必

要に応じて、種々の充填材、又は強化材を含んでいてもよい。

[0183] 増感剤としては、公知の化合物を使用できる。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-フェニルジエタノールアミン、N-フェニルグリシン、7-ジエチルアミノ-3-ベンゾイルクマリン、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、N-フェニルモルホリン、及びこれらの誘導体が挙げられる。

[0184] 重合禁止剤としては、公知の化合物を使用できる。重合禁止剤としては、例えば、フェノール性水酸基を有する化合物や、ニトロソ化合物、N-オキシド化合物、キノン化合物、N-オキシル化合物、及びフェノチアジン化合物等が挙げられる。より具体的には、重合禁止剤としては、Irganox 1010、Irganox 1035、Irganox 1098、Irganox 1135、Irganox 245、Irganox 259、Irganox 3114、（いずれもBASFジャパン社製）、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、及び4-メトキシフェノールが好ましく、Irganox 1010、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、及び4-メトキシフェノールがより好ましい。

[0185] 樹脂膜形成用組成物が光ラジカル重合開始剤（C）を含む場合、樹脂膜形成用組成物の優れた現像性と、良好な酸化防止効果とを両立する観点で、重合禁止剤の使用量は、樹脂（A）の質量に対して、0.005質量%以上1質量%以下が好ましく、0.01質量%以上0.5質量%以下がより好ましく、0.03質量%以上0.3質量%以下がさらに好ましい。

[0186] 含窒素複素環化合物は、金属表面に配位して安定化することにより、樹脂膜形成用組成物を用いて形成される樹脂膜の金属表面に対する密着性を向上させる。含窒素複素環化合物としては、公知の化合物を使用できる。含窒素複素環化合物としては、例えば、イミダゾール、ピラゾール、インダゾール、カルバゾール、トリアゾール、ピラズリン、ピラズリジン、テトラゾール、ピリジン、ピペリジン、ピリミジン、ピラジン、トリアジン、シアヌル酸

、イソシアヌル酸、及びそれらの誘導体が挙げられる。金属との配位性の観点から好ましい含窒素複素間化合物の具体例としては、1 H-ベンゾトリアゾール、4-メチル-1 H-メチルベンゾトリアゾール、5-メチル-1 H-メチルベンゾトリアゾール、4-カルボキシー-1 H-メチルベンゾトリアゾール、及び5-カルボキシー-1 H-メチルベンゾトリアゾール等のトリアゾール類や、1 H-テトラゾール、5-メチル-1 H-テトラゾール、及び5-フェニル-1 H-テトラゾール等のトリアゾール類が挙げられる。

[0187] 樹脂膜形成用組成物が光ラジカル重合開始剤（C）を含む場合、樹脂膜形成用組成物の優れた現像性と、樹脂膜形成用組成物を用いて形成される樹脂膜の基板等への密着性の向上とを両立する観点から、含窒素複素環化合物の使用量は、樹脂（A）の質量に対して、0.01質量%以上5質量%以下が好ましく、0.05質量%以上3質量%以下がより好ましい。

[0188] シランカップリング剤を樹脂膜形成用組成物に配合することにより、樹脂膜形成用組成物を用いて形成される樹脂膜の基板等に対する密着性を向上させることができる。シランカップリング剤としては、公知の化合物を使用できる。シランカップリング剤としては、例えば、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、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、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、2-（エポキシシクロヘキシル）エチルトリメトキシシラン、2-（エポキシシクロヘキシル）トリエトキシシラン、トリス（3-トリメトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、トリス（3-トリエトキシシリルプロピル）イソシアヌレート、3-アミノプロピルトリメトキシシランと酸無水物との反応物、3-アミノプロピルトリエトキシシランと酸無水物との反応物等が挙げられる。

3-アミノプロピルトリメトキシシラン、又は3-アミノプロピルトリエトキシシランと反応させる酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン

酸、ナジック酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、及び4, 4'-オキシジフタル酸二無水物等が挙げられる。

[0189] シランカップリング剤の使用量は、樹脂（A）の質量に対して、0.01質量%以上10質量%以下が好ましい。

[0190] 界面活性剤を樹脂膜形成用組成物に配合することにより、樹脂膜形成用組成物の塗布性が向上し、また樹脂膜形成用組成物の基板との濡れ性が向上する。界面活性剤としては、公知の化合物を使用できる。界面活性剤としては、例えば、フッ素系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤、カチオン系界面活性剤、アニオン系界面活性剤、及びシリコン系界面活性剤等が挙げられる。

[0191] 界面活性剤の使用量は、樹脂（A）の質量に対して、0.001質量%以上1質量%以下が好ましい。

[0192] 樹脂（A）が、加熱によりポリイミド樹脂に変換され得る樹脂である場合、樹脂膜形成用組成物が、環化促進剤を含有していてもよい。環化促進剤は、ポリアミック酸や、テトラカルボン酸二無水物とアルコール類との反応によって合成し得るジカルボン酸化合物に由来する構成単位を含むポリアミド樹脂の環化によるポリイミド樹脂の生成を促進する。

樹脂膜形成用組成物が環化促進剤を含む場合、樹脂膜形成用組成物を用いて、環化によってポリイミド樹脂を生成させつつ形成された樹脂膜の、機械特性や耐候信頼性が向上する。環化促進剤としては、公知の熱塩基発生剤や熱酸発生剤が用いられる。

[0193] 各種添加剤の使用量は、本発明の目的を阻害しない範囲で特に限定されない。使用量が上記されていない添加剤についての使用量は、樹脂膜形成用組成物の固形分の質量に対して、例えば、0.001質量%以上60質量%以下の範囲内で適宜調整すればよく、好ましくは0.01質量%以上5質量%以下である。

[0194] <樹脂膜形成用組成物の調製方法>

以上説明した、必須の成分と、必要に応じて任意の成分とを、それぞれ所望する量均一に混合することにより感光性樹脂組成物を調製できる。混合方法は特に限定されない。樹脂膜形成用組成物中の異物を除去する目的で、樹脂膜形成用組成物をフィルターによって濾過することが好ましい。

[0195] <<感光性ドライフィルム>>

感光性ドライフィルムは、基材フィルムと、該基材フィルムの表面に形成された感光性層とを有し、感光性層が、光ラジカル重合開始剤（C）を含む前述の樹脂膜形成用組成物からなるものである。

[0196] 基材フィルムとしては、光透過性を有するものが好ましい。具体的には、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム等が挙げられるが、光透過性及び破断強度のバランスに優れる点でポリエチレンテレフタレート（PET）フィルムが好ましい。

[0197] 基材フィルム上に、前述の樹脂膜形成用組成物を塗布して感光性層を形成することにより、感光性ドライフィルムが製造される。

基材フィルム上に感光性層を形成するに際しては、アプリケーション、バーコーター、ワイヤーバーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター等を用いて、基材フィルム上に乾燥後の膜厚が好ましくは $0.5\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $1\mu\text{m}$ 以上 $300\mu\text{m}$ 以下、特に好ましくは $3\mu\text{m}$ 以上 $100\mu\text{m}$ 以下となるように樹脂膜形成用組成物を塗布し、乾燥させる。

[0198] 感光性ドライフィルムは、感光性層の上にさらに保護フィルムを有していてもよい。この保護フィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム等が挙げられる。

[0199] <<樹脂膜形成方法>>

樹脂膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する、塗布工程と、

塗布膜を乾燥させて樹脂膜を得る、乾燥工程と、を備える、方法により樹脂膜を形成できる。

[0200] 基板としては、特に限定されず、従来公知の基板を用いることができ、例えば、電子部品用の基板や、これに所定の配線パターンが形成されたもの等を例示することができる。基板としては、シリコン基板やガラス基板等を用いることもできる。

[0201] 液状の樹脂膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜した後、塗布された樹脂膜形成用組成物から溶媒を除去することによって所望の膜厚の塗布膜が形成される。塗布膜の厚さは特に限定されないが、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上が好ましく、 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $300\text{ }\mu\text{m}$ 以下がより好ましく、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $150\text{ }\mu\text{m}$ 以下が特に好ましく、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下が最も好ましい。

[0202] 基板上への樹脂膜形成用組成物の塗布方法としては、スピンコート法、スリットコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーション法等の方法を採用することができる。

[0203] 基板上に塗布された樹脂膜形成用組成物を乾燥させる方法は特に限定されない。好ましくは、乾燥は、加熱により行われる。乾燥時の加熱条件は、樹脂膜形成用組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は 70°C 以上 200°C 以下で、好ましくは 80°C 以上 150°C 以下で、2分以上120分以下程度である。

以上のようにして、前述のブロック共重合体、又はブロック共重合体由来するポリイミド樹脂を含む樹脂膜が形成される。

[0204] ≪パターン化された樹脂膜の形成方法≫

ラジカル重合性基を有するブロック共重合体と、光ラジカル重合開始剤（C）を含む樹脂膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する、塗布工程と、

塗布膜に、位置選択的に活性光線又は放射線を照射して露光する露光工程と、

露光後の塗布膜を現像し、パターン化された樹脂膜を得る現像工程と、を

含む、方法によりパターン化された樹脂膜が形成される。

[0205] 上記の方法では、テトラカルボン酸二無水物と、ラジカル重合性基を有するアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物との重合体であるポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含むブロック共重合体と、光ラジカル重合開始剤（C）を含む樹脂膜形成用組成物が、好ましく使用される。

[0206] 基板と、樹脂膜形成用組成物の塗布方法とは、樹脂膜形成方法について前述した通りである。

基板上に塗布された樹脂膜形成用組成物は、通常、乾燥により塗布膜とされる。基板上に塗布された樹脂膜形成用組成物を乾燥させる方法は特に限定されない。好ましくは、乾燥は、加熱により行われる。乾燥時の加熱条件は、樹脂膜形成用組成物中の各成分の種類、配合割合、塗布膜厚等によって異なるが、通常は70℃以上200℃以下で、好ましくは80℃以上150℃以下で、2分以上120分以下程度である。

[0207] 上記のようにして形成された塗布膜に対して、位置選択的に活性光線又は放射線を照射して露光を行う。一選択的な露光は、通常、所定のパターンのマスクを介して、活性光線又は放射線、例えば波長が300nm以上500nm以下の紫外線又は可視光線を位置選択的に照射することにより行われる。

[0208] 放射線の線源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザー等を用いることができる。また、放射線には、マイクロ波、赤外線、可視光線、紫外線、X線、γ線、電子線、陽子線、中性子線、イオン線等が含まれる。放射線照射量は、樹脂膜形成用組成物の組成や感光性層の膜厚等によっても異なるが、例えば超高圧水銀灯使用の場合、100mJ/cm²以上10000mJ/cm²以下である。

[0209] 次いで、露光された塗布膜を、従来知られる方法に従って現像し、不要な部分を溶解、除去することにより、所定の形状にパターン化された樹脂膜が形成される。この際、樹脂膜形成用組成物に含まれる成分に応じた現像液が

使用される。ブロック共重合体が、カルボキシ基のようなアルカリ可溶性基を有する樹脂である場合、現像液としては、アルカリ性水溶液を使用し得る。樹脂膜形成用組成物が、ラジカル重合性基を有する樹脂と、光ラジカル重合開始剤（C）とを組み合わせる場合、現像液としては、前述の溶媒（S）を用いることができる。

[0210] アルカリ現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（水酸化テトラメチルアンモニウム）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]-7-ウンデセン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]-5-ノナン等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。また、上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノール等の水溶性有機溶媒や界面活性剤を適量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。

[0211] 現像時間は、樹脂膜形成用組成物の組成や塗布膜の膜厚等によっても異なるが、通常1分以上30分以下の間である。現像方法は、液盛り法、ディッピング法、パドル法、スプレー現像法等のいずれでもよい。

[0212] 現像後は、必要に応じて洗浄を30秒以上90秒以下の間行い、エアガンや、オープン等を用いてパターン化された樹脂膜を乾燥させる。このようにして、基板の表面上に、所望する形状にパターン化された樹脂膜が形成される。洗浄溶剤については、特に限定されない。一例として、アルカリ現像した場合の洗浄溶剤としては、水やアルコール類等が使用可能である。溶媒（S）にて現像した場合は、溶剤ショックが起きない範囲で、溶媒（S）が使用可能である。

[0213] 樹脂膜に含まれるブロック共重合体がイミド化され得る場合、現像後、必要に応じて、現像された塗布膜に対して、ベークを施すことにより、樹脂膜

中のブロック共重合体をイミド化させることができる。ブロック共重合体を加熱により、ポリイミド樹脂に変換させる条件は、前述した通りである。また、ベークは、樹脂膜の酸化を防ぎ、機械特性が良好な樹脂膜を得る観点で、窒素やアルゴン等の不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。

[0214] 上記のようにして形成されるパターン化された樹脂膜は、例えば、半導体デバイスの絶縁膜、再配線層用層間絶縁膜や、タッチパネルディスプレイや有機電界発光表示パネル等における絶縁膜や保護膜として好適に用いられる。前述した感光性樹脂組成物は解像性が良好であることから、上記のようにして形成されるパターン化された樹脂膜は、特に、三次元実装デバイスにおける再配線層用層間絶縁膜等として、好ましく用いることができる。

また、上記のようにして形成されるパターン化された樹脂膜は、エレクトロニクス用のフォトレジスト、ガルバニック（電解）レジスト、エッチングレジスト、ソルダートップレジスト等としても好適に使用され得る。

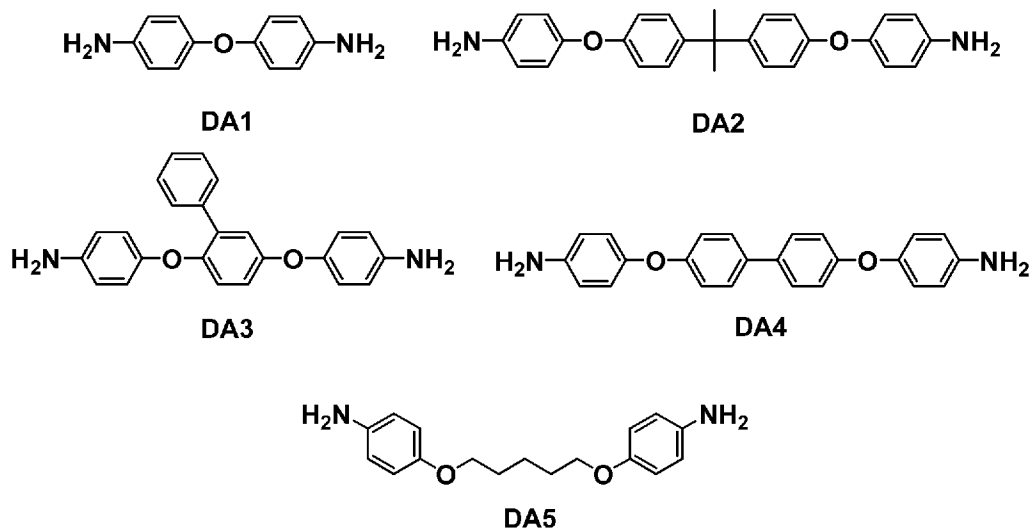
さらに、上記のようにして形成されるパターン化された樹脂膜は、オフセット版面、又はスクリーン版面等の版面の製造、成形部品をエッチングする際のエッチングマスクの形成、エレクトロニクス部品、特に、マイクロエレクトロニクス部品における保護ラッカー、及び誘電層の製造等にも用いることもできる。

実施例

[0215] 以下、本発明を実施例により詳細に説明するが、本発明の範囲はこれらの実施例に限定されない。

[0216] 実施例 1 ～ 29、比較例 1 ～ 3 において、ジアミン化合物として下記の DA1 ～ DA6 を用いた。DA6 は、前述の式 (32) で表される化合物である。

[化33]



[0217] [実施例1]

(ポリイミドマクロモノマーの製造)

26.63 g (0.133 mol) のDA1をNMP (N-メチル-2-ピロリドン) 63.2 gに溶解させた。次いで、得られた溶液に、10BTA (1,10-ビス(3,4-ジカルボキシフェニルカルボニルオキシ)デカン二無水物) 52.22 g (0.10 mol)を加えた。得られた溶液を、40℃に加熱しながら2時間攪拌して、ポリアミック酸マクロモノマーの溶液を得た。得られたポリアミック酸マクロモノマーの溶液にトルエン20 gを加えた後、ディーンスターク装置を用いて、閉環反応にともない副生する水をトルエンを還流することで共沸除去しながら、ポリアミック酸マクロモノマーの溶液を180℃で4時間攪拌した。その後、トルエンを留去することにより、アミノ基末端を有するポリイミドマクロモノマーの溶液を得た。得られたポリイミドマクロモノマーをゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析したところ重量平均分子量は15,000であった。

[0218] (ブロック共重合体の製造)

4,4'-オキシジフタル酸無水物124.1 g (0.4 mol)をNMP 300 g中に分散させた。得られた分散液に、2-ヒドロキエチルメタアク

リレート 109.3 g (0.84 モル) とピリジン 66.44 g (0.84 モル) を加えた。その後、分散液を、室温で 14 時間攪拌して、4,4'-オキシジフタル酸無水物と 2-ヒドロキエチルメタアクリレートとの反応物である、2つの 2-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル基を有するジカルボン酸の溶液を得た。得られたジカルボン酸の溶液を氷冷した。冷却された溶液中に、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水和物 128.6 g (0.84 モル) と DCC (ジシクロヘキシルカルボジイミド) 173.3 g (0.84 モル) とを加え、氷冷された溶液を 30 分攪拌した。その後、先に得られたポリイミドマクロモノマーの溶液と、73.42 g (0.37 モル) の DA1 を NMP 200 g に溶解させた溶液とを、ジカルボン酸、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水和物、及び DCC を含む溶液に加えた。得られた混合液を、室温で 6 時間攪拌した。その後、混合液に、メタノール 60.0 g を加え攪拌して、沈殿物を生成させた。沈殿物をろ過により除去した後のろ液をイソプロピルアルコール水溶液に滴下して、樹脂を析出させた。得られた樹脂をイソプロピルアルコールで 3 回洗浄して、上記のポリイミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。また得られたチャートは単峰性であり、得られたポリアミド樹脂は、ポリイミドマクロモノマーが共重合されたブロック共重合体であることを確認した。

[0219] 得られたブロック共重合体を、濃度 30 質量%となるように γ -ブチロラク톤に溶解させた後、得られた溶液にブロック共重合体の質量に対して 5 質量%のオキシムエステル系開始剤 (Irgacure OXE02 (BASF ジャパン社)) と、ブロック共重合体の質量に対して 0.05 質量%の重合禁止剤 (Irganox 1010 (BASF ジャパン社)) と、ブロック共重合体の質量に対して 0.02 質量%の界面活性剤 (ポリフロー NO. 77 (共栄社化学社)) と、ブロック共重合体の質量に対して 3 質量%の N-[3-(トリエトキシシリル)プロピル]フタル酸アミドを加えて、感

光性を有する樹脂膜形成用組成物を得た。

[0220] 得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、以下の方法に従って樹脂膜を形成し、形成された樹脂膜についての、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリイミドマクロモノマーに由来するブロックを含む。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0221] <誘電正接評価>

樹脂膜形成用組成物をシリコンウエハー上にスピンコーターにより塗布した後、樹脂膜形成用組成物の薄膜を90℃で240秒間ベークした。ベークされた塗布膜を、高圧水銀灯を用いて積算光量2000mJ/cm²で露光した。露光後の膜をイナートオープンにて、窒素雰囲気下で、温度を5℃/分の昇温速度で230℃まで昇温し、同温度にて塗布膜を1時間加熱した。温度が100℃まで下がったところで、ウエハを取り出し、2wt%フッ化水素酸水溶液に5分～30分間浸漬し、ウエハから樹脂膜を剥離することで、ブロック共重合体が閉環によりイミド化されたポリイミド樹脂からなる樹脂膜を得た。剥離後の樹脂膜の膜厚は、10μmであった。

[0222] 得られたフィルムの誘電正接 ($\tan \delta$) を、電子情報通信学会の信学技報 vol. 118, no. 506, MW2018-158, pp. 13-18, 2019年3月 「感光性絶縁フィルムの円筒空洞共振器法によるミリ波複素誘電率評価に関する検討」 (高萩耕平 (宇都宮大学)、海老澤和明 (東京応化工業株式会社)、古神義則 (宇都宮大学)、清水隆志 (宇都宮大学)) に記載された方法で測定した。ネットワークアナライザーHP8510C (キーサイト社製) を使用し、空洞共振器法で、室温25℃、湿度50%、周波数36GHz、サンプル厚さ10μmの条件で測定した。誘電正接の測定値に基づき、以下の基準に従い誘電正接の評価を行った。

○: 誘電正接値が0.012未満。

×: 誘電正接値が0.012以上。

[0223] <引張試験 (伸度) >

誘電正接の評価と同様にして得たフィルムから、幅 1 c m、長さ 5 c m の短冊状の試験片を切り出した。得られた試験片と、引張試験機（E Z - t e s s t、株式会社島津製作所製）とを用いて、チャック間距離 2 c m、引張速度 1 m m / 分の条件で引張試験を行い、引張伸びを測定した。引張伸びは、下式に従って求めた。

$$\text{引張伸び (\%)} = (\text{破断時チャック間距離 (c m)} / 2 \text{ (c m)} - 1) \times 100$$

引張伸びについては、30%以上を○と判定し、30%未満を×と判定した。

[0224] <引張試験（強度）>

誘電正接の評価と同様にして得たフィルムから、幅 1 c m、長さ 5 c m の短冊状の試験片を切り出した。得られた試験片と、引張試験機（E Z - t e s s t、株式会社島津製作所製）とを用いて、チャック間距離 2 c m、引張速度 1 m m / 分の条件で引張試験を行い、最大応力を測定した。試験時の最大応力が 100 M P a 以上である場合を○、最大応力が 100 M P a 未満である場合を×とし強度を判定した。

[0225] [実施例 2]

ポリイミドマクロモノマーの製造に用いた D A 1 の量を 30.83 g (0.154 モル) に変えることと、ブロック共重合体の製造に用いた D A 1 の量を 69.31 g (0.346 モル) に変えることとの他は、実施例 1 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、7,000 であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベークによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度

評価ともに○であった。

[0226] 〔実施例3〕

ポリイミドマクロモノマーの製造に用いたDA1の量33.38g(0.167モル)に変えることと、ブロック共重合体の製造時に用いたDA1の量66.74g(0.333モル)に変えることとの他は、実施例1と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、3,000であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベークによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0227] 〔実施例4〕

ポリイミドマクロモノマーの製造に用いた26.63g(0.133モル)のDA1を、0.133モルのDA2に変えることと、ブロック共重合体の製造に用いた73.42g(0.37モル)のDA1を、0.37モルのDA2に変えることとの他は、実施例1と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、15,000であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベークによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0228] [実施例5]

ブロック共重合体の製造に用いた4, 4'-オキシジフタル酸無水物124.1g(0.4mol)を、0.4molの3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることの他は、実施例1と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、15,000であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベークによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0229] [実施例6]

ポリイミドマクロモノマーの製造時に用いた26.63g(0.133mol)のDA1を、0.133molのDA2に変えることと、ブロック共重合体の製造時に用いた4, 4'-オキシジフタル酸無水物124.1g(0.4mol)を、0.4molの3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体の製造時に用いた73.42g(0.37mol)のDA1を、0.37molのDA2に変えることの他は、実施例1と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、15,000であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベーク

クによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0230] 〔実施例 7〕

ブロック共重合体の製造時に用いた 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 12.4 g (0.4 モル) を、0.4 モルの 2, 2-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェニルオキシ)フェニル]プロパン二無水物に変えることの他は、実施例 1 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、15,000 であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベークによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0231] 〔実施例 8〕

ポリイミドマクロモノマーの製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA3 に変えることと、ブロック共重合体の製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA3 に変えることとの他は、実施例 1 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、15,000 であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベーク

クによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0232] 〔実施例 9〕

ポリイミドマクロモノマーの製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA4 に変えることと、ブロック共重合体の製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA5 に変えることとの他は、実施例 1 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、15,000 であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベークによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0233] 〔実施例 10〕

ポリイミドマクロモノマーの製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA4 に変えることと、ポリイミドマクロモノマーの製造時に用いた 52.22 g (0.10 モル) の 10BTA を、0.10 モルの 2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェニルオキシ)フェニル]プロパン二無水物に変えることと、ブロック共重合体の製造に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA5 に変えることとの他は、実施例 1 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリイミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、15,000 であった。ブロック共重合体のゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算重量平

均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ベークによりイミド化されていた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0234] [比較例1]

4,4'-オキシジフタル酸二無水物24.82g(0.08モル)、及び10BTA10.44g(0.02モル)を、NMP69g中に分散させた。得られた分散液に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)26.03g(0.20モル)と、ピリジン15.82g(0.20モル)と、ジメチルアミノピリジン2.443g(0.02モル)を加えた。その後、得られた混合液を室温で16時間攪拌して、4,4'-オキシジフタル酸のジ-2-メタクリロイルオキシエチルエステルと、10BTAに由来するテトラカルボン酸のジ-2-メタクリロイルオキシエチルエステルとの混合物を得た。

得られたジエステル体混合物0.1モルを含むジカルボン酸溶液を0℃に冷却した。その後、ジシクロヘキシルカルボジイミド42.30g(0.21モル)とNMP42gとからなる溶液と、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水合物43.33g(0.21モル)と、20.02g(0.10モル)の上記のDA1とNMP43gとからなるジアミン溶液とを、ジカルボン酸溶液中に滴下した。滴下終了後、得られた反応液を室温で4時間攪拌して、縮合反応を行った。反応終了後、反応液にメタノール19.7gを注入した後、沈殿物をろ過により除去し、反応液を得た。得られた反応液をイソプロピルアルコール水溶液に滴下し、褐色のポリアミド樹脂粉末を析出させた。析出した粉末をろ過により回収した後、イソプロピルアルコールにより3回洗浄した。洗浄後の粉末を減圧乾燥させて、4,4'-オキシジフタル酸のジ-2-メタクリロイルオキシエチルエステル、及び10BTAに由来するテトラカルボン酸のジ-2-メタクリロイルオキシエチルエステルと、

上記のDA1との重縮合物であるポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂は、ラジカル重合性基として2-(メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル基を有する。

得られたポリアミド樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。評価の結果、誘電正接評価は○であり、伸度評価は×であり、強度評価は×であった。

[0235] [比較例2]

4,4'-オキシジフタル酸二無水物24.82g(0.08mol)と1OBTA10.44g(0.02mol)との混合物を、4,4'-オキシジフタル酸二無水物0.10molに変えることと、20.02g(0.10mol)のDA1を0.08molのDA1と、0.02molのDA6(前述の式(32)で表される化合物)との混合物に変えること以外は比較例1と同様にしてポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂は、ラジカル重合性基として2-(メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル基を有する。

得られたポリアミド樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量は45,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。評価の結果、誘電正接評価は○であり、伸度評価は×であり、強度評価は×であった。

[0236] [比較例3]

4,4'-オキシジフタル酸二無水物24.82g(0.08mol)と1OBTA10.44g(0.02mol)との混合物を、4,4'-オキシジフタル酸二無水物0.10molに変えること以外は比較例1と同様にしてポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂は、ラジカル重合性基として

2-（メタクリロイルオキシ）エトキシカルボニル基を有する。

得られたポリアミド樹脂の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されたポリスチレン換算の重量平均分子量は50,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価とを行った。評価の結果、誘電正接評価は×であり、伸度評価は○であり、強度評価は○であった。

[0237] [実施例11]

（ポリアミドマクロモノマーの製造）

10BTA52.22g（0.10モル）をN-メチル-2-ピロリドン（NMP）100gに分散させた。得られた溶液に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）26.03g（0.20モル）と、ピリジン15.82g（0.20モル）と、ジメチルアミノピリジン2.443g（0.02モル）とを加えた後、室温で16時間溶液を攪拌して、10BTAに由来するテトラカルボン酸のジ-2-メタクリロイルオキシエチルエステルを得た。

得られたジエステル体0.1モルを含むジカルボン酸溶液を0℃に冷却した。その後、ジシクロヘキシルカルボジイミド42.30g（0.21モル）とNMP42gとからなる溶液と、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール水和物43.33g（0.21モル）と、26.63g（0.133モル）のDA1とNMP60gとからなるジアミン溶液とを、ジカルボン酸溶液中に滴下した。滴下終了後、得られた反応液を室温で2時間攪拌して、縮合反応を行った。縮合反応後、析出物をろ過することでアミノ基末端を有するポリアミドマクロモノマーの溶液を得た。得られたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は8,000であった。

[0238] （ブロック共重合体の製造）

4,4'-オキシジフタル酸無水物124.1g（0.4モル）をNMP

300 g 中に分散させた。得られた分散液に、2-ヒドロキエチルメタアクリレート109.3 g (0.84 モル) とピリジン66.44 g (0.84 モル) を加えた。その後、分散液を、室温で14時間攪拌して、4,4'-オキシジフタル酸無水物と2-ヒドロキエチルメタアクリレートとの反応物である、2つの2-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル基を有するジカルボン酸の溶液を得た。得られたジカルボン酸の溶液を氷冷した。冷却された溶液中に、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水和物128.6 g (0.84 モル) とDCC173.3 g (0.84 モル) とを加え、氷冷された溶液を30分攪拌した。その後、先に得られたポリアミドマクロモノマーの溶液と、73.42 g (0.37 モル) のDA1をNMP200 g に溶解させた溶液とを、ジカルボン酸、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水和物、及びDCCを含む溶液に加えた。得られた混合液を、室温で6時間攪拌した。その後、混合液に、メタノール60.0 g を加え攪拌して、沈殿物を生成させた。沈殿物をろ過により除去した後のろ液をイソプロピルアルコール水溶液に滴下して、樹脂を析出させた。得られた樹脂をイソプロピルアルコールで3回洗浄して、上記のポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂を得た。得られたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。また得られたチャートは単峰性であり、得られたポリアミド樹脂は、ポリアミドマクロモノマーが共重合されていることを確認した。

[0239] 得られたポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含むブロック共重合体を用いて、実施例1と同様に、樹脂膜形成用組成物を得た。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、樹脂膜の形成と、形成された樹脂膜についての、誘電正接評価と、伸度評価、強度評価とを行った。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0240] [実施例12]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた10BTA52.22 g (0.

10モル)を、0.10モルの4,4'-オキシジフタル酸無水物に変えることと、ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた26.63g(0.133モル)のDA1を、0.133モルのDA6に変えること以外は、実施例11と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0241] [実施例13]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた26.63g(0.133モル)のDA1を、0.133モルのDA2に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた73.42g(0.37モル)のDA1を、0.37モルのDA2に変えること以外は、実施例11と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0242] [実施例14]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた10BTA52.22g(0.

10モル)を、0.10モルの4,4'-オキシジフタル酸無水物に変えることと、ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた26.63g(0.133モル)のDA1を、0.133モルのDA6に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた73.42g(0.37モル)のDA1を、0.37モルのDA2に変えること以外は、実施例11と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0243] [実施例15]

ブロック共重合体製造時に用いた4,4'-オキシジフタル酸無水物124.1g(0.4モル)を、0.4モルの3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることの他は、実施例11と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0244] [実施例 16]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA6 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4,4'-オキシジフタル酸無水物 124.1 g (0.4 モル) を、0.4 モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0245] [実施例 17]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA3 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4,4'-オキシジフタル酸無水物 124.1 g (0.4 モル) を、0.4 モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA3 に変えることとの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0246] [実施例 18]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 10BTA52.22 g (0.10 モル) を、0.10 モルの 4,4'-オキシジフタル酸無水物に変えることと、ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA6 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4,4'-オキシジフタル酸無水物 124.1 g (0.4 モル) を、0.4 モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA3 に変えることとの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミーションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0247] [実施例 19]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA5 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4,4'-オキシジフタル酸無水物 124.1 g (0.4 モル) を、0.4 モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二

無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA3 に変えることとの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミーションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0248] [実施例 20]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 10BTA52.22 g (0.10 モル) を、0.10 モルの 2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェニルオキシ)フェニル]プロパン二無水物に変えることと、ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA5 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4,4'-オキシジフタル酸無水物 124.1 g (0.4 モル) を、0.4 モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA3 に変えることとの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミーションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0249] [実施例 2 1]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 10 B T A 5 2. 2 2 g (0. 1 0 モル) を、0. 1 0 モルの 4, 4' -オキシジフタル酸無水物に変えることと、ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 2 6. 6 3 g (0. 1 3 3 モル) の D A 1 を、0. 1 3 3 モルの D A 6 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4, 4' -オキシジフタル酸無水物 1 2 4. 1 g (0. 4 モル) を、0. 4 モルの 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 7 3. 4 2 g (0. 3 7 モル) の D A 1 を、0. 3 7 モルの D A 4 に変えることとの他は、実施例 1 1 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8, 0 0 0 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミーションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 4 0, 0 0 0 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0250] [実施例 2 2]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 2 6. 6 3 g (0. 1 3 3 モル) の D A 1 を、0. 1 3 3 モルの D A 6 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4, 4' -オキシジフタル酸無水物 1 2 4. 1 g (0. 4 モル) を、0. 4 モルの 3, 3', 4, 4' -ビフェニルテトラカルボン酸二

無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA4 に変えることとの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミーションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0251] [実施例 23]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 26.63 g (0.133 モル) の DA1 を、0.133 モルの DA5 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4,4'-オキシジフタル酸無水物 124.1 g (0.4 モル) を、0.4 モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA4 に変えることとの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミーションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価

の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0252] [実施例 24]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 10BTA52.22 g (0.10 モル) を、0.10 モルの 2,2-ビス[4-(3,4-ジカルボキシフェニルオキシ)フェニル]プロパン二無水物に変えることと、ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA5 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 4,4'-オキシジフタル酸無水物 124.1 g (0.4 モル) を、0.4 モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた 73.42 g (0.37 モル) の DA1 を、0.37 モルの DA4 に変えることとの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミーションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0253] [実施例 25]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた DA1 の量を 0.133 モルから 0.118 モルに変えることと、ブロック共重合体製造時に用いた DA1 の量を 0.37 モルから 0.382 モルに変えることとの他は、実施例 11 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、25,000

○であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0254] [実施例26]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いたDA1の量を0.133モルから0.167モルに変えることと、ブロック共重合体製造時に用いたDA1の量を0.37モルから0.333モルに変えることとの他は、実施例11と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、3,000であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0255] [実施例27]

(ポリアミドマクロモノマーの製造)

10BTA52.22g(0.10モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)100gに分散させた。得られた溶液に、2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)26.03g(0.20モル)と、ピリジン15.82g(0.20モル)と、ジメチルアミノピリジン2.443g(0.02モル)とを加えた後、室温で16時間溶液を攪拌して、10BTAに

由来するテトラカルボン酸のジ-2-メタクリロイルオキシエチルエステルを得た。

得られたジエステル体0.1モルを含むジカルボン酸溶液を0℃に冷却した。その後、ジシクロヘキシルカルボジイミド42.30g(0.21モル)とNMP42gとからなる溶液と、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水和物43.33g(0.21モル)と、15.02g(0.075モル)のDA1とNMP60gとからなるジアミン溶液とを、ジカルボン酸溶液中に滴下した。滴下終了後、得られた反応液を室温で2時間攪拌して、縮合反応を行った。縮合反応後、析出物をろ過することでカルボキシ基末端を有するポリアミドマクロモノマーの溶液を得た。得られたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は8,000であった。

[0256] (ブロック共重合体の製造)

4,4'-オキシジフタル酸無水物85.31g(0.275モル)をNMP300g中に分散させた。得られた分散液に、2-ヒドロキエチルメタクリレート75.16g(0.578モル)とピリジン45.68g(0.578モル)を加えた。その後、分散液を、室温で14時間攪拌して、4,4'-オキシジフタル酸無水物と2-ヒドロキエチルメタクリレートとの反応物である、2つの2-(2-メタクリロイルオキシ)エトキシカルボニル基を有するジカルボン酸の溶液を得た。得られたジカルボン酸の溶液を氷冷した。冷却された溶液中に、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水和物88.44g(0.578モル)とDCC119.2g(0.578モル)とを加え、氷冷された溶液を30分攪拌した。その後、先に得られたポリアミドマクロモノマーの溶液と、60.07g(0.30モル)のDA1をNMP200gに溶解させた溶液とを、ジカルボン酸、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール-水和物、及びDCCを含む溶液に加えた。得られた混合液を、室温で6時間攪拌した。その後、混合液に、メタノール60.0gを加え攪拌して、沈殿物を生成させた。沈殿物をろ過により除去した後のろ液を

イソプロピルアルコール水溶液に滴下して、樹脂を析出させた。得られた樹脂をイソプロピルアルコールで3回洗浄して、上記のポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂を得た。得られたカルボキシ基末端を有するポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。また得られたチャートは単峰性でありポリアミドマクロモノマーが共重合されていることを確認した。

[0257] 得られたポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含むブロック共重合体を用いて、実施例1と同様に、樹脂膜形成用組成物を得た。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、樹脂膜の形成と、形成された樹脂膜についての、誘電正接評価と、伸度評価、強度評価とを行った。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0258] [実施例28]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた15.02g(0.075モル)のDA1を、0.075モルのDA3に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いられた4,4'-オキシジフタル酸無水物85.31g(0.275モル)を、0.275モルの3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いられた60.07g(0.30モル)のDA1を、0.30モルのDA3に変えることとの他は、実施例27と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は40,000であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例1と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重

合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

[0259] [実施例 29]

ポリアミドマクロモノマー製造時に用いた 15.02 g (0.075 モル) の DA1 を、0.075 モルの DA5 に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いられた 4,4'-オキシジフタル酸無水物 85.31 g (0.275 モル) を、0.275 モルの 3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物に変えることと、ブロック共重合体製造時に用いられた 60.07 g (0.30 モル) の DA1 を、0.30 モルの DA4 に変えることとの他は、実施例 27 と同様にして、樹脂膜形成用組成物を得た。なお、ブロック共重合体の製造に用いたポリアミドマクロモノマーの、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定されるポリスチレン換算の重量平均分子量は、8,000 であった。得られたポリアミドマクロモノマーが共重合されたポリアミド樹脂をゲルパーエミションクロマトグラフィーで分析した結果、重量平均分子量は 40,000 であった。

得られた樹脂膜形成用組成物を用いて、実施例 1 と同様にして、誘電正接評価と、伸度評価と、強度評価とを行った。なお、樹脂膜中のブロック共重合体は、ポリアミドマクロモノマーに由来するブロックを含んでいた。評価の結果、誘電正接評価、伸度評価、強度評価ともに○であった。

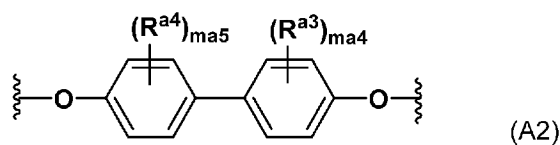
[0260] 得られた実施例 1～29 の樹脂膜形成用組成物を、スピンコーターにより銅スパッタ膜が形成されたシリコンウェハ上に塗布した。その後、樹脂膜形成用組成物からなる膜を 80℃ で 300 秒間ベークして膜厚 12 μm の塗布膜を得た。塗布膜に対して、開口径 50 μm のビアホールを形成できるネガ型マスクを介して g h i 線露光機（ウルトラテック製）を用いて、2000 mJ/cm^2 、Focus 0 μm で露光を行った。露光された塗布膜を、シクロペンタノンに 120 秒間浸漬して現像を行い 50 μm のビアホールを有したパターン化された樹脂膜を形成した。得られた樹脂膜をイナートオーブンにて、窒素雰囲気下で、温度を 5℃/分の昇温速度で 230℃まで昇温し、

同温度にて塗布膜を1時間加熱した。温度が100℃まで下がったところで、ウエハを取り出すことで基板上にパターン化されたイミド化された樹脂膜を得た。

、 R^{a1} は、ヒドロキシ基、カルボキシ基、又はハロゲン原子であり、 R^{a2} は、炭素原子数1以上20以下の脂肪族基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホン酸基、又はハロゲン原子であり、 A_r は、 R^{a2} で置換されていてもよいフェニル基、又は R^{a2} で置換されていてもよいナフチル基であり、 m_{a1} は、0以上10以下の整数であり、 m_{a2} は、0以上7以下の整数であり、 m_{a3} は、1以上10以下の整数である。)

で表される、ジアミン化合物(A-1)、下記式(A2)：

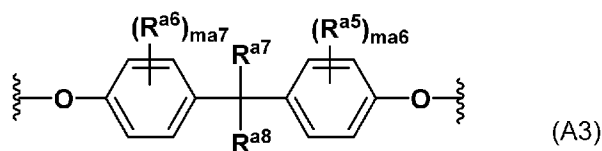
[化2]



(式(A2)中、 R^{a3} 及び R^{a4} は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、 m_{a4} 及び m_{a5} は、それぞれ独立に0以上4以下の整数である。)

で表される部分構造を有し、前記ジアミン化合物(A-1)に該当しない、ジアミン化合物(A-2)、下記式(A3)：

[化3]



(式(A3)中、 R^{a5} 及び R^{a6} は、それぞれ独立に、炭素原子数1以上4以下のアルキル基、炭素原子数1以上4以下のアルコキシ基、又はハロゲン原子であり、 m_{a6} 及び m_{a7} は、それぞれ独立に0以上4以下の整数であり、 R^{a7} 及び R^{a8} は、それぞれ独立に、水素原

子、炭素原子数 1 以上 4 以下のアルキル基、炭素原子数 1 以上 4 以下のハロゲン化アルキル基、又はフェニル基であり、 R^{a7} と R^{a8} とは互いに結合して環を形成してもよい。）

で表される部分構造を有し、前記ジアミン化合物（A-1）、及び前記ジアミン化合物（A-2）に該当しない、ジアミン化合物（A-3）、及びダイマージアミン化合物（A-4）からなる群から選択される 1 種以上を含む、請求項 1 に記載のブロック共重合体。

[請求項3] 炭素原子数 2 以上 50 以下のアルキレン基を含む、請求項 1 又は 2 に記載のブロック共重合体。

[請求項4] 前記マクロモノマーが、前記ポリアミドマクロモノマーであり、
前記ポリアミドマクロモノマーが、テトラカルボン酸二無水物と、ラジカル重合性基を有するアルコール類との反応物であるジカルボン酸と、ジアミン化合物との重合体である、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体。

[請求項5] 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載のブロック共重合体をイミド化した、ポリイミド樹脂。

[請求項6] 樹脂（A）、及び溶媒（S）を含み、
前記樹脂（A）が、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の前記ブロック共重合体、及び／又は請求項 5 に記載のポリイミド樹脂を含む、樹脂膜形成用組成物。

[請求項7] 前記樹脂（A）が、請求項 4 に記載のブロック共重合体であり、
さらに、光ラジカル重合開始剤（C）を含む、請求項 6 に記載の樹脂膜形成用組成物。

[請求項8] 請求項 6 又は 7 に記載の樹脂膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を形成する、塗布工程と、

前記塗布膜を乾燥させて樹脂膜を得る、乾燥工程と、を備える、樹脂膜形成方法。

[請求項9] 請求項 7 に記載の樹脂膜形成用組成物を基板上に塗布して塗布膜を

形成する、塗布工程と、

前記塗布膜に、位置選択的に活性光線又は放射線を照射して露光する露光工程と、

露光後の前記塗布膜を現像し、パターン化された樹脂膜を得る現像工程と、を含む、パターン化された樹脂膜の形成方法。

[請求項10]

パターン化された樹脂膜を、加熱によりイミド化させる加熱工程を含む、請求項9に記載のパターン化された樹脂膜の形成方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/033381

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**C08G 73/10**(2006.01)i; **G03F 7/037**(2006.01)i

FI: C08G73/10; G03F7/037

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G73/00-73/26; G03F7/037

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 1971-2022
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/060010 A1 (PI R & D CO., LTD.) 24 July 2003 (2003-07-24) claims 1-15, p. 11, line 23 to p. 12, line 14, examples 2-1 to 2-8, 3-1 to 3-10, table 2	1-2, 5-6, 8
A		3-4, 7, 9-10
X	JP 2005-266757 A (ASAHI KASEI ELECTRONICS CO LTD) 29 September 2005 (2005-09-29) claims 1-4, paragraphs [0016], [0019], [0043], examples	1-10
X	JP 2002-040658 A (HITACHI CHEMICAL DUPONT MICROSYSTEMS LTD) 06 February 2002 (2002-02-06) claims 1-14, paragraphs [0032], [0074]-[0075], example 5	1-10
A	CN 1563148 A (JILIN UNIV.) 12 January 2005 (2005-01-12) claims 1-6, examples	1-10

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 October 2022

Date of mailing of the international search report

01 November 2022

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/033381

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
WO	03/060010	A1	24 July 2003	US 2005/0272907 A1 claims 1-15, paragraphs [0058]-[0062], examples 2-1 to 2-8, 3-1 to 3-10, table 2 EP 1469037 A1 CN 1639262 A KR 10-2004-0071778 A	
JP	2005-266757	A	29 September 2005	(Family: none)	
JP	2002-040658	A	06 February 2002	(Family: none)	
CN	1563148	A	12 January 2005	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08G 73/10(2006.01)i; G03F 7/037(2006.01)i FI: C08G73/10; G03F7/037										
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）） C08G73/00-73/26; G03F7/037										
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの										
<table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2022年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2022年	日本国実用新案登録公報	1996-2022年	日本国登録実用新案公報	1994-2022年
日本国実用新案公報	1922-1996年									
日本国公開実用新案公報	1971-2022年									
日本国実用新案登録公報	1996-2022年									
日本国登録実用新案公報	1994-2022年									
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）										
C. 関連すると認められる文献										
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号								
X	WO 03/060010 A1（株式会社ピーアイ技術研究所）24.07.2003（2003-07-24） 請求項1-15, 第11頁第23行-第12頁第14行, 実施例2-1-2-8, 3-1-3-10, 表2	1-2, 5-6, 8								
A		3-4, 7, 9-10								
X	JP 2005-266757 A（旭化成エレクトロニクス株式会社）29.09.2005（2005-09-29） 請求項1-4, [0016], [0019], [0043], 実施例	1-10								
X	JP 2002-040658 A（日立化成デュボンマイクロシステムズ株式会社）06.02.2002 （2002-02-06） 請求項1-14, [0032], [0074]-[0075], 実施例5	1-10								
A	CN 1563148 A（JILIN UNIV.）12.01.2005（2005-01-12） 請求項1-6, 実施例	1-10								
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 </td> <td> “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 </td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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						
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “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 20.10.2022	国際調査報告の発送日 01.11.2022									
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） 中川 裕文 4J 5580 電話番号 03-3581-1101 内線 3457									

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/JP2022/033381

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
WO	03/060010	A1	24.07.2003	US 2005/0272907 A1 請求項1-15, [0058]-[0062], 実施例2-1-2-8, 3-1-3-10, 表2 EP 1469037 A1 CN 1639262 A KR 10-2004-0071778 A	
JP	2005-266757	A	29.09.2005	(ファミリーなし)	
JP	2002-040658	A	06.02.2002	(ファミリーなし)	
CN	1563148	A	12.01.2005	(ファミリーなし)	