

(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  
2017年4月13日(13.04.2017)

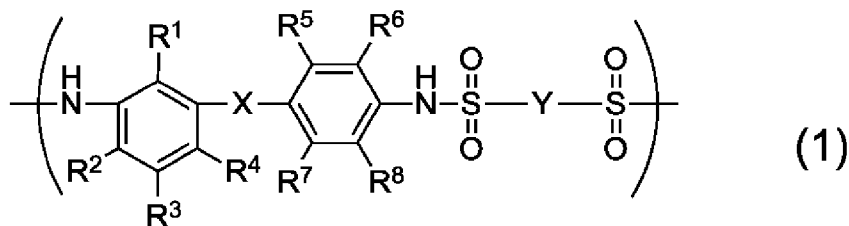


(10) 国際公開番号  
WO 2017/061561 A1

- (51) 国際特許分類:  
C08G 75/30 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)  
C08L 81/10 (2006.01) G03F 7/20 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/079836
- (22) 国際出願日: 2016年10月6日(06.10.2016)
- (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 2015-199830 2015年10月8日(08.10.2015) JP
- (71) 出願人: 日本化薬株式会社(NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小泉 孝徳(KOIZUMI Takanori); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP). 熊谷 真希(KUMAGAI Maki); 〒1158588 東京都北区志茂3-3-1-12 日本化薬株式会社 機能化学品研究所内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人浅村特許事務所(ASAMURA PATENT OFFICE, P.C.); 〒1408776 東京都品川区東品川2丁目2番24号 天王洲セントラルタワー 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) Title: NOVEL POLYSULFONE AMIDE COMPOUND, AND RESIN COMPOSITION CONTAINING SAME

(54) 発明の名称: 新規ポリスルホンアミド化合物、及び該化合物を含有する樹脂組成物



(57) Abstract: Disclosed are a polysulfone amide compound having a repeating unit represented by formula (1) (in formula (1), R<sup>1</sup>-R<sup>8</sup> each independently represent a hydrogen atom or a monovalent organic group, X represents a divalent linking group which is not conjugated with a benzene ring to be linked thereto, and Y represents a divalent aromatic residue), and a resin composition containing the polysulfone amide compound.

(57) 要約: 下記式(1) (式(1)中、R<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表す。Xは、結合するベンゼン環と共役しない二価の連結基を表す。Yは、二価の芳香族残基を表す。)で示される繰り返し単位を有するポリスルホンアミド化合物、及び該ポリスルホンアミド化合物を含有する樹脂組成物が、開示される。

WO 2017/061561 A1

## 明 細 書

発明の名称：

新規ポリスルホンアミド化合物、及び該化合物を含有する樹脂組成物

### 技術分野

[0001] 本発明は、新規ポリスルホンアミド化合物、及び該化合物を用いた樹脂組成物に関する。

### 背景技術

[0002] 初期のフォトレジストは、*o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸をトリヒドロキシベンゾフェノンなどの水酸基に反応させたものを、例えば*m*-クレゾール型ノボラック樹脂と混合したり、あるいは直接*o*-ナフトキノンジアジドスルホン酸をノボラック樹脂に反応させたりしたものであった。しかし、このようなレジストは、ベース樹脂がノボラック樹脂であることから、高温となる加工プロセスには適していない。そこで近年、高温時においてパターン形状が安定である耐熱性のフォトレジストの開発が行われている。

[0003] 特許文献1、2には、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールを用いた高耐熱ポジ型レジスト材料に関して記載されている。しかしながら、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールの溶媒に対する低い溶解性のため、その前駆体であるポリアミック酸やポリヒドロキシアミドを利用しパターンニングが行われた後、300℃以上の熱処理温度にてこの前駆体がポリイミドやポリベンゾオキサゾールに変換される。しかし、ウエハの薄膜化（100μm以下）に伴い、高温処理によるウエハの熱歪の問題が顕在化している。従って、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールへの200℃以下での低温環化が要求されている。

[0004] そこで、非特許文献1では、エンジニアリングプラスチックのポリエーテルエーテルスルホン（PEES）を利用したネガ型の感光性ポリマーの提案がなされている。このネガ型の感光性ポリマーを用いる際、露光部は架橋反応によって現像液の有機溶剤に対し不溶となり、未露光部は現像液の有機溶

剤に対して良好に溶解することでパターンが得られる。しかしながら、このような有機溶剤による現像は、現像後の廃液の処理、環境に対する負荷などを考慮した場合、好ましくないと考える向きがある。また、有機溶剤現像液は高価であることから、リソグラフィーパターンングにおいて安価でかつ汎用的に用いられる2, 38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液等のアルカリ水溶液による現像が好まれる。

[0005] このように従来のポリイミド、ポリベンゾオキサゾールを利用した耐熱性フォトレジストでは、閉環反応に300℃以上の高温を必要としていた。また、閉環反応を必要としないPEES (ポリエーテルエーテルスルホン) を利用した耐熱性フォトレジストでは、高温の処理は必要としないものの、PEESがアルカリ可溶性を有していないことから水系の現像液での現像が困難であった。硬化物パターンの形成に高温の環化反応を必要とせず、水系の現像液での現像が可能なフォトレジスト材料を提供することが望まれている。

### 先行技術文献

### 特許文献

[0006] 特許文献1：特開平6-273932号公報

特許文献2：特開平1-46862号公報

### 非特許文献

[0007] 非特許文献1：エレクトロニクス実装学術講演大会講演論文集 22a (0), 191-193, 2008

### 発明の概要

### 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明の第一の目的は、新規な構造を有するポリスルホンアミド化合物それ自体を提供することである。

本発明の第二の目的は、この新規なポリスルホンアミド化合物を含む樹脂組成物、及びこれを用いて形成された硬化物を提供することである。

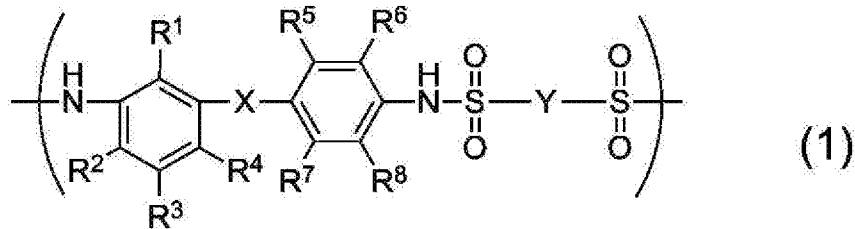
## 課題を解決するための手段

[0009] 本発明の諸態様は、以下の通りである。

[0010] [1] .

下記式 (1)

[化1]

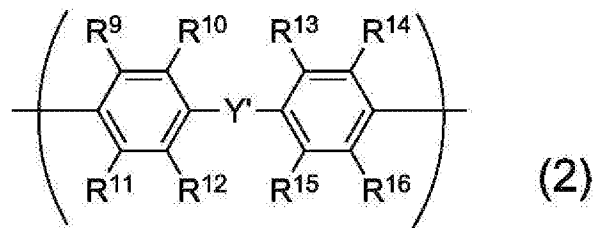


(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表す。 $X$  は、結合するベンゼン環と共役しない二価の連結基を表す。 $Y$  は、二価の芳香族残基を表す。) で示される繰り返し単位を有する、ポリスルホンアミド化合物。

[2] .

$Y$  が、下記式 (2)

[化2]



(式 (2) 中、 $R^9 \sim R^{16}$  は、それぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表す。 $Y'$  は、直接結合、酸素原子、カルボニル基、メチレン基、硫黄原子又はスルホニル基を表す。) で示される二価の芳香族残基である、前項 [1] に記載のポリスルホンアミド化合物。

[3] .

$X$  が、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、メチレン基又は直接結合である、前項 [1] 又は [2] に記載のポリスルホンアミド化合物

物。

[4] .

前項 [1] ~ [3] のいずれか一項に記載のポリスルホンアミド化合物及び該ポリスルホンアミド化合物以外の成分を含有する、樹脂組成物。

[5] .

有機溶剤を含有する、前項 [4] に記載の樹脂組成物。

[6] .

架橋剤を含有する、前項 [4] 又は [5] に記載の樹脂組成物。

[7] .

酸発生剤を含有する、前項 [4] ~ [6] のいずれか一項に記載の樹脂組成物。

[8] .

前項 [4] ~ [7] のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物。

## 発明の効果

[0011] 本発明によれば、従来技術にない新規な構造のポリスルホンアミド化合物が提供される。

また、本発明による好ましいポリスルホンアミド化合物は、閉環反応を必要としないため、該化合物を含む樹脂組成物を用いることにより、優れた解像度及び硬化膜物性を有するパターンを形成することができる。そのうえ、本発明のポリスルホンアミド化合物は、水系の現像液での現像が可能であるため、環境に優しい。

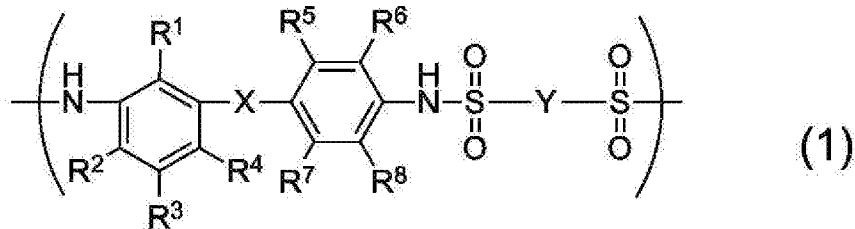
## 発明を実施するための形態

[0012] 以下に、本発明のポリスルホンアミド化合物及び該化合物を含む樹脂組成物の実施形態を詳細に説明する。尚、本発明はこれらの実施形態に限定されるものではない。

[0013] 本発明のポリスルホンアミド化合物は、下記式 (1) で表される繰り返し単位を有する。式 (1) 中、 $R^1 \sim R^8$  は、それぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表す。X は、結合するベンゼン環と共役しない二価の連結基を表

す。Yは、二価の芳香族残基を表す。

[化3]



[0014] 式(1)のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>が表す一価の有機基としては、特に限定されないが、例えば脂肪族炭化水素残基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボン酸アミド基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基及びアシル基等が挙げられる。

[0015] 式(1)のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>が表す一価の有機基である脂肪族炭化水素残基とは、炭素原子と水素原子からなる脂肪族炭化水素から水素原子一つを除いた残基である。その例として、飽和又は不飽和の、直鎖、分岐鎖又は環状の脂肪族炭化水素残基が挙げられる。該脂肪族炭化水素残基の炭素数は特に限定されず、また該脂肪族炭化水素基が有する水素原子は、例えば、シアノ基、ハロゲン原子、カルボン酸アミド基、アミノ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールカルボニル基又はアシル基等で置換されていてもよい。

[0016] 式(1)のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>が表す一価の有機基であるハロゲン原子の具体例としては、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。

[0017] 式(1)のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>が表す一価の有機基であるアミノ基としては、特に限定されないが、非置換のアミノ基、モノ又はジメチルアミノ基、モノ又はジエチルアミノ基、モノ又はジ(n-プロピル)アミノ基等のアルキル置換アミノ基、モノ又はジフェニルアミノ基、モノ又はジナフチルアミノ基等の芳香族置換アミノ基、モノアルキルモノフェニルアミノ基等のアルキル基と芳香族残基が一つずつ置換したアミノ基又はベンジルアミノ基、またアセチルアミノ基及びフェニルアセチルアミノ基等が挙げられる。

[0018] 式(1)のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>が表す一価の有機基であるアルコキシ基としては、特

に限定されないが、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*-ブトキシ基、イソブトキシ基、*sec*-ブトキシ基及び*t*-ブトキシ基等が挙げられる。

式(1)の $R^1 \sim R^8$ が表す一価の有機基であるアリールオキシ基としては、特に限定されないが、フェノキシ基及びナフトキシ基等が挙げられる。

式(1)の $R^1 \sim R^8$ が表す一価の有機基であるアルコキシカルボニル基としては、特に限定されないが、例えば炭素数1~10のアルコキシカルボニル基等が挙げられる。その具体例としては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、イソプロポキシカルボニル基、*n*-ブトキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、*sec*-ブトキシカルボニル基、*t*-ブトキシカルボニル基、*n*-ペントキシカルボニル基、*n*-ヘキシルオキシカルボニル基、*n*-ヘプ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である。

[0019] 式(1)の $R^1 \sim R^8$ が表す一価の有機基であるアリールカルボニル基としては、特に限定されないが、例えばベンゾフェノン、ナフトフェノン等のアリール基とカルボニルが連結した基を表す。

式(1)の $R^1 \sim R^8$ が表すアシル基としては、特に限定されないが、例えば炭素数1~10のアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等が挙げられる。好ましくは炭素数1~4のアルキルカルボニル基で、具体的にはアセチル基、プロピオニル基、トリフルオロメチルカルボニル基、ペンタフルオロエチルカルボニル基、ベンゾイル基、ナフトイル基等が挙げられる。

式(1)における $R^1 \sim R^8$ としては、全てが水素原子であることが好ましい。

[0020] 式(1)のXが表すベンゼン環と共役しない二価の連結基としては、特に限定されないが、例えば酸素原子等のVI族の元素や、スルホニル基並びにアルキレン基等の二価の置換基が挙げられる。直接結合(式(1)中の二つのベンゼン環が何も連結基を介さずに結合している場合を指す。以下同様。)も、この二価の連結基の範疇に含まれる。尚、ポリスルホンアミド化合物

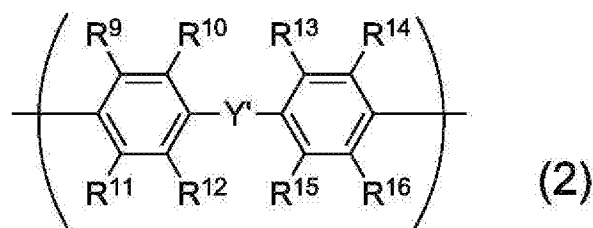
がその構造中に複数有する二価の連結基Xは、それぞれが同一でも異なってもよい。

式(1)のXが表すベンゼン環と共役しない二価の連結基としては、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、メチレン基又は直接結合であることが好ましく、酸素原子又は硫黄原子であることがより好ましく、酸素原子であることが更に好ましい。

[0021] 式(1)のYが表す二価の芳香族残基とは、芳香族が有する芳香環から水素原子2つを除いた残基を意味する。二価の芳香族残基となり得る芳香族には、ベンゼン及びナフタレン等の芳香環のみならず、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン及びビフェニル等、複数の芳香環が連結基を介して若しくは直接結合した芳香族も含まれる。尚、ポリスルホンアミド化合物がその構造中に複数有する二価の芳香族残基Yは、それぞれが同一でも異なってもよい。

[0022] 式(1)のYとしては、下記式(2)で示される二価の芳香族残基であることが好ましい。式(2)中、R<sup>9</sup>~R<sup>16</sup>は、それぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表す。Y'は、直接結合、酸素原子、カルボニル基、メチレン基、硫黄原子又はスルホニル基を表す。尚、ポリスルホンアミド化合物がその構造中に複数有するY'は、それぞれが同一でも異なってもよい。

[化4]



[0023] 式(2)のR<sup>9</sup>~R<sup>16</sup>が表す一価の有機基としては、式(1)のR<sup>1</sup>~R<sup>8</sup>が表す一価の有機基と同じものが挙げられる。

式(2)におけるR<sup>9</sup>~R<sup>16</sup>としては、全てが水素原子であることが好ましい。

式(2)におけるY'としては、酸素原子又は硫黄原子であることが好ま

しく、酸素原子であることがより好ましい。

[0024] 本発明のポリスルホンアミド化合物が有する式(1)の繰り返し単位の数は、複数である限り、特に制限されるものではないが、後述する好ましい数平均分子量の範囲を満たすよう数であることが好ましい。

[0025] 本発明のポリスルホンアミド化合物の製造方法に特に制限はないが、ハロゲン化剤を用いてジスルホン酸誘導体をジハライド誘導体に変換した後、該ジハライド誘導体にジアミン類を反応させる方法が一般的である。

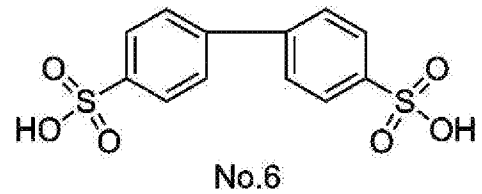
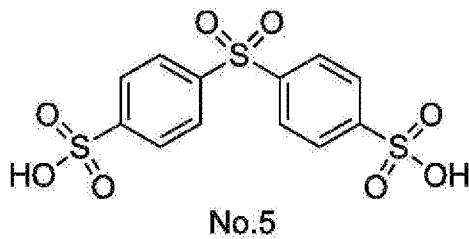
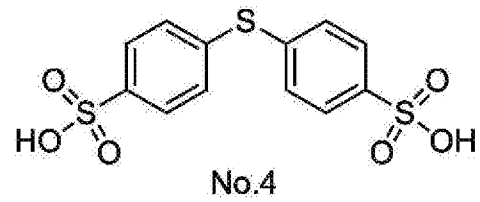
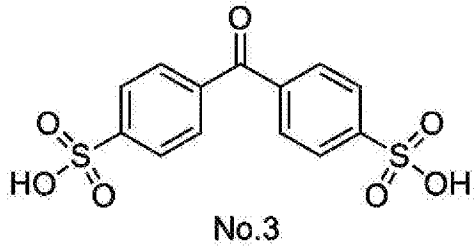
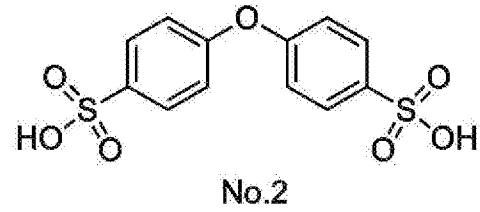
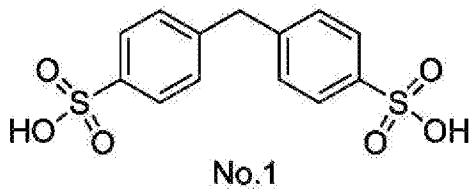
ジハライド誘導体としてはジクロリド誘導体が好ましい。ジスルホン酸誘導体をジクロリド誘導体に変換する際に用い得るハロゲン化剤としては、通常の酸クロリド化反応に使用される塩化チオニル、塩化ホスホリル及びオキシ塩化リン等が挙げられる。

また、ジクロリド誘導体は、芳香族化合物にクロロスルホン酸を直接反応させて合成することができる。

[0026] 本発明のポリスルホンアミド化合物を製造する際に用い得るジスルホン酸誘導体としては、例えば下記化合物No. 1乃至6で表されるジスルホン酸類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらジスルホン酸類は、単独で又は二種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0027]

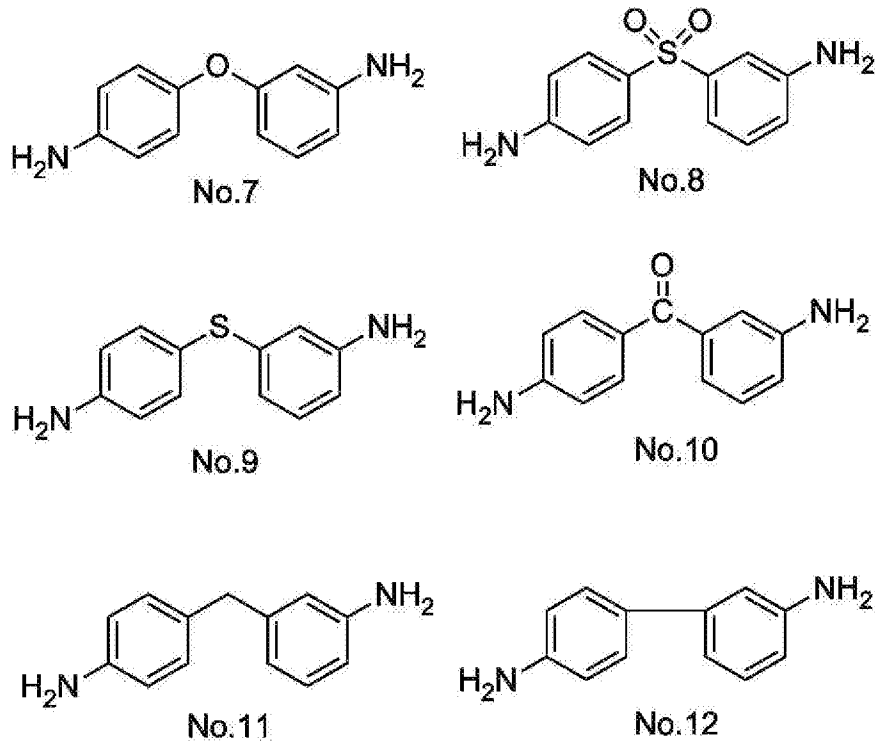
[化5]



[0028] 本発明のポリスルホンアミド化合物を製造する際に用い得るジアミン類としては、例えば下記化合物No. 7乃至12で示されるジアミン類が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらのジアミン類は、単独で又は2種類以上組み合わせて用いることができる。

[0029]

[化6]



[0030] ジハライド誘導体とジアミン類との反応は、脱ハロゲン化剤の存在下、有機溶媒中で行うことが望ましい。脱ハロゲン化剤としては、通常、ピリジン、ピコリン及びトリエチルアミン等の有機塩基を用い得る。また、有機溶媒としては、スルホラン、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N，N-ジメチルホルムアミド等を用い得る。反応溶液の濃度としては、20～50質量%が好ましく、30～40質量%がより好ましい。反応はまず、ジアミン類を有機溶媒に溶解する。この溶液を0℃以下まで冷却したのち、ジハライド誘導体を添加する。ジハライド誘導体を添加する際の温度は-20～0℃が好ましく、-15～-5℃がより好ましい。ジハライド誘導体とジアミン類との反応温度は-20～60℃が好ましく、-10～30℃がより好ましい。また、反応時間は30分間から24時間が好ましく、1時間から8時間がより好ましい。反応終了後、得られた反応溶液を水に投入することにより、目的とするポリスルホンアミド化合物を析出させることができる。

[0031] ジクロリド誘導体とジアミン類との反応によって得られる本発明のポリス

ルホンアミド化合物の両末端は、アミノ基又はスルホニル基のいずれであってもよい。

両末端がアミノ基のポリスルホンアミド化合物は、ジクロリド誘導体とジアミン類とを反応させる際に、ジクロリド誘導体に対して過剰のモル量のジアミン類を用いることにより得ることが出来る。一方、両末端がスルホニル基のポリスルホンアミド化合物は、ジクロリド誘導体とジアミン類とを反応させる際に、ジアミン類に対して過剰のモル量のジクロリド誘導体を用いることにより得ることが出来る。尚、ポリスルホンアミド化合物の末端構造は<sup>1</sup>H-NMRによって判別することができる。

[0032] 本発明のポリスルホンアミド化合物の分子量は、反応に用いるジクロリド誘導体とジアミン類とのモル比によって制御することが出来る。具体的には、ジクロリド誘導体とジアミン類のモル量の差が大きいほど得られるポリスルホンアミド化合物の分子量は小さくなり、モル量の差が小さいほど得られるポリスルホンアミド化合物の分子量は大きくなる。

本発明のポリスルホンアミド化合物の数平均分子量は、3,000~100,000であることが好ましく、8,000~50,000であることがより好ましい。ここでいう数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定を行い、標準ポリスチレン検量線から換算して得た値である。

[0033] 本発明の樹脂組成物は、式(1)で示される繰り返し単位を有する本発明のポリスルホンアミド化合物及び該ポリスルホンアミド化合物以外の成分(以下、該ポリスルホンアミド化合物以外の成分を単に「その他成分」と記載する)を含有する。

本発明の樹脂組成物が含有するその他成分としては、例えば有機溶剤、架橋剤、酸発生剤及びカップリング剤等の密着増強剤等が挙げられる。樹脂組成物の用途や用法に合せて、前記以外の各種成分も特に制限なく用いることができる。ハンドリングが容易であることから、有機溶剤を含有する樹脂組成物が好ましい。

[0034] 本発明の樹脂組成物が含有し得る有機溶剤としては、特に限定されないが、例えば $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸ベンジル、*n*-ブチルアセテート、エトキシエチルプロピオネート、3-メチルメトキシプロピオネート、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-エチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N,N*-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、テトラメチレンスルホン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン及びメチルアミルケトン等が挙げられる。これらの有機溶剤は単独で又は2種以上併用して用いることができる。

本発明の樹脂組成物における有機溶剤の含有量に特に制限はないが、通常は、樹脂組成物中の溶剤の含有量が0質量%超かつ95質量%以下、好ましくは20~90質量%である。

[0035] 本発明の樹脂組成物が含有し得る架橋剤とは、その構造中に本発明のポリスルホンアミド化合物と架橋又は重合し得る置換基を2つ以上有する化合物である。架橋剤は、加熱により架橋又は重合し得る置換基を有する架橋剤であることが好ましい。また、架橋剤としては、本発明のポリスルホンアミド化合物との架橋又は重合反応に関与しなかった架橋剤の置換基同士が重合反応し得る化合物、即ち自己重合し得る化合物が好ましい。尚、架橋剤は、低分子量の化合物、又は樹脂類等の高分子量の化合物の何れであっても構わない。

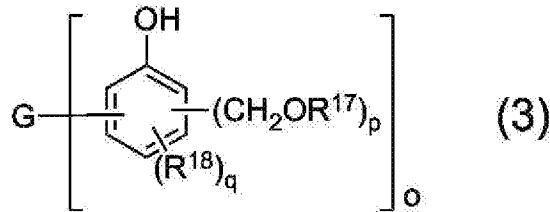
[0036] 架橋剤が有する置換基は、ポリスルホンアミド化合物と架橋又は重合し得る置換基であれば特に限定されないが、メチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基、オキセタン基又はビニルエーテル基であることが好ましい。

本発明の樹脂組成物が含有し得る架橋剤としては、前記の置換基がベンゼン環に結合している化合物、*N*位がメチロール基及び／又はアルコキシメチル基で置換されたメラミン樹脂、及び尿素樹脂等が好ましい。

好ましい架橋剤の具体例としては、下記式(3)~(5)で表される化

物が挙げられる。

[0037] [化7]

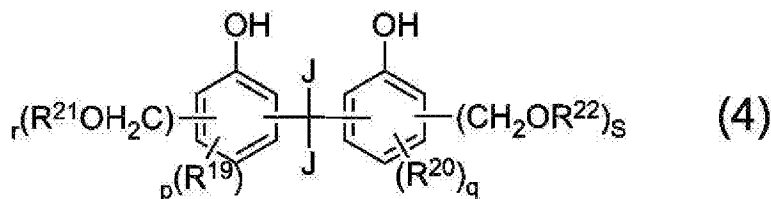


式(3)中、Gは一価～四価の有機基を表す。R<sup>17</sup>及びR<sup>18</sup>はそれぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表す。oは1～4の整数を表し、p及びqはそれぞれ独立に0～4の整数を表す。

式(3)のG、R<sup>17</sup>及びR<sup>18</sup>が表す一価の有機基としては、式(1)のR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>が表す一価の有機基と同じものが挙げられる。

式(3)のGが表す二価～四価の有機基としては、例えば酸素原子、硫黄原子、炭素原子、メチル基、メチレン基、イソプロピリデン基、ヘキサフルオロイソプロピリデン基、ベンザル基等が挙げられる。

[0038] [化8]

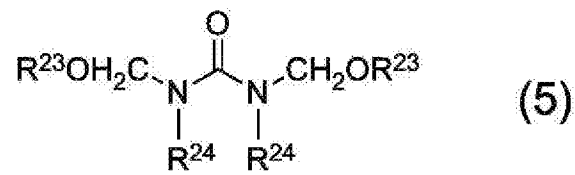


式(4)中、Jは、それぞれ独立に水素原子又は炭素原子数1～10のアルキル基、アルコキシ基、アルコシアルキル基若しくはアルコシアルコキシアルキル基を表し、これらの置換基中の水素原子は、フッ素原子で置換されていてもよい。R<sup>19</sup>～R<sup>22</sup>は、各々独立に水素原子又は一価の有機基を表す。r及びsはそれぞれ独立に1～3の整数を表し、p及びqはそれぞれ独立に0～4の整数を表す。

式(4)のR<sup>19</sup>～R<sup>22</sup>が表す一価の有機基としては、式(1)のR<sup>1</sup>～R<sup>8</sup>が表す一価の有機基と同じものが挙げられる。

[0039]

[化9]



式(5)中、 $\text{R}^{23}$ 及び $\text{R}^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表し、 $\text{R}^{24}$ 同士で結合して環構造を形成してもよい。

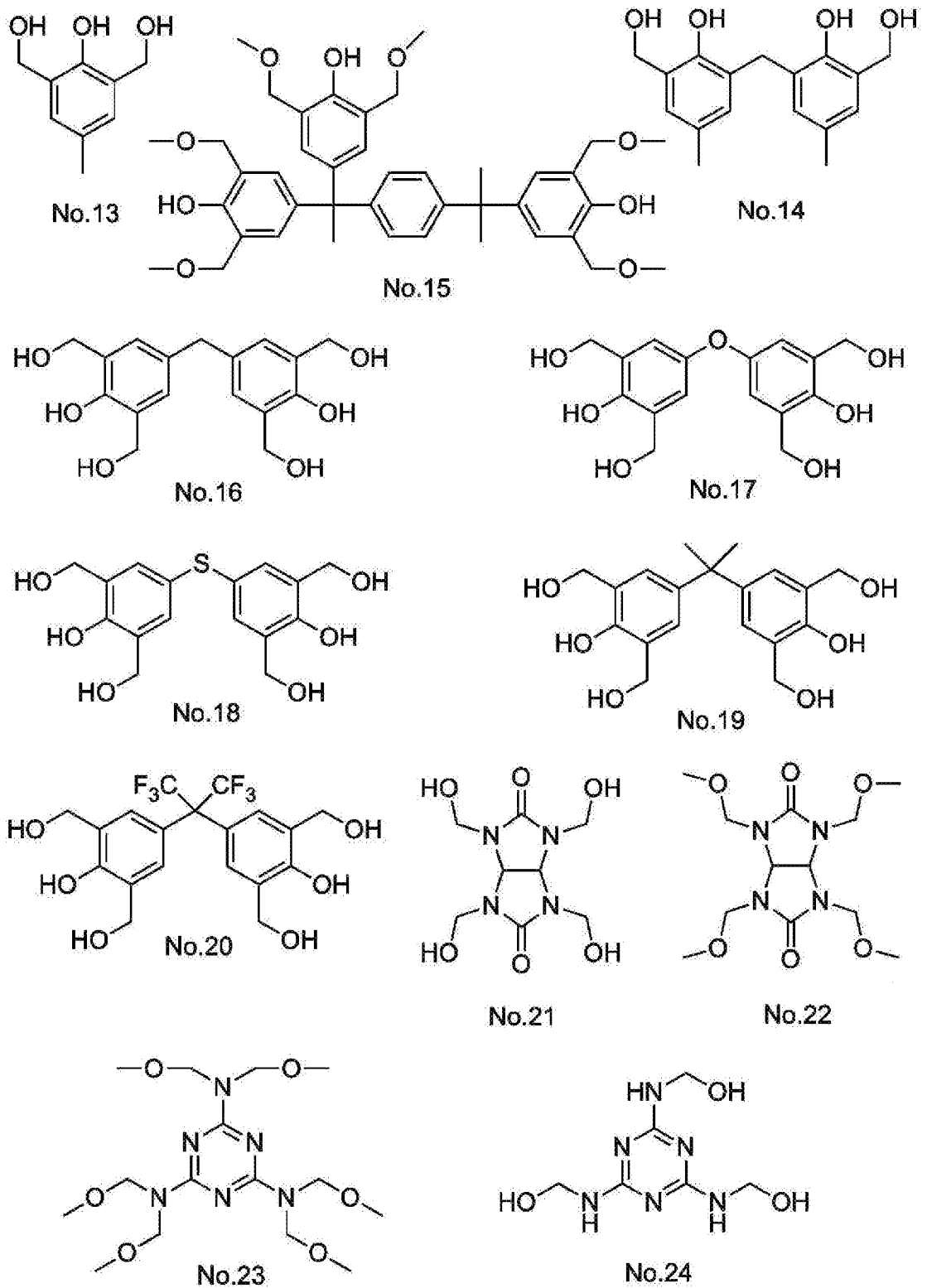
式(5)の $\text{R}^{23}$ 及び $\text{R}^{24}$ が表す一価の有機基としては、式(1)の $\text{R}^1 \sim \text{R}^8$ が表す一価の有機基と同じものが挙げられる。

[0040] 式(3)～(5)で表される架橋剤として、例えば下記化合物No. 13乃至22で表される化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、架橋剤として、下記化合物No. 23及び24で表される化合物も、好ましく用いられる。

これらの架橋剤は、単独で又は2種類以上を組み合わせ使用することができる。

[0041]

[化10]



[0042] 本発明の樹脂組成物における架橋剤の含有量は、現像時間や、未露光部残膜率の許容幅、及び硬化膜物性の点から、ポリスルホンアミド化合物100

質量部に対して通常0質量部超かつ70質量部以下、好ましくは1～50質量部である。

[0043] 本発明の樹脂組成物が含有し得る酸発生剤には、光又は熱により酸を発生する化合物のいずれをも用いることができる。光により酸を発生する化合物であることが望ましい。

[0044] 酸発生剤の具体例としては、特に限定されないが、ジアリールスルホニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、ジアルキルフェナシルスルホニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、アリールジアゾニウム塩、芳香族テトラカルボン酸エステル、芳香族スルホン酸エステル、ニトロベンジルエステル、オキシムスルホン酸エステル（例えば芳香族オキシムスルホン酸エステル）、芳香族N-オキシイミドスルフォネート、芳香族スルファミド、ハロアルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物及びナフトキノジアジド-4-スルホン酸エステル等が挙げられる。これらの酸発生剤は、必要に応じて2種類以上併用したり、他の増感剤と組み合わせて使用することができる。なかでも芳香族オキシムスルホン酸エステル及び芳香族N-オキシドイミドスルフォネート等を用いることは、感光性樹脂組成物の感度の向上効果が期待できるので好ましい。

本発明の樹脂組成物における酸発生剤の含有量は、ポリスルホンアミド化合物100質量部に対して通常10質量部以下、好ましくは1～5質量部である。

[0045] 本発明の樹脂組成物が含有し得る密着増強剤とは、基板に対する組成物の密着性を向上させ得る化合物である。密着増強剤としては、特に限定されないが、シランカップリング剤又はチタンカップリング剤などのカップリング剤が挙げられる。好ましくはシランカップリング剤である。

[0046] 上記シランカップリング剤としては、特に限定されないが、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニ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・トリス（2-メトキシエトキシ）シラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、2-（3，

4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシ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メトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-ユレイドプロピルトリエトキシシラン等が挙げられる。これら密着増強剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

密着増強剤は、主成分とは未反応性のものであるため、基材界面で作用する成分以外は硬化後に残存成分として存在することになり得る。従って、密着増強剤は、多量に使用すると物性低下などの悪影響を及ぼす恐れがある。基材の種類によっては、少量でも効果を発揮する点から、悪影響を及ぼさない範囲内での使用が適当である。その使用割合は、樹脂組成物に対して典型的には0質量%超かつ15質量%以下が好ましく、より好ましくは0質量%超かつ5質量%以下である。この使用割合の好ましい上限は、基材の種類によって変動し得る。

[0047] 本発明の樹脂組成物が含有し得るその他成分としては、更に、熱可塑性樹脂、着色剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤等の各種添加剤が挙げられる。熱可塑性樹脂としては、例えばポリエーテルスルホン、ポリスチレン、ポリカーボネート等が挙げられる。着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオジン・グリーン、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフトレンブラック等が挙げられる。増粘剤としては、例えばオルベン、ベントン、モンモリロナイト等が挙げられる。消泡剤としては、例えばシリコーン系、フッ素系および高分子系等の消泡剤が挙げられる。これらの添加剤の使用量は、本発明の樹脂組成物中、例えば、それぞれ好ましくは0質量%以上かつ30質量%以下が一応の目安であるが、使用目的に応じ適宜増減し得る。

[0048] また、本発明の樹脂組成物が含有し得るその他成分としては、例えば硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニ

ウム、雲母粉等の無機充填剤が挙げられる。無機充填剤の配合割合は、本発明の樹脂組成物中に好ましくは0質量以上かつ60質量%以下である。

## 実施例

[0049] 以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

尚、実施例におけるポリスルホンアミド化合物の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（東ソー HLC-8220 GPC カラム：TOSOH TSK-GEL Super AWM-H）の測定結果に基づいて、標準ポリスチレン換算により求めた値である。

下記の量を示す「部」は、特に断らない限り、「質量部」を意味する。

[0050]（実施例1）本発明のポリスルホンアミド化合物の合成

メカニカルスターラー、温度計及び窒素導入管を備えた0.5リットルのフラスコに、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル8.010部（40 mmol）、2-ピコリン11.176部（120 mmol）及びN-メチル-2-ピロリドン18.9部を仕込み、攪拌溶解させた後-10℃まで冷却した。得られた溶液の温度を-10~-5℃に保ちながら、4,4'-オキシビスベンゼンスルホニルクロライド14.688部（40 mmol）及びN-メチル-2-ピロリドン16.0部を添加した後、溶液の温度を0~5℃に保ちながら1時間攪拌を続けた。得られた溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収して純水で3回洗浄した後、60℃の恒温槽で乾燥させることにより本発明のポリスルホンアミド化合物（以下、「ポリマー1」と記載する）を得た。ポリマー1の数平均分子量は24,000、分子量分布は2.13であった。

得られたポリマー1は、TMAH 2.38%水溶液に対する良好な溶解性を示した。

[0051]（比較例1）比較用のポリアミド化合物の合成

メカニカルスターラー、温度計及び窒素導入管を備えた0.5リットルのフラスコに、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル4.013部（20 m

mmol)、2-ピコリン5.588部(60mmol)及びN-メチル-2-ピロリドン22.14部を仕込み、攪拌溶解させた後-10℃まで冷却した。得られた溶液の温度を-10~-5℃に保ちながら、4,4'-オキシビスベンゾイルクロライド5.902部(20mmol)及びN-メチル-2-ピロリドン8部を添加した後、溶液の温度を0~5℃に保ちながら0.5時間攪拌を続けた。得られた溶液を4リットルの水に投入し、析出物を回収して純水で3回洗浄した後、60℃の恒温槽で乾燥させることにより比較用のポリアミド化合物(以下、「ポリマー11」と記載する)を得た。ポリマー11の数平均分子量は13,000、分子量分布は4.82であった。

得られたポリマー11は、TMAH 2.38%水溶液に対して不溶であった。

[0052] (実施例2) 本発明の樹脂組成物の作製

実施例1で得られたポリマー1 100部、架橋剤としてDML-PC-MF(本州化学工業社製、2,6-ビス(ヒドロキシフェニル)-p-クレゾール)20部、架橋剤としてDM-BIPC-F(旭有機材社製、ビス(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メタン)20部及び光酸発生剤としてPAG-103(BASF社製、2-[2-(プロピルスルホニルオキシイミノ)チオフェン-3-(2H)-イリデン]-2-(2-メチルフェニル)アセトニトリル)4部をγ-ブチロラクトン207部に溶解して本発明の樹脂組成物を得た。

[0053] (比較例2) 比較用の樹脂組成物の作製

比較例1で得られたポリマー11 100部、架橋剤としてDML-PC-MF(本州化学工業社製、2,6-ビス(ヒドロキシフェニル)-p-クレゾール)20部、架橋剤としてDM-BIPC-F(旭有機材社製、ビス(2-ヒドロキシ-3-ヒドロキシメチル-5-メチルフェニル)メタン)20部及び光酸発生剤としてPAG-103(BASF社製、2-[2-(プロピルスルホニルオキシイミノ)チオフェン-3-(2H)-イリデン]-2-(2-メチルフェニル)アセトニトリル)4部をγ-ブチロラクトン

207部に溶解して比較用の樹脂組成物を得た。

[0054] (実施例3) パターニング評価

実施例2で得られた樹脂組成物をシリコンウエハー上にスピナーで塗布し、75℃のホットプレート上で15分間乾燥し、厚さ10 $\mu$ mのフィルムを得た。このフィルム上に解像度評価用のフォトマスクを載置し、250mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射した後60℃のホットプレート上で3分間、及び100℃のホットプレート上で2分間加熱した。得られたシリコンウエハー上のフィルムを2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像し、更に蒸留水でリンスを施すことにより、解像度L&Sで6 $\mu$ m、アスペクト比が1.58のパターンが得られた。得られたパターンに現像時の剥がれ等は観察されず、シリコンウエハーに対する密着性は良好であった。

[0055] (比較例3) パターニング評価

比較例2で得られた樹脂組成物を実施例3と同様の方法で評価を行ったところ、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で現像することができず、パターンを得ることができなかった。

[0056] 硬化膜の物性評価

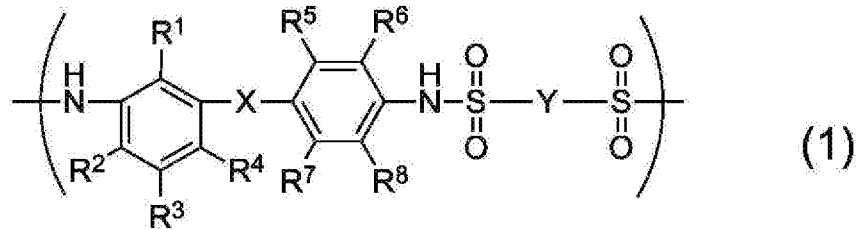
解像度評価用のフォトマスクを載置しなかったこと以外は上記したパターニング評価と同様の手順で、カプトンフィルム上に本発明の樹脂組成物の硬化膜を作製した。得られた硬化膜をカプトンフィルム上から剥離し、200℃のオーブンで1時間加熱処理した。テンシロン万能試験機(エー・アンド・デイ社製 RTG-1210)を用いて機械物性を評価したところ、破断点伸度8.8%、破断強度100MPaと機械物性に優れていることが分かった。

また、動的粘弾性測定装置(DMA)(ティー・エイ・インストルメント社製 RSA-G2)を用いて評価したガラス転移温度(T<sub>g</sub>)は248℃であり、耐熱性に優れていることが分かった。

## 請求の範囲

[請求項1] 下記式 (1)

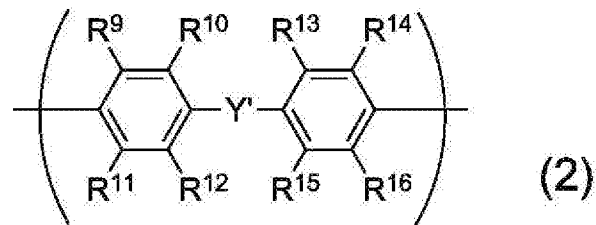
[化1]



(式 (1) 中、 $R^1 \sim R^8$ は、それぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表す。 $X$ は、結合するベンゼン環と共役しない二価の連結基を表す。 $Y$ は、二価の芳香族残基を表す。) で示される繰り返し単位を有する、ポリスルホンアミド化合物。

[請求項2]  $Y$ が、下記式 (2)

[化2]



(式 (2) 中、 $R^9 \sim R^{16}$ は、それぞれ独立に水素原子又は一価の有機基を表す。 $Y'$ は、直接結合、酸素原子、カルボニル基、メチレン基、硫黄原子又はスルホニル基を表す。) で示される二価の芳香族残基である、請求項1に記載のポリスルホンアミド化合物。

[請求項3]  $X$ が、酸素原子、硫黄原子、スルホニル基、カルボニル基、メチレン基又は直接結合である、請求項1又は2に記載のポリスルホンアミド化合物。

[請求項4] 請求項1～3のいずれか一項に記載のポリスルホンアミド化合物及び該ポリスルホンアミド化合物以外の成分を含有する、樹脂組成物。

[請求項5] 有機溶剤を含有する、請求項4に記載の樹脂組成物。

- [請求項6] 架橋剤を含有する、請求項4又は5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 酸発生剤を含有する、請求項4～6のいずれか一項に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項4～7のいずれか一項に記載の樹脂組成物の硬化物。

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
PCT/JP2016/079836

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
C08G75/30(2006.01)i, C08L81/10(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
C08G75/00-75/32, C08L81/00-81/10, G03F7/038, G03F7/20

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-331713 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 30 November 2000 (30.11.2000), claims; paragraphs [0016], [0019], [0020], [0031], [0036], [0039], [0045] (Family: none)	1-8
A	JP 2001-500178 A (Eastman Chemical Co.), 09 January 2001 (09.01.2001), claims; pages 18 to 28 & US 6140517 A & WO 1998/010022 A1 claims; pages 11 to 28 & CN 1234054 A	1-8

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

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 15 December 2016 (15.12.16)	Date of mailing of the international search report 27 December 2016 (27.12.16)
--	---

Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer  Telephone No.
--	---

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2016/079836

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 50-132095 A (Tohoku Hiryo Kabushiki Kaisha), 18 October 1975 (18.10.1975), claims; page 3, upper right column, lines 1 to 12 (Family: none)	1-8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G75/30(2006.01)i, C08L81/10(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i		
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int.Cl. C08G75/00-75/32, C08L81/00-81/10, G03F7/038, G03F7/20		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2016年 日本国実用新案登録公報 1996-2016年 日本国登録実用新案公報 1994-2016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) CPlus/REGISTRY (STN)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-331713 A (日立化成工業株式会社) 2000.11.30, 特許請求の範囲, [0016], [0019], [0020], [0031], [0036], [0039], [0045] (ファミリーなし)	1-8
A	JP 2001-500178 A (イーストマン ケミカル カンパニー) 2001.01.09, 特許請求の範囲, 第18-28頁 & US 6140517 A & WO 1998/010022 A1 (請求の範囲, 第11-28頁) & CN 1234054 A	1-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <span style="margin-left: 200px;"><input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</span>		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 15.12.2016	国際調査報告の発送日 27.12.2016	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 佐藤 のぞみ 電話番号 03-3581-1101 内線 3457	4 J   4 5 1 3

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 50-132095 A (東北肥料株式会社) 1975. 10. 18, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第1-12行 (ファミリーなし)	1-8