(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
2019年4月4日(04.04.2019)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2019/065246 A1

(51) 国際特許分類:
C08L 101/08 (2006.01) *C08K 5/3475* (2006.01)
C08G 59/20 (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)
C08K 5/06 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2018/033829

(22) 国際出願日： 2018年9月12日(12.09.2018)

(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 2017-188833 2017年9月28日(28.09.2017) JP

(71) 出願人: 日本ゼオン株式会社 (**ZEON CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 櫻井 隆覚 (**SAKURAI Takaaki**); 〒1008246 東京都千代田区丸の内一丁目６番２号 日本ゼオン株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 杉村 憲司 (**SUGIMURA Kenji**); 〒1000013 東京都千代田区霞が関三丁目２番１号 霞が関コモンゲート西館３６階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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)）

WO 2019/065246 A1

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION AND RESIN FILM

(54) 発明の名称： 樹脂組成物及び樹脂膜

(57) **Abstract:** This resin composition comprises: a carboxyl group-containing resin; a polyfunctional vinyl ether compound; and a nitrogen-containing heterocyclic compound having three nitrogen atoms.

(57) 要約: カルボキシル基含有樹脂と、多官能ビニルエーテル化合物と、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物と、を含む樹脂組成物である。

明　細　書

発明の名称 ： 樹脂組成物及び樹脂膜

技術分野

[0001] 本発明は、樹脂組成物及び樹脂膜に関するものであり、特に、カルボキシル基含有樹脂を含む樹脂組成物及び樹脂膜に関するものである。

背景技術

[0002] 有機ＥＬ素子及び液晶表示素子等の各種表示素子、集積回路素子、固体撮像素子、並びに、カラーフィルター及びブラックマトリックス等の電子部品には、その劣化や損傷を防止するための保護膜、素子表面や配線を有する基板表面を平坦化するための平坦化膜、及び電気絶縁性を保つための電気絶縁膜等として種々の樹脂膜が設けられている。また、例えば、有機ＥＬ素子には、発光体部を分離するために画素分離膜としての樹脂膜が設けられている。さらにまた、例えば、薄膜トランジスタ型液晶用の表示素子や集積回路素子等の素子には、層状に配置される配線の間を絶縁するために層間絶縁膜としての樹脂膜が設けられている。

[0003] 従来、上記のような樹脂膜を形成するための樹脂組成物としては、種々の樹脂組成物が提案されてきた。例えば、特許文献１では、プロトン性極性基を有する環状オレフィン重合体、不飽和基含有化合物、及びラジカル発生型光重合開始剤を含有してなるネガ型感光性樹脂組成物が提案されている。かかる樹脂組成物によれば、現像によるパターン形成性、透明性、及び耐熱性に優れ、且つアウトガスの発生が抑制された樹脂膜を形成することができる。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開２０１５－２５８９２号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] ここで従来、表示素子の基板としては、ガラス等の材料が一般的に用いられてきた。ガラス基板上に樹脂膜を形成する場合には、樹脂膜を硬化するにあたり、例えば２００℃以上といった高い硬化温度にて硬化することで、硬化反応を促進して、耐薬品性に富む樹脂膜を形成することが可能であった。しかし、近年、表示素子のフレキシブル化に伴い、ガラス基板に代えて、柔軟性を有するプラスチックフィルム等を基板として使用することが求められている。ここで、プラスチック基板の耐熱性は、ガラス基板の耐熱性よりも低い。従って、プラスチック基板上に樹脂膜を形成するためには、樹脂膜を硬化する際の硬化温度を低くすることが必要とされている。このため、低温硬化条件でも高い耐薬品性を有する樹脂膜を形成可能な、樹脂組成物の開発が求められている。

[0006] また、電子部品の製造時に基板上に種々の膜を積層する工程では、種々の薬液等を使用することが一般的である。ここで、種々の薬液への耐薬品性を高めうる組成とすると、樹脂組成物の保存安定性が悪くなり、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることと、樹脂組成物自体の保存安定性を維持することを両立させるのが難しいという課題があった。

[0007] 上記のような状況に鑑みて、本発明は、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることとを両立可能な、樹脂組成物を提供することを目的とする。

また、本発明は、耐薬品性に優れる樹脂膜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] 本発明者は、上記課題を解決することを目的として鋭意検討を行った。そして、本発明者は、樹脂組成物中に、所定の官能基を有する樹脂と、多官能ビニルエーテル化合物と、所定の含窒素縮合複素環化合物とを併存させた場合に、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、かかる樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることと、を両立可能であることを新たに見出し、本発明を完成させた。

[0009] 即ち、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであ

り、本発明の樹脂組成物は、カルボキシル基含有樹脂と、多官能ビニルエーテル化合物と、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物と、を含むことを特徴とする。樹脂組成物の配合をかかる特定の配合とすることで、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることと、を両立することができる。

[0010] さらに、本発明の樹脂組成物にて、前記含窒素縮合複素環化合物がベンゾトリアゾール系化合物であることが好ましい。樹脂組成物がベンゾトリアゾール系化合物を含んでいれば、一層良好に、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることとを両立することができる。

[0011] また、本発明の樹脂組成物が、多官能エポキシ化合物を更に含むことが好ましい。樹脂組成物が多官能エポキシ化合物を更に含んでいれば、得られる樹脂膜の耐クラック性を一層向上させることができる。

[0012] また、本発明の樹脂組成物は、前記多官能エポキシ化合物が、脂環式エポキシ基を有することが好ましい。樹脂組成物に含まれる多官能エポキシ化合物が脂環式エポキシ基を有していれば、得られる樹脂膜の耐クラック性を一層向上させることができる。

[0013] また、本発明の樹脂組成物は、前記カルボキシル基含有樹脂が、環状オレフィン単量体単位を含む樹脂である、ことが好ましい。樹脂組成物が環状オレフィン単量体単位を含む樹脂であれば、得られる樹脂膜からのアウトガス量を抑制するとともに、得られる樹脂膜の吸水性を低減することができる。

[0014] また、本発明の樹脂組成物が、前記カルボキシル基含有樹脂１００質量部に対して、前記含窒素縮合複素環化合物を１質量部以上の割合で含有することが好ましい。窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物の含有割合が上記下限値以上であれば、得られる樹脂膜の耐クラック性を一層向上させることができる。

[0015] ここで、この発明は、上記課題を有利に解決することを目的とするものであり、本発明の樹脂膜は、上記何れかの樹脂組成物を用いて形成されてなる

ことを特徴とする。本発明の樹脂膜は、本発明の樹脂組成物を用いて形成されてなるため、耐薬品性に優れる。

発明の効果

[0016] 本発明によれば、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることとを両立可能な、樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、耐薬品性に優れる樹脂膜を提供することができる。

発明を実施するための形態

[0017] 以下、本発明の実施形態について詳細に説明する。本発明の樹脂組成物は、各種素子や部品等に適用されて、保護膜、平坦化膜、及び絶縁膜等として機能し得る樹脂膜を形成するために好適に用いられうる。

[0018] （樹脂組成物）

本発明の樹脂組成物は、カルボキシル基含有樹脂と、多官能ビニルエーテル化合物と、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物と、を含むことを特徴とする。樹脂組成物に、カルボキシル基含有樹脂と、多官能ビニルエーテル化合物と、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物とを配合することで、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、かかる樹脂組成物を用いて得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることとを両立することができる。ここで、カルボキシル基含有樹脂に含まれるカルボキシル基と、多官能ビニルエーテル化合物との間における反応性が良好であることと、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物が適度な塩基性を呈し得ることに起因して、上記のような効果が奏され得ると推察される。特に、耐薬品性に関しては、樹脂に含まれるカルボキシル基と多官能ビニルエーテル化合物とが、低温で反応を開始可能であること、及び塩基性である含窒素縮合複素環化合物が、かかる反応を促進するように作用することが有利に働くと考えられる。このような理由により、本発明の樹脂組成物によれば、耐薬品性の良好な樹脂膜を形成することができると推察される。さらに、本発明の樹脂組成物は、多官能エ

ポキシ化合物を更に含むことが好ましい。

以下、樹脂組成物に含有される各成分について説明する。

[0019] ＜カルボキシル基含有樹脂＞

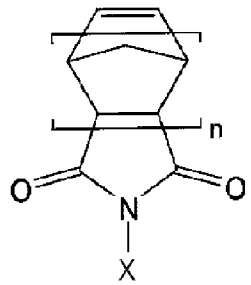
カルボキシル基含有樹脂としては、カルボキシル基を有する重合体により構成される限りにおいて特に限定されることなく、あらゆる樹脂を用いることができる。かかるカルボキシル基含有樹脂としては、例えば、カルボキシル基を含有する単量体単位（以下、「カルボキシル基含有単量体単位」とも称する）を含む（共）重合体が挙げられる。なお、本明細書において、「（共）重合体」とは重合体又は共重合体を意味する。

[0020] カルボキシル基含有単量体単位を含む（共）重合体としては、例えば、エチレン性不飽和カルボン酸単量体及びその誘導体や、カルボキシル基含有環状オレフィン単量体及びその誘導体を用いて形成した（共）重合体が挙げられる。エチレン性不飽和カルボン酸単量体としては、エチレン性不飽和モノカルボン酸及びその誘導体、エチレン性不飽和ジカルボン酸及びその酸無水物並びにそれらの誘導体が挙げられる。エチレン性不飽和モノカルボン酸の例としては、（メタ）アクリル酸及びクロトン酸が挙げられる。なお、本明細書において、「（メタ）アクリル酸」とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味する。エチレン性不飽和モノカルボン酸の誘導体の例としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、２－エチルヘキシルアクリレート等のアクリル酸エステル等が挙げられる。エチレン性不飽和ジカルボン酸の例としては、マレイン酸、フマル酸及びイタコン酸が挙げられる。カルボキシル基含有環状オレフィン単量体としては、例えば、５－ヒドロキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン、５－メチル－５－ヒドロキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン、５－カルボキシメチル－５－ヒドロキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン、５，６－ジヒドロキシカルボニルビシクロ［２．２．１］ヘプト－２－エン、４－ヒドロキシカルボニルテトラシクロ［６．２．１．$1^{3,6}$．$0^{2,7}$］ドデカ－９－エン

、９－メチル－９－ヒドロキシカルボニルテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカ－４－エン、及び９，１０－ジヒドロキシカルボニルテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカ－４－エン等が挙げられる。

[0021] そして、カルボキシル基含有単量体単位を含む（共）重合体は、上記のような単量体のうちの一種からなる重合体であっても良いし、上記のような単量体と、これらと共重合可能な他の単量体との共重合体であっても良い。例えば、上記の単量体と共重合可能な他の単量体としては、既知のアミド基含有単量体、ヒドロキシル基含有単量体、イソシアネート基含有単量体、カルボキシル基含有環状オレフィン単量体以外のオレフィン単量体、シラン単量体、及び、上記のカルボキシル基含有環状オレフィン単量体以外の環状オレフィン単量体等が挙げられる。特に、上記カルボキシル基含有環状オレフィン単量体以外の環状オレフィン単量体としては、特開２０１５－２５８９２号に開示されたような、下式（Ａ）にて表されうるＮ－置換イミド基を有する環状オレフィン単量体、エステル基や酸無水物基等の酸素含有基を有する環状オレフィン単量体、シアノ基等の窒素含有基を有する環状オレフィン単量体、スルホニル基を有する環状オレフィン単量体、シリル基を有する環状オレフィン単量体、又はハロゲン原子を有する環状オレフィン単量体等が挙げられる。

[化1]



・・・（Ａ）

［上記式（Ａ）中、Ｘは水素原子もしくは炭素数１～１６の直鎖、環状、若しくは分岐状アルキル基又はベンジル基等のアリール基を表し、ｎは１又は２である。］

[0022] なお、カルボキシル基含有単量体単位を含む（共）重合体は、（共）重合

体を構成する全単量体単位を１００質量％として、カルボキシル基含有単量体単位の割合が、１０質量％以上であることが好ましく、１５質量％以上であることがより好ましく、１００質量％であってもよい。なお、（共）重合体中におけるカルボキシル基含有単量体単位の割合は、^{1}Ｈ－ＮＭＲ等により測定することができる。

[0023] より具体的には、カルボキシル基含有単量体単位を含む（共）重合体は、例えば、上記のようなアクリル酸エステル単量体を用いて得られた重合体により構成されるアクリル樹脂；並びに、上記のようなカルボキシル基含有単量体と、任意の他の単量体とを用いて得られうる（共）重合体により構成される、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリシクロオレフィン樹脂、及びポリシロキサン樹脂等でありうる。

[0024] 中でも、アウトガス量を抑制することができ、且つ、吸水性が低いため、カルボキシル基含有樹脂としては、ポリシクロオレフィン樹脂が好ましい。ポリシクロオレフィン樹脂とは、環状オレフィン単量体単位を含む樹脂である。環状オレフィン単量体単位には、上記したようなカルボキシル基含有環状オレフィン単量体単位、及びそれ以外の環状オレフィン単量体単位が含まれる。中でも、カルボキシル基含有樹脂であるポリシクロオレフィン樹脂としては、カルボキシル基含有環状オレフィン単量体単位を含む樹脂がより好ましく、カルボキシル基含有環状オレフィン単量体単位と、上述した式（Ａ）にて表されるＮ－置換イミド基を有する環状オレフィン単量体単位とを含む樹脂がさらに好ましい。特に、カルボキシル基含有環状オレフィン単量体として４－ヒドロキシカルボニルテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカ－９－エン（ＴＣＤＣ）を、Ｎ－置換イミド基を有する環状オレフィン単量体としてＮ－フェニルビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド（ＮＢＰＩ）を用いて形成された共重合体であるポリシクロオレフィン樹脂が好ましい。

[0025] 環状オレフィン単量体単位を含む樹脂における環状オレフィン単量体単位

の含有割合（カルボキシル基含有環状オレフィン単量体単位の割合とそれ以外の環状オレフィン単量体単位の合計割合）は、樹脂を構成する全単量体単位を１００質量％として、５０質量％超であることが好ましく、７０質量％超であることがより好ましく、９０質量％超であることが更に好ましく、１００質量％が環状オレフィン単量体単位であっても良い。

特に、「環状オレフィン単量体単位を含む樹脂」がカルボキシル基含有環状オレフィン単量体単位を含む場合には、カルボキシル基含有環状オレフィン単量体単位の含有割合は、樹脂を構成する全単量体単位を１００質量％として、４０質量％超であることが好ましく、５５％質量超であることがより好ましく、１００質量％未満が好ましい。

なお、環状オレフィン単量体単位を含む樹脂中における各単量体単位の割合は、^{1}Ｈ－ＮＭＲにより測定することができる。

[0026] カルボキシル基含有単量体単位を含む（共）重合体としては、市販品、或いは、既知の製造方法に従って製造された（共）重合体を用いることができる。製造方法は特に限定はされず、例えば、溶液重合法、懸濁重合法、塊状重合法、乳化重合法などのいずれの方法も用いることができる。また、重合様式としては、イオン重合、ラジカル重合、リビングラジカル重合などの付加重合及び開環重合を採用することができる。また、重合開始剤としては、既知の重合開始剤を用いることができる。特に、ポリシクロオレフィン樹脂の製造に際して、例えば、特開２０１５－２５８９２号に記載されたような既知の開環重合触媒及び添加剤を用いた方法に従って各種環状オレフィン単量体を重合させて（共）重合体を得た後に、既知の水素化触媒の存在下で（共）重合体を水素化しても良い。

[0027] ＜多官能ビニルエーテル化合物＞

多官能ビニルエーテル化合物としては、官能基数が２以上のビニルエーテル化合物を用いることができる。官能基数が２以上のビニルエーテル化合物としては、（－Ｃ＝Ｃ－Ｏ－）で表されうるビニルエーテル構造を、１分子中に２つ以上有する化合物が挙げられる。多官能ビニルエーテル化合物の官

能基数、即ち、１分子中に含まれるビニルエーテル構造の数は、２以上であることが好ましく、２以上５以下であることがより好ましい。多官能ビニルエーテルの官能基数を上記範囲内とすることで、得られる樹脂膜の耐クラック性を一層向上させることができる。

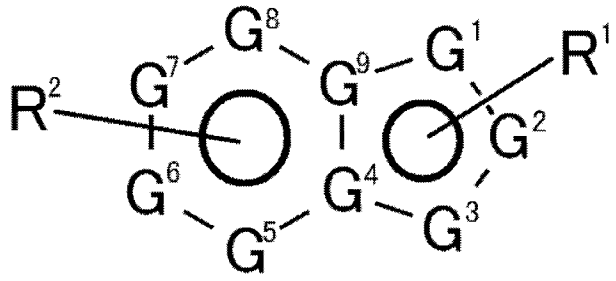
[0028] 官能基数が２のビニルエーテル化合物としては、例えば、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、及びシクロヘキサンジオールジビニルエーテルが挙げられる。中でも、１，４－ブタンジオールジビニルエーテル、１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、及び、シクロヘキサンジオールジビニルエーテルが好ましい。また、官能基数が３のビニルエーテル化合物としては、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、及びトリメチロールプロパンエトキシレートトリビニルエーテルが好ましい。

[0029] ＜窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物＞

窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物とは、縮合複素環の構成原子に３つの窒素原子を含む化合物である。換言すると、「窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物」は、一つの縮合複素環の構成原子に３つの窒素原子を含む限りにおいて特に限定されることなく、あらゆる化合物を含みうる。より具体的には、「窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物」は、一つの化合物中に、構成原子に３つの窒素原子を含む縮合複素環を２つ以上含んでいても良いし、化合物を構成する含窒素縮合複素環構造以外の構造に窒素原子を含んでいても良い。

窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物としては、例えば、下記一般式（１）で表されうる化合物、及び下記一般式（１）で表されうる構造を有する化合物が挙げられる。

[化2]



・・・（１）

［上記式（１）中、Ｇ[1]～Ｇ[9]のうちの何れか３つが窒素原子であり、その他は炭素原子であり、Ｒ[1]は水素原子又は有機基であり、Ｒ[2]は水素原子、ハロゲン基、カルボキシル基、又は炭素数１～５のアルキル基である。］

[0030] また、式（１）に含まれるＲ[1]でありうる有機基は、１つ又は複数の置換基を有していても良いフェノール基、１つ又は複数の置換基を有していても良い炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基であり得る。ここで、１つ又は複数の置換基を有していても良いフェノール基の置換基としては、炭素数１～１０のアルキル基、３，４，５，６－テトラヒドロ－Ｎ－メチルフタルイミド基、及び１－メチル－１－フェニルエチル基等が挙げられる。ここで、１つ又は複数の置換基を有していても良いフェノール基が複数の置換基を有する場合には、これらは同一であっても相異なっていても良い。また、１つ又は複数の置換基を有していても良い炭素数１～１０の直鎖又は分岐アルキル基の置換基としては、水酸基等が挙げられる。

[0031] また、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物であり得る化合物は、上記式（１）で表されうる構造［１］及び［１］’を有する化合物であっても良い。具体的には、かかる化合物は、２つの構造［１］及び［１］’（ここで、構造［１］及び［１］’は、共に、上記式（１）で表されうる限りにおいて特に限定されることなく、同一であっても相異なっていても良い。）が、連結基としての炭素数１～１０のアルキレン基（－C_mH_{2m}－；ここで、ｍは１～１０の整数）により相互に連結されてなる、一般式（２）：［１］－C_mH_{2m}－［１］’で表されうる化合物であっても良い。ここで、連結基である上記炭素数１～１０のアルキレン基は、構造［１］及び［１］’に含まれ

る各R^1に対して結合する。

[0032] 中でも、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物としては、上記式（１）（２）中、G^1～G^3が窒素原子であり、G^4～G^9が炭素原子であるベンゾトリアゾール系化合物が好ましい。樹脂組成物がベンゾトリアゾール系化合物を含んでいれば、一層効果的に、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることとを両立させることができる。

[0033] 上記式（１）を満たすベンゾトリアゾール系化合物としては、例えば、１Ｈ－ベンゾトリアゾール－１－メタノール、１，２，３-ベンゾトリアゾール（城北化学社製、「ＢＴ－１２０」）、２-（２’-ヒドロキシ-５’-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール（城北化学社製、「ＪＦ-７７」）、２-（２’-ヒドロキシ-３’-tert-ブチル-５’-メチルフェニル)-５-クロロベンゾトリアゾール（城北化学社製、「ＪＦ－７９」）、２-（２’-ヒドロキシ-３’，５’-ジ-tert-アミルフェニル)ベンゾトリアゾール（城北化学社製、「ＪＦ－８０」）、２-（２’-ヒドロキシ-５’-tert-オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール（城北化学社製、「ＪＦ－８３」）、２-［２-ヒドロキシ-３-（３，４，５，６，７-テトラヒドロ-１,３-ジオキソ-１Ｈ-イソインドール-2-イルメチル)-５-メチルフェニル]-２Ｈ-ベンゾトリアゾール（住化ケムテックス社製、「Ｓｕｍｉｓｏｒｂ ２５０」）、及び２-（２Ｈ-ベンゾトリアゾール-２-イル）-４,６-ビス(１-メチル-１-フェニルエチル)フェノール（アデカ社製「アデカスタブＬＡ－２４」）等が挙げられる。また、上記式（２）を満たすベンゾトリアゾール系化合物としては、２，２’-メチレンビス［６-（２Ｈ－ベンゾトリアゾール－２－イル）－４－（１，１，３，３－テトラメチルブチル)フェノール]（アデカ社製、「アデカスタブＬＡ－３１」）が挙げられる。

中でも、カルボキシル基含有樹脂との相溶性、及び後述する溶剤への溶解性を向上させて、樹脂組成物の保存安定性を一層良好に確保する観点から、ベンゾトリアゾール系化合物としては、１Ｈ－ベンゾトリアゾール－１－メ

タノールが好ましい。

[0034] ［窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物の含有量］

樹脂組成物中における含窒素縮合複素環化合物の含有量は、カルボキシル基含有樹脂１００質量部に対して、１質量部以上であることが好ましく、２質量部以上であることがより好ましく、好ましくは２０質量部未満であり、１５質量部以下であることがより好ましく、１０質量部以下であることがさらに好ましく、７質量部以下であることが特に好ましい。窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物の含有割合が上記下限値以上であれば、得られる樹脂膜の耐クラック性を一層向上させることができる。また、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物の含有割合が上記上限値以下であれば、樹脂組成物の粘度が過度に高まることを抑制して、樹脂膜を良好に形成することができる。

[0035] ＜多官能エポキシ化合物＞

多官能エポキシ化合物としては、特に限定されることなく、１分子中にエポキシ基を２個以上有する化合物が挙げられる。樹脂組成物に多官能エポキシ化合物を含有させることで、得られる樹脂膜の耐クラック性を一層向上させることができる。これは、樹脂組成物中に存在する多官能エポキシ化合物が、樹脂膜内のカルボン酸と多官能ビニルエーテルによる内部応力の上昇を適度に抑制しうることに起因すると推察される。

[0036] １分子中にエポキシ基を２個以上有する化合物としては、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（３－シクロヘキセニルメチル）修飾ε－カプロラクトン、トリス（２，３－エポキシプロピル）イソシアヌレート、１，４－ブタンジオールジグリシジルエーテル、１，２－エポキシ－４－（エポキシエチル）シクロヘキサン、グリセロールトリグリシジルエーテル、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、２，６－ジグリシジルフェニルグリシジルエーテル、１，１，３－トリス［ｐ－（２，３－エポキシプロポキシ）フェニル］プロパン、１，２－シクロヘキサンジカルボン酸ジグリシジルエステル、４，４’－メチレンビス（Ｎ，Ｎ－ジグリシジルアニリン）

、３，４－エポキシシクロヘキシルメチル－３，４－エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、トリメチロールエタントリグリシジルエーテル及びビスフェノール－Ａ－ジグリシジルエーテル、及びペンタエリスリトールポリグリシジルエーテルが挙げられる。市販品では、例えば、エポリードＧＴ－４０１、同ＧＴ－４０３、同ＧＴ－３０１、同ＧＴ－３０２、セロキサイド２０２１、セロキサイド３０００（以上、ダイセル社製）；ｊＥＲ１００１、ｊＥＲ１００２、ｊＥＲ１００３、ｊＥＲ１００４、ｊＥＲ１００７、ｊＥＲ１００９、ｊＥＲ１０１０、ｊＥＲ８２８、ｊＥＲ８７１、ｊＥＲ８７２、ｊＥＲ１８０Ｓ７５、ｊＥＲ８０７、ｊＥＲ１５２、ｊＥＲ１５４（以上、三菱化学社製）；ＥＰＰＮ２０１、ＥＰＰＮ２０２、ＥＯＣＮ－１０２、ＥＯＣＮ－１０３Ｓ、ＥＯＣＮ－１０４Ｓ、ＥＯＣＮ－１０２０、ＥＯＣＮ－１０２５、ＥＯＣＮ－１０２７（以上、日本化薬社製）、エピクロン２００、エピクロン４００（以上、ＤＩＣ社製）、デナコールＥＸ－６１１、ＥＸ－６１２、ＥＸ－６１４、ＥＸ－６２２、ＥＸ－４１１、ＥＸ－５１２、ＥＸ－５２２、ＥＸ－４２１、ＥＸ－３１３、ＥＸ－３１４、ＥＸ－３２１（以上、ナガセケムテックス社製）等が挙げられる。中でも、得られる樹脂膜の耐クラック性を一層向上させる観点から、多官能エポキシ化合物が、脂環式エポキシ基を有することが好ましい。さらに、多官能エポキシ化合物に含まれる脂環式エポキシ基数は、２つ以上であることが好ましく、３つ以上であることがより好ましく、４つ以上であることがさらに好ましく、通常、６個以下である。特に、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（３－シクロヘキセニルメチル）修飾ε－カプロラクトン（脂環式エポキシ基数：４）が好ましい。なお、「多官能エポキシ化合物に含まれる脂環式エポキシ基数」は、多官能エポキシ化合物が脂環式エポキシ基を含む繰り返し構造単位よりなる高分子である場合には、単位構造（１分子）あたりの脂環式エポキシ基数を意味する。

[0037] ＜任意成分＞

上記各種成分以外に、本発明の樹脂組成物は、シランカップリング剤、酸

化防止剤、及び界面活性剤等の任意成分を含有していても良い。かかる任意成分としては、既知のものを使用することができる（例えば、国際公開第２０１５／０３３９０１号及び特開２０１５－２５８９２号参照）。そして、これらの添加剤の含有量も、本発明の効果を損なわない限りにおいて、一般的な範囲内で適宜調節することができる。

[0038] ＜溶媒＞

本発明の樹脂組成物に含有されうる溶媒としては、樹脂組成物の調製に用いられる既知の有機溶媒を用いることができる（例えば、国際公開第２０１５／０３３９０１号参照）。中でも、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、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのジエチレングリコール類を含有する溶媒が好適に用いられうる。

[0039] ＜樹脂組成物の調製方法＞

本発明の樹脂組成物の調製方法は、特に限定されず、樹脂組成物を構成する各成分を公知の方法により混合すればよい。混合の方法は、特に限定されず、樹脂組成物を構成する各成分を溶媒に対して添加し混合することにより、各成分が溶媒中に溶解又は分散されてなる溶液又は分散液を得ることができる。

[0040] 具体的な混合方法としては、例えば、攪拌子等を使用した攪拌、高速ホモジナイザー、ディスパー、遊星攪拌機、二軸攪拌機、ボールミル、及び三本ロール等を使用した混合方法が挙げられる。また、混合により得られた溶液又は分散液を、例えば、孔径が０．４５μｍ程度のフィルター等を用いて濾過してもよい。

[0041] （樹脂膜）

本発明の樹脂膜は、本発明の樹脂組成物を用いて形成されたことを特徴とする。本発明の樹脂膜は、本発明の樹脂組成物を用いて形成されているので、耐薬品性に優れる。本発明の樹脂膜は、本発明の樹脂組成物を所望の基板

上に適用することにより形成することができる。即ち、本発明の樹脂膜は、上述した本発明の樹脂組成物の乾燥物よりなり、通常、少なくとも、カルボキシル基含有樹脂、多官能ビニルエーテル化合物、及び窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物を含有する。さらに、本発明の樹脂膜は、多官能エポキシ化合物を含むことが好ましい。なお、樹脂膜中に含まれる各成分は、上記樹脂組成物に含まれていたものであるため、それらの各成分の好適な存在比は、樹脂組成物中の各成分の好適な存在比と同じである。また、例えば、樹脂膜中に含まれる多官能ビニルエーテル化合物、及び、任意で含有されうる多官能エポキシ化合物等は、任意で実施されうる架橋処理時等により、架橋されていても良い。換言すれば、樹脂膜は、上述した多官能ビニルエーテル化合物、及び、多官能エポキシ化合物の架橋物を含んでいても良い。

[0042] 基板としては、例えば、プリント配線基板、シリコンウエハ基板、ガラス基板、プラスチック基板等を用いることができる。また、ディスプレイ分野において使用される、ガラス基材やプラスチック基材上に、薄型トランジスタ型液晶表示素子、カラーフィルター、又はブラックマトリックス等が形成されてなる基板も好適に用いられる。中でも、本発明の樹脂組成物は低温にて硬化可能であるため、かかる樹脂組成物を用いて形成される本発明の樹脂膜は、プラスチック基板上に好適に設けられ得る。

[0043] 樹脂膜を基板上に適用する方法としては、特に限定されず、例えば、塗布法やフィルム積層法等の方法を用いることができる。

[0044] 塗布法は、例えば、プラスチック基板等の基板上に樹脂組成物を塗布した後、溶媒を除去する方法である。樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スプレー法、スピンコート法、ロールコート法、ダイコート法、ドクターブレード法、回転塗布法、バー塗布法、及びスクリーン印刷法等の各種の方法を採用することができる。溶媒は、例えば、乾燥により除去することができる。乾燥条件は、各成分の種類、配合割合、及びプラスチック基板等の基板の耐熱温度等に応じて異なるが、通常、３０℃以上１５０℃以下、好ましくは６０℃以上１２０℃以下の温度条件下、０．５分以上９０分以下、好

ましくは１分以上６０分以下、より好ましくは１分以上３０分以下とすることができる。本発明の樹脂組成物によれば、乾燥時の温度が上記上限値以下であっても、耐薬品性に優れる樹脂膜を得ることができる。また、乾燥時の温度を上記下限値以上にすれば、樹脂膜の耐薬品性を十分に向上させることができる。

[0045] フィルム積層法は、樹脂フィルム形成用基材上に樹脂組成物を塗布した後に、溶媒を除去して樹脂フィルムを得て、得られた樹脂フィルムを基板上に積層して樹脂膜を有する基板を形成する方法である。溶媒は、例えば、乾燥により除去することができる。乾燥条件は、各成分の種類や配合割合に応じて適宜選択することができる。乾燥条件は、通常、３０℃以上１５０℃以下の温度条件下、０．５分以上９０分以内とすることができる。また、樹脂フィルムを基板上に積層する際には、加圧ラミネータ、プレス、真空ラミネータ、真空プレス、ロールラミネータ等の圧着機を用いることができる。

[0046] 樹脂膜の厚さとしては、特に限定されず、用途に応じて適宜設定することができる。例えば、樹脂膜の厚さは、好ましくは０．１μｍ以上１００μｍ以下、より好ましくは０．５μｍ以上５０μｍ以下、さらに好ましくは０．５μｍ以上３０μｍ以下、特に好ましくは０．５μｍ以上１０μｍ以下とすることができる。本発明の樹脂組成物によれば、樹脂膜の厚みを比較的薄厚とした場合であっても、耐薬品性を十分に高めることができる。

[0047] また、必要に応じて、上記した塗布法又はフィルム積層法により形成した樹脂膜について、架橋処理を行なうことができる。架橋処理は、特に限定されることなく、例えば、特開２０１５－２５８９２号に開示されたような、一般的な方法にて進行させることができる。

[0048] 本発明の樹脂膜は、ブリーチング露光工程を経ずに測定した場合の、波長４００ｎｍにおける光線透過率が９５％以上となることが好ましい。ここで、光線透過率は、例えば、実施例に記載した方法に従って測定することができる。

[0049] そして、本発明の樹脂膜は、所謂ブリーチング露光工程を行うことなく、

上記のような高い光線透過率を達成することができる。なお、ブリーチング露光工程とは、樹脂組成物を乾燥して樹脂膜を形成した後等に、かかる樹脂膜を過露光条件下に曝して有色の樹脂膜を退色させるための操作を意味する。例えば、かかるブリーチング露光工程は、所与の条件下で形成された樹脂膜を、ｇ線（波長４３６ｎｍ）、ｈ線（波長４０５ｎｍ）、又はｉ線（波長３６５ｎｍ）の露光量換算で、１００Ｊ／m^2～２０，０００Ｊ／m^2の範囲の光量の光に曝す工程を意味する。

実施例

[0050] 以下、本発明について実施例に基づき具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。なお、以下の説明において、量を表す「％」及び「部」は、特に断らない限り、質量基準である。

実施例及び比較例において、樹脂組成物の保存安定性、並びに、樹脂膜の耐薬品性、耐クラック性、及び絶縁信頼性は、以下のようにして評価した。また、実施例で得られた樹脂膜の光線透過率は、以下のようにして評価した。

[0051] ＜樹脂組成物の保存安定性＞

実施例、比較例で調製した樹脂組成物について、ＪＩＳ Ｚ ８８０３：２０１１に記載されている「10 円すい－平板形回転粘度計による粘度測定方法」に従ってＥ型粘度計により粘度を測定した。調製直後の樹脂組成物の粘度をＶ０とした。また、樹脂組成物を遮光瓶に封入し、クリーンルーム（温度２３℃、湿度４５％）にて１週間保管した後の樹脂組成物の粘度Ｖ１を、同様にして測定した。そして、式：｜（Ｖ１－Ｖ０）／Ｖ０｜×１００に従って粘度変化率（％）を算出した。算出した粘度変化率について、下記基準に従って評価した。

Ａ：粘度変化率が５％以内

Ｂ：粘度変化率が５％超

[0052] ＜樹脂膜の耐薬品性＞

実施例、比較例で調製した樹脂組成物を、スピンコート法によりシリコン

ウエハ基板上に塗布し、ホットプレートを用いて９０℃で２分間加熱乾燥（プリベーク）して、膜厚２．０μｍのプリベーク済樹脂膜を形成した。次いで、この樹脂膜について、オーブンを用いて、大気雰囲気下、１３０℃で２０分間加熱するポストベークを行うことで、ポストベーク済樹脂膜を表面に有するシリコンウエハ基板からなる積層体を得た。

上述のようにして得られた積層体を試験体として、薬品２００ｍｌに対して５分間浸漬し、浸漬前の膜厚を１００％とした場合の、浸漬後の膜厚の割合である（％）を算出した。薬品としては、

（ｉ）恒温槽にて２５℃に保持したアセトン溶液；

（ｉｉ）恒温槽にて２５℃に保持したレジスト剥離液（東京応化工業社製、「ＳＴ-１０６」、組成：モノエタノールアミン（ＭＥＡ）／ジメチルスルホキシド（ＤＭＳＯ）＝体積比７／３）；及び

（ｉｉｉ）恒温槽にて６０℃に保持したレジスト剥離液（東京応化工業社製、「ＳＴ-１０６」）

の３種類を準備し、各溶液に対して、それぞれ試験体を浸漬した。

なお、膜厚は、光干渉式膜厚測定装置（ＳＣＲＥＥＮ社製、「ラムダエース」）を用いて測定した。

[0053] ＜樹脂膜の耐クラック性＞

［プリベーク済樹脂膜の耐クラック性］

実施例、比較例で調製した樹脂組成物を、スピンコート法によりシリコンウエハ基板上に塗布し、ホットプレートを用いて９０℃で２分間加熱乾燥（プリベーク）して、膜厚２．０μｍのプリベーク済樹脂膜を形成し、表面にプリベーク済樹脂膜を有するシリコンウエハ基板からなる積層体を得た。積層体の表面を目視観察して、以下の基準に従って耐クラック性を評価した。

Ａ：積層体の表面にクラックが無い。

Ｂ：積層体の表面にクラックが確認された。

［樹脂膜の耐アセトンクラック性］

上記＜樹脂膜の耐薬品性＞の項目にて説明した手順に従ってアセトン溶液

に対して浸漬した試験体について、上記［プリベーク済樹脂膜の耐クラック性］と同様の基準に従って耐クラック性を評価した。

[0054] ＜樹脂膜の絶縁信頼性＞

ガラス基材（コーニング社、製品名：コーニング１７３７）上に、スパッタ装置を用いて膜厚１００ｎｍのＣｕ薄膜を形成した。次いで、フォトレジストを用いてＣｕ薄膜のパターニングを行い、Ｃｕ配線幅７μｍ、配線間距離７μｍの櫛形電極基板を作製した。かかる櫛形電極基板上に、実施例、比較例で調製した樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、ホットプレートを用いて９０℃で２分間加熱乾燥（プリベーク）して、膜厚２．０μｍの樹脂膜を形成した。次いでこの樹脂膜についてオーブンを用いて、大気雰囲気下、１３０℃で２０分間加熱するポストベークを行うことで、試験体である、樹脂膜－Ｃｕ配線－ガラス基材の順に積層されてなる積層体を得た。そして得られた試験体を１５Ｖの電圧が印加された状態で温度８５℃、湿度８５％の高温恒湿槽に入れた。その後、５００時間後に試験体を高温恒湿槽から取り出し、デジタルマイクロスコープ（ハイロックス社製、ＫＨ－１３００）によって試験体に設けられたＣｕ配線を観察し、樹脂膜の絶縁信頼性を以下の基準に従って評価した。

Ａ：５００時間後のＣｕ配線に腐食が確認されない。

Ｂ：５００時間後のＣｕ配線に腐食が確認された。

[0055] ＜樹脂膜の光線透過率＞

ガラス基板（コーニング社、製品名コーニング１７３７）上に実施例で得られた樹脂組成物をスピンコート法により塗布し、ホットプレートを用いて９０℃で２分間加熱乾燥（プリベーク）して、膜厚２．０μｍの樹脂膜を形成した。次いで、オーブンを用いて、大気雰囲気下、１３０℃で２０分間加熱するポストベークを行うことで、樹脂膜とガラス基板とからなる積層体を得た。

得られた積層体について、分光光度計Ｖ－５６０（日本分光社製）を用いて４００ｎｍから８００ｎｍの波長で測定を行った。測定結果から、４００

ｎｍでの光線透過率（％）を算出した。なお、樹脂膜の光線透過率（％）は、樹脂膜が付いていないガラス基板をブランクとして、樹脂膜の厚みを２．０μｍとした場合の換算値で算出した。

[0056]（実施例１）

＜カルボキシル基含有樹脂の調製＞

Ｎ－置換イミド基を有する環状オレフィン単量体であるＮ－フェニルビシクロ［２．２．１］ヘプト－５－エン－２，３－ジカルボキシイミド（ＮＢＰＩ）３１．５モル％、及び、カルボキシル基含有環状オレフィン単量体である４－ヒドロキシカルボニルテトラシクロ［６．２．１．１^{3,6}．０^{2,7}］ドデカ－９－エン（ＴＣＤＣ）６８．５モル％からなる単量体混合物１００部、１，５－ヘキサジエン６．９部、開環重合触媒である（１，３－ジメシチルイミダゾリン－２－イリデン）（トリシクロヘキシルホスフィン）ベンジリデンルテニウムジクロリド（Ｏｒｇ．Ｌｅｔｔ．，第１巻，９５３頁，１９９９年に記載された方法で合成した）０．０１部、及びジエチレングリコールエチルメチルエーテル２００部を窒素置換したガラス製耐圧反応器に充填し、撹拌しながら８０℃にて４時間反応させて重合反応液を得た。

得られた重合反応液をオートクレーブに入れて、１５０℃、水素圧４ＭＰａの条件にて、５時間撹拌して水素化反応を実施し、脂環式オレフィン共重合体により構成される、カルボキシル基含有ポリオレフィン樹脂を含む溶液を得た。上記脂環式オレフィン共重合体の重合転化率は９９．９％、ポリスチレン換算重量平均分子量は５，２８０、数平均分子量は３，４９０、分子量分布は１．５１、水素添加率は９９．９％であった。また、カルボキシル基含有ポリオレフィン樹脂を含む溶液の固形分濃度は３２．０質量％であった。

[0057]＜樹脂組成物の調製＞

上記で得られた、カルボキシル基含有ポリオレフィン樹脂１００部、多官能ビニルエーテル化合物としての１，４－シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル（日本カーバイド社製、「ＣＨＤＶＥ」）４０部、多官能エポ

キシ化合物としてのエポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（３－シクロヘキセニルメチル）修飾ε－カプロラクトン（ダイセル化学工業製：エポリードＧＴ４０１）４０部、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物であるベンゾトリアゾール系化合物としての１Ｈ－ベンゾトリアゾール－１－メタノール（東京化成製）５部、シランカップリング剤としてグリシドキシプロピルトリメトキシシラン（ＸＩＡＭＥＴＥＲ社製：ＯＦＳ６０４０）２部、酸化防止剤としてペンタエリスリトール－テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナート（ＢＡＳＦ社製：Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０）２部、界面活性剤としてオルガノシロキサンポリマー（信越化学製：ＫＰ３４１）３００ｐｐｍ、及び溶剤としてジエチレングリコールエチルメチルエーテル（東邦化学製：ＥＤＭ）１００部を混合し、溶解させた後、孔径０．４５μｍのポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過して樹脂組成物を調製した。

得られた樹脂組成物について上記に従って保存安定性を評価し、また、得られた樹脂組成物を用いて樹脂膜を形成して上記に従って各種評価を行った。結果を表１に示す。

[0058]（実施例２）

ベンゾトリアゾール系化合物の配合量を５部に変更した以外は、実施例１と同様にして樹脂組成物を調製し、各種評価等を行った。結果を表１に示す。

[0059]（実施例３～７）

実施例３では、多官能ビニルエーテル化合物として、１，４-ブタンジオールジビニルエーテル（ＢＤＶＥ）を用いた。

実施例４では、多官能ビニルエーテル化合物として、ジエチレングリコールジビニルエーテル（ＤＥＧＤＶＥ）を用いた。

実施例５では、多官能ビニルエーテル化合物として、トリメチロールプロパンエトキシレートトリビニルエーテルを用いた。

実施例６では、多官能ビニルエーテル化合物として、トリメチロールプロ

パントリビニルエーテルを用いた。

実施例７では、多官能ビニルエーテル化合物として、シクロヘキサンジオールジビニルエーテル（ＣＨＯＤＶＥ）を用いた。

これらの点以外は実施例２と同様にして、それぞれ樹脂組成物を調製し、各種評価等を行った。結果を表１に示す。

[0060]（実施例８）

多官能エポキシ化合物を配合しなかった以外は実施例２と同様にして、それぞれ樹脂組成物を調製し、各種評価等を行った。結果を表１に示す。

[0061]（比較例１～４）

窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物を配合しなかった以外は、それぞれ、実施例２～５と同様にして、それぞれ樹脂組成物を調製し、各種評価等を行った。結果を表１に示す。なお、これらの例では得られた樹脂膜の耐薬品性が低かったため、絶縁信頼性の評価は行わなかった。

[0062]（比較例５～７）

窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物を配合せず、代わりに、複素環式化合物ではないホモフタル酸（比較例５）、窒素原子数が３の複素環化合物である５-メルカプト-１Ｈ-テトラゾール（比較例６）を、窒素原子数が２の含窒素縮合複素環化合物であるベンゾイミダゾール（比較例７）を、各５部配合した以外は、実施例３と同様にして、それぞれ樹脂組成物を調製し、各種評価等を行った。結果を表１に示す。

[0063]（比較例８～１０）

多官能ビニルエーテル化合物に代えて、表１に示した単官能のモノビニルエーテル化合物をそれぞれ配合した以外は、実施例２と同様にして、それぞれ樹脂組成物を調製し、各種評価等を行った。結果を表１に示す。なお、これらの例では得られた樹脂膜の耐薬品性が低く、且つ、アセトン浸漬によりクラックも生じたため、絶縁信頼性の評価は行わなかった。

[0064]（比較例１１）

多官能ビニルエーテル化合物及び窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合

物を配合せず、感光剤である４，４’－［１－［４－［１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン］ビスフェノールと６－ジアゾ－５，６－ジヒドロ－５－オキソ－ナフタレン－１－スルホン酸（１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロライド）とのエステル体（２．０モル体）（美源商事社製、「ＴＰＡ－５２０」）を配合した以外は、実施例１と同様にして、それぞれ樹脂組成物を調製し、各種評価等を行った。結果を表１に示す。なお、本例に従って得られた樹脂膜は、赤褐色であった。また、本例では、耐薬品性及び耐アセトンクラック性以外についての評価は行わなかった。

[0065] 表１中、

「ＧＴ４０１」は、エポキシ化ブタンテトラカルボン酸テトラキス（３－シクロヘキセニルメチル）修飾ε－カプロラクトン（ダイセル化学工業製：エポリードＧＴ４０１）を、

「ＴＰＡ５２０」は、４，４’－［１－［４－［１－［４－ヒドロキシフェニル］－１－メチルエチル］フェニル］エチリデン］ビスフェノールと６－ジアゾ－５，６－ジヒドロ－５－オキソ－ナフタレン－１－スルホン酸（１，２－ナフトキノンジアジド－５－スルホン酸クロライド ）とのエステル体（２．０モル体）を、

「ＯＦＳ６０４０」は、グリシドキシプロピルトリメトキシシラン（ＸＩＡＭＥＴＥＲ社製：ＯＦＳ６０４０）を、

「Ｉｒｇ１０１０」は、ペンタエリスリトール－テトラキス［３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナート（ＢＡＳＦ社製：Ｉｒｇａｎｏｘ１０１０）を、

「ＫＰ３４１」は、オルガノシロキサンポリマー（信越化学製：ＫＰ３４１）を、

「ＥＤＭ」は、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルを、

それぞれ示す。

[表1]

				実施例								比較例										
				1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
樹脂組成物	カルボキシル基含有樹脂(部)	環状オレフィン樹脂		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	ビニルエーテル化合物(部)	1,4-シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル		40	40	–	–	–	–	–	40	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		1,4-ブタンジオールジビニルエーテル		–	–	40	–	–	–	–	–	–	40	–	–	40	40	40	–	–	–	–
		ジエチレングリコールジビニルエーテル		–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	–	–
		トリメチロールプロパントリビニルエーテル		–	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	–
		トリメチロールプロパンエトキシレートトリビニルエーテル		–	–	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		シクロヘキサンジオールジビニルエーテル		–	–	–	–	–	–	40	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
		シクロヘキサンビニルエーテル		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	40	–	–	–
		2-ヒドロキシエチルビニルエーテル		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	40	–	–
		ジエチレングリコールモノビニルエーテル		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	40	–
	多官能エポキシ化合物(部)	GT401		40	40	40	40	40	40	40	–	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
	添加剤(部)	ホモフタル酸		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	–	–	–	–	–	–
		1H-ベンゾトリアゾール-1-メタノール(窒素原子数3の含窒素縮合複素環化合物)		2	5	5	5	5	5	5	5	–	–	–	–	–	–	–	5	5	5	–
		5-メルカプト-1H-テトラゾール		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	–	–	–	–	–
		ベンゾイミダゾール		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	5	–	–	–	–
	感光剤(部)	TPA520		–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	35
	シランカップリング剤(部)	OFS6040		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	酸化防止剤(部)	Irg1010		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	界面活性剤(ppm)	KP341		300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300
	溶剤(部)	EDM		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
評価	保存安定性			A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	A	B	A	A	A	–
	耐薬品性	アセトン浸漬後膜厚(%)		98	99	98	98	99	99	95	101	87	0	0	0	98	86	101	94	94	94	88
		ST106浸漬後膜厚(%)	25℃	104	104	101	104	100	103	103	100	100	0	0	0	103	97	100	108	108	108	94
			60℃	102	102	99	97	103	102	97	102	91	0	0	0	101	89	101	102	101	101	86
	耐クラック性	アセトン浸漬後		A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	A	B	A	B	B	B	A
		プリベーク後		A	A	A	A	A	A	A	B	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	–
	絶縁信頼性			A	A	A	A	A	A	A	A	–	–	–	–	B	A	A	–	–	–	–
	光線透過率(%)			99	99	100	99	99	100	100	99	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–

[0066] 表１より、カルボキシル基含有樹脂と、多官能ビニルエーテル化合物と、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物とを含む樹脂組成物を用いた実施例１～８では、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することができ、且つ、得られた樹脂膜の耐薬品性が高かったことが分かる。一方、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物であるベンゾトリアゾール系化合物を配合しなかった比較例１～７では、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることとを両立できなかったことが分かる。中でも、含窒素縮合複素環化合物に代えて、ホモフタル酸を配合した比較例５では、樹脂組成物の保存安定性が低下するとともに、樹脂膜の絶縁信頼性が得られなかった。これは、樹脂組成物中に含有される多官能ビニルエーテル化合物及び多官能エポキシ化合物の間で架橋反応が生じて粘度上昇して保存安定性が低下し、さらには得られた樹脂膜中に含まれるホモフタル酸がＣｕ配線を腐食させるように作用するためであると推察される。また、多官能ビニルエーテル化合物を配合しなかった比較例８～１０では、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることができなかったことが分かる。更にまた、多官能ビニルエーテル化合物も窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物も配合しなかった比較例１１では、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることができなかったことが分かる。

産業上の利用可能性

[0067] 本発明によれば、樹脂組成物自体の保存安定性を確保することと、得られる樹脂膜の耐薬品性を高めることとを両立可能な、樹脂組成物を提供することができる。

また、本発明によれば、耐薬品性に優れる樹脂膜を提供することができる。

請求の範囲

[請求項1] カルボキシル基含有樹脂と、多官能ビニルエーテル化合物と、窒素原子数が３の含窒素縮合複素環化合物と、を含む、樹脂組成物。

[請求項2] 前記含窒素縮合複素環化合物がベンゾトリアゾール系化合物である、請求項１に記載の樹脂組成物。

[請求項3] 多官能エポキシ化合物を更に含む、請求項１又は２に記載の樹脂組成物。

[請求項4] 前記多官能エポキシ化合物が、脂環式エポキシ基を有する、請求項３に記載の樹脂組成物。

[請求項5] 前記カルボキシル基含有樹脂が、環状オレフィン単量体単位を含む樹脂である、請求項１～４の何れかに記載の樹脂組成物。

[請求項6] 前記カルボキシル基含有樹脂１００質量部に対して、前記含窒素縮合複素環化合物を１質量部以上の割合で含有する、請求項１～５の何れかに記載の樹脂組成物。

[請求項7] 請求項１～６の何れかに記載の樹脂組成物を用いて形成した、樹脂膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2018/033829

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl. C08L101/08(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/3475(2006.01)i, C08L63/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl. C08L101/08, C08G59/20, C08K5/06, C08K5/3475, C08L63/00

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	1971-2018
Registered utility model specifications of Japan	1996-2018
Published registered utility model applications of Japan	1994-2018

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.
A	JP 2011-75610 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 14 April 2011, claim 1, paragraphs [0138], [0139], table 1 (Family: none)	1-7
A	JP 2013-87165 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 13 May 2013, claims 1-3, paragraphs [0019], [0136] (Family: none)	1-7
A	JP 2001-72897 A (DAINIPPON INK AND CHEMICALS, INCORPORATED) 21 March 2001, paragraph [0007] (Family: none)	1-7
A	JP 2013-53297 A (NIPPON CARBIDE INDUSTRIES CO., INC.) 21 March 2013, paragraph [0023] (Family: none)	1-7
A	WO 2003/026835 A1 (NIPPON OIL & FATS CO., LTD.) 03 April 2003, table 8 & US 2004/0250919 A1, table 8 & EP 1439025 A1 & TW 228132 B & CN 1556738 A	1-7

☐ 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	Date of mailing of the international search report
14 November 2018 (14.11.2018)	27 November 2018 (27.11.2018)

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

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１８／０３３８２９

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08L101/08(2006.01)i, C08G59/20(2006.01)i, C08K5/06(2006.01)i, C08K5/3475(2006.01)i, C08L63/00(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.　C08L101/08, C08G59/20, C08K5/06, C08K5/3475, C08L63/00

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	１９７１－２０１８年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１８年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１８年

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

CAplus/REGISTRY (STN)

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2011-75610 A（日本ゼオン株式会社）2011.04.14, 請求項１，[0138]，[0139]，[表１]（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2013-87165 A（日本ゼオン株式会社）2013.05.13, 請求項１－３，[0019]，[0136]（ファミリーなし）	1-7
A	JP 2001-72897 A（大日本インキ化学工業株式会社）2001.03.21, [0007]（ファミリーなし）	1-7

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。　　☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
１４．１１．２０１８	２７．１１．２０１８

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ）
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）　４Ｊ　６２８９
楠　祐一郎
電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2013-53297 A（日本カーバイド工業株式会社）2013.03.21, [0023]（ファミリーなし）	1-7
A	WO 2003/026835 A1（日本油脂株式会社）2003.04.03, 表８ & US 2004/0250919 A1, TABLE8 & EP 1439025 A1 & TW 228132 B & CN 1556738 A	1-7