

(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
2024年5月30日(30.05.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/11131 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/043636

(22) 国際出願日: 2022年11月25日(25.11.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人: HD マイクロシステムズ株式会社(HD
MICROSYSTEMS, LTD.) [JP/JP]; 〒1600022 東京
都新宿区新宿四丁目1番6号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 田原 真吾 (TAHARA, Shingo);
〒1600022 東京都新宿区新宿四丁目1番6号H
D マイクロシステムズ株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人太陽国際特許事務所(TAIYO,
NAKAJIMA & KATO); 〒1600022 東京都新宿
区新宿4丁目3番17号 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, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS,
MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: POLYAMIC ACID ESTER AND RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: ポリアミック酸エステル及び樹脂組成物

(57) Abstract: A polyamic acid ester comprising a structural unit (A) derived from a tetracarboxylic acid dianhydride and a structural unit (B) derived from a diamine compound, wherein at least a part of the structural unit (A) has an unsaturated double bond, and the 380 nm light transmittance of the polyamic acid ester is at least 10% in a 3-methoxy-N,N-dimethylpropanamide solution having a solid content concentration of 0.1 mass %.

(57) 要約: テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 (A) 及びジアミン化合物に由来する構成単位 (B) を含み、前記構成単位 (A) の少なくとも一部は不飽和二重結合を有し、固形分濃度 0.1 質量% の 3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド溶液としたときの 380 nm の光透過率が 10% 以上であるポリアミック酸エステル。



WO 2024/11131 A1

明 細 書

発明の名称：ポリアミック酸エステル及び樹脂組成物

技術分野

[0001] 本開示は、ポリアミック酸エステル及び樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体集積回路（LSI）の保護膜材料として、ポリイミド樹脂等の高い耐熱性を有する有機材料が広く適用されている（例えば、特許文献1参照）。

このようなポリイミド樹脂を用いた保護膜（硬化膜）は、ポリイミド前駆体又はポリイミド前駆体を含有する樹脂組成物を基板上に塗布及び乾燥して形成した樹脂膜を、加熱して硬化することで得られる。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2016-199662号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 半導体集積回路の微細化に伴い、樹脂組成物には優れたパターン形状を形成可能であることが求められている。例えば、パターン露光に対応した高精度のパターン形状を有するパターン硬化膜を製造可能なポリアミック酸エステル等のポリイミド前駆体が望ましい。

[0005] 本開示は、上記従来の事情に鑑みてなされたものであり、高精度のパターン形状を有するパターン硬化膜を製造可能なポリアミック酸エステル及びこれを含む樹脂組成物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

[0006] 前記課題を達成するための具体的手段は以下の通りである。

<1> テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位（A）及びジアミン化合物に由来する構成単位（B）を含み、前記構成単位（A）の少なくとも

一部は不飽和二重結合を有し、固形分濃度0.1質量%の3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド溶液としたときの380nmの光透過率が10%以上であるポリアミック酸エステル。

<2> 前記構成単位(A)は、前記テトラカルボン酸二無水物に含まれる2つの酸無水物基が芳香環に結合していない構成単位(A1-1)を含む<1>に記載のポリアミック酸エステル。

<3> 前記構成単位(A)は、芳香環を含まないか、あるいは、テトラカルボン酸二無水物の分子量に対するテトラカルボン酸二無水物に含まれる芳香環の数の割合が0.0068未満である構成単位(A1-2)を含む<1>に記載のポリアミック酸エステル。

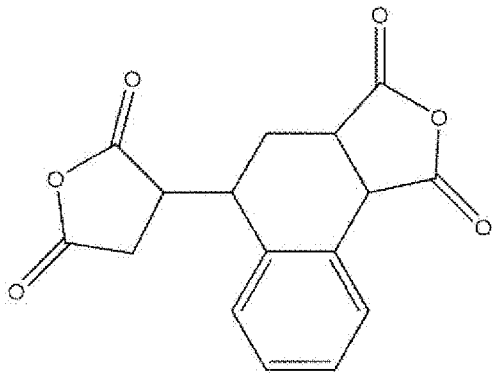
<4> 前記構成単位(A)に占める前記構成単位(A1-1)の含有率は、前記構成単位(A)に対して、25モル%以上である、<2>に記載のポリアミック酸エステル。

<5> 前記構成単位(A)に占める前記構成単位(A1-2)の含有率は、前記構成単位(A)に対して、25モル%以上である、<3>に記載のポリアミック酸エステル。

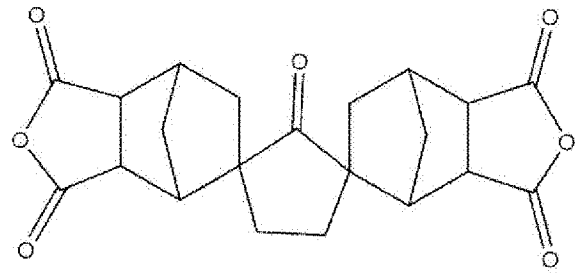
<6> 前記テトラカルボン酸二無水物は、下記化学式(A-1)~化学式(A-6)で表される化合物の内の少なくとも何れか1つを含む<1>~<5>のいずれか1つに記載のポリアミック酸エステル。

[0007]

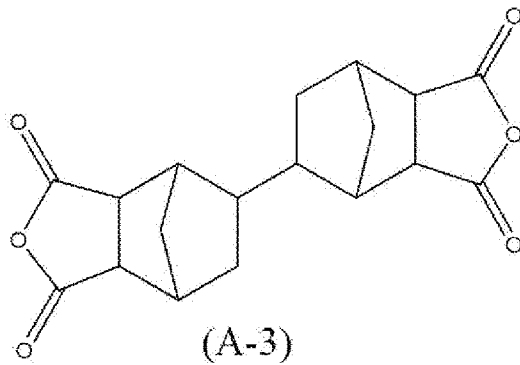
[化1]



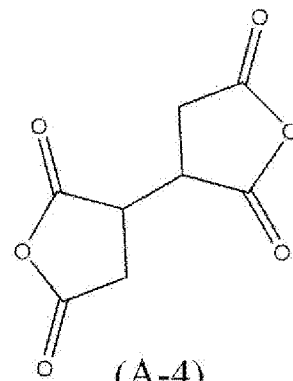
(A-1)



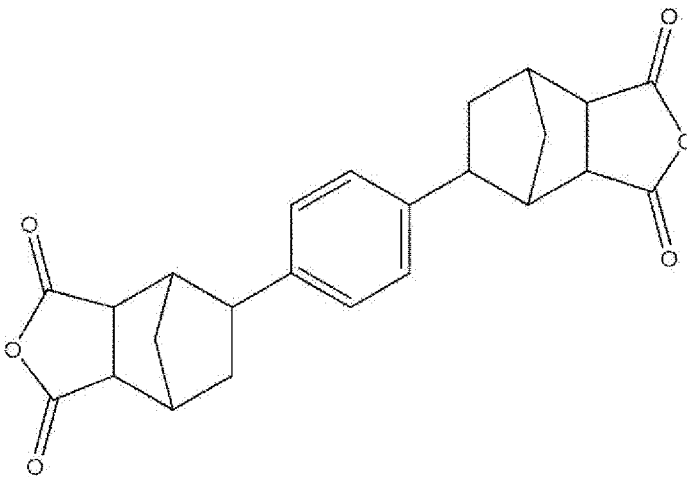
(A-2)



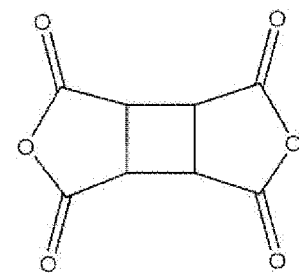
(A-3)



(A-4)



(A-5)

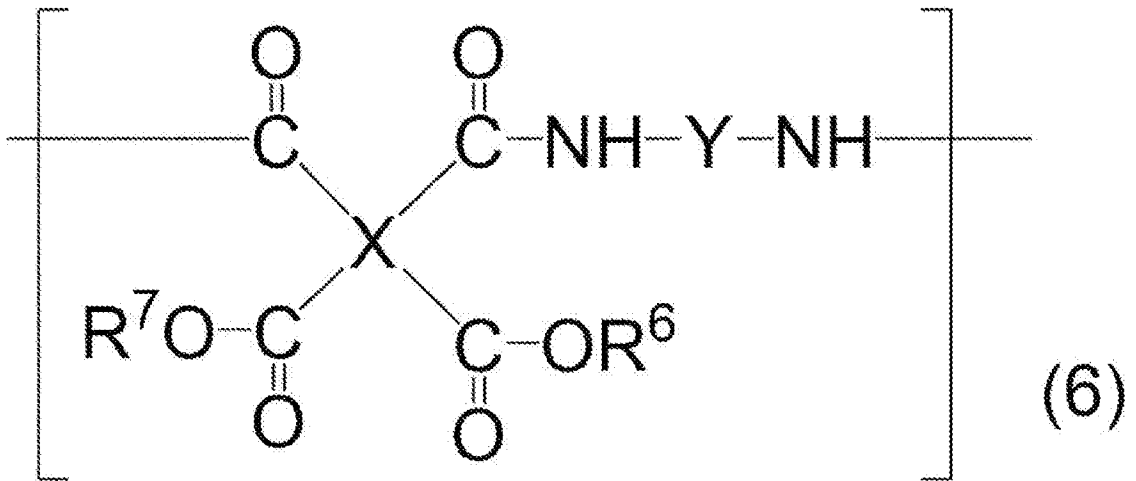


(A-6)

<7> 前記構成単位 (A) は、前記テトラカルボン酸二無水物に含まれる 2つの酸無水物基が芳香環に結合している構成単位 (A 2) を有する<1> ~<6>のいずれか 1つに記載のポリアミック酸エステル。

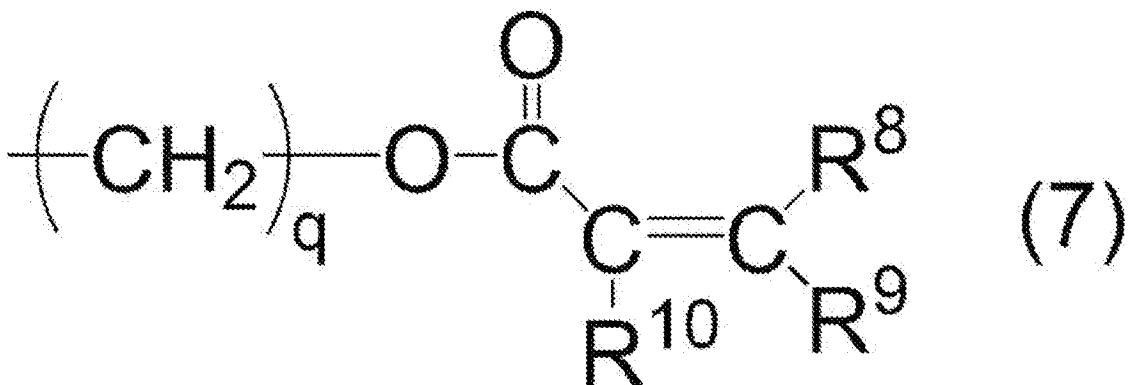
<8> 下記一般式 (6) で表される構成単位を有する化合物である<1> ~<7>のいずれか 1つに記載のポリアミック酸エステル。

[0008] [化1]



[0009] (一般式(6)中、Xは4価の有機基を表し、Yは2価の有機基を表す。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(7)で表される基、又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基であり、R⁶及びR⁷の少なくとも一方が、下記一般式(7)で表される基であり、Xで表される4価の有機基は、芳香環を含まないか、芳香環を含む場合には芳香環は4つのカルボニル基に結合していない。)

[0010] [化2]



[0011] (一般式(7)中、R⁸~R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~3の脂肪族炭化水素基を表し、qは1~10の整数を表す。)

<9> ポリアミック酸エステル¹の重量平均分子量は、20,000以上である<1>~<8>のいずれか1つに記載のポリアミック酸エステル。

<10> 固形分濃度0.1質量%の3-メトキシ-N,N-ジメチルプロ

パンアミド溶液としたときの400nmの光透過率が70%以上である<1>~<9>のいずれか1つに記載のポリアミック酸エステル。

<11> <1>~<10>のいずれか1つに記載のポリアミック酸エステルを含む樹脂組成物。

発明の効果

[0012] 本開示によれば、高精度のパターン形状を有するパターン硬化膜を製造可能なポリアミック酸エステル及びこれを含む樹脂組成物を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0013] [図1]ポリアミック酸エステル4、10、12~14を用いた溶液の光透過率を示すグラフである。

[図2]ポリアミック酸エステル2、4、10、12を用いた溶液の光透過率を示すグラフである。

発明を実施するための形態

[0014] 以下、本開示を実施するための形態について詳細に説明する。但し、本開示は以下の実施形態に限定されるものではない。以下の実施形態において、その構成要素（要素ステップ等も含む）は、特に明示した場合を除き、必須ではない。数値及びその範囲についても同様であり、本開示を制限するものではない。

[0015] 本開示において「~」を用いて示された数値範囲には、「~」の前後に記載される数値がそれぞれ最小値及び最大値として含まれる。

本開示中に段階的に記載されている数値範囲において、一つの数値範囲で記載された上限値又は下限値は、他の段階的な記載の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。また、本開示中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

本開示において、各成分には、該当する物質が複数種含まれていてもよい。組成物中に各成分に該当する物質が複数種存在する場合、各成分の含有率

又は含有量は、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率又は含有量を意味する。

本開示において「層」又は「膜」との語には、当該層又は膜が存在する領域を観察したときに、当該領域の全体に形成されている場合に加え、当該領域の一部にのみ形成されている場合も含まれる。

[0016] <ポリアミック酸エステル>

本開示のポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位（A）及びジアミン化合物に由来する構成単位（B）を含み、前記構成単位（A）の少なくとも一部は不飽和二重結合を有し、固形分濃度0.1質量%の3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド溶液としたときの380nmの光透過率が10%以上である。

[0017] 本開示のポリアミック酸エステルは、固形分濃度0.1質量%の3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド溶液としたときの380nmの光透過率が10%以上であることにより、光透過性に優れる。そのため、ポリアミック酸エステルを含む樹脂組成物を用いることで優れたパターン形状を形成可能である。これらの理由は明確ではないが、以下のように推察される。

まず、前述の光透過率が10%未満である場合、基板等に塗布されたポリアミック酸エステルを含む感光性膜にパターン露光を施した際に、当該感光性膜の底部まで光が照射されにくくなる。そのため、パターン露光に対応した高精度のパターン形状を有するパターン硬化膜を得ることが難しい。例えば、ネガ型の感光性膜である場合、得られるパターン硬化膜が逆テーパ形状となりやすく、ポジ型の感光性膜である場合、得られるパターン硬化膜がテーパ形状となりやすい。

一方、本開示のポリアミック酸エステル及びこれを含む樹脂組成物は、光透過性に優れることで、基板等に塗布されたポリアミック酸エステルを含む感光性膜にパターン露光を施した際、当該感光性膜の底部まで光が照射される。これにより、パターン露光に対応した高精度のパターン形状を有するパターン硬化膜を得ることができる。

[0018] 本開示のポリアミック酸エステルは、感光性が要求される材料（例えば、ネガ型又はポジ型の感光性樹脂組成物、好ましくはネガ型の感光性樹脂組成物）に用いられてもよく、感光性が要求されない材料に用いられてもよい。本開示のポリアミック酸エステルは、不飽和二重結合を有するため、感光性が要求される材料に用いられることが好ましい。

[0019] 本開示のポリアミック酸エステルでは、固形分濃度0.1質量%の3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド溶液としたときの380nmの光透過率は、20%以上であってもよく、25%以上であってもよく、50%以上であってもよい。

前述の380nmの光透過率の上限は、100%であれば特に限定されない。

[0020] 光透過率の測定方法は、例えば、以下のとおりである。

ポリアミック酸エステル粉末を0.1質量%の濃度となるよう3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミドに溶解し、これを測定用セルに採取する。そして、分光光度計（例えば、日立ハイテクサイエンス株式会社製、U-3900H）により、特定波長（例えば、300nm~500nmの範囲内の波長）での光透過率を測定する。

[0021] 本開示のポリアミック酸エステルでは、固形分濃度0.1質量%の3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド溶液としたときの400nmの光透過率は、30%以上であってもよく、40%以上であってもよく、70%以上であってもよく、75%以上であってもよく、80%以上であってもよい。

前述の400nmの光透過率の上限は、100%であれば特に限定されない。

[0022] 光透過率は、例えば、テトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物を変更することで適宜調整することができる。具体的には、芳香環を含むテトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位（A）の量を少なくする、構成単位（A）全体の芳香環の割合を少なくする、芳香環を含むジアミン化合物に由

来する構成単位（B）の量を少なくする、構成単位（B）全体の芳香環の割合を少なくする、等の方法により、前述の光透過率の値を増加させることができる傾向にある。

[0023] 本開示のポリアミック酸エステルは、少なくとも一部が不飽和二重結合を有する構成単位（A）及び構成単位（B）を含み、前述の380nmの光透過率が10%以上となる化合物であれば特に限定されない。以下、ポリアミック酸エステルの取り得る形態について説明する。

[0024] テトラカルボン酸二無水物としては、2つの酸無水物基を含み、当該2つの酸無水物基が単結合、連結基又は連結基を2種以上組み合わせた複合連結基等により結合した化合物が挙げられる。連結基としては、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、フェニレン基（但し、酸無水物基とは結合していない）、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合（—O—）、スルフィド結合（—S—）、シリレン結合（—Si(R^A)₂—；R^Aは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。）、シロキサン結合（—O—(Si(R^B)₂—O—)_n；R^Bは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、nは1又は2以上の整数を表す。）等が挙げられる。

[0025] 構成単位（A）は、硬化物としたときの耐久性の観点から、脂環構造を含むことが好ましい。構成単位（A）は、脂環構造を1つ含んでいても、2以上含んでいてもよい。脂環構造を2以上含む場合、2つの脂環が単結合及び連結基の少なくとも一方により2箇所て結合されて、2つの脂環の間に連結基を含む5員環又は6員環が形成されていてもよい。

脂環は、置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。置換基としては、アルキル基、フッ素原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アミノ基等が挙げられる。

[0026] 脂環構造としては、トリシクロデカン骨格、シクロヘキサン骨格、シクロペンタン骨格、シクロブテン骨格、1,3-アダマンタン骨格、水添ビスフェノールA骨格、水添ビスフェノールF骨格、水添ビスフェノールS骨格、

イソボルニル骨格等が挙げられる。

- [0027] 構成単位 (A) は、芳香環を含んでいてもよく、含んでいなくてもよい。構成単位 (A) が芳香環を含む場合、芳香環の個数は、1個～4個であることが好ましく、1個～3個であることがより好ましく、1個又は2個であることがさらに好ましく、1個であることが特に好ましい。
- [0028] 構成単位 (A) が2個以上の芳香環を含む場合、各芳香環は、単結合により連結されていてもよいし、連結基、連結基を2種以上組み合わせた複合連結基等により結合されていてもよい。連結基としては、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合 ($-O-$)、スルフィド結合 ($-S-$)、シリレン結合 ($-Si(R^A)_2-$; R^A は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。)、シロキサン結合 ($-O-(Si(R^B)_2-O)-$)_n; R^B は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、nは1又は2以上の整数を表す。)等が挙げられる。また、2つのベンゼン環が単結合及び連結基の少なくとも一方により2箇所て結合されて、2つの芳香環の間に連結基を含む5員環又は6員環が形成されていてもよい。
- [0029] 構成単位 (A) が芳香環を含む場合、芳香環としては、ベンゼン環、ナフタレン環、フェナントレン環等が挙げられる。これらの中でも、ポリアミック酸エステルの紫外領域における光透過性を向上する観点から、ベンゼン環が好ましい。
- 構成単位 (A) が芳香環を含む場合、各芳香環は、置換基を有していてもよいし、無置換であってもよい。芳香環の置換基としては、アルキル基、フッ素原子、ハロゲン化アルキル基、水酸基、アミノ基等が挙げられる。
- [0030] 本開示のポリアミック酸エステルは、1種の構成単位 (A) を含んでいてもよく、2種以上の構成単位 (A) を含んでいてもよい。2種以上の構成単位 (A) が含まれる場合、本開示のポリアミック酸エステルは、脂環構造を含む構成単位及び芳香環を含む構成単位を含んでいてもよく、脂環構造及び芳香環を含まない構成単位及び芳香環を含む構成単位を含んでいてもよい。

[0031] 本開示のポリアミック酸エステルに含まれる構成単位（A）の少なくとも一部は不飽和二重結合を有し、下記（1）又は（2）を満たすことが好ましい。

（1）構成単位（A）は、前記テトラカルボン酸二無水物に含まれる2つの酸無水物基が芳香環に結合していない構成単位（A 1-1）を含む。

（2）構成単位（A）は、芳香環を含まないか、あるいは、テトラカルボン酸二無水物の分子量に対するテトラカルボン酸二無水物に含まれる芳香環の数の割合が0.0068未満である構成単位（A 1-2）を含む。

[0032] 構成単位（A 1-1）は、2つの酸無水物基が芳香環に結合していなければよく、酸無水物基と結合しない芳香環を含んでいてもよい。構成単位（A 1-1）が芳香環を含む場合であっても、芳香環が2つの酸無水物基に結合せず他の官能基、他の構造等が2つの酸無水物基に結合している。これにより、構成単位（A 1-1）中の芳香環の割合が低下し、ポリアミック酸エステル及びこれを含む樹脂組成物の光透過性が向上する傾向にある、と推測される。

構成単位（A 1-1）は、ポリアミック酸エステル及びこれを含む樹脂組成物の光透過性の観点から、2つの酸無水物基に結合しない芳香環を含まないことが好ましい。

[0033] 構成単位（A 1-1）は、硬化物としたときの耐久性の観点から、前述の脂環構造を含むことが好ましい。構成単位（A 1-1）は、脂環構造を1つ含んでいても、2以上含んでいてもよい。

[0034] 構成単位（A 1-2）は、芳香環を含まないか、あるいは、テトラカルボン酸二無水物の分子量に対するテトラカルボン酸二無水物に含まれる芳香環の数の割合が0.0068未満であればよい。

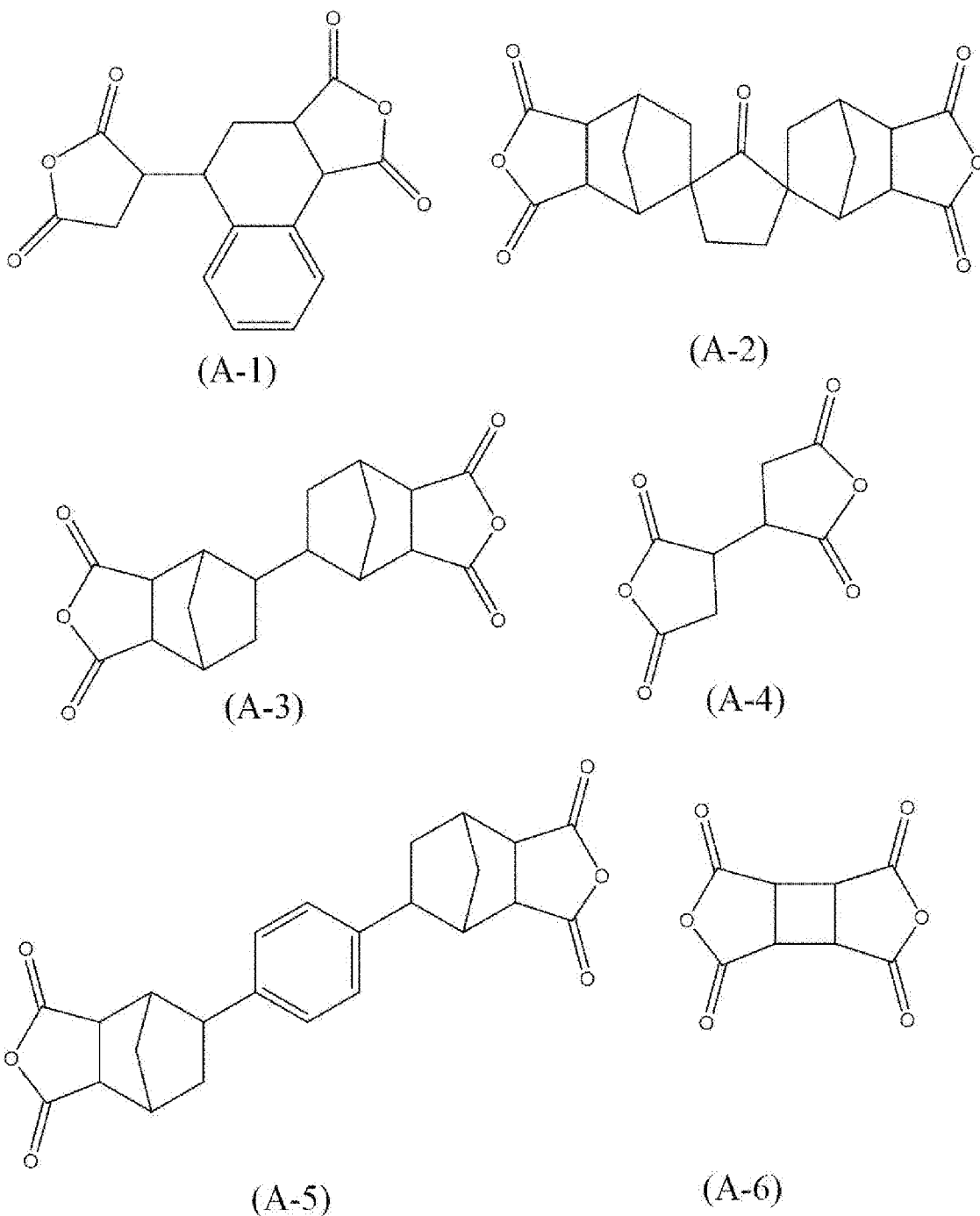
以下、テトラカルボン酸二無水物の分子量に対するテトラカルボン酸二無水物に含まれる芳香環の数の割合を「芳香環量1」ともいう。

[0035] 構成単位（A 1-2）では、芳香環量1は、0.0060以下であってもよく、0.0050以下であってもよく、0.0040以下であってもよく

、0であること、つまり芳香環を含まなくてもよい。

[0036] テトラカルボン酸二無水物は、下記化学式(A-1)～化学式(A-6)で表される化合物の内の少なくとも何れか1つを含むことが好ましい。下記化学式(A-1)～化学式(A-6)で表される化合物は、構成単位(A1-1)を構成するテトラカルボン酸二無水物及び構成単位(A1-2)を構成するテトラカルボン酸二無水物の好ましい例である。

[0037] [化1]



[0038] なお、化学式 (A-1) で表される化合物及び (A-5) で表される化合物は、2つの酸無水物基に結合しない芳香環を含むテトラカルボン酸二無水物である。

化学式 (A-2) ~ (A-4) で表される化合物及び化学式 (A-6) で表される化合物は、芳香環を含まないテトラカルボン酸二無水物である。

[0039] テトラカルボン酸二無水物は、前記化学式 (A-2) で表される化合物、前記化学式 (A-4) で表される化合物及び前記化学式 (A-6) で表される化合物の内の少なくとも何れか1つを含むことが好ましい。当該化合物に由来する構成単位を含むポリアミック酸エステルを用いることで、低応力の硬化物が得られやすくなる。

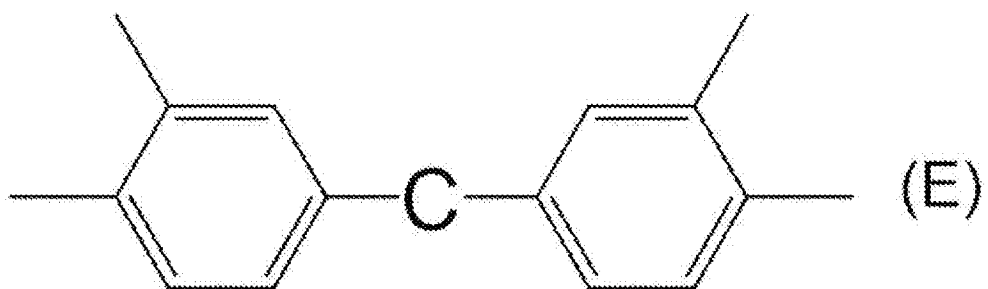
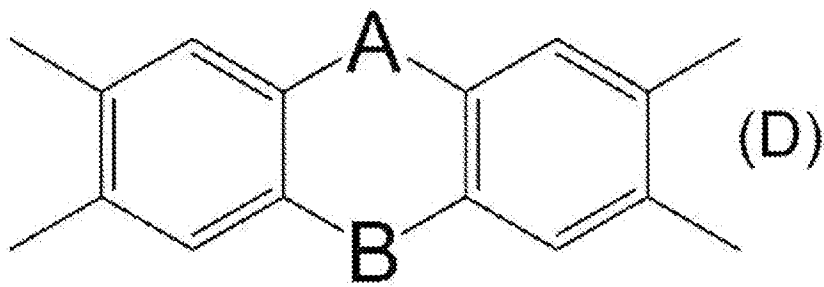
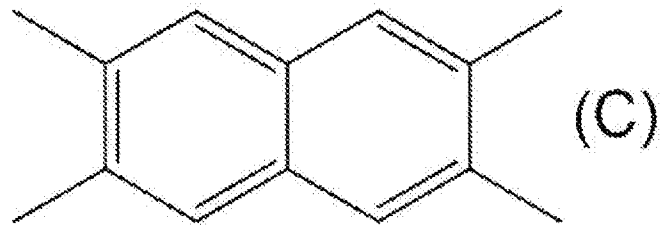
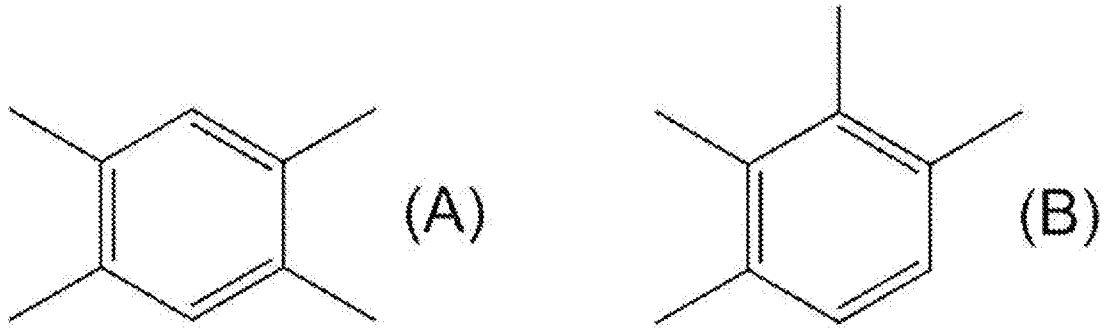
[0040] 構成単位 (A) は、テトラカルボン酸二無水物に含まれる2つの酸無水物基が芳香環に結合している構成単位 (A2) を有していてもよい。構成単位 (A2) を含むことで、硬化物としたときの耐久性が向上する。

[0041] 構成単位 (A2) では、芳香環量1は、0.0045以上であってもよく、0.0050以上であってもよく、0.0060以上であってもよい。上限値としては、例えば、0.0100以上であってもよく、0.0080以上であってもよく、0.0070以上であってもよい。

[0042] 構成単位 (A2) は、下記一般式 (A) ~ 下記一般式 (E) で表される基を含んでもよい。

[0043]

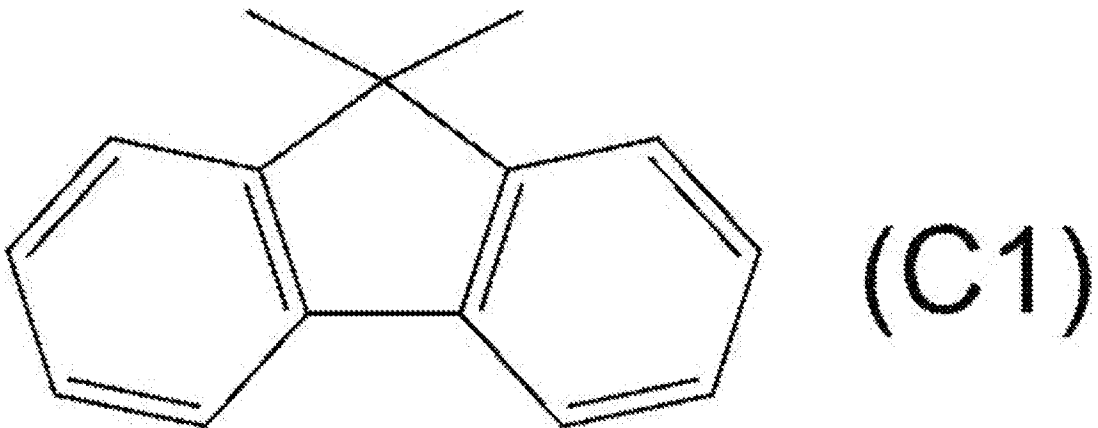
[化2]



[0044] 一般式 (D) において、A 及び B は、それぞれ独立に、単結合、メチレン基、ハロゲン化メチレン基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合 (—O—)、スルフィド結合 (—S—) 又はシリレン結合 (—Si(R^A)₂—; R^Aは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。) を表し、A 及び B の両方が単結合となることはない。

[0045] 一般式 (E) において、C は、単結合、又は、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合 (—O—)、スルフィド結合 (—S—)、シリレン結合 (—Si(R^A)₂—; R^Aは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。)、シロキサン結合 (—O—(Si(R^B)₂—O—)_n; R^Bは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、n は 1 又は 2 以上の整数を表す。) 若しくはこれらを少なくとも 2 つ組み合わせた 2 価の基を表す。また、C は、下記式 (C1) で表される構造であってもよい。

[0046] [化4]



[0047] 一般式 (E) における C で表されるアルキレン基としては、炭素数が 1 ~ 10 のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が 1 ~ 5 のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数が 1 又は 2 のアルキレン基であることがさらに好ましい。

一般式 (E) における C で表されるアルキレン基の具体例としては、メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン

基、ヘキサメチレン基等の直鎖状アルキレン基；メチルメチレン基、メチルエチレン基、エチルメチレン基、ジメチルメチレン基、1, 1-ジメチルエチレン基、1-メチルトリメチレン基、2-メチルトリメチレン基、エチルエチレン基、1-メチルトetraメチレン基、2-メチルトetraメチレン基、1-エチルトリメチレン基、2-エチルトリメチレン基、1, 1-ジメチルトリメチレン基、1, 2-ジメチルトリメチレン基、2, 2-ジメチルトリメチレン基、1-メチルペンタメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、3-メチルペンタメチレン基、1-エチルトetraメチレン基、2-エチルトetraメチレン基、1, 1-ジメチルトetraメチレン基、1, 2-ジメチルトetraメチレン基、2, 2-ジメチルトetraメチレン基、1, 3-ジメチルトetraメチレン基、2, 3-ジメチルトetraメチレン基、1, 4-ジメチルトetraメチレン基等の分岐鎖状アルキレン基；などが挙げられる。これらの中でも、メチレン基が好ましい。

[0048] 一般式 (E) におけるCで表されるハロゲン化アルキレン基としては、炭素数が1~10のハロゲン化アルキレン基であることが好ましく、炭素数が1~5のハロゲン化アルキレン基であることがより好ましく、炭素数が1~3のハロゲン化アルキレン基であることがさらに好ましい。

一般式 (E) におけるCで表されるハロゲン化アルキレン基の具体例としては、上述の一般式 (E) におけるCで表されるアルキレン基に含まれる少なくとも1つの水素原子がフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキレン基が挙げられる。これらの中でも、フルオロメチレン基、ジフルオロメチレン基、ヘキサフルオロジメチルメチレン基等が好ましい。

[0049] 上記シリレン結合又はシロキサン結合に含まれるR^A又はR^Bで表されるアルキル基としては、炭素数が1~5のアルキル基であることが好ましく、炭素数が1~3のアルキル基であることがより好ましく、炭素数が1又は2のアルキル基であることがさらに好ましい。R^A又はR^Bで表されるアルキル基の具体例としては、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、s-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられ

る。

[0050] 一般式 (D) における A 及び B の組み合わせは特に限定されるものではなく、メチレン基とエーテル結合との組み合わせ、メチレン基とスルフィド結合との組み合わせ、カルボニル基とエーテル結合との組み合わせ等が好ましい。

一般式 (E) における C としては、単結合、エーテル結合、カルボニル基等が好ましい。

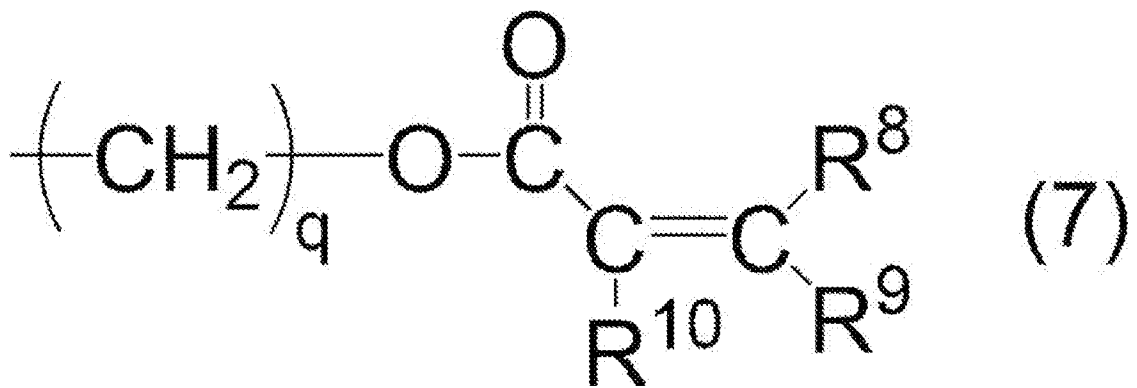
[0051] 構成単位 (A₂) のテトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、m-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、p-ターフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (2, 3-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) プロパン二無水物、2, 2-ビス {4'- (2, 3-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} プロパン二無水物、2, 2-ビス {4'- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス {4'- (2, 3-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} プロパン二無水物、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス {4'- (3, 4-ジカルボキシフェノキシ) フェニル} プロパン二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、4, 4'-スルホニルジフタル酸二無水物、9, 9-ビス (3, 4-ジカルボキシフ

エニル) フルオレン二無水物等が挙げられる。

[0052] 構成単位 (A) が構成単位 (A 1-1) 又は構成単位 (A 1-2) を含む場合、構成単位 (A) に占める構成単位 (A 1-1) の含有率及び構成単位 (A) に占める構成単位 (A 1-2) の含有率は、それぞれ独立に、25モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましい。当該割合の上限値は特に制限はなく、上限は特に限定されず、100モル%でもよく、80モル%以下であってもよく、60モル%以下であってもよい。

[0053] 構成単位 (A) の少なくとも一部は不飽和二重結合を有する。構成単位 (A) に含まれる不飽和二重結合は、テトラカルボン酸二無水物のエステル部分に存在してもよい。この場合、 $-COOR$ 基の R が不飽和二重結合を有することとなる。R は、下記一般式 (7) で表される基を含むことが好ましい。

[0054] [化5]



[0055] 一般式 (7) 中、 $R^8 \sim R^{10}$ は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1~3 の脂肪族炭化水素基を表し、 q は 1~10 の整数を表す。

[0056] 一般式 (7) における $R^8 \sim R^{10}$ で表される脂肪族炭化水素基の炭素数は 1~3 であり、1 又は 2 であることが好ましい。 $R^8 \sim R^{10}$ で表される脂肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基等が挙げられ、メチル基が好ましい。

[0057] 一般式 (7) における $R^8 \sim R^{10}$ の組み合わせとしては、 R^8 及び R^9 が水素

原子であり、 R^{10} が水素原子又はメチル基の組み合わせが好ましい。

[0058] 一般式(7)における q は1~10の整数であることが好ましく、2~5の整数であることがより好ましく、2又は3であることがさらに好ましい。

[0059] ポリアミック酸エステルは、ジアミン化合物に由来する構成単位(B)を含む。構成単位(B)としては、ジアミン化合物に由来する構成を含んでいれば特に限定されず、芳香環を含んでいても、含んでいなくてもよく、硬化物としたときの耐久性の観点から、芳香環を含むことが好ましい。

[0060] 構成単位(B)は、 $-NH-Y-NH-$ で表される構成単位を含むことが好ましい。Yは、2価の有機基である。

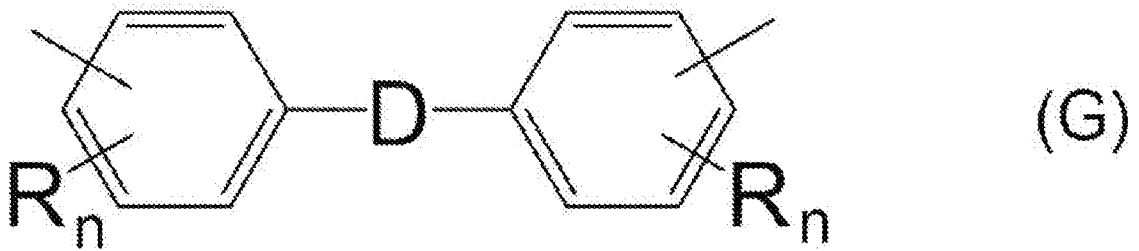
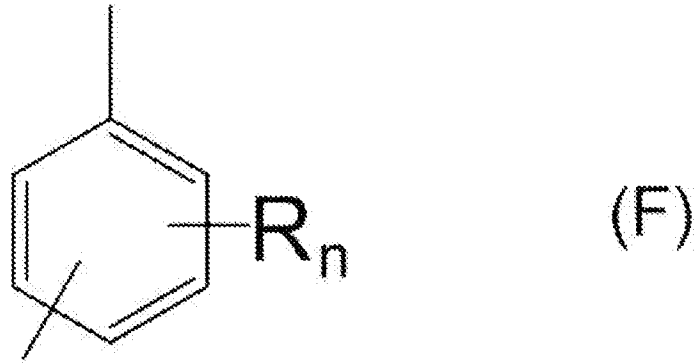
Yで表される2価の有機基は、炭素数が6~25であることが好ましく、6~14であることがより好ましく、12~14であることがさらに好ましい。

Yで表される2価の有機基は、2価の脂肪族基であってもよく、2価の芳香族基であってもよい。耐熱性及び高弾性の観点から、Yで表される2価の有機基は、2価の芳香族基であることが好ましい。

[0061] Yで表される2価の芳香族基の具体例としては、下記一般式(F)及び下記一般式(G)で表される基を挙げることができる。

[0062]

[化6]



[0063] 一般式 (F) 又は一般式 (G) において、Rは、それぞれ独立に、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン化アルキル基又はフェニル基を表し、nは、それぞれ独立に、0~4の整数を表す。

一般式 (G) において、Dは、単結合、又は、アルキレン基、ハロゲン化アルキレン基、カルボニル基、スルホニル基、エーテル結合 (—O—)、スルフィド結合 (—S—)、シリレン結合 (—Si(R^A)₂—; R^Aは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表す。)、シロキサン結合 (—O—(Si(R^B)₂—O—)_n; R^Bは、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はフェニル基を表し、nは1又は2以上の整数を表す。) 若しくはこれらを少なくとも2つ組み合わせた2価の基を表す。また、Dは、上記式 (C1) で表される構造であってもよい。一般式 (G) におけるDの具体例は、一般式 (E) におけるCの具体例と同様である。

一般式 (G) におけるDとしては、単結合が好ましい。

[0064] 一般式 (F) 又は一般式 (G) におけるRで表されるアルキル基としては

、炭素数が1～10のアルキル基であることが好ましく、炭素数が1～5のアルキル基であることがより好ましく、炭素数が1又は2のアルキル基であることがさらに好ましい。

一般式(F)又は一般式(G)におけるRで表されるアルキル基の具体例としては、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、s-ブチル基、t-ブチル基等が挙げられる。

[0065] 一般式(F)又は一般式(G)におけるRで表されるアルコキシ基としては、炭素数が1～10のアルコキシ基であることが好ましく、炭素数が1～5のアルコキシ基であることがより好ましく、炭素数が1又は2のアルコキシ基であることがさらに好ましい。

一般式(F)又は一般式(G)におけるRで表されるアルコキシ基の具体例としては、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、s-ブトキシ基、t-ブトキシ基等が挙げられる。

[0066] 一般式(F)又は一般式(G)におけるRで表されるハロゲン化アルキル基としては、炭素数が1～5のハロゲン化アルキル基であることが好ましく、炭素数が1～3のハロゲン化アルキル基であることがより好ましく、炭素数が1又は2のハロゲン化アルキル基であることがさらに好ましい。

一般式(F)又は一般式(G)におけるRで表されるハロゲン化アルキル基の具体例としては、一般式(F)又は一般式(G)におけるRで表されるアルキル基に含まれる少なくとも1つの水素原子がフッ素原子、塩素原子等のハロゲン原子で置換されたアルキル基が挙げられる。これらの中でも、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等が好ましい。

[0067] 一般式(F)又は一般式(G)におけるnは、それぞれ独立に、0～2が好ましく、0又は1がより好ましく、0がさらに好ましい。

[0068] Yで表される2価の脂肪族基の具体例としては、直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基、シクロアルキレン基、ポリアルキレンオキサイド構造を有する

2価の基、ポリシロキサン構造を有する2価の基等が挙げられる。

[0069] Yで表される直鎖状又は分岐鎖状のアルキレン基としては、炭素数が1～20のアルキレン基であることが好ましく、炭素数が1～15のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数が1～10のアルキレン基であることがさらに好ましい。

Yで表されるアルキレン基の具体例としては、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基、2-メチルペンタメチレン基、2-メチルヘキサメチレン基、2-メチルヘプタメチレン基、2-メチルオクタメチレン基、2-メチルノナメチレン基、2-メチルデカメチレン基等が挙げられる。

[0070] Yで表されるシクロアルキレン基としては、炭素数が3～10のシクロアルキレン基であることが好ましく、炭素数が3～6のシクロアルキレン基であることがより好ましい。

Yで表されるシクロアルキレン基の具体例としては、シクロプロピレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられる。

[0071] Yで表されるポリアルキレンオキサイド構造を有する2価の基に含まれる単位構造としては、炭素数1～10のアルキレンオキサイド構造が好ましく、炭素数1～8のアルキレンオキサイド構造がより好ましく、炭素数1～4のアルキレンオキサイド構造がさらに好ましい。なかでも、ポリアルキレンオキサイド構造としてはポリエチレンオキサイド構造又はポリプロピレンオキサイド構造が好ましい。アルキレンオキサイド構造中のアルキレン基は直鎖状であっても分岐状であってもよい。ポリアルキレンオキサイド構造中の単位構造は1種類でもよく、2種類以上であってもよい。

[0072] Yで表されるポリシロキサン構造を有する2価の基としては、ポリシロキサン構造中のケイ素原子が水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基と結合しているポリシロキサン構造を有する2価の基が挙げられる。

ポリシロキサン構造中のケイ素原子と結合する炭素数1～20のアルキル基の具体例としては、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、*t*-ブチル基、*n*-オクチル基、2-エチルヘキシル基、*n*-ドデシル基等が挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

ポリシロキサン構造中のケイ素原子と結合する炭素数6～18のアリール基は、無置換でも置換基で置換されていてもよい。アリール基が置換基を有する場合の置換基の具体例としては、ハロゲン原子、アルコキシ基、ヒドロキシ基等が挙げられる。炭素数6～18のアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、ベンジル基等が挙げられる。これらの中でも、フェニル基が好ましい。

ポリシロキサン構造中の炭素数1～20のアルキル基又は炭素数6～18のアリール基は、1種類でもよく、2種類以上であってもよい。

Yで表されるポリシロキサン構造を有する2価の基を構成するケイ素原子は、メチレン基、エチレン基等のアルキレン基、フェニレン基等のアリーレン基などを介して一般式(6)中のNH基と結合していてもよい。

[0073] 構成単位(B)のジアミン化合物としては、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、*p*-フェニレンジアミン、*m*-フェニレンジアミン、*p*-キシリレンジアミン、*m*-キシリレンジアミン、1, 5-ジアミノナフタレン、ベンジジン、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、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、2, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、2, 2'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 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、2, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、2, 2'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-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、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、2, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド

、2, 2'-ジアミノジフェニルスルフィド、o-トリジン、o-トリジン
スルホン、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'
'-メチレンビス(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノ
メシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジア
ミン、ビス-{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2,
2-ビス{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、3, 3'
-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-
テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス{4-(3'-
アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェ
ニル)プロパン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、1, 4-
ジアミノブタン、1, 6-ジアミノヘキサン、1, 7-ジアミノヘプタン、
1, 8-ジアミノオクタン、1, 9-ジアミノノナン、1, 10-ジアミノ
デカン、1, 11-ジアミノウンデカン、1, 12-ジアミノドデカン、2
-メチル-1, 5-ジアミノペンタン、2-メチル-1, 6-ジアミノヘキ
サン、2-メチル-1, 7-ジアミノヘプタン、2-メチル-1, 8-ジア
ミノオクタン、2-メチル-1, 9-ジアミノノナン、2-メチル-1, 1
0-ジアミノデカン、1, 4-シクロヘキサンジアミン、1, 3-シクロヘ
キサンジアミン、ジアミノポリシロキササン等が挙げられる。

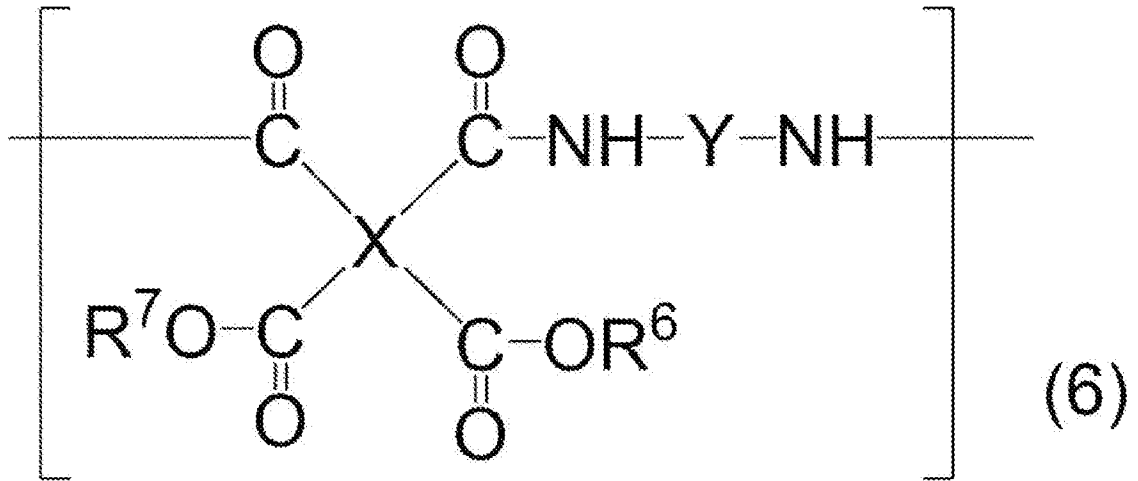
ジアミン化合物は、1種を単独で用いても2種以上を併用してもよい。

[0074] 不飽和二重結合を有するポリアミック酸エステルは、例えば、下記一般式
(6) で表される構成単位を有するポリアミック酸エステルであってもよい

。

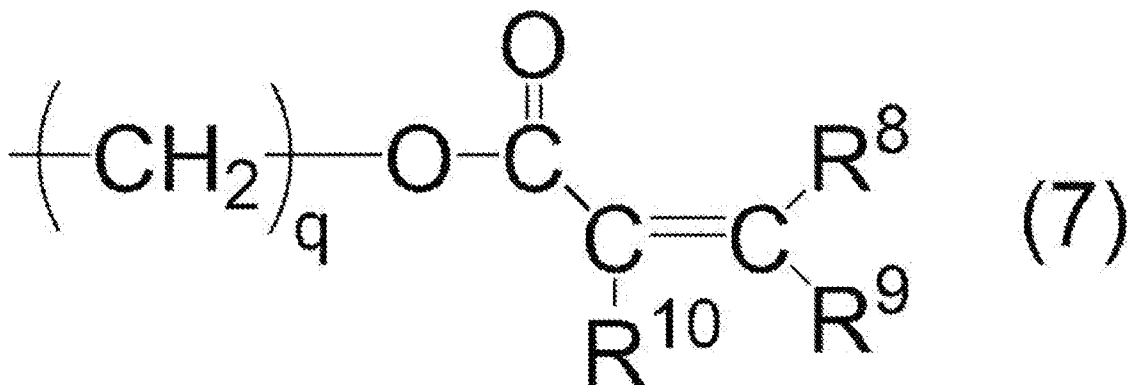
[0075]

[化7]



[0076] 一般式(6)中、Xは4価の有機基を表し、Yは2価の有機基を表す。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(7)で表される基、又は炭素数1～4の脂肪族炭化水素基であり、R⁶及びR⁷の少なくとも一方が、下記一般式(7)で表される基であり、Xで表される4価の有機基は、芳香環を含まないか、芳香環を含む場合には芳香環は4つのカルボニル基に結合していない。

[0077] [化8]



[0078] 一般式(7)中、R⁸～R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～3の脂肪族炭化水素基を表し、qは1～10の整数を表す。

[0079] 一般式(6)におけるR⁶及びR⁷で表される脂肪族炭化水素基の炭素数は、1～4であり、1又は2であることが好ましい。R⁶及びR⁷で表される脂

肪族炭化水素基の具体例としては、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基等が挙げられる。

[0080] 一般式(6)においては、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方が、前記一般式(7)で表される基であり、 R^6 及び R^7 の両方が前記一般式(7)で表される基であることがより好ましい。

[0081] 一般式(7)は、構成単位(A)で説明した一般式(7)と同義である。一般式(6)におけるYは、構成単位(B)で説明したYと同義である。一般式(6)におけるXは、構成単位(A1-1)及び(A1-2)で説明した連結基及び複合連結基が挙げられる。

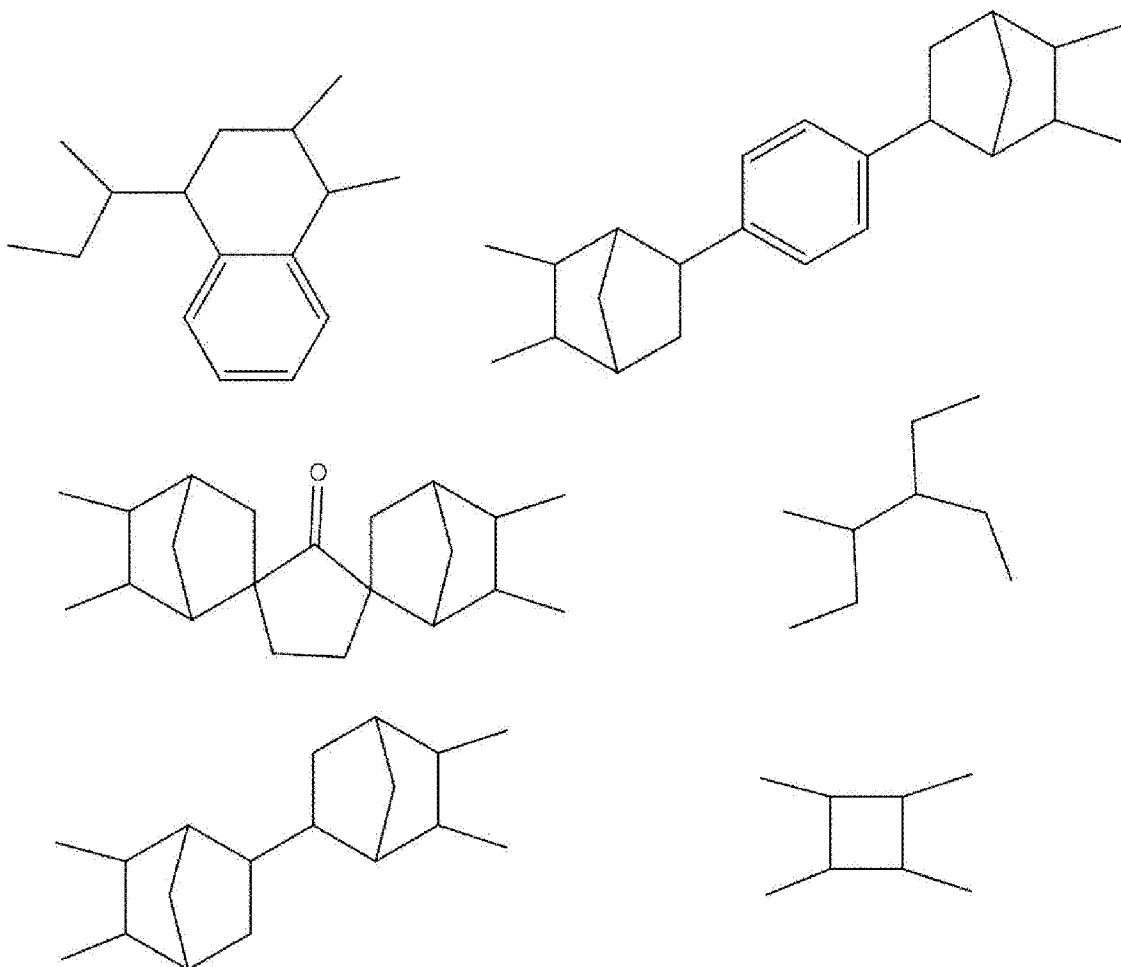
[0082] 一般式(6)において、Xで表される4価の有機基は、炭素数が4~25であることが好ましく、4~13であることがより好ましく、6~12であることがさらに好ましい。

[0083] Xで表される4価の有機基は、芳香環を含んでもよい。Xが芳香環を含む場合、当該芳香環は、4つのカルボニル基に結合していない。

[0084] 一般式(6)において、Xの具体例としては、下記で表される基を挙げることができるが、本開示は下記具体例に限定されるものではない。

[0085]

[化9]



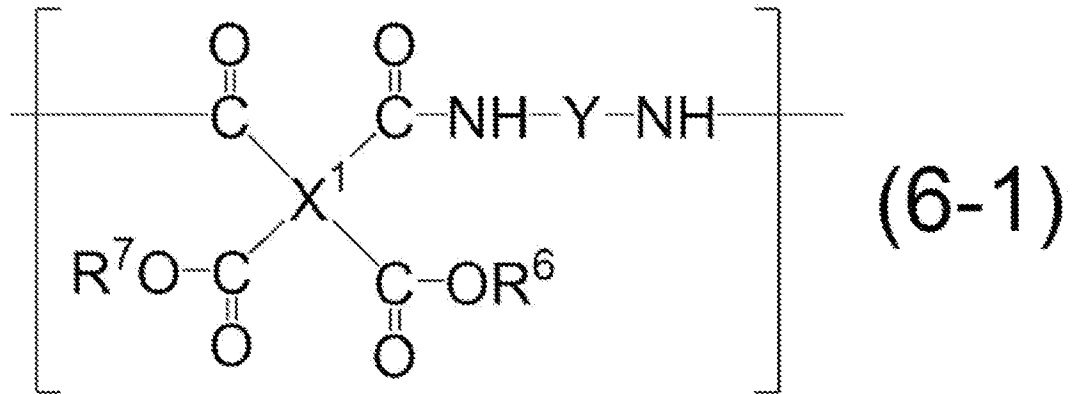
[0086] Xがテトラカルボン酸二無水物由来の残基に該当する場合、当該残基の元となるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、構成単位（A 1-1）及び（A 1-2）で例示したテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。

[0087] 一般式（6）において、 $-\text{COOR}^6$ 基と $-\text{CONH}-$ 基とは互いにオルト位置にあり、 $-\text{COOR}^7$ 基と $-\text{CO}-$ 基とは互いにオルト位置にあることが好ましい。

[0088] 不飽和二重結合を有するポリアミック酸エステルは、一般式（6）で表される構成単位に加えて、下記一般式（6-1）で表される構成単位をさらに有してもよい。

[0089]

[化10]



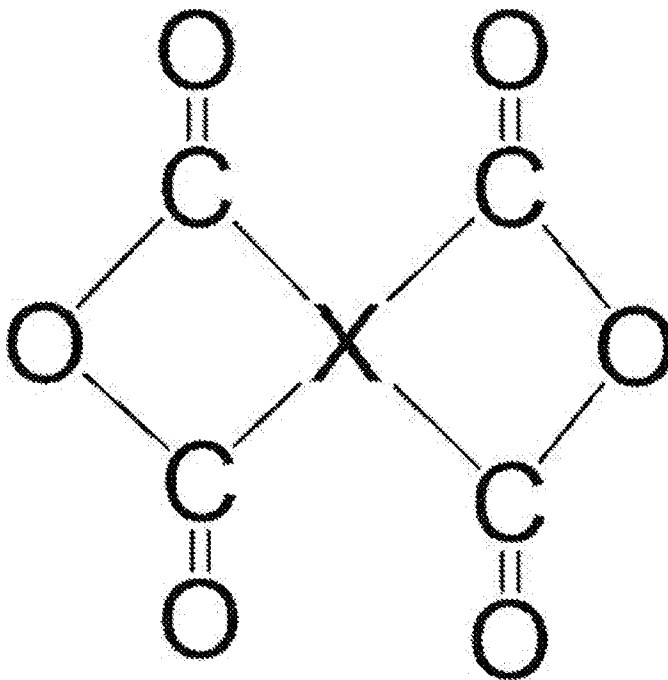
- [0090] 一般式(6-1)中、 X^1 は4価の有機基を表し、 Y は2価の有機基を表す。 R^6 及び R^7 は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(7)で表される基、又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基であり、 R^6 及び R^7 の少なくとも一方が、下記一般式(7)で表される基であり、 X^1 で表される4価の有機基は芳香環を含む。一般式(6-1)中の4つのカルボニル基は、 X^1 に含まれる芳香環と結合することが好ましく、一般式(6-1)中の2つのカルボニル基は X^1 に含まれる1つの芳香環(第1の芳香環)と結合し、残り2つのカルボニル基は X^1 に含まれる他の1つの芳香環(第2の芳香環)と結合していることがより好ましい。
- [0091] 一般式(6-1)における Y 、 R^6 、 R^7 は、一般式(6)における Y 、 R^6 、 R^7 と、それぞれ同義である。
- [0092] 一般式(6-1)中の X^1 の具体例としては、構成単位(A2)で説明した一般式(A)~一般式(E)を挙げることができる。
- [0093] X がテトラカルボン酸二無水物由来の残基に該当する場合、当該残基の元となるテトラカルボン酸二無水物の具体例としては、構成単位(A2)で説明したテトラカルボン酸二無水物が挙げられる。
- [0094] ポリアミック酸エステルは、一般式(6)及び一般式(6-1)以外のその他の構成単位を有していてもよい。その他の構成単位としては、一般式(6)及び一般式(6-1)における R^6 及び R^7 のいずれもが一般式(7)で表される基ではない構成単位が挙げられる。

[0095] ポリアミック酸エステルに占める一般式(6)で表される構成単位の含有率は、ポリアミック酸エステルに含有される全構成単位に対して、25モル%以上であることが好ましく、30モル%以上であることがより好ましく、40モル%以上であることがさらに好ましい。当該割合の上限値は特に制限はなく、上限は特に限定されず、100モル%でもよく、80モル%以下であってもよく、60モル%以下であってもよい。

[0096] ポリアミック酸エステルに占める一般式(6)で表される構成単位及び一般式(6-1)で表される構成単位の合計含有率は、ポリアミック酸エステルに含有される全構成単位に対して、50モル%以上であることが好ましく、80モル%以上100モル%以下であることがより好ましく、90モル%以上100モル%以下であることがさらに好ましい。

[0097] ポリアミック酸エステルは、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合成されたものであってもよい。この場合、Xは、テトラカルボン酸二無水物由来の残基に該当し、Yは、はジアミン化合物由来の残基に該当する。なお、ポリアミック酸エステルは、テトラカルボン酸二無水物に替えて、テトラカルボン酸を用いて合成されたものであってもよい。

[0098] [化11]



(8)

[0099] 一般式(8)において、Xは、一般式(6)におけるXと同様であり、具体例及び好ましい例も同様である。

[0100] ポリアミック酸エステルは、例えば、下記一般式(8)で表されるテトラカルボン酸二無水物とR-OHで表される化合物とを、N-メチル-2-ピロリドン等の有機溶剤中にて反応させジエステル誘導体とした後、ジエステル誘導体と $H_2N-Y-NH_2$ で表されるジアミン化合物とを縮合反応させるか、または、テトラカルボン酸二無水物と $H_2N-Y-NH_2$ で表されるジアミン化合物とを有機溶剤中にて反応させポリアミック酸を得て、R-OHで表される化合物を加え、有機溶剤中で反応させエステル基を導入することで、得ることができる。

ここで、 $H_2N-Y-NH_2$ で表されるジアミン化合物におけるYは、一般式(6)におけるYと同様であり、具体例及び好ましい例も同様である。また、R-OHで表される化合物におけるRは、一般式(7)で表される基、又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基を表し、具体例及び好ましい例は、一般式(6)における R^6 及び R^7 の場合と同様である。

[0101] 式(8)で表されるテトラカルボン酸二無水物、 $H_2N-Y-NH_2$ で表されるジアミン化合物及びR-OHで表される化合物は、各々、1種単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせてもよい。

また、ポリアミック酸エステルは、下記一般式(8)で表されるテトラカルボン酸二無水物にR-OHで表される化合物を作用させてジエステル誘導体とした後、塩化チオニル等の塩素化剤を作用させて酸クロリドに変換し、次いで、 $H_2N-Y-NH_2$ で表されるジアミン化合物と酸クロリドとを反応させることで得ることができる。

さらに、ポリアミック酸エステルは、下記一般式(8)で表されるテトラカルボン酸二無水物にR-OHで表される化合物を作用させてジエステル誘導体とした後、カルボジイミド化合物の存在下で $H_2N-Y-NH_2$ で表されるジアミン化合物とジエステル誘導体とを反応させることで得ることができる。

る。

さらに、ポリアミック酸エステルは、下記一般式（８）で表されるテトラカルボン酸二無水物と $H_2N-Y-NH_2$ で表されるジアミン化合物とを反応させてポリアミック酸とした後、トリフルオロ酢酸無水物の存在下でポリアミック酸をイソイミド化し、次いで $R-OH$ で表される化合物を作用させて得ることができる。この場合、テトラカルボン酸二無水物の一部に予め $R-OH$ で表される化合物を作用させて、部分的にエステル化されたテトラカルボン酸二無水物と $H_2N-Y-NH_2$ で表されるジアミン化合物とを反応させてポリアミック酸としてもよい。

[0102] ポリアミック酸エステルの合成に用いられる $R-OH$ で表される化合物としては、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、メタクリル酸２-ヒドロキシエチル、アクリル酸２-ヒドロキシエチル等が挙げられる。

[0103] ポリアミック酸エステルの分子量には特に制限はなく、例えば、重量平均分子量で $10,000\sim 200,000$ であってもよく、 $20,000\sim 150,000$ であってもよく、 $30,000\sim 100,000$ であってもよい。

重量平均分子量は、例えば、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法によって測定することができ、標準ポリスチレン検量線を用いて換算することによって求めることができる。

[0104] ポリアミック酸エステルの重量平均分子量は、低応力の硬化物を得る観点から、 $20,000$ 以上であることが好ましく、 $30,000$ 以上であることがより好ましく、 $40,000$ 以上であることがさらに好ましい。ポリアミック酸エステルの重量平均分子量は、 $200,000$ 以下であってもよく、 $150,000$ 以下であってもよく、 $100,000$ 以下であってもよい。

[0105] 構成単位（Ａ）が、化学式（Ａ－２）で表される化合物に由来する構成単位及び化学式（Ａ－４）で表される化合物に由来する構成単位の少なくとも

一方を含む場合（好ましくは、化学式（A-6）で表される化合物に由来する構成単位を含まない場合）、ポリアミック酸エステルは、重量平均分子量は、低応力の硬化物を得る観点から、35,000以上であることが好ましく、35,000以上であることがより好ましく、40,000以上であることがさらに好ましい。

[0106] 構成単位（A）が、化学式（A-6）で表される化合物に由来する構成単位を含む場合、ポリアミック酸エステルは、重量平均分子量は、低応力の硬化物を得る観点から、50,000以上であることが好ましく、60,000以上であることがより好ましく、70,000以上であることがさらに好ましい。

[0107] ポリアミック酸エステルを硬化膜としたときの応力は、30.0MPa以下であってもよく、20.0MPa以下であってもよく、5.0MPa~20.0MPaであってもよく、5.0MPa~15.0MPaであってもよい。

[0108] ポリアミック酸エステルを硬化膜としたときの応力は以下のようにして測定することができる。

まず、ポリアミック酸エステル30質量部と、溶剤（例えば、3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド）70質量部とを混合して樹脂組成物を得る。得られた樹脂組成物を、シリコンウエハ上に塗布し、次いで溶剤を揮発させ硬化後膜厚が約10 μ mとなる塗膜を得る。得られた塗膜を、窒素雰囲気下、350 $^{\circ}$ Cで1時間加熱硬化して、ポリイミド膜（硬化膜）を得る。硬化後のポリイミド膜の残留応力を応力測定装置を用いて室温において測定する。

[0109] <樹脂組成物>

本開示の樹脂組成物は、本開示のポリアミック酸エステルを含む。樹脂組成物は、本開示のポリアミック酸エステル以外のその他の成分を含んでもよい。その他の成分としては、例えば、本開示のポリアミック酸エステル以外の樹脂成分、重合性モノマー、光重合開始剤、熱重合開始剤、溶剤、増

感剤、安定剤、カップリング剤、界面活性剤、レベリング剤及び防錆剤が挙げられる。本開示のポリアミック酸エステル以外の樹脂成分としては、例えば、本開示のポリアミック酸エステル以外のポリアミック酸エステル及びポリアミック酸エステル以外の樹脂成分が挙げられる。

[0110] 本開示の樹脂組成物は、感光性樹脂組成物であってもよく、加熱により硬化する熱硬化性樹脂組成物であってもよい。

本開示の樹脂組成物は、例えば、光照射、加熱等により硬化物が得られる組成物であってもよい。樹脂組成物が感光性樹脂組成物である場合、当該感光性樹脂組成物を用いてパターン硬化物を形成してもよい。

[0111] 本開示の樹脂組成物から得られる硬化物は、層間絶縁膜、カバーコート層又は表面保護膜として用いることができる。さらには、硬化物は、パッシベーション膜、バッファークोट膜等として用いることができる。

上記パッシベーション膜、バッファークोट膜、層間絶縁膜、カバーコート層及び表面保護膜等からなる群より選択される1以上を用いて、信頼性の高い、半導体装置、多層配線板、各種電子デバイス、積層デバイス（マルチダイファンアウトウエハレベルパッケージ等）等の電子部品などを製造することができる。

実施例

[0112] 以下、実施例及び比較例に基づき、本開示についてさらに具体的に説明する。尚、本開示は下記実施例に限定されるものではない。

[0113] (ポリアミック酸エステル1の合成)

0.5リットルのポリ瓶中に、160℃の乾燥機で24h乾燥させた3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(sBPDA)50.0g(170mmol)とメタクリル酸2-ヒドロキシエチル46.5g(357mmol)とベンゾキノン0.183gを3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド(「KJCPA-100」(KJケミカルズ株式会社製))384.8gに溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、室温下(25℃)で24時間攪拌し、エステル化を行い

、ジエステル溶液を得た。この溶液をsBPDA溶液とする。

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中にsBPDA溶液340gを入れ、その後、氷冷下で塩化チオニル29.7g(250mmol)を反応溶液温度が10℃以下を保つように滴下漏斗を用いて滴下した。塩化チオニルの滴下が終了した後、氷冷下で2時間攪拌を行いsBPDAの酸クロリドの溶液を得た。

次いで、滴下漏斗を用いて、p-フェニレンジアミン(PPD)11.68g(108.0mmol)、ピリジン35.884g(454mmol)、及びベンゾキノン0.082g(0.757mmol)をKJCPA-10069.17gに溶解させた溶液を、氷冷化で反応溶液の温度が10℃を超えないように注意しながらsBPDAの酸クロリドの溶液に滴下し、ポリアミック酸エステル1溶液を得た。このポリアミック酸エステル1溶液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリアミック酸エステル1を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル1の重量平均分子量は29,000であった。

[0114] 本実施例において、ポリアミック酸エステルの重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法を用いて、標準ポリスチレン換算により求めた。具体的には、ポリアミック酸エステルの0.5mgを溶剤[テトラヒドロフラン(THF)/ジメチルホルムアミド(DMF)=1/1(容積比)]1mLに溶解させた溶液を用い、以下の条件で測定した。

[0115] ー測定条件ー

測定装置：株式会社島津製作所SPD-M20A

ポンプ：株式会社島津製作所LC-20AD

カラムオープン：株式会社島津製作所：CTO-20A

測定条件：カラムGel pack GL-S300MDT-5×2本

溶離液：THF/DMF=1/1(容積比)

LiBr(0.03mol/L)、H₃PO₄(0.06mol/L)

)

流速：1.0 mL/min、検出器：UV 270 nm、カラム温度：40 °C

標準ポリスチレン：東ソー製 TSK gel standard Polystyrene Type F-1, F-4, F-20, F-80, A-2500にて検量線を作成

[0116] (ポリアミック酸エステル2の合成)

前述の(ポリアミック酸エステル1の合成)にてPPD添加量を酸無水物とのモル比が0.99になるように変更した以外は同様にしてポリアミック酸エステル2を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル2の重量平均分子量は78,000であった。

[0117] (ポリアミック酸エステル3の合成)

0.5リットルのポリ瓶中に、160°Cの乾燥機で24h乾燥させた3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物(sBPDA)50.0g(170mmol)とメタクリル酸2-ヒドロキシエチル46.5g(357mmol)とベンゾキノン0.183gを3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド(「KJCPA-100」(KJケミカルズ株式会社製))384.8gに溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、室温下(25°C)で24時間攪拌し、エステル化を行い、ジエステル溶液を得た。この溶液をsBPDA溶液とする。

0.5リットルのポリ瓶中に、160°Cの乾燥機で24時間乾燥させた化学式(A-2)で表される化合物(CpODA)65.3g(170mmol)と、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル46.5g(357mmol)とベンゾキノン0.183gを3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド(「KJCPA-100」(KJケミカルズ株式会社製))369.5gに溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、室温下(25°C)で24時間攪拌し、エステル化を行い、ジエステル溶液を得た。この溶液をCpODA溶液とする。

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、上記で得られたsBPDA溶液170gとCpODA溶液170gとを入れた。このときのCpODAとsBPDAの配合比率(CpODA:sBPDA)は、酸無水基のモル当量数(mol Eq)比で0.5:0.5とした。

その後、氷冷下で塩化チオニル29.7gを反応溶液温度が10℃以下に保たれるように滴下漏斗を用いて滴下した。塩化チオニルの滴下が終了した後、氷冷下で2時間反応を行いCpODAとsBPDAの酸クロリドの溶液を得た。

次いで、滴下漏斗を用いて、p-フェニレンジアミン(PPD)11.68g(108.0mmol)、ピリジン35.884g(454mmol)、及びベンゾキノン0.082g(0.757mmol)をKJCPA-100 69.17gに溶解させた溶液を、氷冷化で反応溶液の温度が10℃を超えないように注意しながらCpODAとsBPDAの酸クロリドの溶液に滴下し、ポリアミック酸エステル3溶液を得た。このポリアミック酸エステル3溶液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリアミック酸エステル3を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル3の重量平均分子量は28,000であった。

[0118] (ポリアミック酸エステル4の合成)

前述の(ポリアミック酸エステル3の合成)にてPPD添加量を酸無水物とのモル比が0.99になるように変更した以外は同様にしてポリアミック酸エステル4を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル4の重量平均分子量は40,000であった。

[0119] (ポリアミック酸エステル5の合成)

0.5リットルのポリ瓶中に、160℃の乾燥機で24時間乾燥させた化学式(A-1)で表される化合物(TDA-100)51.0g(170mmol)と、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル46.5g(357mmol)とベンゾキノン0.183gをKJCPA-100 383.8gに溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、室温下(

25℃)で24時間攪拌し、エステル化を行い、ジエステル溶液を得た。この溶液をTDA-100溶液とする。

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、上記で得られたTDA-100溶液170gと(ポリアミック酸エステル1の合成)にて得られたsBPDA溶液170gを入れた。このときのTDA-100とsBPDAの配合比率(TDA-100:sBPDA)は、酸無水基のモル当量数(mol Eq)比で0.5:0.5とした。

その後、氷冷下で塩化チオニル29.7gを反応溶液温度が10℃以下に保たれるように滴下漏斗を用いて滴下した。塩化チオニルの滴下が終了した後、氷冷下で2時間反応を行いTDA-100とsBPDAの酸クロリドの溶液を得た。

次いで、滴下漏斗を用いて、p-フェニレンジアミン(PPD)11.68g(108.0mmol)、ピリジン35.884g(454mmol)、及びベンゾキノン0.082g(0.757mmol)をKJCPA-100 69.17gに溶解させた溶液を、氷冷化で反応溶液の温度が10℃を超えないように注意しながらTDA-100とsBPDAの酸クロリドの溶液に滴下し、ポリアミック酸エステル5溶液を得た。このポリアミック酸エステル5溶液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリアミック酸エステル5を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル5の重量平均分子量は25,000であった。

[0120] (ポリアミック酸エステル6の合成)

前述の(ポリアミック酸エステル5の合成)にてPPD添加量を酸無水物とのモル比が0.99になるように変更した以外は同様にしてポリアミック酸エステル6を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル6の重量平均分子量は60,000であった。

[0121] (ポリアミック酸エステル7の合成)

0.5リットルのポリ瓶中に、160℃の乾燥機で24時間乾燥させた化

学式 (A-5) で表される化合物 (BzDA_x) 69.1 g (170 mmol) と、メタクリル酸 2-ヒドロキシエチル 46.5 g (357 mmol) とベンゾキノン 0.183 g を KJCPA-100 365.7 g に溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、室温下 (25°C) で 24 時間攪拌し、エステル化を行い、ジエステル溶液を得た。この溶液を BzDA_x 溶液とする。

攪拌機及び温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、上記で得られた BzDA_x 溶液 170 g と (ポリアミック酸エステル 1 の合成) にて得られた sBPDA 溶液 170 g を入れた。このときの BzDA_x と sBPDA の配合比率 (BzDA_x : sBPDA) は、酸無水基のモル当量数 (mol Eq) 比で 0.5 : 0.5 とした。

その後、氷冷下で塩化チオニル 29.7 g を反応溶液温度が 10°C 以下に保たれるように滴下漏斗を用いて滴下した。塩化チオニルの滴下が終了した後、氷冷下で 2 時間反応を行い BzDA_x と sBPDA の酸クロリドの溶液を得た。

次いで、滴下漏斗を用いて、p-フェニレンジアミン (PPD) 11.68 g (108.0 mmol)、ピリジン 35.884 g (454 mmol)、及びベンゾキノン 0.082 g (0.757 mmol) を KJCPA-100 69.17 g に溶解させた溶液を、氷冷化で反応溶液の温度が 10°C を超えないように注意しながら BzDA_x と sBPDA の酸クロリドの溶液に滴下し、ポリアミック酸エステル 7 溶液を得た。このポリアミック酸エステル 7 溶液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリアミック酸エステル 7 を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル 7 の重量平均分子量は 27,000 であった。

[0122] (ポリアミック酸エステル 8 の合成)

前述の (ポリアミック酸エステル 7 の合成) にて PPD 添加量を酸無水物とのモル比が 0.99 になるように変更した以外は同様にしてポリアミック

酸エステル8を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル8の重量平均分子量は39,000であった。

[0123] (ポリアミック酸エステル9の合成)

0.5リットルのポリ瓶中に、160℃の乾燥機で24時間乾燥させた化学式(A-4)で表される化合物(BT-100)33.7g(170mmol)と、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル46.5g(357mmol)とベンゾキノン0.183gをKJCPA-100 401.1gに溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、室温下(25℃)で24時間攪拌し、エステル化を行い、ジエステル溶液を得た。この溶液をBT-100溶液とする。

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、上記で得られたBT-100溶液170gと(ポリアミック酸エステル1の合成)にて得られたsBPDA溶液170gを入れた。このときのBT-100とsBPDAの配合比率(BT-100:sBPDA)は、酸無水基のモル当量数(mol Eq)比で0.5:0.5とした。

その後、氷冷下で塩化チオニル29.7gを反応溶液温度が10℃以下に保たれるように滴下漏斗を用いて滴下した。塩化チオニルの滴下が終了した後、氷冷下で2時間反応を行いBT-100とsBPDAの酸クロリドの溶液を得た。

次いで、滴下漏斗を用いて、p-フェニレンジアミン(PPD)11.68g(108.0mmol)、ピリジン35.884g(454mmol)、及びベンゾキノン0.082g(0.757mmol)をKJCPA-100 69.17gに溶解させた溶液を、氷冷化で反応溶液の温度が10℃を超えないように注意しながらBT-100とsBPDAの酸クロリドの溶液に滴下し、ポリアミック酸エステル9溶液を得た。このポリアミック酸エステル9溶液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリアミック酸エステル9を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル9の重量平均分子量は20,000であった

。

[0124] (ポリアミック酸エステル10の合成)

前述の(ポリアミック酸エステル9の合成)にてPPD添加量を酸無水物とのモル比が0.99になるように変更した以外は同様にしてポリアミック酸エステル10を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル10の重量平均分子量は47,000であった

[0125] (ポリアミック酸エステル11の合成)

0.5リットルのポリ瓶中に、160℃の乾燥機で24時間乾燥させた化学式(A-6)で表される化合物(CBDA)33.3g(170mmol)と、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル46.5g(357mmol)とベンゾキノン0.183gをKJCPA-100 401.5gに溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、室温下(25℃)で24時間攪拌し、エステル化を行い、ジエステル溶液を得た。この溶液をCBDA溶液とする。

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、上記で得られたCBDA溶液170gと(ポリアミック酸エステル1の合成)にて得られたsBPDA溶液170gを入れた。このときのCBDAとsBPDAの配合比率(CBDA:sBPDA)は、酸無水基のモル当量数(mol Eq)比で0.5:0.5とした。

その後、氷冷下で塩化チオニル29.7gを反応溶液温度が10℃以下に保たれるように滴下漏斗を用いて滴下した。塩化チオニルの滴下が終了した後、氷冷下で2時間反応を行いCBDAとsBPDAの酸クロリドの溶液を得た。

次いで、滴下漏斗を用いて、p-フェニレンジアミン(PPD)11.68g(108.0mmol)、ピリジン35.884g(454mmol)、及びベンゾキノン0.082g(0.757mmol)をKJCPA-100 69.17gに溶解させた溶液を、氷冷化で反応溶液の温度が10℃を超えないように注意しながらCBDAとsBPDAの酸クロリドの溶液

に滴下し、ポリアミック酸エステル11溶液を得た。このポリアミック酸エステル11溶液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリアミック酸エステル11を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル11の重量平均分子量は46,000であった。

[0126] (ポリアミック酸エステル12の合成)

前述の(ポリアミック酸エステル11の合成)にてPPD添加量を酸無水物とのモル比が0.99になるように変更した以外は同様にしてポリアミック酸エステル12を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル12の重量平均分子量は89,000であった

[0127] (ポリアミック酸エステル13の合成)

前述の(ポリアミック酸エステル3の合成)と同様にして、CpODA溶液を準備した。

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中にCpODA溶液340gを入れ、その後、氷冷下で塩化チオニル29.7gを反応溶液温度が10℃以下を保つように滴下漏斗を用いて滴下した。塩化チオニルの滴下が終了した後、氷冷下で2時間攪拌を行いCpODAの酸クロリドの溶液を得た。

次いで、滴下漏斗を用いて、p-フェニレンジアミン(PPD)11.68g(108.0mmol)、ピリジン35.884g(454mmol)、及びベンゾキノン0.082g(0.757mmol)をKJCPA-10069.17gに溶解させた溶液を、氷冷化で反応溶液の温度が10℃を超えないように注意しながらCpODAの酸クロリドの溶液に滴下し、ポリアミック酸エステル13溶液を得た。このポリアミック酸エステル13溶液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリアミック酸エステル13を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル13の重量平均分子量は69,000であった。

[0128] (ポリアミック酸エステル14の合成)

前述の（ポリアミック酸エステル3の合成）と同様にして、sBPDA溶液及びCpODA溶液を準備した。

攪拌機及び温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、上記で得られたsBPDA溶液170gとCpODA溶液170gとを入れた。このときのCpODAとsBPDAの配合比率（CpODA：sBPDA）は、酸無水基のモル当量数（mol Eq）比で0.5：0.5とした。

その後、氷冷下で塩化チオニル29.7gを反応溶液温度が10℃以下に保たれるように滴下漏斗を用いて滴下した。塩化チオニルの滴下が終了した後、氷冷下で2時間反応を行いCpODAとsBPDAの酸クロリドの溶液を得た。

次いで、滴下漏斗を用いて、4,4'-ジアミノ-p-ターフェニル（DATP）28.12g（108.0mmol）、ピリジン35.884g（454mmol）、及びベンゾキノン0.082g（0.757mmol）をKJCPA-100 69.17gに溶解させた溶液を、氷冷化で反応溶液の温度が10℃を超えないように注意しながらCpODAとsBPDAの酸クロリドの溶液に滴下し、ポリアミック酸エステル14溶液を得た。このポリアミック酸エステル14溶液を蒸留水に滴下し、沈殿物をろ別して集め、減圧乾燥することによってポリアミック酸エステル14を得た。標準ポリスチレン換算により求めたポリアミック酸エステル14の重量平均分子量は45,000であった。

[0129]（樹脂組成物の調製）

前述のポリアミック酸エステル1～14を用いて、樹脂組成物1～14をそれぞれ調製した。各樹脂組成物の調製には、ポリアミック酸エステルを30質量部、溶剤として3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド（「KJCPA-100」（KJケミカルズ株式会社製））を70質量部用いた。

[0130]（応力測定）

得られた樹脂組成物を、6インチシリコンウエハ上にスピンコート法によ

って塗布し、100℃のホットプレート上で3分間加熱し、溶剤を揮発させ硬化後膜厚が約10μmとなる塗膜を得た。これを、光洋リンドバーク製縦型拡散炉を用いて、窒素雰囲気下、350℃で1時間加熱硬化して、ポリイミド膜（硬化膜）を得た。硬化後のポリイミド膜の残留応力はKLA TenCor社製薄膜ストレス測定装置FLX-2320を用いて室温において測定した。

結果を表1に示す。

[0131]（弾性率測定）

得られた樹脂組成物を用いて前述の応力測定と同様にポリイミド膜（硬化膜）を得た。硬化後のポリイミド膜を短冊状に打ち抜いて試験片（幅：10mm）とし、株式会社島津製作所製のAGS-100NXを用いて、チャック間長20mm、引張速度5mm/分で、引張弾性率（GPa）を測定した。

結果を表1に示す。表1中の「-」はデータ無しであることを意味する。

[0132]（光透過率測定）

前述のポリアミック酸エステルを溶剤である3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパンアミド（「KJCPA-100」（KJケミカルズ株式会社製））に溶解させて固形分濃度0.1質量%の光透過率測定用の溶液を調製した。そして、各波長での溶液の光透過率を測定した。

結果を図1、図2及び表1に示す。表1中の「-」はデータ無しであることを意味する。

[0133] ポリアミック酸エステル1～14をそれぞれ用いたときの各物性の測定結果を表1に示す。表1中の酸無水物1は、構成単位（A1-1）及び構成単位（A1-2）を構成する酸無水物であり、酸無水物2は、構成単位（A2）を構成する酸無水物である。酸無水物1の項目における「-」は未使用を意味する。

[0134]

[表1]

ポリアミック酸1系列	酸無水物1	酸無水物2	ジアミン	重量平均分子量	応力 (MPa)	弾性率 (GPa)	380nmの光透過率 (%)	400nmの光透過率 (%)
1	-	s-BPDA	PPD	29,000	15.3	-		
2	-	s-BPDA	PPD	78,000	4.2	7.6	7.3	64.4
3	A-2 (CpODA)	s-BPDA	PPD	28,000	22.1	-		
4	A-2	s-BPDA	PPD	40,000	13.4	5.3	27.6	80.0
5	A-1 (TDA-100)	s-BPDA	PPD	25,000	25.7	-		
6	A-1	s-BPDA	PPD	60,000	27.8	-		
7	A-5 (BzDAxx)	s-BPDA	PPD	27,000	29.2	-		
8	A-5	s-BPDA	PPD	39,000	28.6	-		
9	A-4 (BT-100)	s-BPDA	PPD	20,000	18.7	-		
10	A-4	s-BPDA	PPD	47,000	17.1	-	31.6	84.5
11	A-6 (CBDA)	s-BPDA	PPD	46,000	26.1	-		
12	A-6	s-BPDA	PPD	89,000	9.3	7.0	27.4	81.7
13	A-2	-	PPD	69,000	14.5	-	99.8	99.8
14	A-2 (CpODA)	s-BPDA	DATP	45,000	6.5	7.0	13.6	84.5

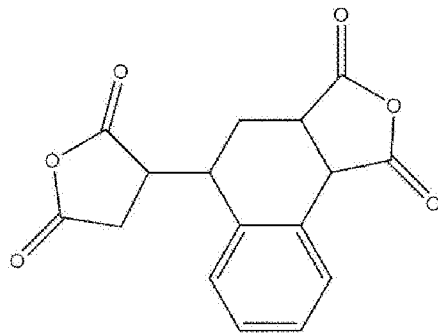
[0135] 図1、図2及び表1に示すように、ポリアミック酸エステル4、10、12～14の溶液は、ポリアミック酸エステル2の溶液と比較して、同一波長における光透過率に優れる傾向が確認された。

表1に示すように、ポリアミック酸エステルの重量平均分子量を増加させることで、応力が低下する傾向が確認された。

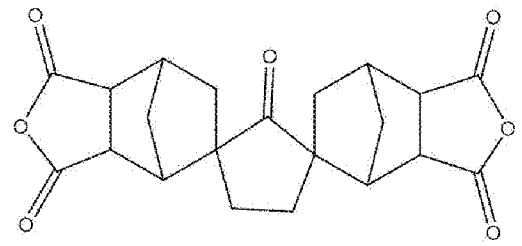
請求の範囲

- [請求項1] テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位（A）及びジアミン化合物に由来する構成単位（B）を含み、前記構成単位（A）の少なくとも一部は不飽和二重結合を有し、固形分濃度0.1質量%の3-メトキシー-N,N-ジメチルプロパンアミド溶液としたときの380nmの光透過率が10%以上であるポリアミック酸エステル。
- [請求項2] 前記構成単位（A）は、前記テトラカルボン酸二無水物に含まれる2つの酸無水物基が芳香環に結合していない構成単位（A1-1）を含む請求項1に記載のポリアミック酸エステル。
- [請求項3] 前記構成単位（A）は、芳香環を含まないか、あるいは、テトラカルボン酸二無水物の分子量に対するテトラカルボン酸二無水物に含まれる芳香環の数の割合が0.0068未満である構成単位（A1-2）を含む請求項1に記載のポリアミック酸エステル。
- [請求項4] 前記構成単位（A）に占める前記構成単位（A1-1）の含有率は、前記構成単位（A）に対して、25モル%以上である、請求項2に記載のポリアミック酸エステル。
- [請求項5] 前記構成単位（A）に占める前記構成単位（A1-2）の含有率は、前記構成単位（A）に対して、25モル%以上である、請求項3に記載のポリアミック酸エステル。
- [請求項6] 前記テトラカルボン酸二無水物は、下記化学式（A-1）～化学式（A-6）で表される化合物の内の少なくとも何れか1つを含む請求項1～請求項5のいずれか1項に記載のポリアミック酸エステル。

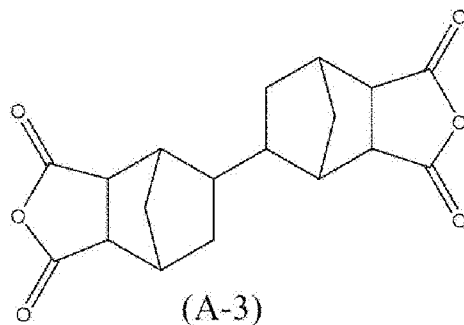
[化1]



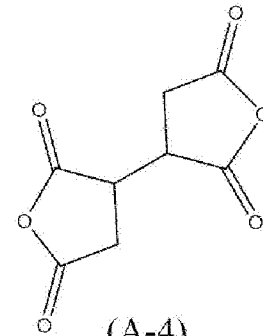
(A-1)



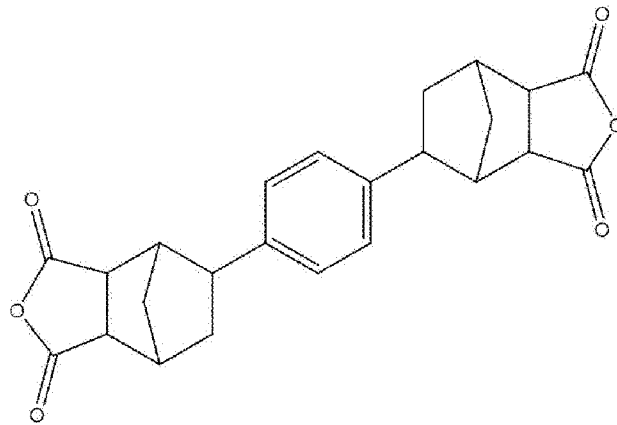
(A-2)



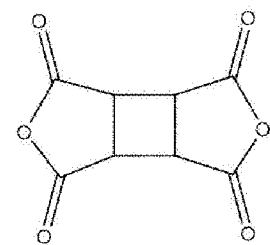
(A-3)



(A-4)



(A-5)

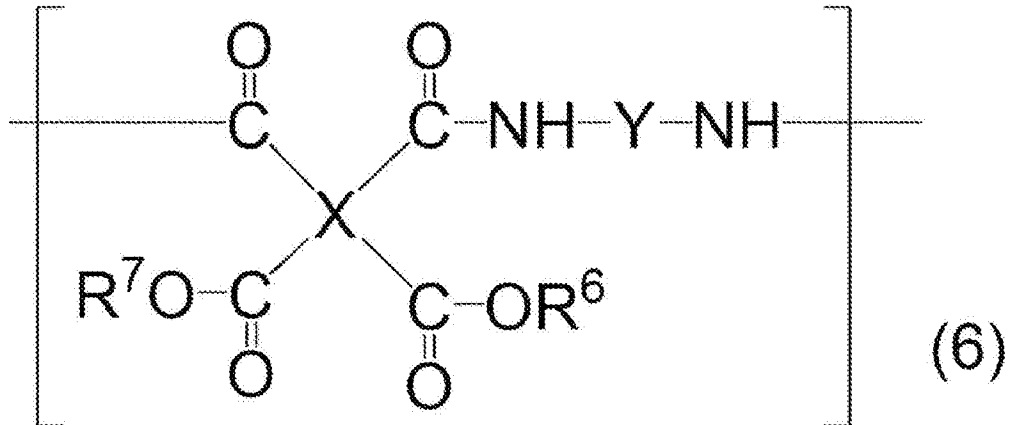


(A-6)

[請求項7] 前記構成単位 (A) は、前記テトラカルボン酸二無水物に含まれる 2つの酸無水物基が芳香環に結合している構成単位 (A 2) を有する請求項 1 ~ 請求項 6 のいずれか 1 項に記載のポリアミック酸エステル。

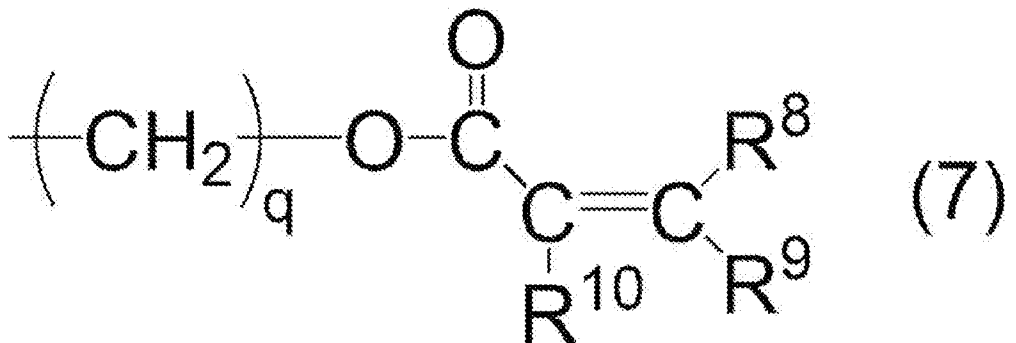
[請求項8] 下記一般式 (6) で表される構成単位を有する化合物である請求項 1 ~ 請求項 7 のいずれか 1 項に記載のポリアミック酸エステル。

[化1]



(一般式(6)中、Xは4価の有機基を表し、Yは2価の有機基を表す。R⁶及びR⁷は、それぞれ独立に、水素原子、下記一般式(7)で表される基、又は炭素数1~4の脂肪族炭化水素基であり、R⁶及びR⁷の少なくとも一方が、下記一般式(7)で表される基であり、Xで表される4価の有機基は、芳香環を含まないか、芳香環を含む場合には芳香環は4つのカルボニル基に結合していない。)

[化2]



(一般式(7)中、R⁸~R¹⁰は、それぞれ独立に、水素原子又は炭素数1~3の脂肪族炭化水素基を表し、qは1~10の整数を表す。)

[請求項9]

ポリアミック酸エステルは、重量平均分子量は、20,000以上である請求項1~請求項8のいずれか1項に記載のポリアミック酸エステル。

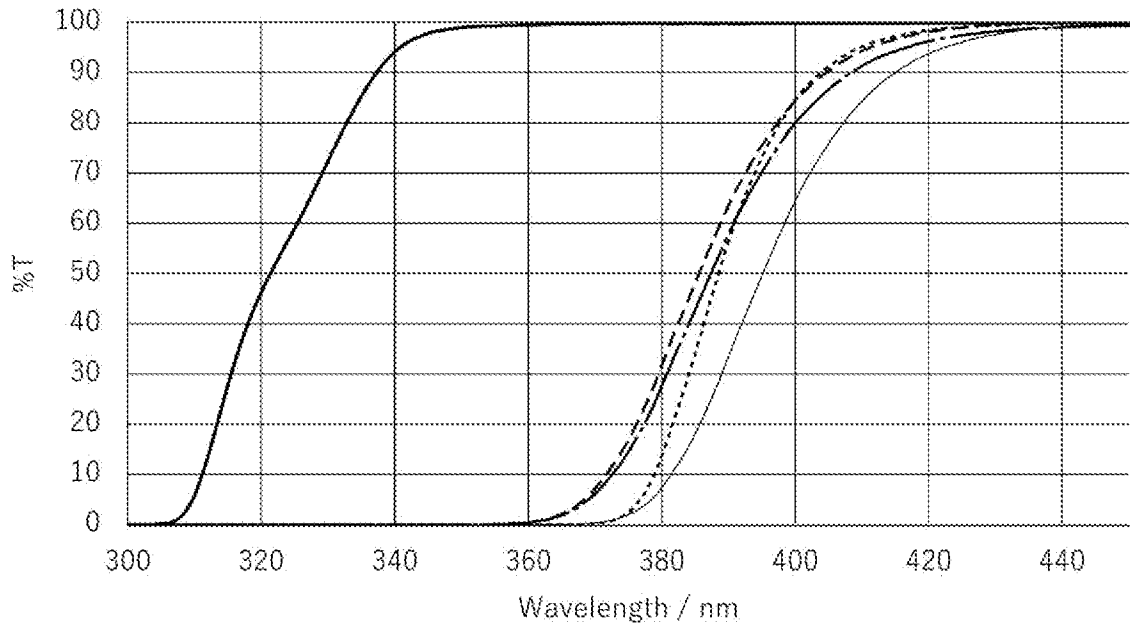
[請求項10]

固形分濃度0.1質量%の3-メトキシ-N,N-ジメチルプロパ

ンアミド溶液としたときの400nmの光透過率が70%以上である
請求項1～請求項9のいずれか1項に記載のポリアミック酸エステル
。

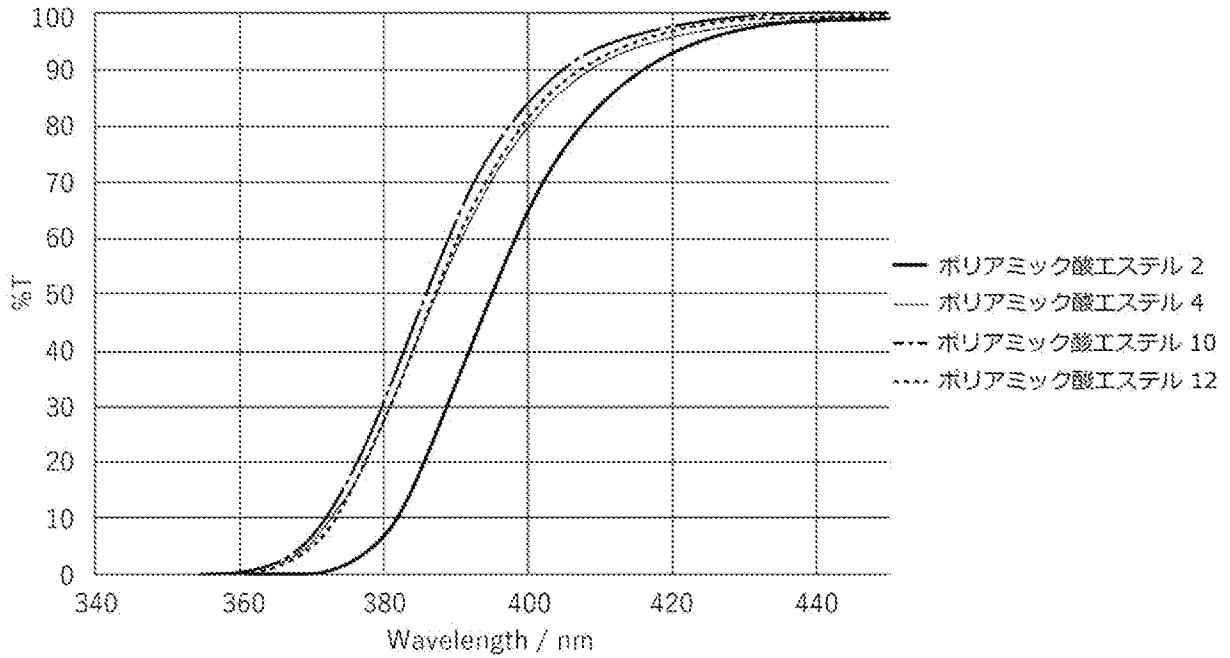
[請求項11] 請求項1～請求項10のいずれか1項に記載のポリアミック酸エステルを含む樹脂組成物。

[図1]



— ポリアミック酸エステル 2 - - - ポリアミック酸エステル 4 — ポリアミック酸エステル 13
- - - ポリアミック酸エステル 10 - - - ポリアミック酸エステル 14

[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/043636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08G 73/10</i> (2006.01)i; <i>C08L 79/08</i> (2006.01)i FI: C08G73/10; C08L79/08		
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; C08L79/08		
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 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
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	JP 2006-058324 A (TOYO BOSEKI) 02 March 2006 (2006-03-02) claim 1, paragraphs [0002]-[0005], [0014]-[0015], [0055], [0059], synthesis example 10	1-11
X	WO 2022/044999 A1 (FUJIFILM CORP) 03 March 2022 (2022-03-03) claim 1, paragraphs [0002]-[0007], [0015], [0051], [0392]-[0393], [0399]-[0400], table 1, examples 16-17	1-5, 8-11
A		6-7
X	JP 2018-035340 A (JNC CORP) 08 March 2018 (2018-03-08) claims 1, 3, 12, paragraphs [0002]-[0008], [0030], [0156]-[0158], [0161], [0173], [0175], table 5, example 1	1-7, 9-11
A		8
X	JP 2022-173076 A (JSR CORP) 17 November 2022 (2022-11-17) claims 1, 3, paragraphs [0055], [0159]-[0163], table 1, synthesis examples 2-3	1-6, 9-11
A		7-8
A	JP 2018-066017 A (UBE INDUSTRIES, LTD.) 26 April 2018 (2018-04-26) entire text	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 01 February 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 2023
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

International application No.

PCT/JP2022/043636

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2022-021934 A (HD MICROSYSTEMS LTD) 03 February 2022 (2022-02-03) entire text	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/JP2022/043636

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006-058324 A	02 March 2006	WO 2005/116770 A1	
WO 2022/044999 A1	03 March 2022	TW 202219119 A	
JP 2018-035340 A	08 March 2018	CN 107778485 A	
		KR 10-2018-0023781 A	
		TW 201829552 A	
JP 2022-173076 A	17 November 2022	(Family: none)	
JP 2018-066017 A	26 April 2018	US 2015/0158980 A1	
		entire text	
		WO 2013/179727 A1	
		TW 201348295 A	
		CN 104508009 A	
		KR 10-2015-0021527 A	
		KR 10-2019-0092599 A	
JP 2022-021934 A	03 February 2022	(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; C08L 79/08(2006.01)i FI: C08G73/10; C08L79/08		
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; C08L79/08 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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	JP 2006-058324 A（東洋紡績株式会社）02.03.2006（2006-03-02） [請求項1]、[0002]~[0005]、[0014]~[0015]、[0055]、 [0059]、合成例10	1-11
X	WO 2022/044999 A1（富士フイルム株式会社）03.03.2022（2022-03-03） [請求項1]、[0002]~[0007]、[0015]、[0051]、[0392]~ [0393]、[0399]~[0400]、[表1]、実施例16~17	1-5, 8-11
A		6-7
X	JP 2018-035340 A（JNC株式会社）08.03.2018（2018-03-08） [請求項1]、[請求項3]、[請求項12]、[0002]~[0008]、[0030]、 [0156]~[0158]、[0161]、[0173]、[0175]、[表5]、実施例1	1-7, 9-11
A		8
X	JP 2022-173076 A（JSR株式会社）17.11.2022（2022-11-17） [請求項1]、[請求項3]、[0055]、[0159]~[0163]、[表1]、合成 例2-3	1-6, 9-11
A		7-8
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 01.02.2023		国際調査報告の発送日 14.02.2023
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） 藤井 明子 4J 5813 電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 2018-066017 A (宇部興産株式会社) 26.04.2018 (2018 - 04 - 26) 全文	1-11
A	JP 2022-021934 A (HDマイクロシステムズ株式会社) 03.02.2022 (2022 - 02 - 03) 全文	1-11

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/JP2022/043636

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-058324 A	02.03.2006	WO 2005/116770 A1	
WO 2022/044999 A1	03.03.2022	TW 202219119 A	
JP 2018-035340 A	08.03.2018	CN 107778485 A	
		KR 10-2018-0023781 A	
		TW 201829552 A	
JP 2022-173076 A	17.11.2022	(ファミリーなし)	
JP 2018-066017 A	26.04.2018	US 2015/0158980 A1	
		全文	
		WO 2013/179727 A1	
		TW 201348295 A	
		CN 104508009 A	
		KR 10-2015-0021527 A	
		KR 10-2019-0092599 A	
JP 2022-021934 A	03.02.2022	(ファミリーなし)	