

(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
2014年6月26日(26.06.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/097992 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/023 (2006.01) C09D 179/08 (2006.01)
C08G 73/10 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2013/083491
- (22) 国際出願日: 2013年12月13日(13.12.2013)
- (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 2012-277743 2012年12月20日(20.12.2012) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社(TORAY INDUSTRIES, INC.)
[JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 小森悠佑(KOMORI, Yusuke); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 越野美加(KOSHINO, Mika); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP). 三好一登(MIYOSHI, Kazuto); 〒5208558 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社 滋賀事業場内 Shiga (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, 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, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, 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, 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 2014/097992 A1

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING HEAT-RESISTANT RESIN FILM AND DISPLAY DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、耐熱性樹脂膜の製造方法および表示装置

(57) Abstract: The present invention provides a photosensitive resin composition which uses a polyimide precursor that has excellent solubility in organic solvents and is capable of reducing the viscosity of a resin composition obtained therefrom. The solution according to the present invention is a photosensitive resin composition which contains: an aromatic amide resin that has, as a main repeating unit, a specific structure having an amide group, a trifluoromethyl group and an aromatic ring; (b) a sensitizer; and (c) a solvent.

(57) 要約: 有機溶剤に対する溶解性に優れ、得られる樹脂組成物の粘度を低減することのできるポリイミド前駆体を用いた感光性樹脂組成物を提供するものであり、アミド基とトリフルオロメチル基と芳香環を有する特定の構造を主な繰り返し単位として有する芳香族アミド樹脂、(b) 感光剤および(c) 溶剤を含有する感光性樹脂組成物を解決手段とする。

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、耐熱性樹脂膜の製造方法および表示装置

技術分野

[0001] 本発明は、特定の構造を主成分とする樹脂を含む感光性樹脂組成物に関する。より詳しくは半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、有機エレクトロルミネッセンス（Electroluminescence：以下ELと記す）素子の絶縁膜、有機EL素子を用いた表示装置の駆動用薄膜トランジスタ（Thin Film Transistor：以下TFTと記す）基板の平坦化膜、回路基板の配線保護絶縁膜、固体撮像素子のオンチップマイクロレンズや各種ディスプレイ・固体撮像素子用平坦化膜などの用途に適した感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] ポリイミドは半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、平坦化膜などに広く使用されており、最近では、例えば有機EL素子の絶縁膜やTFT基板の平坦化膜などに使用されている。これらの用途においては、半導体用途に比べて基板サイズが非常に大きいため、スリット塗布により樹脂組成物を塗布することが一般的である。スリット塗布はスリットノズルを用いた塗布方式で、従来のスピン塗布と異なり基板を回転する必要がないことから、樹脂組成物の使用量削減と工程安全の観点から広く採用されている。スリット塗布において、スリットノズルから吐出された塗布膜は多量の溶媒を含んでいるため、塗布後速やかに減圧乾燥して溶媒を除去し、その後ホットプレートなどを用いて加熱乾燥することが一般的である。

[0003] スリット塗布ではスリットノズルからの吐出量および塗液となる樹脂組成物中の固形分濃度により膜厚が決まる。そのため、厚膜を形成するには吐出量を多くするか、樹脂組成物中の固形分濃度を高くする必要がある。しかしながら、吐出量を多くしすぎると基板搬送中に液面が動いてしまうため、膜

厚均一性が悪化してしまう。一方、ポリイミドまたはポリイミド前駆体を用いた樹脂組成物では、樹脂組成物中の固形分濃度を高くすると粘度が高くなりすぎてしまう問題がある。

[0004] 樹脂組成物の粘度は、樹脂に対する良溶媒や溶剤そのものの粘度が低い溶剤を使用することで低減することができる。ポリイミドやポリイミド前駆体はその剛直な構造から、種々の溶剤への溶解性は低いものが多かった。これまでに有機溶剤への溶解性を改善したポリイミド（例えば、特許文献1参照）や、ポリイミド前駆体（例えば、特許文献2～3参照）が提案されている。しかしながら、これらの樹脂においても、有機溶剤への溶解性は不十分であった。また、これら樹脂では、スリット塗布に適した粘度の樹脂組成物が得られなかった。

先行技術文献

特許文献

- [0005] 特許文献1：特開2005-41936号公報
特許文献2：特開2011-42701号公報
特許文献3：特開2011-202059号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

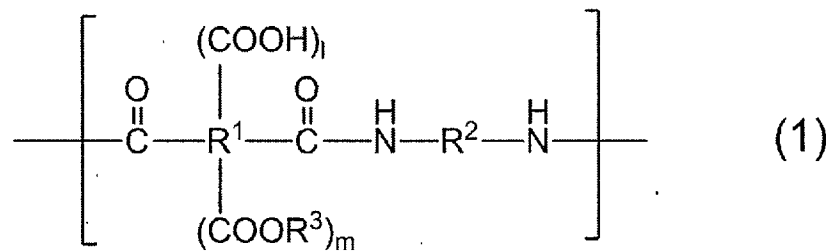
[0006] 本発明は、上記した課題に鑑みて、有機溶剤に対する溶解性が高いポリイミド前駆体を含み、低粘度で塗布性に優れ、それにより均一な膜厚を形成し、良好なパターン加工性を有する感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] すなわち本発明は、(a1) アミド基とトリフルオロメチル基と芳香環を有する、プロピレングリコールモノメチルアセテートに可溶性芳香族アミド樹脂、(b) 感光剤、および(c) 溶剤を含む感光性樹脂組成物であって、固形分濃度20重量%、25℃における粘度が1～15cpである

感光性樹脂組成物、または (a 2) アミド基とアミド酸エステル基とトリフルオロメチル基と芳香環を有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに可溶性芳香族アミド樹脂、(b) 感光剤、および (c) 溶剤を含む感光性樹脂組成物であって、固形分濃度 20 重量%、25℃における粘度が 1~15 cp である感光性樹脂組成物、または (a) 一般式 (1) で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂、(b) 感光剤および (c) 溶剤を含有する感光性樹脂組成物である。

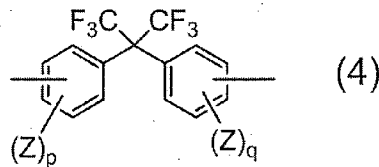
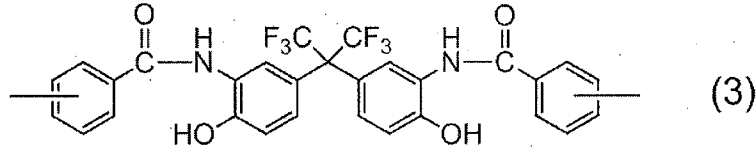
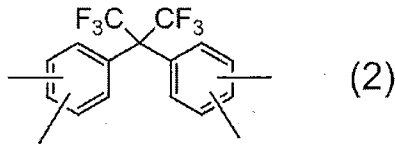
[0008] [化1]



[0009] (一般式 (1) 中、複数の繰り返し単位において R¹~R³はそれぞれ異なる基が混在していてもよい。R¹は 4 価の有機基であって、全ての繰り返し単位における R¹の 95~100 モル%が下記式 (2) で表される基である。R²は 2 価の有機基であって、全ての繰り返し単位における R²の 50~99 モル%が下記式 (3) で表される基、1~50 モル%が下記式 (4) で表される基である。R³は炭素数 1~20 の有機基を示す。l および m はそれぞれ 0~2 の整数を示し、l+m=2 である。)

[0010]

[化2]



[0011] (一般式(4)中、Zは水酸基またはメチル基を示し、pおよびqはそれぞれ0または1である。)

また、本発明の耐熱性樹脂膜の製造方法は、本発明の感光性樹脂組成物を、基板に塗布し感光性樹脂膜を形成する工程、該感光性樹脂膜を乾燥する工程、乾燥した感光性樹脂膜を露光する工程、露光した感光性樹脂膜を現像する工程、および現像した感光性樹脂膜を加熱処理する工程を含む耐熱性樹脂膜の製造方法であって、本発明の感光性樹脂組成物以外の感光性樹脂組成物が送液されていた塗布装置を用いて、該塗布装置の送液経路内の洗浄を行わずに、該塗布装置を用いて請求項1～7いずれかに記載の感光性樹脂組成物を基板に塗布する耐熱性樹脂膜の製造方法である。

発明の効果

[0012] 本発明によれば、有機溶剤に対する溶解性が高いポリイミド前駆体を含み、低粘度で塗布性に優れ、それにより均一な膜厚を形成し、良好なパターン加工性を有する感光性樹脂組成物を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0013] 本発明の感光性樹脂組成物は、(a1) アミド基とトリフルオロメチル基と芳香環を有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに可溶性芳香族アミド樹脂、(b) 感光剤、および(c) 溶剤を含む感光性樹脂

組成物であって、固形分濃度 20 重量%、25℃における粘度が 1～15 cp であるか、または (a2) アミド基とアミド酸エステル基とトリフルオロメチル基と芳香環を有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに可溶性芳香族アミド樹脂、(b) 感光剤、および (c) 溶剤を含む感光性樹脂組成物であって、固形分濃度 20 重量%、25℃における粘度が 1～15 cp であるか、または (a) 一般式 (1) で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂、(b) 感光剤および (c) 溶剤を含有する。以下、各成分について詳細に説明するが、本発明はこれらに制限されない。

[0014] (a1) 樹脂、(a2) 樹脂および (a) 樹脂

本発明の感光性樹脂組成物の一態様としては、(a1) アミド基とトリフルオロメチル基と芳香環を有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに可溶性芳香族アミド樹脂を含有する。

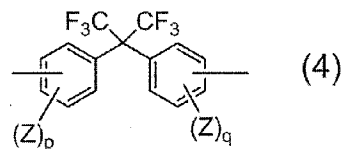
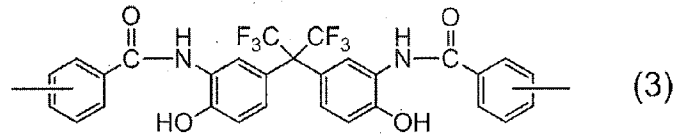
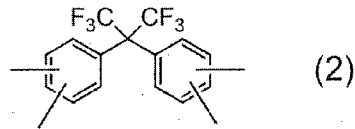
[0015] 本発明の感光性樹脂組成物の別の態様としては、(a2) アミド基とアミド酸エステル基とトリフルオロメチル基と芳香環を有するプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに可溶性芳香族アミド樹脂を含有する。

[0016] アミド基は、アミド (CONH)、アミド (-CONHCOOH) 酸、ヒドロキシアミド (CONHOH) である。異なるアミド基が複数含まれていても構わない。アミド酸エステル基は CONHCOOR (R は有機基) である。

[0017] このような芳香族アミド樹脂としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体となり得るポリヒドロキシアミド、ポリアミノアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸、ポリアミド酸エステルなどの構造を有する樹脂が挙げられるが、ポリヒドロキシアミド、ポリアミド酸エステルの構造を有する樹脂が好ましく用いられる。より好ましくは、一般式 (1) で表される構造単位を有する樹脂が用いられる。

[0018] 本発明の感光性樹脂組成物のさらに別の態様としては、一般式 (1) で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂を含有する。なお、複数

[化4]



[0024] (一般式(4)中、Zは水酸基またはメチル基を示し、pおよびqはそれぞれ0または1である。)

前記一般式(1)におけるR¹は酸成分に由来する基を示し、R¹が上記式(2)で表される基となる酸成分としては、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。

[0025] R¹が上記式(2)で表される基を95モル%以上有することにより、有機溶剤への溶解性が向上するとともに、樹脂組成物の粘度を低減することができる。

[0026] 前記一般式(1)におけるR¹は、前記式(2)で表される基を95~100モル%有する炭素数2以上の4価の有機基であればよく、残りの、R¹が、上記式(2)で表される基を有さない場合としては、まず、式(2)以外の基を有する場合がある。この場合、式(2)以外の基は特に限定されない。

[0027] この場合の酸成分の好ましい例としては、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン、

ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,5,6-ピリジントテトラカルボン酸、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸や、ブタントテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸などを挙げることができる

また、R¹が、上記式(2)で表される基を有さない場合としては、酸成分が、ジカルボン酸またはトリカルボン酸の場合もある。

[0028] ジカルボン酸の例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノンジカルボン酸、トリフェニルジカルボン酸が挙げられ、トリカルボン酸の例としては、トリメリット酸、トリメシン酸、ジフェニルエーテルトリカルボン酸、ビフェニルトリカルボン酸が挙げられる。

[0029] R¹が上記式(2)で表される基を有さない場合の酸成分の好ましい例として、ジメチルシランジフタル酸、1,3-ビス(フタル酸)テトラメチルジシロキサンなどのシリコン原子含有テトラカルボン酸を挙げることができ、これらを用いることにより、基板に対する接着性や、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UVオゾン処理に対する耐性を高めることができる。

[0030] これらの酸は、そのまま、あるいは酸無水物や活性エステルとして使用できる。

[0031] 前記一般式(1)におけるR²はジアミン成分に由来する基を示し、R²が前記式(3)で表される基を50モル%以上有することにより、得られる樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が適正な範囲に保たれ、良好なパターン加工性を有する感光性樹脂組成物を得ることができる。感光性樹脂組成物のパターン加工性の観点から、前記式(3)で表される基は55モル%以上が

好ましく、より好ましくは60モル%以上である。

[0032] 前記一般式(1)における R^2 は、前記一般式(4)で表される基を1モル%以上、好ましくは5モル%以上、より好ましくは10モル%以上有することにより、有機溶剤に対する溶解性が向上する。さらに好ましくは15モル%以上、より好ましくは20モル%以上である。一方、50モル%以下とすることで、アルカリ水溶液に対する溶解性が適正に保たれる。好ましくは45モル%以下、より好ましくは40モル%以下である。前記一般式(4)で表される基が50モル%より多くなると、樹脂中のフェノール性水酸基濃度が高くなるため、得られる樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性が高くなりすぎ、感光性樹脂組成物としたときの現像膜減り量が大きくなる。現像膜減り量が大きくなると、面内の膜厚均一性が悪化したり、現像マージンが狭くなったりするため好ましくない。また、イミド化率も上昇し、露光波長における膜の透過率が悪化し感度も低下するため好ましくない。そして、前記一般式(1)における R^2 が前記式(3)で表される基を有する割合と前記一般式(1)における R^2 が前記一般式(4)で表される基を有する割合の和は100モル%を超えることはない。

[0033] R^2 が前記一般式(4)となるジアミン成分としては、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3-アミノ-4-メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパンが挙げられる。このうち、得られる樹脂のアルカリ水溶液への溶解性の観点から、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが特に好ましい。

[0034] 前記一般式(1)における R^2 は、前記式(3)で表される基を50~99モル%、好ましくは50~90モル%有し、前記一般式(4)で表される基を1~50モル%好ましくは10~50モル%有する炭素数2以上の2価の有機基であればよく、それ以外の基は特に限定されない。

[0035] 併用できるジアミン成分の好ましい例として、1,3-ビス(3-アミノ

プロピル) テトラメチルジシロキサン、1, 3-ビス(4-アニリノ) テトラメチルジシロキサンなどのシリコン原子含有ジアミンを挙げることができ、これらを用いることにより、基板に対する接着性や、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UVオゾン処理に対する耐性を高めることができる。これらシリコン原子含有ジアミンは、全ジアミン成分の1~30モル%用いることが好ましい。

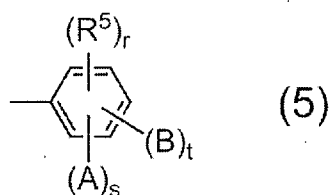
[0036] これらのジアミン化合物は、そのまま、あるいは対応するジイソシアネート化合物やトリメチルシリル化ジアミンとして使用できる。

[0037] 前記一般式(1)中、 R^3 は炭素数1~20の有機基である。lおよびmはそれぞれ0~2の整数を示し、 $l+m=2$ である。得られる樹脂を用いた感光性樹脂組成物の安定性とアルカリ水溶液に対する適度な溶解性の観点から、mは1以上であることが好ましい。

[0038] 本発明の感光性樹脂組成物に用いられる、一般式(1)で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂は、分子鎖の少なくとも一方の末端がモノアミンまたは酸無水物により封止されていることが好ましい。末端封止剤を使用することにより、得られる樹脂を用いた感光性樹脂組成物を適正な粘度に調整し易くなる。また、酸末端により樹脂が加水分解するのを抑制したり、ポジ型の感光性樹脂組成物にしたときにアミン末端により感光剤であるキノンジアジド化合物が劣化するのを抑制したりする効果がある。

[0039] 末端封止剤に用いられるモノアミンは特に制限されないが、下記一般式(5)で表される基を有する化合物が好ましい。

[0040] [化5]



[0041] 上記一般式(5)中、 R^5 は炭素数1~6の飽和炭化水素基を示し、rは0または1を示す。AおよびBはそれぞれ同じでも異なってもよく、水酸

基、カルボキシル基またはスルホン酸基を示す。sおよびtはそれぞれ0または1を示し、得られる樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性の観点から、 $s + t \geq 1$ である。

[0042] 上記一般式(5)で表される基を有するモノアミンの好ましい例として、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、2-アミノ-m-クレゾール、2-アミノ-p-クレゾール、3-アミノ-o-クレゾール、4-アミノ-o-クレゾール、4-アミノ-m-クレゾール、5-アミノ-o-クレゾール、6-アミノ-m-クレゾール、4-アミノ-2,3-キシレノール、4-アミノ-3,5-キシレノール、6-アミノ-2,4-キシレノール、2-アミノ-4-エチルフェノール、3-アミノ-4-エチルフェノール、2-アミノ-4-tert-ブチルフェノール、2-アミノ-4-フェニルフェノール、4-アミノ-2,6-ジフェニルフェノール、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、2-アミノ-m-トルエン酸、3-アミノ-o-トルエン酸、3-アミノ-p-トルエン酸、4-アミノ-m-トルエン酸、6-アミノ-o-トルエン酸、6-アミノ-m-トルエン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノトルエン-3-スルホン酸などを挙げることができる。これらを2種以上用いてもよく、それ以外の末端封止剤を併用しても良い。

[0043] 末端封止剤として用いられるモノアミンの導入割合は、樹脂のモノマー成分であるテトラカルボン酸100モル%に対して10~100モル%が好ましく、40~80モル%がさらに好ましい。10モル%以上、好ましくは40モル%以上にすることで、得られる樹脂の有機溶剤に対する溶解性が向上するとともに、得られる樹脂を用いて感光性樹脂組成物としたときの粘度を適正に調整することができる。また、得られる樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性および硬化膜の機械強度の観点から、100モル%以下が好ましく、80モル%以下がさらに好ましく、70モル%以下がより好ましい。

[0044] 末端封止剤に用いられる酸無水物は特に制限されないが、得られる樹脂の

耐熱性の観点から、環状構造を有する酸無水物または架橋性基を有する酸無水物が好ましい。例として、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物などが挙げられる。

[0045] 末端封止剤として用いられる酸無水物の導入割合は、樹脂のモノマー成分であるジアミン100モル%に対して10~100モル%が好ましく、50~100モル%がさらに好ましい。10モル%以上、好ましくは50モル%以上にすることで、得られる樹脂の有機溶剤に対する溶解性が向上するとともに、得られる樹脂を用いて感光性樹脂組成物としたときの粘度を適正に調整することができる。また、得られる樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解性および硬化膜の機械強度の観点から、100モル%以下が好ましく、90モル%以下がより好ましい。

[0046] 樹脂中に導入された末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入された樹脂を、酸性溶液に溶解し、樹脂の構成単位であるアミン成分と酸成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（GC）や、NMR測定することにより、末端封止剤を容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入された樹脂を直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）や赤外スペクトルおよび¹³C NMRスペクトル測定で検出することが可能である。

[0047] (a) 一般式(1)で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂における一般式(1)の繰り返し数をnとすると、nは5~100であることが好ましく、特に好ましくは10~70である。nが5より小さいと得られる樹脂の硬化膜の強度が低下する場合がある。一方、nが100を越えると得られる樹脂の有機溶剤への溶解性が低下したり、樹脂組成物とした時の粘度が高くなりすぎる場合がある。本発明における繰り返し数nは、ポリスチレン換算によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）測定により重量平均分子量（M_w）を測定することで容易に算出できる。繰り返し単位の分子量をM、樹脂の重量平均分子量をM_wとすると、 $n = M_w / M$

である。樹脂の重量平均分子量 (Mw) は、5,000~100,000の範囲が好ましく、10,000~50,000の範囲がより好ましい。

[0048] 前記一般式(1)で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂は、公知のポリアミド酸またはポリアミド酸エステルの製造方法に準じて製造することができ、その方法は特に限定されない。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミン化合物と縮合剤の存在下で反応させる方法などが挙げられる。末端封止剤はジアミン化合物および酸二無水物の一部と置き換えて使用することができ、末端封止剤をジアミン化合物やテトラカルボン酸二無水物と同時に添加する方法、ジアミン化合物とテトラカルボン酸二無水物を反応させてから末端封止剤を添加する方法、末端封止剤とテトラカルボン酸二無水物あるいはジアミン化合物を反応させてからジアミン化合物あるいはテトラカルボン酸二無水物を添加する方法がある。末端封止剤の導入割合が50モル%を超える場合には、末端封止剤とテトラカルボン酸二無水物あるいはジアミン化合物を反応させてからジアミン化合物あるいはテトラカルボン酸二無水物を添加することで、2量体や3量体などのオリゴマーの生成が抑制されるため好ましい。さらに、上記の方法で得られたポリマーを、多量の水やメタノール/水の混合液などに投入し、沈殿させて別乾燥し、単離することが望ましい。この沈殿操作によって、未反応のモノマーや、2量体や3量体などのオリゴマー成分が除去され、熱硬化後の膜特性が向上する。

[0049] 以下、好ましい具体例としてポリイミド前駆体を製造する方法について述べる。

[0050] まずR¹基を有するテトラカルボン酸二無水物を重合溶媒中に溶解し、この溶液にモノアミンを添加してメカニカルスターラーで攪拌する。所定時間経過後、R²基を有するジアミン化合物を添加し、さらに所定時間攪拌する。反応温度は0~100℃、好ましくは20~50℃で、反応時間は0.5~50時間、好ましくは2~24時間である。

[0051] 重合反応に用いられる溶媒は、原料モノマーである酸成分とジアミン成分を溶解できればよく、その種類は特に限定されないが、プロトン性溶媒が好ましい。具体的には、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドンのアミド類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトンなどの環状エステル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカーボネート類、プロピ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、トリエチレングリコールなどのグリコール類、m-クレゾール、p-クレゾールなどのフェノール類、アセトフェノン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルホラン、ジメチルスルホキシドなどを挙げることができる。重合溶媒量は、得られる樹脂100重量部に対して、好ましくは100～1900重量部使用することが好ましく、150～950重量部がより好ましい。

[0052] 本発明の(a)一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに30重量%以上の濃度で溶解する樹脂であることが好ましい。プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに30重量%以上の濃度で溶解する樹脂は有機溶剤に対する溶解性が高く、感光性樹脂組成物としたときの溶剤の選択性が高くなる。

[0053] また、本発明の(a)一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに30重量%溶解したときの25℃における溶液粘度が150mPa・s以下であることが好ましい。溶液粘度が150mPa・s以下となる樹脂を用いることで、感光性樹脂組成物の固形分濃度を上げてスリット塗布に適した低い粘度を保つことができ、スリット塗布で厚膜を形成する場合の膜厚均一性を高くすることができる。

[0054] 本発明の感光性樹脂組成物は、(a)一般式(1)で表される構造を主な

繰り返し単位として有する樹脂成分以外のアルカリ可溶性樹脂を含有してもよい。アルカリ可溶性樹脂とは、アルカリに可溶となる酸性基を有する樹脂を言い、具体的にはアクリル酸を有するラジカル重合性ポリマー、フェノールノボラック樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリシロキサンなどが挙げられる。また、これら樹脂の酸性基を保護してアルカリ溶解性を調節してもよい。このような樹脂は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド以外に、コリン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、モノエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリの水溶液に溶解するものである。これらの樹脂を2種以上含有してもよいが、(a)成分を含む樹脂全体に占める割合は50重量%以下が好ましい。

[0055] (b) 感光剤

本発明の感光性樹脂組成物は(b)感光剤を含有する。感光剤としては、(b-1)光酸発生剤や、(b-2)光重合開始剤および(b-3)エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物の組み合わせが挙げられる。(b-1)光酸発生剤を含有することで、光照射部に酸が発生して光照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大し、光照射部が溶解するポジ型のレリーフパターンを得ることができる。また、(b-1)光酸発生剤とエポキシ化合物または後述する熱架橋剤を含有することで、光照射部に発生した酸がエポキシ化合物や熱架橋剤の架橋反応を促進し、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。また、(b-2)光重合開始剤および(b-3)エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物を含有することで、光照射部に発生した活性ラジカルがエチレン性不飽和結合のラジカル重合を進行させ、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。本発明の感光性樹脂組成物は、(b)感光剤として(b-1)光酸発生剤を含みポジ型の感光性を示すものが好ましい。ポジ型感光性樹脂組成物は、露光・現像工程により微細パターンを得た後、焼成することにより、順テーパー形状のパターンを容易に得ることができる。この順テーパー形

状パターンは、有機EL素子の絶縁膜として用いる際に上部電極の被覆性に優れ、断線を防止し素子の信頼性を高めることができる。

[0056] (b-1) 光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩などが挙げられる。

[0057] キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物やポリアミノ化合物の官能基全体の50モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。また、(b-1) 光酸発生剤を2種以上含有することが好ましく、高感度な感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0058] 本発明において、キノンジアジドは5-ナフトキノンジアジドスルホニル基、4-ナフトキノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を持っており、i線露光に適している。5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収が伸びており、g線露光に適している。本発明においては、露光する波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホニル基、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有するナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよいし、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよい。

[0059] (b-1) 光酸発生剤のうち、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩は、露光によって発生した酸成分を適度に安定化させるため好ましい。中でもスルホニウム塩が好ましい。さらに増感剤などを必要に応じて含有することもできる。

[0060] (b-2) 光重合開始剤としては、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(α -エトキシカルボニル)オキシム、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾフェノン、 α -ベンゾイル安息香酸メチル、4-フェニルベンゾフェノン、4,4-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アルキル化ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ(t -ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-N,N-ジメチル-N-[2-(1-オキソ-2-プロペニルオキシ)エチル]ベンゼンメタナミニウムブロミド、(4-ベンゾイルベンジル)トリメチルアンモニウムクロリド、2-ヒドロキシ-3-(4-ベンゾイルフェノキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロペンアミニウムクロリド-水塩、2-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、2-ヒドロキシ-3-(3,4-ジメチル-9-オキソ-9H-チオキサンテン-2-イロキシ)-N,N,N-トリメチル-1-プロパナミニウムクロリド、2,4,6-トリメチルベンゾイルフェニルホスフィンオキサイド、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)-2-(α -ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-,1-(α -アセチルオキシム)、2,2'-ビス(α -クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフ

エニル-1, 2-ビイミダゾール、10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、ベンジル、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、メチルフェニルグリオキシエステル、 η 5-シクロペンタジエニル- η 6-クメニル-アイアン(1+) -ヘキサフルオロフォスフェイト(1-)、ジフェニルスルフィド誘導体、ビス(η 5-2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス(2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム、4, 4-ビス(ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4, 4-ビス(ジエチルアミノ) ベンゾフェノン、チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、4-ベンゾイル-4-メチルフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノン、2, 3-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニル-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、p-t-ブチルジクロロアセトフェノン、ベンジルメトキシエチルアセタール、アントラキノン、2-t-ブチルアントラキノン、2-アミノアントラキノン、 β -クロルアントラキノン、アントロン、ベンズアントロン、ジベンズスベロン、メチレンアントロン、4-アジドベンザルアセトフェノン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン) シクロヘキサン、2, 6-ビス(p-アジドベンジリデン) -4-メチルシクロヘキサノン、2-フェニル-1, 2-ブタジオン-2-(o-メトキシカルボニル) オキシム、1, 3-ジフェニルプロパントリオン-2-(o-エトキシカルボニル) オキシム、ナフタレンスルフォニルクロライド、キノリンスルホニルクロライド、N-フェニルチオアクリドン、4, 4-アゾビスイソブチロニトリル、ベンズチアゾールジスルフィド、トリフェニルホスフィン、四臭素化炭素、トリブromoフェニルスルホン、過酸化ベンゾイルおよびエオシン、メチレンブルーなどの光還元性の色素とアスコルビン酸、トリエタノールアミンなどの還元剤の組み合わせなどが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0061] (b-3) エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物として、エチレ

ングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1, 3-ジイソプロピルベンゼン、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、1, 3-ジアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-ジメタクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、グリセリンジメタクリレート、トリプロピレングリコールジメタクリレート、グリセリントリアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化イソシアヌール酸トリアクリレートなどのアクリルモノマーを挙げることができる。これらを2種以上含有してもよい。

[0062] 本発明において、(b) 感光剤の含有量は、(a) 成分の樹脂100重量部に対して0.05~50重量部が好ましい。(b-1) 光酸発生剤の含有量は、高感度化の観点から、(a) 成分の樹脂100重量部に対して0.0

1～50重量部が好ましい。このうち、キノンジアジド化合物は3～40重量部が好ましい。また、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩の総量は0.5～20重量部が好ましい。(b-2)光重合開始剤の含有量は、(a)成分の樹脂100重量部に対して0.1～20重量部が好ましい。0.1重量部以上であれば、光照射により十分なラジカルが発生し、感度が向上する。また、20重量部以下であれば、過度なラジカルの発生による光未照射部の硬化がなく、アルカリ現像性が向上する。(b-3)エチレン性不飽和結合を2個以上有する化合物の含有量は、(a)成分の樹脂100重量部に対して5～50重量部が好ましい。

[0063] また、溶解性の調整などのためにエチレン性不飽和結合を1個だけ有する化合物を、(a)成分の樹脂100重量部に対して1～50重量部含有してもよい。このような化合物の例として、アクリレート、メタクリレート、メチルアクリレート、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジメチルアミノエチルメタクリレート、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N,N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、アクリロイルモロフォリン、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1-ヒドロキシプロピルメタクリレート、1-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、1-ヒドロキシ-1-メチルエチルメタクリレート、1-ヒドロキシ-1-メチルエチルアクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルエチルアクリレート、1-ヒドロキシブチルメタクリレート、

1-ヒドロキシブチルアクリレート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、2-ヒドロキシブチルアクリレート、3-ヒドロキシブチルメタクリレート、3-ヒドロキシブチルアクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレート、1-ヒドロキシ-1-メチルプロピルメタクリレート、1-ヒドロキシ-1-メチルプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-1-メチルプロピルアクリレート、1-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、1-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチルメタクリレート、2-ヒドロキシ-1,1-ジメチルエチルアクリレート、1,2-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、1,2-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシプロピルアクリレート、2,3-ジヒドロキシブチルメタクリレート、2,3-ジヒドロキシブチルアクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-ビニルナフタレン、p-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、フェネチルメタクリレート、フェネチルアクリレート、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N-メチル-2,2,6,6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、クロトン酸、4-ペンテン酸、5-ヘキセン酸、6-ヘプテン酸、7-オクテン酸、8-ノナン酸、9-デカン酸、10-ウンデシレン酸、ブラシジン酸、リシノール酸、2-(メタクリロイロキシ)エチルイソシアネート、2-(アクリロイロキシ)エチルイソシアネートなどを挙げることができる。

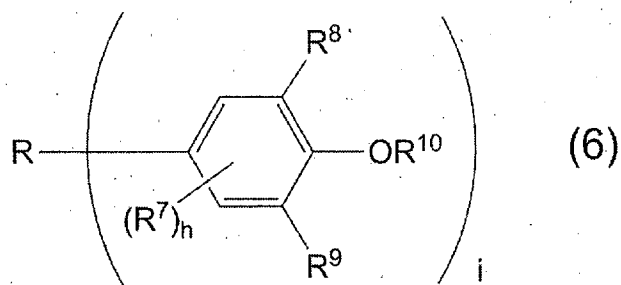
[0064] (c) 溶剤

本発明の感光性樹脂組成物は、(c) 溶剤を含有する。溶剤としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのエーテル類、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのエステル類、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールなどのアルコール類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどの極性の非プロトン性溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。(c) 溶剤の含有量は、(a) 成分の樹脂100重量部に対して、好ましくは50重量部以上、より好ましくは100重量部以上であり、また、好ましくは2000重量部以下、より好ましくは1500重量部以下である。

[0065] 本発明の感光性樹脂組成物は(a)～(c)以外の成分を含有してもよく、(d) 熱架橋剤を含有することが好ましい。熱架橋剤としては(d-1) アルコキシメチル基またはメチロール基含有化合物、(d-2) エポキシ基またはオキセタニル基含有化合物などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。(d) 成分の熱架橋剤は、加熱により(a) 成分の樹脂と架橋反応して硬化膜の耐薬品性を高めることができる。

[0066] (d-1) アルコキシメチル基またはメチロール基含有化合物としては、一般式(6)で表される化合物または一般式(7)で表される基を有する化合物が好ましく、これらを併用してもよい。

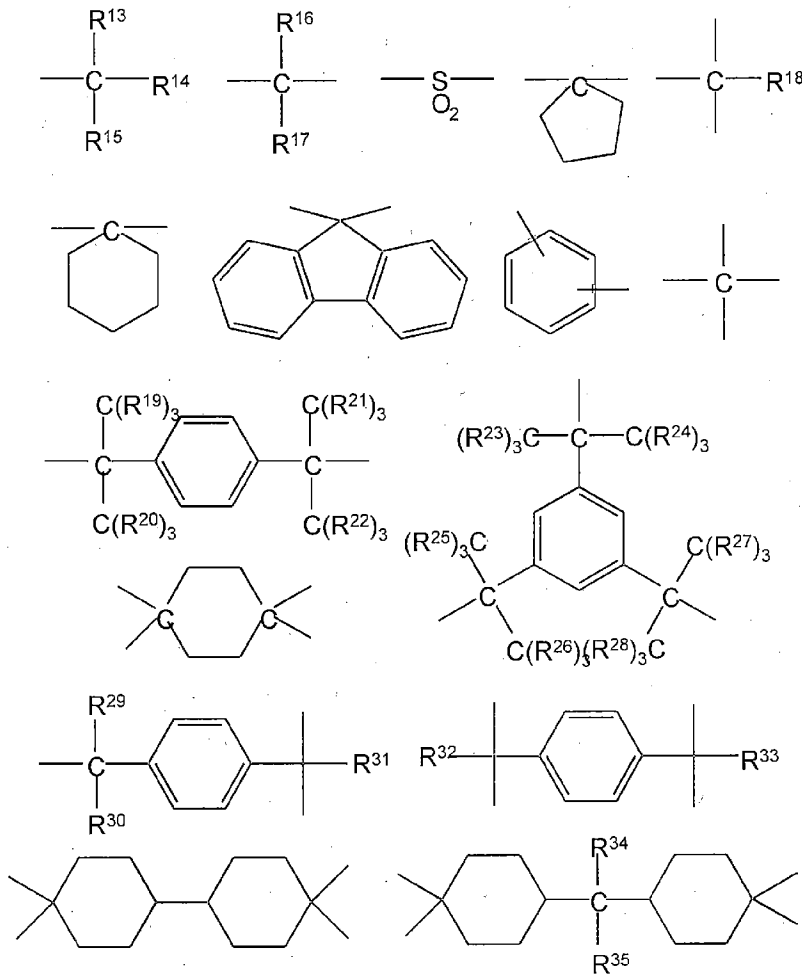
[0067] [化6]



[0068] 上記一般式(6)中、Rは直接結合または1~4個の連結基を示す。R⁷は炭素数1~20の1個の有機基、Cl、Br、IまたはFを示す。炭素数1~20の1個の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基などの炭素数1~6の1個の炭化水素基が好ましい。R⁸およびR⁹は、CH₂OR¹¹(R¹¹は水素原子または炭素数1~6の1個の炭化水素基)を示す。R¹⁰は水素原子、メチル基またはエチル基を示す。hは0~2の整数、iは1~4の整数を示す。iが2~4の場合、複数のR⁷~R¹⁰はそれぞれ同じでも異なってもよいが、同一のベンゼン環がR⁷を2つ有する場合は、R⁷は同じである。連結基Rの例を下に示す。

[0069]

[化7]



[0070] 上記式中、 $R^{13} \sim R^{35}$ は水素原子、炭素数1～20の1価の有機基、Cl、Br、IまたはFを示す。炭素数1～20の1価の有機基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ベンジル基、ナフチル基などが好ましい。

[0071] $-N(CH_2OR^{12})_j(H)_k$ (7)

上記一般式(7)中、 R^{12} は水素原子または炭素数1～6の1価の炭化水素基を示す。 j は1または2、 k は0または1を示す。ただし、 $j+k$ は1または2である。

[0072] 前記一般式(6)中、 R^8 および R^9 は、熱架橋基である CH_2OR^{11} (R^{11} は水素原子または炭素数1～6の1価の炭化水素基)を表している。適度な反応性を残し、保存安定性に優れることから、 R^{11} は炭素数1～4の1価の

炭化水素基が好ましい。また、光酸発生剤を含む感光性樹脂組成物においては、R¹¹はメチル基またはエチル基がより好ましい。

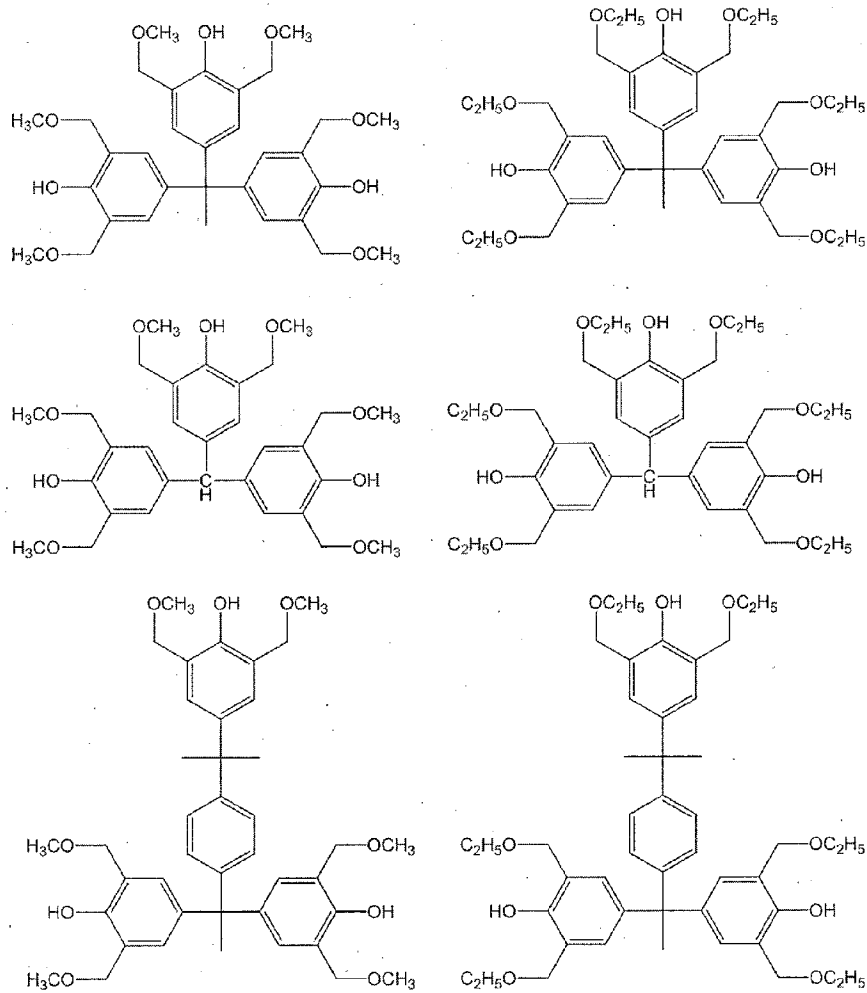
[0073] 前記一般式(6)で表される化合物において、一分子中に占める熱架橋基の官能基数は2~8である。架橋密度を上げ、機械特性を向上させる点から、官能基数は4以上であることが好ましい。一方、官能基数が8を超えると高純度のものを得ることが困難であり、また化合物自体の安定性や樹脂組成物における保存安定性が低下する。

[0074] 前記一般式(6)で表される化合物の純度は、75%以上が好ましく、85%以上がより好ましい。純度が85%以上であれば、保存安定性に優れ、樹脂組成物の架橋反応を十分に行うことができる。また吸水性基となる未反応基を少なくすることができるため、樹脂組成物の吸水性を小さくすることができる。高純度の熱架橋剤を得る方法としては、再結晶、蒸留などが挙げられる。熱架橋剤の純度は液体クロマトグラフィー法により求めることができる。

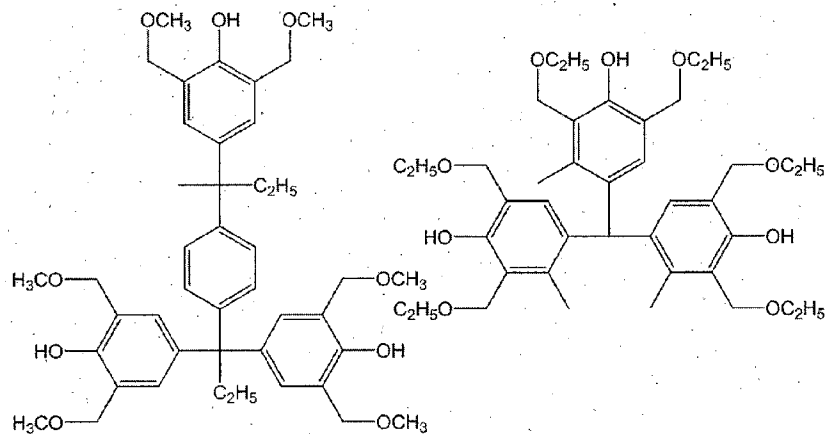
[0075] 前記一般式(6)で表される化合物の好ましい例を下記に示す。

[0076]

[化8]



[0077] [化9]

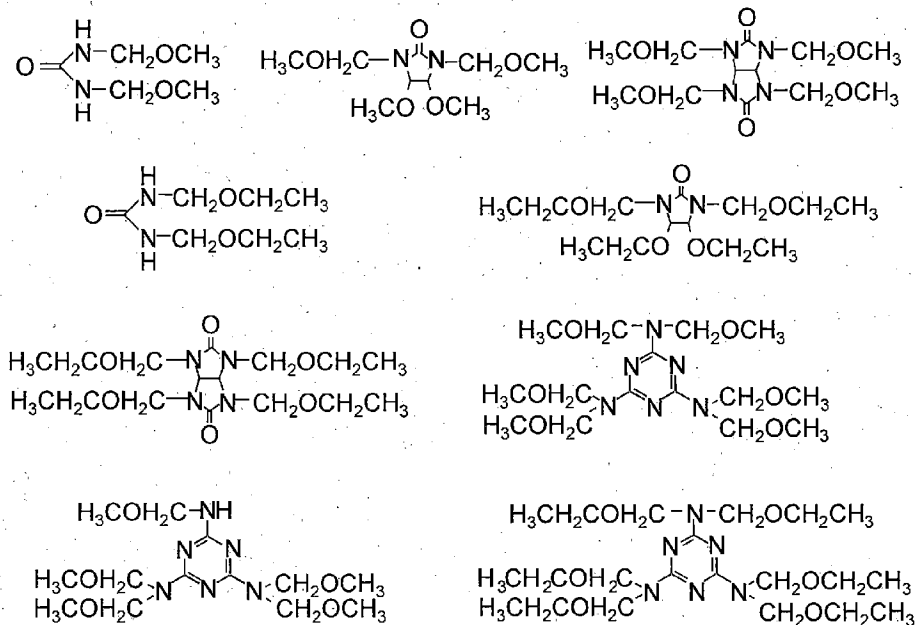


[0078] 前記一般式(7)中、R¹²は水素原子または炭素数1~6の1価の炭化水素基であるが、炭素数1~4の1価の炭化水素基が好ましい。また、化合物

の安定性や樹脂組成物における保存安定性の観点から、光酸発生剤を含む感光性樹脂組成物においては、R¹²はメチル基またはエチル基が好ましく、化合物中に含まれる(CH₂OR¹²)基の数が8以下であることが好ましい。

[0079] 前記一般式(7)で表される基を有する熱架橋剤の好ましい例を下記に示す。

[0080] [化10]



[0081] (d-2) エポキシ基またはオキセタニル基含有化合物としては得られる硬化膜の耐薬品性と耐熱性の観点から、一分子内にエポキシ基またはオキセタニル基を2つ以上含有する化合物が好ましい。一分子内にエポキシ基を2つ有するものとして“エピコート”807、“エピコート”828、“エピコート”1002、“エピコート”1750、“エピコート”1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275(以上商品名、ジャパンエポキシ(株)製)、“エピクロン”EXA-4880、“エピクロン”EXA-4822、“エピクロン”EXA-9583、HP4032(以上商品名、大日本インキ化学工業(株)製)、“エポライト”40E、“エポライト”100E、“エポライト”200E、“エポライト”400E、“エポライト”70P、“エポライト”200P、“エポライト”4

00P、“エポライト”1500NP、“エポライト”80MF、“エポライト”4000、“エポライト”3002（以上商品名、共栄社化学（株）製）、“デナコール”EX-212L、“デナコール”EX-214L、“デナコール”EX-216L、“デナコール”EX-252、“デナコール”EX-850L（以上商品名、ナガセケムテックス（株）製）、GAN、GOT（以上商品名、日本化薬（株）製）、“セロキサイド”2021P（商品名、（株）ダイセル製）、“リカレジン”DME-100、“リカレジン”BEO-60E（以上商品名、新日本理化（株）製）などが挙げられる。

[0082] また、エポキシ基を3つ以上有するものとして、VG3101L（商品名、（株）プリンテック製）、“テピック”S、“テピック”G、“テピック”P（以上商品名、日産化学工業（株）製）、“エピクロン”N660、“エピクロン”N695、HP7200（以上商品名、大日本インキ化学工業（株）製）、“デナコール”EX-321L（商品名、ナガセケムテックス（株）製）、NC6000、EPPN502H、NC3000（以上商品名、日本化薬（株）製）、“エポトート”YH-434L（商品名、東都化成（株）製）、EHPE-3150（商品名、（株）ダイセル製）、オキセタニル基を2つ以上有する化合物としては、OXT-121、OXT-221、OX-SQ-H、OXT-191、PNOX-1009、RSOX（以上商品名、東亜合成（株）製）、“エタナコール”OXBP、“エタナコール”OXTP（以上商品名、宇部興産（株）製）などが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

[0083] （d）成分の熱架橋剤の含有量は、（a）成分の樹脂100重量部に対して5重量部以上が好ましく、10重量部以上がより好ましい。5重量部以上であると、硬化膜の架橋密度が高くなり、耐薬品性が向上するため好ましい。さらに10重量部以上であると、耐薬品性が向上すると共に、より高い機械特性が得られる。一方、組成物の保存安定性、機械強度の観点から、50重量部以下が好ましく、40重量部以下がより好ましく、30重量部以下が

さらに好ましい。なお、(a)成分または(d)成分を2種以上含有する場合は、それらの総量が上記範囲であることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物は、(e)フェノール性水酸基を有する化合物を含有してもよい。フェノール性水酸基を有する化合物を含有することで、得られる感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液に対する溶解性が向上し、高感度化を図ることができる。

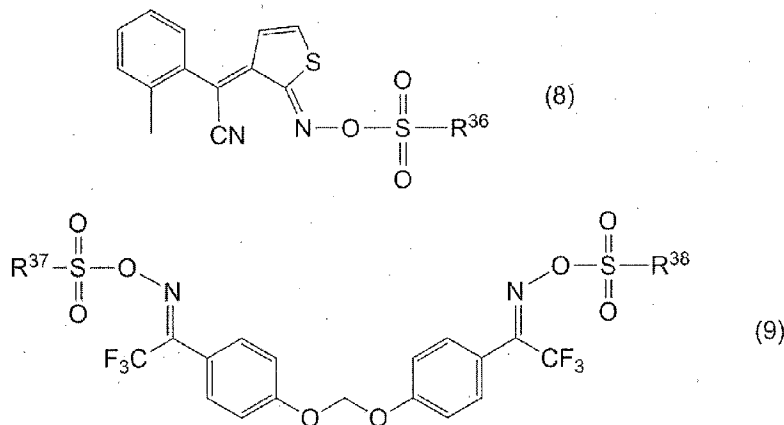
[0084] (e)フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、BisP-AF、BisP-AP、BisP-BA、Bis-Z、Ph-CC-AP、HDP-244、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA (テトラキスP-DO-BPA)、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-PHBA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、(以上商品名、本州化学工業(株)製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A (以上商品名、旭有機材工業(株)製)、4,4'-スルホニルジフェノール、ビスフェノールF、1,4-ジヒドロキシナフタレン、1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、2,4-ジヒドロキシキノリン、2,6-ジヒドロキシキノリン、2,3-ジヒドロキシキノキ

サリン、アントラセン-1, 2, 10-トリオール、アントラセン-1, 8, 9-トリオール、8-キノリノールなどが挙げられる。

[0085] (e) フェノール性水酸基を有する化合物の含有量は、(a) 成分の樹脂 100 重量部に対して、好ましくは 1~40 重量部、より好ましくは 3~30 重量部である。なお、(e) 成分は 2 種以上を含有してもよく、2 種以上含有する場合は、それらの総量が上記範囲であることが好ましい。

[0086] 本発明の樹脂組成物は、熱酸発生剤を含有してもよい。熱酸発生剤は、後述する現像後加熱により酸を発生し、(a) 成分の樹脂と (d) 成分の熱架橋剤との架橋反応を促進するほか、(a) 成分の樹脂のイミド環、オキサゾール環の環化を促進する。このため、硬化膜の耐薬品性が向上し、膜減りを低減することができる。熱酸発生剤から発生する酸は強酸が好ましく、例えば、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸などのアリアルスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸などのアルキルスルホン酸などが好ましい。本発明において、熱酸発生剤は一般式 (8) または (9) で表される脂肪族スルホン酸化合物が好ましく、これらを 2 種以上含有してもよい。

[0087] [化11]

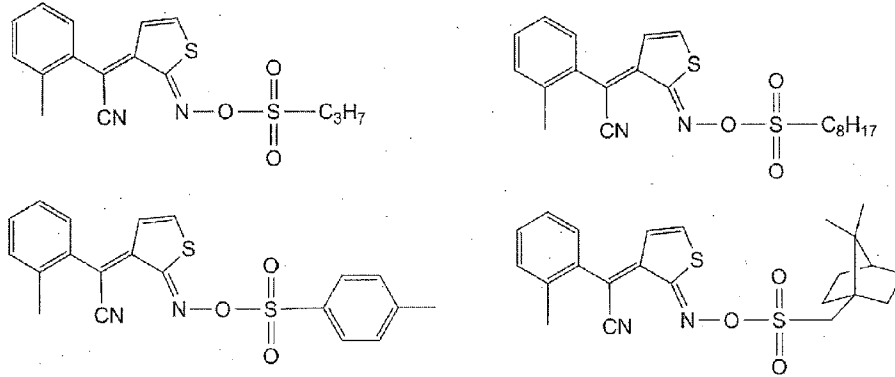


[0088] 上記一般式 (8) および (9) 中、 R^{36} ~ R^{38} は炭素数 1~10 のアルキル基または炭素数 7~12 の 1 価の芳香族基を示す。アルキル基および芳香族基は置換されていてもよく、置換基としては、アルキル基、カルボニル基

などが挙げられる。

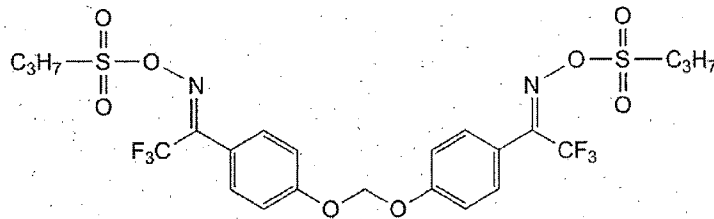
[0089] 前記一般式(8)で表される化合物の具体例としては以下の化合物を挙げることができる。

[0090] [化12]



[0091] 前記一般式(9)で表される化合物の具体例としては以下の化合物を挙げることができる。

[0092] [化13]



[0093] 熱酸発生剤の含有量は、架橋反応をより促進する観点から、(a)成分の樹脂100重量部に対して、0.1重量部以上が好ましく、0.3重量部以上がより好ましく、0.5重量部以上がより好ましい。一方、硬化膜の電気絶縁性保持の観点から、20重量部以下が好ましく、15重量部以下がより好ましく、10重量部以下がより好ましい。なお、熱酸発生剤を2種以上含有する場合は、それらの総量が上記範囲であることが好ましい。

[0094] 本発明の感光性樹脂組成物には、加熱により発色し、350nm以上700nm以下に吸収極大を示す熱発色性化合物や、350nm以上500nm未満に吸収極大を持たず500nm以上750nm以下に吸収極大を有する有機顔料または染料を含有することができる。熱発色性化合物の発色温度は

120℃以上が好ましく、150℃以上が好ましい。熱発色性化合物の発色温度が高いほど、高温条件下での耐熱性に優れ、また長時間の紫外-可視光照射により退色することなく耐光性に優れる。

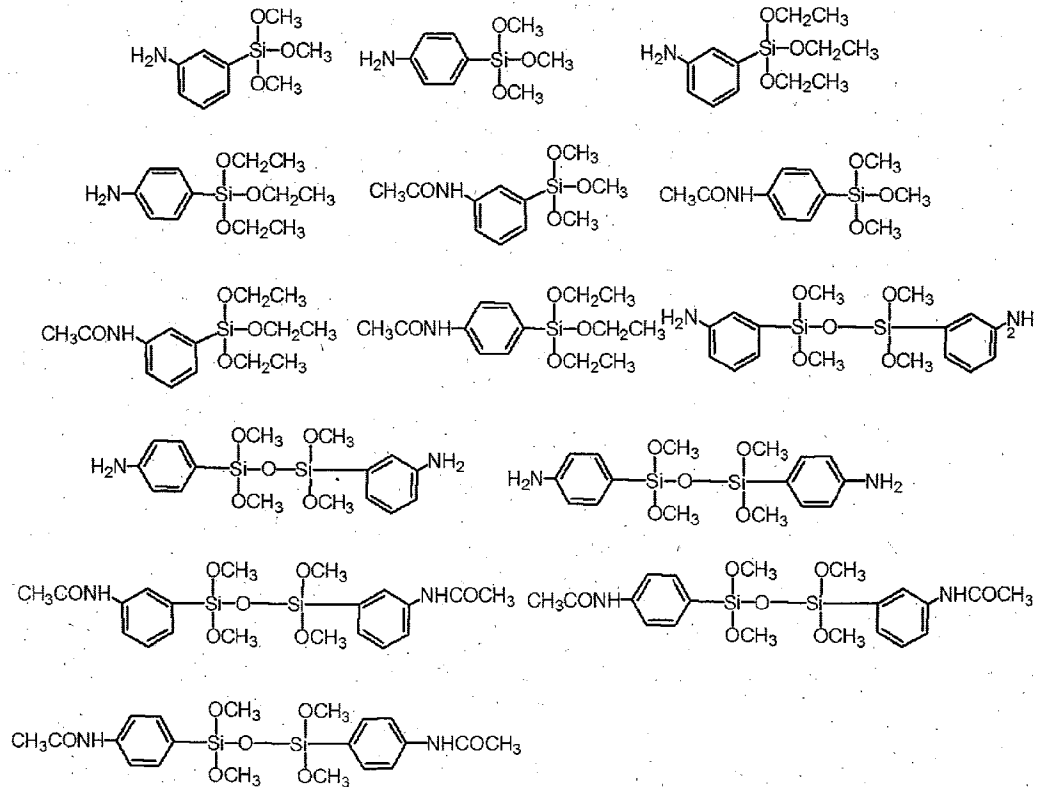
[0095] 熱発色性化合物としては、感熱色素、感圧色素や、トリアリールメタン骨格を有する水酸基含有化合物などが挙げられる。

[0096] 本発明の感光性樹脂組成物は、密着改良剤を含有してもよい。密着改良剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、エポキシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤、芳香族アミン化合物とアルコキシ基含有ケイ素化合物を反応させて得られる化合物などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの密着改良剤を含有することにより、感光性樹脂膜を現像する場合などに、シリコンウエハ、ITO、SiO₂、窒化ケイ素などの下地基材との密着性を高めることができる。また、洗浄などに用いられる酸素プラズマ、UVオゾン処理に対する耐性を高めることができる。密着改良剤の含有量は、
(a) 成分の樹脂100重量部に対して、0.1~10重量部が好ましい。

[0097] 本発明の感光性樹脂組成物は、接着改良剤を含有してもよい。接着改良剤としては、アルコキシシラン含有芳香族アミン化合物、芳香族アミド化合物または芳香族非含有シラン化合物などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの化合物を含有することにより、硬化後の基材との接着性を向上させることができる。アルコキシシラン含有芳香族アミン化合物および芳香族アミド化合物の具体例を以下に示す。この他に、芳香族アミン化合物とアルコキシ基含有ケイ素化合物を反応させて得られる化合物であってもよく、例えば、芳香族アミン化合物と、エポキシ基、クロロメチル基などのアミノ基と反応する基を有するアルコキシシラン化合物を反応させて得ら

れる化合物などが挙げられる。

[0098] [化14]



[0099] 芳香族非含有シラン化合物としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス（ β -メトキシエトキシ）シランなどのビニルシラン化合物、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシランなどの炭素-炭素不飽和結合含有シラン化合物などが挙げられる。これらの中でも、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが好ましい。

[0100] アルコキシシラン含有芳香族アミン化合物、芳香族アミド化合物、または芳香族非含有シラン化合物の総含有量は、(a)成分の樹脂100重量部に対して、0.01~15重量部が好ましい。

[0101] 本発明の感光性樹脂組成物は無機粒子を含んでもよい。好ましい具体例としては酸化珪素、酸化チタン、チタン酸バリウム、アルミナ、タルクなどが

挙げられるがこれらに限定されない。これら無機粒子の一次粒子径は100 nm以下、より好ましくは60 nm以下が好ましい。

[0102] 本発明の感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含有してもよく、基板との塗れ性を向上させることができる。

[0103] 界面活性剤としては、フロラド（商品名、住友3M（株）製）、メガファック（商品名、DIC（株）製）、スルフロン（商品名、旭硝子（株）製）などのフッ素系界面活性剤、KP341（商品名、信越化学工業（株）製）、DBE（商品名、チッソ（株）製）、ポリフロー、グラノール（商品名、共栄社化学（株）製）、BYK（商品名、ビッケミー（株）製）などの有機シロキサン界面活性剤、ポリフロー（商品名、共栄社化学（株）製）などのアクリル重合体界面活性剤などが挙げられる。

[0104] 次に、本発明の感光性樹脂組成物の製造方法について説明する。例えば、前記（a）～（c）成分と、必要により（d）～（e）成分、熱酸発生剤、熱発色性化合物、密着改良剤、接着改良剤、無機粒子または界面活性剤などを均一に混合させることにより、感光性樹脂組成物を得ることができる。溶解方法としては、攪拌や加熱が挙げられる。加熱する場合、加熱温度は樹脂組成物の性能を損なわない範囲で設定することが好ましく、通常、室温～80℃である。また、各成分の溶解順序は特に限定されず、例えば、溶解性の低い化合物から順次溶解させる方法がある。また、界面活性剤や一部の密着改良剤など、攪拌溶解時に気泡を発生しやすい成分については、他の成分を溶解してから最後に添加することで、気泡の発生による他成分の溶解不良を防ぐことができる。

[0105] 得られた感光性樹脂組成物は、濾過フィルターを用いて濾過し、ゴミや粒子を除去することが好ましい。フィルター孔径は、0.5～0.02 μm、例えば0.5 μm、0.2 μm、0.1 μm、0.05 μm、0.02 μmなどがあるが、これらに限定されない。濾過フィルターの材質には、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン（NY）、ポリテトラフルオロエチレン（PTFE）などがあるが、ポリエチレンやナイロンが

好ましい。感光性樹脂組成物中に無機粒子を含有する場合、これらの粒子径より大きな孔径の濾過フィルターを用いることが好ましい。

[0106] 次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いて耐熱性樹脂パターン（硬化膜）を形成する方法について説明する。

[0107] 本発明の感光性樹脂組成物は上述のようにスリット塗布に特に適しているが、塗布方法は限定されず、スピコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法ならびにインクジェット法やノズルコート法などの印刷法などで塗布し、感光性樹脂組成物膜を得る。塗布に先立ち、感光性樹脂組成物を塗布する基材を予め前述した密着改良剤で前処理してもよい。例えば、密着改良剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5～20重量%溶解させた溶液を用いて、基材表面を処理する方法が挙げられる。基材表面の処理方法としては、スピコート、スリットダイコート、バーコート、ディップコート、スプレーコート、蒸気処理などの方法が挙げられる。必要に応じて、減圧乾燥処理を施し、その後50℃～300℃の熱処理により基材と密着改良剤との反応を進行させることができる。

[0108] 本発明の感光性樹脂組成物を塗布する装置は、一つの送液経路で送液経路を洗浄することなく、複数種類の、すなわち本発明の感光性樹脂組成物および本発明の感光性樹脂組成物以外の感光性樹脂組成物を順にそれぞれ送液することができる。

[0109] 通常、一つの送液経路で複数種類の感光性樹脂組成物を順にそれぞれ送液する場合、感光性樹脂組成物を詰め替える際には、一旦シンナー等の溶剤で送液経路を洗浄した後、次の感光性樹脂組成物を送液する必要がある。これは、送液対象とする複数種類の感光性樹脂組成物を混合して、どちらか一方かまたは両方の固体成分が析出する性質を有する場合に必須であり、シンナー等の溶剤で洗浄を実施しないと、送液経路内で固体成分の析出を起こし問

題となる。洗浄とは、送液タンクから口金先端までの送液ポンプ、送液ラインおよび口金の総容量に対して10倍以上の容量の洗浄液で洗浄することである。本発明の感光性樹脂組成物および本発明の感光性樹脂組成物以外の感光性樹脂組成物を順にそれぞれ送液する場合、どちらが先でも構わない。

[0110] 本発明の感光性樹脂組成物は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに代表される低極性溶剤への溶解性に優れるため、シンナーで洗浄する工程を実施することなく、複数種類の感光性樹脂組成物を連続して送液して詰め替えることができる。

[0111] 前記複数種類の感光性樹脂組成物のうち、本発明の感光性樹脂組成物以外の感光性樹脂組成物としては、特に限定されるものではないが、本発明の感光性樹脂組成物に用いられている溶媒よりも同等あるいは低極性な溶媒を含有する場合に上記の問題が生じやすく、本発明の耐熱性樹脂膜の製造方法が好ましく適用され、例えば、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノンから選ばれる少なくとも1種類の溶媒を含有する感光性樹脂組成物が挙げられる。

[0112] 次に、感光性樹脂組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性樹脂膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50℃～150℃の範囲で1分～数時間行うことが好ましい。

[0113] 次に、この感光性樹脂膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。

[0114] 感光性樹脂膜にパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去すればよい。現像液は、テトラメチルアンモニウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン

、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを1種または2種以上添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をすることが一般的である。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0115] 得られた感光性樹脂組成物膜を加熱処理することにより、硬化膜を得ることができる。例えば、230℃で60分間加熱処理する方法、120～400℃で1分～10時間加熱処理する方法、硬化触媒などを加えて室温～100℃程度の低温で加熱処理する方法、超音波や電磁波処理により室温～100℃程度の低温で硬化する方法などが挙げられる。

[0116] 本発明の感光性樹脂組成物により形成した耐熱性樹脂被膜（硬化膜）は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜、有機EL素子の絶縁膜やTFE基板の平坦化膜などの用途に好適に用いられる。

実施例

[0117] 以下実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例および比較例中の樹脂および感光性樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

[0118] (1) 有機溶剤に対する樹脂の溶解性評価

P G M E A（プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）にポリマー粉末を30重量%の固形分濃度になるように添加して室温で1時間攪拌した後、目視で状態を観察し、不溶物の樹脂の有無を確認した。不溶の樹脂が観察されなかったものを溶解、不溶の樹脂が確認された樹脂を不要と判定した。

[0119] (2) 粘度評価

(2-1) ポリマー溶液粘度

P G M E Aにポリマー粉末を30重量%で溶解し、E型粘度計を用いて25℃で測定した。感光性樹脂組成物中の固形分濃度を高くしてもスリット塗布に適した粘度を保つためには、ポリマー溶液の粘度は150 m P a · s未満であることが好ましい。

[0120] スリット塗布により均一な厚膜を形成するための適性評価として、ポリマー粉末がP G M E Aに30重量%で溶解し、かつ溶液粘度が150 m P a · s未満であった場合は「A」、ポリマー粉末はP G M E Aに30重量%で溶解するが、溶液粘度が150 m P a · s以上であった場合は「B」、ポリマー粉末がP G M E Aに30重量%で溶解しなかった場合は「C」と判定した。

[0121] (2-2) ワニスの溶液粘度

実施例および比較例で作製した固形分濃度20%の感光性樹脂組成物（ワニス）をE型粘度計を用いて25℃で測定した。スリット塗布により均一な膜厚を形成するためには溶液粘度が1～15 c pであることが好ましく、1～10 c pであることがより好ましい。25℃におけるワニスの粘度が10 c p未満のものを「S」、10 c p以上15 c p未満のものを「A」、15 c p以上のものを「C」と判定した。

[0122] 感光性樹脂組成物の固形分濃度が20%でない場合は、感光性樹脂組成物の溶媒組成が変化したり、感光性樹脂組成物の変質しないようにして、濃縮や希釈して固形分濃度20%にし測定すれば良い。

[0123] (3) 現像膜減り量評価および感度評価

現像膜の作製

実施例および比較例で作製した感光性樹脂組成物（ワニス）を8インチシリコンウエハ上に回転塗布し、次いで、ホットプレート（東京エレクトロン（株）製、塗布現像装置Mark-7）を用いて、120℃で2分間熱処理（プリベーク）し、厚さ2.5 μmのプリベーク膜を作製した。得られたプリベーク膜を、i線ステッパー（（株）ニコン製、NSR-2005i9C）を用いて50~400 mJ/cm²の露光量にて10 mJ/cm²ステップで露光した。露光後、ネガ型感光性樹脂組成物については100℃で1分間露光後ベークを行った。ポジ型感光性樹脂組成物については露光後、ネガ型感光性樹脂組成物については露光後ベーク後、2.38重量%のテトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液（三菱ガス化学（株）製、ELM-D）で60秒間現像し、次いで純水でリンスし、現像膜を得た。

[0124] 膜厚の測定方法

プリベーク後および現像後の膜厚は、大日本スクリーン製造（株）製光干渉式膜厚測定装置ラムダエースSTM-602を使用し、屈折率1.63として測定した。

[0125] 現像膜減り量の算出

現像膜減り量は以下の式に従って算出した。プリベーク後の膜厚が2.5 μmであることから、現像膜減り量は0.50 μm未満であることが好ましい。現像膜減り量が0.50 μm未満の場合は「A」、0.51~0.59 μmの場合は「B」、0.60 μm以上の場合は「C」と判定した。

[0126] 現像膜減り量（μm）=プリベーク後の膜厚-現像後の膜厚 感度の算出

露光および現像後、20 μmのライン・アンド・スペースパターン（1L/1S）を1対1の幅に形成する露光量（最適露光量E_{op}という）を感度とした。E_{t h}が200 mJ/cm²以下であれば高感度であると判断できる。150 mJ/cm²以下がより好ましい。

[0127] 以下の実施例および比較例に示す酸二無水物、ジアミン化合物、末端封止

剤および溶剤の略記号の名称は下記の通りである。

6FDA : 2, 2-ビス (3, 4-ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物

ODPA : 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

BSAA : 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

BAHF : 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン

SIDA : 1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン

BIS-AF : 2, 2-ビス (3-アミノ-4-メチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン

3, 3'-DDS : 3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン

MAP : 3-アミノフェノール

ABP : 2-アミノ-4-tert-ブチルフェノール

MA : 無水マレイン酸

DFA : N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

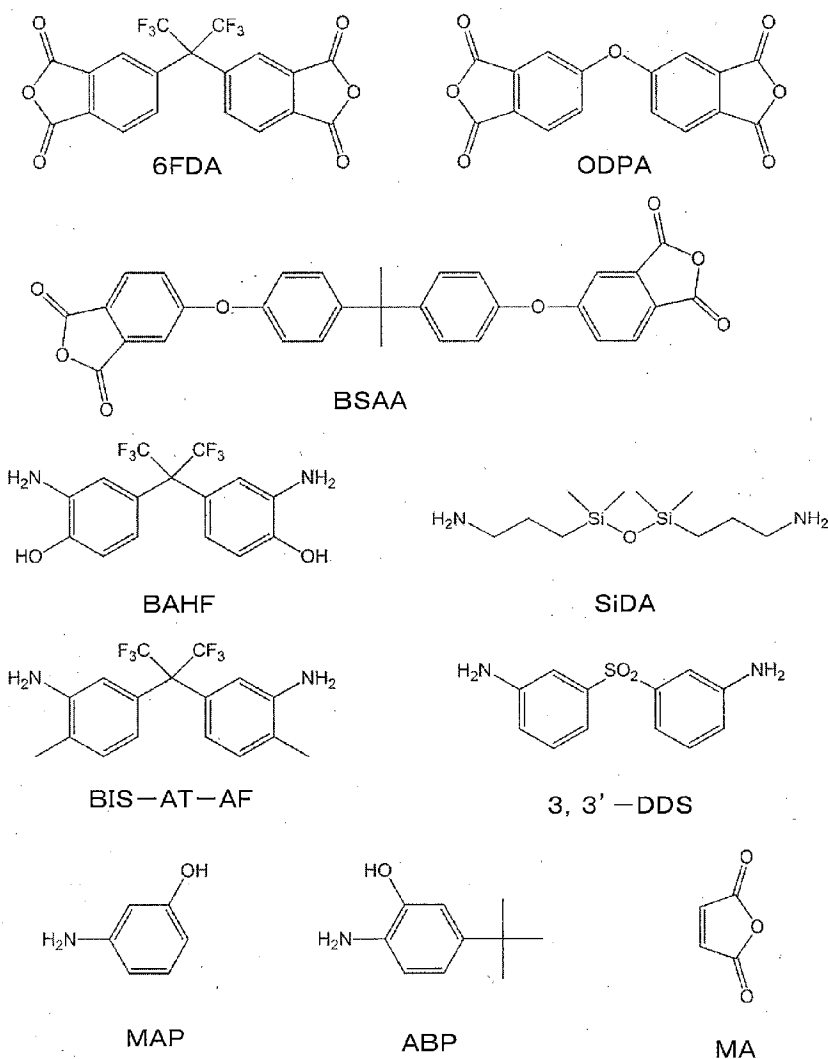
PGMEA : プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

GBL : γ -ブチロラクトン

また、6FDA、ODPA、BSAA、BAHF、SIDA、BIS-AF、3, 3'-DDS、MAP、ABPおよびMAについては構造式を以下に示す。

[0128]

[化15]

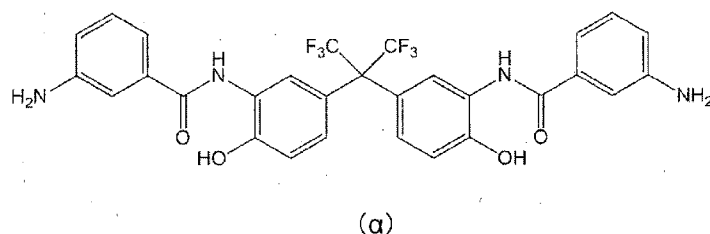
[0129] 合成例1 ジアミン化合物 (α) の合成

BAHF (セントラル硝子 (株) 製) 18.3 g (0.05 mol) をアセトン100 mL、プロピレンオキシド (東京化成 (株) 製) 17.4 g (0.3 mol) に溶解させ、 -15°C に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド (東京化成 (株) 製) 20.4 g (0.11 mol) をアセトン100 mL に溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、 -15°C で4時間攪拌し、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、 50°C で真空乾燥した。

[0130] 得られた白色固体30 gを300 mLのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセルソルブ250 mLに分散させ、5%パラジウム-炭素 (和光純

業工業（株）製）を 2 g 加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約 2 時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、濾過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、下記式で表されるジアミン化合物（ α ）を得た。

[0131] [化16]

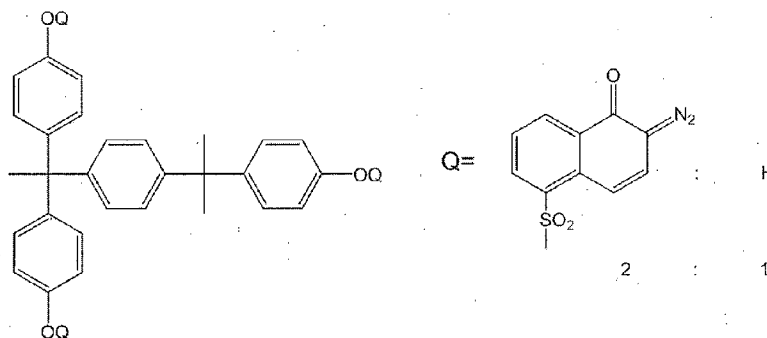


[0132] 合成例 2 キノンジアジド化合物（b-1）の合成

乾燥窒素気流下、Tris P-PA（商品名、本州化学工業（株）製）、21.22 g（0.05 モル）と 5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド（東洋合成（株）製、NAC-5）26.8 g（0.1 モル）を、1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合したトリエチルアミン 12.65 g を、系内が 35℃ 以上にならないように滴下した。滴下後 40℃ で 2 時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集め、さらに 1% 塩酸水 1 L で洗浄した。その後、さらに水 2 L で 2 回洗浄した。この沈殿を真空乾燥機で乾燥し、下記式で表されるキノンジアジド化合物（b-1）を得た。

[0133]

[化17]



(b-1)

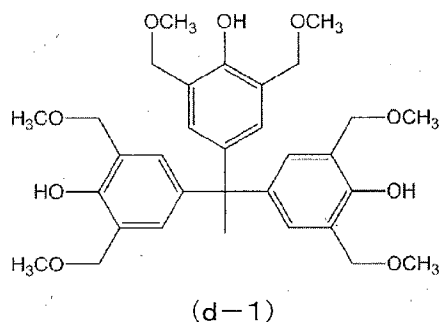
[0134] 合成例3 アルコキシメチル基含有熱架橋剤 (d-1) の合成

(1) TrisP-HAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) 103.2 g (0.4 モル) を、水酸化ナトリウム 80 g (2.0 モル) を純水 800 g に溶解させた溶液に溶解させた。完全に溶解させた後、20~25℃で36~38重量%のホルマリン水溶液 686 g を2時間かけて滴下した。その後20~25℃で17時間攪拌した。これに硫酸 98 g と水 552 g を加えて中和を行い、そのまま2日間放置した。放置後に溶液に生じた針状の白色結晶をろ過で集め、水 100 mL で洗浄した。この白色結晶を50℃で48時間真空乾燥した。乾燥した白色結晶を島津製作所 (株) 製の高速液体クロマトグラフィーで、カラムに ODS を、展開溶媒にアセトニトリル/水 = 70/30 を用い、254 nm で分析したところ、出発原料は完全に消失し、純度 92% であることがわかった。さらに、重溶媒に DMSO-d₆ を用いて NMR (日本電子 (株) 製、GX-270) により分析したところ、ヘキサメチロール化した TrisP-HAP であることがわかった。

[0135] (2) 次に、このようにして得た化合物をメタノール 300 mL に溶解させ、硫酸 2 g を加えて室温で24時間攪拌した。この溶液にアニオン型イオン交換樹脂 (Rohm and Haas 社製、アンバーリスト IRA96SB) 15 g を加え1時間攪拌し、濾過によりイオン交換樹脂を除いた。その後、乳酸エチル 500 mL を加え、ロータリーエバポレーターでメタノールを除き、乳酸エチル溶液にした。この溶液を室温で2日間放置したところ

、白色結晶が生じた。得られた白色結晶を高速液体クロマトグラフィー法により分析したところ、下記式で表される純度99%のTrisP-HAPのヘキサメトキシメチル化合物（アルコキシメチル基含有熱架橋剤（d-1））であることがわかった。

[0136] [化18]



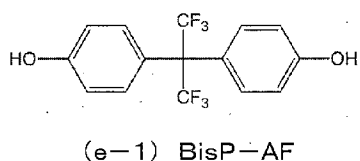
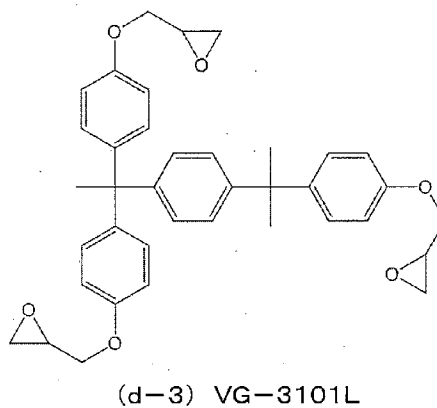
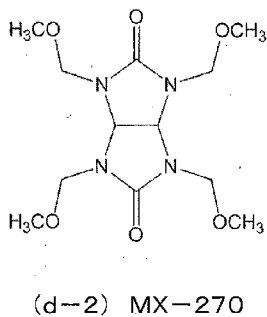
[0137] 実施例で使用したその他の熱架橋剤およびフェノール性水酸基を有する化合物は以下のとおりである。

アルコキシメチル基含有熱架橋剤（d-2）：“ニカラック（登録商標）”
MX-270

熱架橋剤（d-3）：VG-3101L

フェノール化合物（e-1）：BisP-AF

[0138] [化19]



[0139] 実施例 1

乾燥窒素気流下、合成例1で得られたジアミン化合物 (α) 15.1 g (0.025モル)、BAHF 3.66 g (0.01モル) およびSiDA (信越化学工業(株)製) 0.62 g (0.0025モル) をNMP 200 g に溶解した。ここに6FDA (ダイキン工業(株)製) 22.2 g (0.05モル) をNMP 50 g とともに加えて、40°Cで1時間攪拌した。その後、MAP (東京化成(株)製) 2.73 g (0.025モル) を加え、40°Cで1時間攪拌した。さらに、DFA (三菱レーヨン(株)製) 11.9 g (0.1モル) をNMP 5 g で希釈した溶液を10分かけて滴下し、滴下後、40°Cで2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2 L に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2 L で3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50°Cの真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂(A)を得た。得られた樹脂(A)を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

得られた樹脂(A) 10 g に合成例2で得られたキノンジアジド化合物 (b-1) 3.0 g、フェノール化合物 (e-1) 1.0 g およびGBL (三菱化学(株)製) 50 g を加えてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス(A-1)を得た。ワニス(A-1)を用いて、前記のように現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0140] 実施例2

BAHF 3.66 g (0.01モル) の代わりにBIS-AF (セントラル硝子(株)製) 3.62 g (0.01モル) を用いた以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(B)を得た。得られた樹脂(B)を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0141] 樹脂(A)の代わりに上記で得られた樹脂(B) 10 g を加え、さらに合成例3で得られたアルコキシメチル基含有熱架橋剤 (d-1) 1.0 g を加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス(B)

を作製した。得られたワニス（B）を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0142] 実施例3

ジアミン化合物（ α ）15.1g（0.025モル）を19.3g（0.032モル）、BAHF3.66g（0.01モル）を2.01g（0.0055モル）およびMAP2.73g（0.025モル）を2.18g（0.02モル）とした以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂（C）を得た。得られた樹脂（C）を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0143] 樹脂（A）の代わりに上記で得られた樹脂（C）10gを加え、さらに熱架橋剤（d-2）0.5gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス（C）を作製した。得られたワニス（C）を用いて、実施例1と同様に有現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0144] 実施例4

乾燥窒素気流下、6FDA22.2g（0.05モル）をNMP200gに溶解した。ここにABP（東京化成（株）製）6.60g（0.04モル）を加えて40℃で1時間攪拌した。その後、ジアミン化合物（ α ）9.06g（0.015モル）、BIS-AT-AF4.53g（0.0125モル）およびSiDA0.62g（0.0025モル）をNMP50gとともに加え、40℃で2時間攪拌した。さらに、DFA11.9g（0.1モル）をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下し、滴下後、40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂（D）を得た。得られた樹脂（D）を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0145] 樹脂（A）の代わりに上記で得られた樹脂（D）10gを加え、さらに熱架橋剤（d-3）0.5gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感

光性樹脂組成物のワニス（D）を作製した。得られたワニス（D）を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0146] 実施例5

乾燥窒素気流下、ジアミン化合物（ α ）21.2g（0.035モル）、BAHF4.58g（0.0125モル）およびSiDA0.62g（0.0025モル）をNMP200gに溶解した。ここに6FDA13.3g（0.03モル）をNMP50gとともに加えて、40℃で1時間攪拌した。その後、MA（和光純薬工業（株）製）3.92g（0.04モル）を加え、40℃で1時間攪拌した。さらに、DFA11.9g（0.1モル）をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下し、滴下後、40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂（E）を得た。得られた樹脂（E）を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

樹脂（A）の代わりに上記で得られた樹脂（E）10gを加え、さらに熱架橋剤（d-1）1.0gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス（E）を作製した。得られたワニス（E）を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0147] 実施例6

ジアミン化合物（ α ）21.2g（0.035モル）を25.7g（0.0425モル）、BAHF4.58g（0.0125モル）を1.83g（0.005モル）、6FDA13.3g（0.03モル）を16.7g（0.0375モル）およびMA3.92g（0.04モル）を2.45g（0.025モル）とした以外は実施例5と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂（F）を得た。得られた樹脂（F）を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

。

[0148] 樹脂（A）の代わりに上記で得られた樹脂（F）10gを加え、さらに熱架橋剤（d-2）0.5gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス（F）を作製した。得られたワニス（F）を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0149] 実施例7

乾燥窒素気流下、ジアミン化合物（ α ）15.1g（0.025モル）、BAHF8.24g（0.0225モル）およびSiDA0.62g（0.0025モル）をNMP200gに溶解した。ここにMA4.90g（0.05モル）をNMP50gとともに加えて、40℃で1時間攪拌した。その後、6FDA11.1g（0.025モル）を加え、40℃で2時間攪拌した。さらに、DFA11.9g（0.1モル）をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下し、滴下後、40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂（G）を得た。得られた樹脂（G）を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0150] 樹脂（A）の代わりに上記で得られた樹脂（G）10gを加え、さらに熱架橋剤（d-3）0.5gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス（G）を作製した。得られたワニス（G）を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0151] 実施例8

実施例1で得られた樹脂（A）10gに、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)-2-(*o*-ベンゾイルオキシム)]（ODPTBO）（BASFジャパン（株）製）0.1g、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジメタクリレート（新中村化学工業（株）製、NKエステルBPE-100）2.0g、トリメチロールプロパントリアクリレート（TPPT）0.5g、合成例3で得られたアルコキシメチル基含有熱架橋剤（d-3

) 1.0 g および GBL 50 g を加えてネガ型の感光性樹脂組成物のワニス (A-2) を得た。得られたワニス (A-2) を用いて、前記のように現像膜減り量の評価を行った。結果を表 2 に示す。

[0152] 実施例 9

BAHF 2.01 g (0.0055 モル) を 2.93 g (0.008 モル) および MAP 2.18 g (0.02 モル) を 1.63 g (0.015 モル) とした以外は実施例 3 と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (H) を得た。得られた樹脂 (H) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0153] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (H) 10 g を加えた以外は実施例 3 と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (H) を作製した。得られたワニス (H) を用いて、実施例 3 と同様に有機溶剤に対する溶解性、ポリマー溶液粘度、現像膜減り量の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0154] 実施例 10

BIS-AF 4.53 g (0.0125 モル) を 3.62 g (0.01 モル) および ABP 6.60 g (0.04 モル) を 7.43 g (0.045 モル) とした以外は実施例 4 と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (I) を得た。得られた樹脂 (I) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0155] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (I) 10 g を加えた以外は実施例 4 と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (I) を作製した。得られたワニス (I) を用いて、実施例 4 と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0156] 実施例 11

6FDA 16.7 g (0.0375 モル) を 17.8 g (0.04 モル) および MA 2.45 g (0.025 モル) を 1.96 g (0.02 モル) とした以外は実施例 6 と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (J) を得た。得られた樹脂 (J) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評

価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0157] 樹脂(A)の代わりに上記で得られた樹脂(J)10gを加えた以外は実施例6と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス(J)を作製した。得られたワニス(J)を用いて、実施例6と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0158] 実施例12

6FDA11, 1g(0.025モル)を9.99g(0.0225モル)、MA4.90g(0.05モル)を5.39g(0.055モル)とした以外は実施例7と同様にして樹脂ポリアミド酸エステル(K)を得た。得られた樹脂(K)を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0159] 樹脂(A)の代わりに上記で得られた樹脂(K)10gを加えた以外は実施例7と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス(K)を作製した。得られたワニス(K)を用いて、実施例7と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0160] 比較例1

6FDA22, 2g(0.05モル)の代わりにODPA(マナック(株)製)15.5g(0.05モル)を用いた以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(L)を得た。得られた樹脂(L)を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0161] 樹脂(A)の代わりに上記で得られた樹脂(L)10gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス(L)を作製した。得られたワニス(L)を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0162] 比較例2

ジアミン化合物(α)15.1g(0.025モル)を21.2g(0.035モル)とし、BAHFを加えなかった以外は実施例1と同様にしてポ

リアミド酸エステル樹脂 (M) を得た。得られた樹脂 (M) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0163] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (M) 10 g を加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (M) を作製した。得られたワニス (M) を用いて、実施例 1 と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0164] 比較例 3

BAHF 3.66 g (0.01 モル) の代わりに 3,3'-DDS (三井化学ファイン (株) 製) 2.48 g (0.01 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (N) を得た。得られた樹脂 (N) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0165] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (N) 10 g を加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (N) を作製した。得られたワニス (N) を用いて、実施例 1 と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0166] 比較例 4

ジアミン化合物 (α) 15.1 g (0.025 モル) の代わりに 3,3'-DDS 6.20 g (0.025 モル) を用いた以外は実施例 1 と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (O) を得た。得られた樹脂 (O) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0167] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (O) 10 g を加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (O) を作製した。得られた樹脂 (O) およびワニス (O) を用いて、実施例 1 と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0168] 比較例 5

ジアミン化合物 (α) 15.1 g (0.025モル) を6.05 g (0.01モル) およびBAHF 3.66 g (0.01モル) を9.15 g (0.025モル) とした以外は実施例1と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (P) を得た。得られた樹脂 (P) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0169] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (P) 10 g を加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (P) を作製した。得られたワニス (P) を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0170] 比較例6

ジアミン化合物 (α) 21.2 g (0.035モル) を28.7 g (0.0475モル) とし、BAHFを加えなかった以外は実施例5と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (Q) を得た。得られた樹脂 (Q) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0171] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (Q) 10 g を加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (Q) を作製した。得られたワニス (Q) を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0172] 比較例7

乾燥窒素気流下、ジアミン化合物 (α) 24.2 g (0.04モル)、SiDA 0.62 g (0.0025モル) をNMP 250 g に溶解させた。ここに6FDA 22.2 g (0.05モル) をNMP 50 g とともに加えて、30°Cで2時間攪拌した。その後、MAP 1.09 g (0.01モル) を加え、40°Cで2時間攪拌を続けた。さらにピリジン (東京化成 (株) 製) 2.5 g をトルエン (東京化成 (株) 製) 15 g に希釈して溶液に加え、冷却管を付けて系外に水をトルエンとともに共沸で除去しながら溶液の温度を120°Cにして2時間、さらに180°Cで2時間反応させた。この溶液の温度

を室温まで低下させ、水 2 L に溶液を投入し、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水 2 L で 3 回洗浄を行い、集めたポリマー固体を 5 0 °C の真空乾燥機で 7 2 時間乾燥させ、ポリイミド樹脂 (R) を得た。得られた樹脂 (R) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0173] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (R) 1 0 g を加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (R) を作製した。得られたワニス (R) を用いて、実施例 1 と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0174] 比較例 8

ジアミン化合物 (α) 2 4 . 2 g (0 . 0 4 モル) を B A H F 1 0 . 4 g (0 . 0 2 8 5 モル) 、 M A P 1 . 0 9 g (0 . 0 1 モル) を 4 . 0 9 g (0 . 0 3 7 5 モル) および 6 F D A 2 2 . 2 g (0 . 0 5 モル) を O D P A 1 5 . 5 g (0 . 0 5 モル) とした以外は比較例 7 と同様にしてポリイミド樹脂 (S) を得た。得られた樹脂 (S) を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表 2 に示す。

[0175] 樹脂 (A) の代わりに上記で得られた樹脂 (S) 1 0 g を加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス (S) を作製した。得られたワニス (S) を用いて、実施例 1 と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表 3 に示す。

[0176] 比較例 9

乾燥窒素気流下、ジアミン化合物 (α) 1 2 . 1 g (0 . 0 2 モル) 、 B A H F 8 . 2 4 g (0 . 0 2 2 5 モル) および S i D A 0 . 6 2 g (0 . 0 0 2 5 モル) を N M P 2 0 0 g に溶解した。ここに 6 F D A 6 . 6 6 g (0 . 0 1 5 モル) および O D P A 1 0 . 9 g (0 . 0 3 5 モル) を N M P 5 0 g とともに加えて、4 0 °C で 2 時間攪拌した。その後、D F A 1 1 . 9 g (0 . 1 モル) を N M P 5 g で希釈した溶液を 1 0 分かけて滴下し、滴下後、

40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂(T)を得た。得られた樹脂(T)を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0177] 樹脂(A)の代わりに上記で得られた樹脂(T)10gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス(T)を作製した。得られたワニス(T)を用いて、実施例1と同様に現像膜減り量の評価を行った。結果を表3に示す。

[0178] 比較例10

ジアミン化合物(α)12.1g(0.02モル)を19.3g(0.032モル)、BAHF8.24g(0.0225モル)を2.01g(0.0055モル)および6FDA6.66g(0.015モル)を15.5g(0.035モル)とし、ODPA10.9g(0.035モル)の代わりにBSAA(サビック・ジャパン(株)製)7.81g(0.015モル)を用いた以外は比較例9と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(U)を得た。得られた樹脂(U)を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。結果を表2に示す。

[0179] 樹脂(A)の代わりに上記で得られた樹脂(U)10gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス(U)を作製した。得られたワニス(U)を用いて、実施例1と同様に有機溶剤に対する溶解性、ポリマー溶液粘度、現像膜減り量の評価を行った。結果を表1および表2に示す。

[0180] 実施例および比較例で用いた樹脂A~Uに用いたモノマーおよび末端封止剤組成を表1に、樹脂A~Uの有機溶剤溶解性およびポリマー溶液粘度の評価結果を表2に示す。また、実施例および比較例のワニス組成および現像膜減り量の評価結果を表3に示す。

[0181]

[表1]

【表1】

樹脂	モノマー、末端封止剤組成																	
	酸二無水物 (モル比率)			R ¹ における 式(2)		ジアミン(モル比率)					R ² における 式(3)		R ² における 式(4)		末端封止剤 (モル比率)		モノ アミン	酸 無水物
	6FDA	ODPA	BSAA	モル%	α	BAHF	BIS-AT-AF	DDS	SiDA	モル%	モル%	MAP	ABP	MA	モル%	モル%	モル%	
樹脂(A)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	50	20	0	0	5	67	27	50	0	0	50	0	0	
樹脂(B)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	50	0	20	0	5	67	27	50	0	0	50	0	0	
樹脂(C)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	64	11	0	0	5	80	14	40	0	0	40	0	0	
樹脂(D)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	30	0	25	0	5	50	42	0	80	0	80	0	0	
樹脂(E)ポリアミド酸エステル	60	0	0	100	70	25	0	0	5	70	25	0	0	80	0	80	0	
樹脂(F)ポリアミド酸エステル	75	0	0	100	85	10	0	0	5	85	10	0	0	50	0	50	0	
樹脂(G)ポリアミド酸エステル	50	0	0	100	50	45	0	0	5	50	45	0	0	100	0	100	0	
樹脂(H)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	64	16	0	0	5	75	19	30	0	0	30	0	0	
樹脂(I)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	30	0	20	0	5	55	36	0	90	0	90	0	0	
樹脂(J)ポリアミド酸エステル	80	0	0	100	85	10	0	0	5	85	10	0	0	40	0	40	0	
樹脂(K)ポリアミド酸エステル	45	0	0	100	50	45	0	0	5	50	45	0	0	110	0	110	0	
樹脂(L)ポリアミド酸エステル	0	100	0	0	50	20	0	0	5	67	27	50	0	0	50	0	0	
樹脂(M)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	70	0	0	0	5	93	0	50	0	0	50	0	0	
樹脂(N)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	50	0	0	20	5	67	0	50	0	0	50	0	0	
樹脂(O)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	0	20	0	50	5	0	27	50	0	0	50	0	0	
樹脂(P)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	20	50	0	0	5	27	67	50	0	0	50	0	0	
樹脂(Q)ポリアミド酸エステル	60	0	0	100	95	0	0	0	5	95	0	0	0	80	0	80	0	
樹脂(R)ポリイミド	100	0	0	100	80	0	0	0	5	94	0	20	0	0	20	0	0	
樹脂(S)ポリイミド	0	100	0	0	0	57	0	0	5	0	92	75	0	0	75	0	0	
樹脂(T)ポリアミド酸エステル	30	70	0	30	40	45	0	0	5	44	50	0	0	0	0	0	0	
樹脂(U)ポリアミド酸エステル	70	0	30	70	64	11	0	0	5	80	14	0	0	0	0	0	0	

[0182] [表2]

【表2】

樹脂		溶解性評価 30wt% PGMEA溶液		
		溶解性	ポリマー 溶液粘度	判定
樹脂(A)	ポリアミド酸エステル	溶解	119 mPa·s	A
樹脂(B)	ポリアミド酸エステル	溶解	142 mPa·s	A
樹脂(C)	ポリアミド酸エステル	溶解	135 mPa·s	A
樹脂(D)	ポリアミド酸エステル	溶解	110 mPa·s	A
樹脂(E)	ポリアミド酸エステル	溶解	110 mPa·s	A
樹脂(F)	ポリアミド酸エステル	溶解	145 mPa·s	A
樹脂(G)	ポリアミド酸エステル	溶解	98 mPa·s	A
樹脂(H)	ポリアミド酸エステル	溶解	171 mPa·s	B
樹脂(I)	ポリアミド酸エステル	溶解	86 mPa·s	A
樹脂(J)	ポリアミド酸エステル	溶解	165 mPa·s	B
樹脂(K)	ポリアミド酸エステル	溶解	87 mPa·s	A
樹脂(L)	ポリアミド酸エステル	不溶	-	C
樹脂(M)	ポリアミド酸エステル	不溶	-	C
樹脂(N)	ポリアミド酸エステル	不溶	-	C
樹脂(O)	ポリアミド酸エステル	不溶	-	C
樹脂(P)	ポリアミド酸エステル	溶解	109 mPa·s	A
樹脂(Q)	ポリアミド酸エステル	不溶	-	C
樹脂(R)	ポリイミド	溶解	257 mPa·s	B
樹脂(S)	ポリイミド	溶解	173 mPa·s	B
樹脂(T)	ポリアミド酸エステル	不溶	-	C
樹脂(U)	ポリアミド酸エステル	不溶	-	C

[0183]

[表3]

	ワニス	ワニス組成			現像膜減り量 (μm)	判定
		樹脂	感光剤	溶剤		
実施例1	A-1	A	b-1	GBL	0.41	A
実施例2	B	B	b-1	GBL	0.37	A
実施例3	C	C	b-1	GBL	0.35	A
実施例4	D	D	b-1	GBL	0.45	A
実施例5	E	E	b-1	GBL	0.48	A
実施例6	F	F	b-1	GBL	0.41	A
実施例7	G	G	b-1	GBL	0.44	A
実施例8	A-2	A	ODPTBO BPE-100、TPT	GBL	0.21	A
実施例9	H	H	b-1	GBL	0.29	A
実施例10	I	I	b-1	GBL	0.59	B
実施例11	J	J	b-1	GBL	0.32	A
実施例12	K	K	b-1	GBL	0.58	B
比較例1	L	L	b-1	GBL	0.63	C
比較例2	M	M	b-1	GBL	0.41	A
比較例3	N	N	b-1	GBL	0.28	A
比較例4	O	O	b-1	GBL	0.87	C
比較例5	P	P	b-1	GBL	0.65	C
比較例6	Q	Q	b-1	GBL	0.39	A
比較例7	R	R	b-1	GBL	0.71	C
比較例8	S	S	b-1	GBL	0.93	C
比較例9	T	T	b-1	GBL	0.47	A
比較例10	U	U	b-1	GBL	0.42	A

【表3】

[0184] 実施例13

乾燥窒素気流下、合成例1で得られたジアミン化合物 (α) 16.6 g (0.0275モル)、BAHF 1.83 g (0.005モル) およびSiDA (信越化学工業(株)製) 0.62 g (0.0025モル) をNMP 200 g に溶解した。ここに6FDA (ダイキン工業(株)製) 22.2 g (0.05モル) をNMP 50 g とともに加えて、40°Cで1時間攪拌した。その後、MAP (東京化成(株)製) 3.27 g (0.03モル) を加え、4

0℃で1時間攪拌した。さらに、DFA（三菱レーヨン（株）製）11.9g（0.1モル）をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下し、滴下後、40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂（AA）を得た。得られた樹脂（AA）を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0185] 得られた樹脂（AA）7.0gに合成例2で得られたキノンジアジド化合物（b-1）2.0g、フェノール化合物（e-1）2.0g、メガファックF554（DIC製）0.01gおよびPGMEA44gを加えてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス（AA-1）を得た。ワニス（AA-1）を用いて、前記のように粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0186] 実施例14

乾燥窒素気流下、6FDA22.2g（0.05モル）をNMP200gに溶解した。ここにABP（東京化成（株）製）4.95g（0.03モル）を加えて40℃で1時間攪拌した。その後、ジアミン化合物（ α ）16.6g（0.0275モル）、BAHF1.83g（0.005モル）およびSiDA0.62g（0.0025モル）をNMP50gとともに加え、40℃で2時間攪拌した。さらに、DFA11.9g（0.1モル）をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下し、滴下後、40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂（AB）を得た。得られた樹脂（AB）を用いて、実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0187] 樹脂（AA）の代わりに上記で得られた樹脂（AB）7.0gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス（AB）を

作製した。得られたワニス（A B）を用いて、実施例 1 3と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0188] 実施例 1 5

B A H F 1. 8 3 g (0. 0 0 5 モル) を 0. 9 1 g (0. 0 0 2 5 モル)、および M A P 3. 2 7 g (0. 0 3 モル) を 3. 8 1 g (0. 0 3 5 モル) とした以外は実施例 1 3と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂（A C）を得た。得られた樹脂（A C）を用いて実施例 1 3と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0189] 樹脂（A A）の代わりに上記で得られた樹脂（A C）7. 0 gを加えた以外は実施例 1 と同様にしてポジ型の固形分濃度 2 0 %感光性樹脂組成物のワニス（A C）を作成した。得られたワニス（A C）を用いて、実施例 1 3と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0190] 実施例 1 6

A B P 4. 9 5 g (0. 0 3 モル) を 5. 7 3 g (0. 0 3 5 モル)、B A H F 1. 8 3 g (0. 0 0 5 モル) を 0. 9 1 5 g (0. 0 0 2 5 モル)、とした以外は実施例 1 4と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂（A D）を得た。得られた樹脂（A D）を用いて、実施例 1 3と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0191] 樹脂（A A）の代わりに上記で得られた樹脂（A D）1 0 gを加え、さらに熱架橋剤（d - 3）0. 5 gを加えた以外は実施例 1 3と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス（A D）を作製した。得られたワニス（A D）を用いて、実施例 1 3と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0192] 実施例 1 7

乾燥窒素気流下、ジアミン化合物（ α ）2 5. 7 g (0. 0 4 2 5 モル)、B A H F 1. 8 3 g (0. 0 0 5 モル) および S i D A 0. 6 2 g (0. 0 0 2 5 モル) を N M P 2 0 0 g に溶解した。ここに 6 F D A 1 7. 8 g (0. 0 4 モル) を N M P 5 0 g とともに加えて、4 0 °C で 1 時間攪拌した。

その後、MA（和光純薬工業（株）製）1.96g（0.02モル）を加え、40℃で1時間攪拌した。さらに、DFA11.9g（0.1モル）をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下し、滴下後、40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂（AE）を得た。得られた樹脂（AE）を用いて、実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0193] 樹脂（AA）の代わりに上記で得られた樹脂（AE）7.0gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス（AE）を作製した。得られたワニス（AE）を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0194] 実施例18

ABP4.95g（0.03モル）を2.48g（0.015モル）、ジアミン化合物（ α ）16.6g（0.0275モル）を18.1g（0.03モル）、BAHF1.83g（0.005モル）を3.66g（0.01モル）、とした以外は実施例14と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂（AF）を得た。得られた樹脂（AF）を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0195] 樹脂（AA）の代わりに上記で得られた樹脂（AF）7.0gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス（AF）を作成した。得られたワニス（AF）を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0196] 実施例19

ジアミン化合物（ α ）16.6g（0.0275モル）を13.6g（0.0225モル）、BAHF1.83g（0.005モル）を7.32g（0.02モル）、およびMAP3.27g（0.03モル）を1.09g（0.01モル）とした以外は実施例13と同様にしてポリアミド酸エステル

樹脂（AG）を得た。得られた樹脂（AG）を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0197] 樹脂（AA）の代わりに上記で得られた樹脂（AG）7.0gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス（AG）を作成した。得られたワニス（AG）を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0198] 実施例20

ABP 4.95g（0.03モル）を4.13g（0.025モル）、ジアミン化合物（ α ）16.6g（0.0275モル）を3.02g（0.005モル）、BAHF 1.83g（0.005モル）を10.98g（0.03モル）、とした以外は実施例14と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂（AH）を得た。得られた樹脂（AH）を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0199] 樹脂（AA）の代わりに上記で得られた樹脂（AH）7.0gを加えた以外は実施例1と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス（AH）を作成した。得られたワニス（AH）を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0200] 実施例21

ジアミン化合物（ α ）16.6g（0.0275モル）を3.02g（0.005モル）、BAHF 1.83g（0.005モル）を12.81g（0.035モル）、およびMAP 3.27g（0.03モル）を1.64g（0.015モル）とした以外は実施例13と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂（AI）を得た。得られた樹脂（AI）を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0201] 樹脂（A）の代わりに上記で得られた樹脂（AI）7.0gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス（AI）を作成した。得られたワニス（AI）を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0202] 実施例 2 2

BAHF 1.83 g (0.005 モル) の代わりに BIS-AT-AF (セントラル硝子 (株) 製) 3.62 g (0.01 モル)、ジアミン化合物 (α) 16.6 g (0.0275 モル) を 15.1 g (0.025 モル)、および MAP 3.27 g (0.03 モル) を 2.73 g (0.025 モル) とした以外は実施例 1 3 と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (AJ) を得た。得られた樹脂 (AJ) を用いて実施例 1 3 と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0203] 樹脂 (AA) の代わりに上記で得られた樹脂 (AJ) 7.0 g を加えた以外は実施例 1 3 と同様にしてポジ型の固形分濃度 20% 感光性樹脂組成物のワニス (AJ) を作成した。得られたワニス (AJ) を用いて、実施例 1 3 と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0204] 実施例 2 3

ABP 4.95 g (0.03 モル) を 6.60 g (0.04 モル)、BAHF 1.83 g (0.005 モル) の代わりに BIS-AT-AF 4.53 g (0.0125 モル)、ジアミン化合物 (α) 16.6 g (0.0275 モル) を 9.06 g (0.015 モル) とした以外は実施例 1 4 と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (AK) を得た。得られた樹脂 (AK) を用いて実施例 1 3 と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0205] 樹脂 (AA) の代わりに上記で得られた樹脂 (AK) 7.0 g を加えた以外は実施例 1 3 と同様にしてポジ型の固形分濃度 20% 感光性樹脂組成物のワニス (AK) を作成した。得られたワニス (AK) を用いて、実施例 1 3 と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表 5 に示す。

[0206] 実施例 2 4

ジアミン化合物 (α) 25.7 g (0.0425 モル) を 21.1 g (0.035 モル)、BAHF 1.83 g (0.005 モル) を 4.57 g (0.0125 モル)、6FDA 17.8 g (0.04 モル) を 13.3 g (0.03 モル)、MA 1.96 g (0.02 モル) を 3.92 g (0.04 モル)

ル)とした以外は実施例17と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(AL)を得た。得られた樹脂(AL)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0207] 樹脂(AA)の代わりに上記で得られた樹脂(AL)7.0gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス(AL)を作製した。得られたワニス(AL)を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0208] 実施例25

6FDA17.8g(0.04モル)を16.6g(0.0375モル)、MA1.96g(0.02モル)を2.45g(0.025モル)とした以外は実施例17と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(AM)を得た。得られた樹脂(AM)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0209] 樹脂(AA)の代わりに上記で得られた樹脂(AM)7.0gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス(AM)を作製した。得られたワニス(AM)を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0210] 実施例26

ジアミン化合物(α)25.7g(0.0425モル)を15.1g(0.025モル)、BAHF1.83g(0.005モル)を8.23g(0.0225モル)、6FDA17.8g(0.04モル)を11.1g(0.025モル)、MA1.96g(0.02モル)を4.90g(0.05モル)とした以外は実施例17と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(AN)を得た。得られた樹脂(AN)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0211] 樹脂(AA)の代わりに上記で得られた樹脂(AN)7.0gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス(AN)を作製した。得られたワニス(AN)を用いて、実施例13

と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0212] 実施例27

ジアミン化合物 (α) 16.6 g (0.0275モル) を7.56 g (0.0125モル)、BAHF 1.83 g (0.005モル) を8.24 g (0.0225モル)、およびMAP 3.27 g (0.03モル) を2.73 g (0.025モル) とした以外は実施例13と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (AO) を得た。得られた樹脂 (AO) を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0213] 樹脂 (AA) の代わりに上記で得られた樹脂 (AO) 7.0 g を加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス (AO) を作成した。得られたワニス (AO) を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0214] 実施例28

乾燥窒素気流下、BAHF 7.32 g (0.02モル)、BIS-AT-AF 7.24 g (0.02モル)、およびMAP 2.18 g (0.02モル) をNMP 50 g、グリシジルメチルエーテル 26.4 g (0.3モル) に溶解させ、溶液の温度を -15°C まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド 14.7 g (日本農薬(株)製、0.050モル) をGBL 25 g に溶解させた溶液を、内部の温度が 0°C を超えないように滴下した。滴下終了後、6時間 -15°C で攪拌を続けた、反応終了後、溶液をメタノールを10重量%含んだ水3Lに投入して白色の沈殿を析出させた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、 50°C の真空管早期で72時間乾燥し、アルカリ可溶性のポリベンゾオキサゾール前駆体 (AP) を得た。得られた樹脂 (AP) を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0215] 樹脂 (AA) の代わりに上記で得られた樹脂 (AP) 7.0 g を加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス (AP) を作成した。得られたワニス (AP) を用いて、実施例13

と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0216] 実施例29

実施例13で得られた樹脂(AA)7.0gにキノンジアジド化合物(b-1)2.0g、フェノール化合物(e-1)2.0g、合成例3で得られたアルコキシメチル基含有熱架橋剤(d-1)2.0g、メガファックF554(DIC製)0.01gおよびPGMEA52gを加えてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス(AA-2)を得た。ワニス(AA-2)を用いて、前記のように粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0217] 実施例30

実施例13で得られた樹脂(AA)7.0gにキノンジアジド化合物(b-1)2.0g、フェノール化合物(e-1)2.0g、アルコキシメチル基含有熱架橋剤(d-2)2.0g、メガファックF554(DIC製)0.01gおよびPGMEA52gを加えてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス(AA-3)を得た。ワニス(AA-3)を用いて、前記のように粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0218] 実施例31

実施例13で得られた樹脂(AA)7.0gにキノンジアジド化合物(b-1)2.0g、フェノール化合物(e-1)2.0g、熱架橋剤(d-3)2.0g、メガファックF554(DIC製)0.01gおよびPGMEA52gを加えてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス(AA-4)を得た。ワニス(AA-4)を用いて、前記のように粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0219] 実施例32

実施例13で得られた樹脂(AA)10gに、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)-2-(o-ベンゾイルオキシム)](ODPTBO)(BASFジャパン(株)製)0.1g、エチレンオキサイド変性ビスフェノールAジメタクリレート(新中村化学工業(株)製、NKエステル

BPE-100) 2.0 g、トリメチロールプロパントリアクリレート (TPPT) 0.5 g、熱架橋剤 (d-3) 1.0 g、メガファックF554 (DIC製) 0.01 gおよびPGMEA 54.4 gを加えてネガ型の感光性樹脂組成物のワニス (A-5) を得た。得られたワニス (AA-5) を用いて、前記のように粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0220] 比較例 1 1

乾燥窒素気流下、BAHF 18.3 g (0.05モル) をNMP 50 g、グリシジルメチルエーテル 26.4 g (0.3モル) に溶解させ、溶液の温度を -15°C まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸クロリド 14.7 g (日本農薬(株)製、0.050モル) をGBL 25 gに溶解させた溶液を、内部の温度が 0°C を超えないように滴下した。滴下終了後、6時間 -15°C で攪拌を続けた、反応終了後、溶液をメタノールを10重量%含んだ水3 Lに投入して白色の沈殿を析出させた。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、 50°C の真空管早期で72時間乾燥し、アルカリ可溶性のポリベンゾオキサゾール前駆体 (AQ) を得た。得られた樹脂 (AQ) を用いて実施例 1 3と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0221] 樹脂 (AA) の代わりに上記で得られた樹脂 (AQ) 7.0 gを加えた以外は実施例 1 3と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス (Q) を作成した。得られたワニス (AQ) を用いて、実施例 1 3と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0222] 比較例 1 2

6FDA 22.2 g (0.05モル) の代わりにODPA 15.5 g (0.05モル)、ジアミン化合物 (α) 16.6 g (0.0275モル) を24.18 g (0.04モル)、MAP 3.27 g (0.03モル) を1.09 g (0.01モル) とし、BAHFを加えなかった以外は実施例 1 3と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂 (AR) を得た。得られた樹脂 (AR) を用いて実施例 1 3と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0223] 比較例 1 3

乾燥窒素気流下、BAHF 15.46 g (0.04225モル)、SiDA 0.62 g (0.0025モル)をNMP 250 gに溶解した。ここにODPA 15.5 g (0.05モル)をNMP 50 gとともに加えて、30°Cで2時間攪拌した。その後、MAP (東京化成(株)製) 1.09 g (0.01モル)を加え、40°Cで2時間攪拌を続けた。さらにピリジン (東京化成(株)製) 2.5 gをトルエン (東京化成(株)製) 15 gに希釈して溶液に加え、冷却管を付けて系外に水をトルエンとともに共沸で除去しながら溶液の温度を120°Cにして2時間、さらに180°Cで2時間反応させた。この溶液の温度を室温まで低下させ、水2 Lに溶液を投入し、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2 Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50°Cの真空乾燥機で72時間乾燥させ、ポリイミド樹脂(AS)を得た。得られた樹脂(AS)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0224] 樹脂(AA)の代わりに上記で得られた樹脂(AS) 7.0 gを加えた以外は実施例13と同様にしてポジ型の固形分濃度20%感光性樹脂組成物のワニス(AS)を作成した。得られたワニス(AS)を用いて、実施例13と同様に粘度評価と感光性評価を行った。結果を表5に示す。

[0225] 比較例14

6FDA 22.2 g (0.05モル)の代わりにODPA 15.5 g (0.05モル)、ジアミン化合物(α) 16.6 g (0.0275モル)を15.1 g (0.025モル)、BAHF 1.83 g (0.005モル)を3.66 g (0.01モル)、およびMAP 3.27 g (0.03モル)を2.73 g (0.025モル)とした以外は実施例13と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(AT)を得た。得られた樹脂(AT)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0226] 比較例15

ジアミン化合物(α) 16.6 g (0.0275モル)を21.1 g (0.035モル)、MAP 3.27 g (0.03モル)を2.73 g (0.0

25モル)とし、BAHFを加えなかった以外は実施例13と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(AU)を得た。得られた樹脂(AU)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0227] 比較例16

ジアミン化合物(α)16.6g(0.0275モル)を15.1g(0.0225モル)、BAHF1.83g(0.005モル)の代わりに、3,3'-DDS(三井化学ファイン(株)製)を2.48g(0.01モル)、およびMAP3.27g(0.03モル)を2.73g(0.025モル)とした以外は実施例13と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(AV)を得た。得られた樹脂(AV)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0228] 比較例17

ジアミン化合物(α)16.6g(0.0275モル)の代わりに、3,3'-DDSを6.20g(0.025モル)、BAHF1.83g(0.005モル)を3.66g(0.01モル)、およびMAP3.27g(0.03モル)を2.73g(0.025モル)とした以外は実施例13と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(AW)を得た。得られた樹脂(AW)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0229] 比較例18

ジアミン化合物(α)25.7g(0.0425モル)を28.7g(0.0475モル)、6FDA17.8g(0.04モル)を13.3g(0.03モル)、MA1.96g(0.02モル)を3.92g(0.04モル)とし、BAHFを加えなかった以外は実施例17と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(AX)を得た。得られた樹脂(AX)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0230] 比較例19

乾燥窒素気流下、ジアミン化合物(α)12.1g(0.02モル)、BAHF8.24g(0.0225モル)およびSIDA0.62g(0.0

0.25モル)をNMP 200gに溶解した。ここに6FDA 6.66g(0.015モル)およびODPA 10.9g(0.035モル)をNMP 50gとともに加えて、40℃で2時間攪拌した。その後、DFA 11.9g(0.1モル)をNMP 5gで希釈した溶液を10分かけて滴下し、滴下後、40℃で2時間攪拌を続けた。攪拌終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリアミド酸エステル樹脂(A Y)を得た。得られた樹脂(A Y)を用いて実施例13と同様に有機溶剤に対する溶解性評価を行った。

[0231] 比較例20

ジアミン化合物(α) 12.1g(0.02モル)を19.3g(0.032モル)、BAHF 8.24g(0.0225モル)を2.01g(0.0055モル)および6FDA 6.66g(0.015モル)を15.5g(0.035モル)とし、ODPA 10.9g(0.035モル)の代わりにBSAA(サビック・ジャパン(株)製) 7.81g(0.015モル)を用いた以外は比較例19と同様にしてポリアミド酸エステル樹脂(A Z)を得た。得られた樹脂(A Z)を用いて、上述の方法により有機溶剤に対する溶解性評価とポリマー溶液粘度の測定を行った。

[0232] 実施例および比較例で用いた樹脂AA~AZに用いたモノマーおよび末端封止剤組成を表4に、樹脂AA~AZの有機溶剤溶解性、ワニス組成、ワニス溶液粘度および感度の評価結果を表5に示す。

[0233]

[表4]

樹脂	モノマー、末端封止剤組成																	
	酸二無水物 (モル比率)		R ¹ における式(2)	ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド		ジアミン (モル比率)				R ² における式(3)	R ² における式(4)	末端封止剤 (モル比率)			モノアミン	酸無水物		
	6FDA	ODPA		BSAA	α	BAHF	BIS-AT-AF	DDS	SIDA			MAP	ABP	MA			モル%	モル%
	モル%		モル%		モル%				モル%			モル%						
樹脂(AA)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	55	10	0	0	5	5	79	14	60	0	0	60	0
樹脂(AB)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	55	10	0	0	5	5	79	14	0	60	0	60	0
樹脂(AC)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	55	5	0	0	5	5	85	8	70	0	0	70	0
樹脂(AD)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	55	5	0	0	5	5	85	8	0	70	0	70	0
樹脂(AE)ポリアミド酸エステル	80	0	0	100	-	85	10	0	0	5	5	85	10	0	0	40	0	40
樹脂(AF)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	60	20	0	0	5	5	71	24	0	30	0	30	0
樹脂(AG)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	45	40	0	0	5	5	50	44	20	0	0	20	0
樹脂(AH)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	10	60	0	0	5	5	13	80	0	50	0	50	0
樹脂(AI)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	10	70	0	0	5	5	12	82	30	0	0	30	0
樹脂(AJ)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	50	0	20	0	5	5	67	27	50	0	0	50	0
樹脂(AK)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	30	0	25	0	5	5	50	42	0	80	0	80	0
樹脂(AL)ポリアミド酸エステル	60	0	0	100	-	70	25	0	0	5	5	70	25	0	0	80	0	80
樹脂(AM)ポリアミド酸エステル	75	0	0	100	-	85	10	0	0	5	5	85	10	0	0	50	0	50
樹脂(AN)ポリアミド酸エステル	50	0	0	100	-	50	45	0	0	5	5	50	45	0	0	100	0	100
樹脂(AO)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	25	45	0	0	5	5	33	60	50	0	0	50	0
樹脂(AP)PBO前駆体	0	0	0	0	100	0	40	40	0	0	0	0	100	40	0	0	40	0
樹脂(AQ)PBO前駆体	0	0	0	0	100	0	100	0	0	0	0	0	100	0	0	0	0	0
樹脂(AR)ポリアミド酸エステル	0	100	0	0	-	80	0	0	0	5	5	94	0	20	0	0	20	0
樹脂(AS)ポリイミド	0	100	0	0	-	0	84.5	0	0	5	5	0	94	20	0	0	20	0
樹脂(AT)ポリアミド酸エステル	0	100	0	0	-	50	20	0	0	5	5	67	27	50	0	0	50	0
樹脂(AU)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	70	0	0	0	5	5	93	0	50	0	0	50	0
樹脂(AV)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	50	0	0	20	5	5	67	0	50	0	0	50	0
樹脂(AW)ポリアミド酸エステル	100	0	0	100	-	0	20	0	50	5	5	0	27	50	0	0	50	0
樹脂(AX)ポリアミド酸エステル	60	0	0	100	-	95	0	0	0	5	5	95	0	0	0	80	0	80
樹脂(AZ)ポリアミド酸エステル	30	70	0	30	-	40	45	0	0	5	5	44	50	0	0	0	0	0
樹脂(AZ)ポリアミド酸エステル	70	0	30	70	-	64	11	0	0	5	5	80	14	0	0	0	0	0

[表4]

[0234] [表5]

【表5】

	樹脂	溶解性 評価	ワニス組成				粘度評価		感度評価 Eop (mJ/cm ²)
			ワニス	感光剤	溶剤	その他	ワニス溶液 粘度 (cp)	判定	
実施例13	AA	溶解	AA-1	b-1	PGMEA	e-1	8.1	S	120
実施例14	AB	溶解	AB	b-1	PGMEA	e-1	7.9	S	120
実施例15	AC	溶解	AC	b-1	PGMEA	e-1	6.9	S	120
実施例16	AD	溶解	AD	b-1	PGMEA	e-1	6.7	S	120
実施例17	AE	溶解	AE	b-1	PGMEA	e-1	11.2	A	150
実施例18	AF	溶解	AF	b-1	PGMEA	e-1	12.6	A	150
実施例19	AG	溶解	AG	b-1	PGMEA	e-1	12.9	A	150
実施例20	AH	溶解	AH	b-1	PGMEA	e-1	7.5	S	190
実施例21	AI	溶解	AI	b-1	PGMEA	e-1	11.1	A	200
実施例22	AJ	溶解	AJ	b-1	PGMEA	e-1	8.8	S	140
実施例23	AK	溶解	AK	b-1	PGMEA	e-1	6.4	S	130
実施例24	AL	溶解	AL	b-1	PGMEA	e-1	7.5	S	140
実施例25	AM	溶解	AM	b-1	PGMEA	e-1	9.8	S	150
実施例26	AN	溶解	AN	b-1	PGMEA	e-1	6.1	S	150
実施例27	AO	溶解	AO	b-1	PGMEA	e-1	7.5	S	200
実施例28	AP	溶解	AP	b-1	PGMEA	e-1	9.5	S	200
実施例29	AA	溶解	AA-2	b-1	PGMEA	e-1 d-1	6.7	S	130
実施例30	AA	溶解	AA-3	b-1	PGMEA	e-1 d-2	6.7	S	130
実施例31	AA	溶解	AA-4	b-1	PGMEA	e-1 d-3	6.2	S	130
実施例32	AA	溶解	AA-5	ODPTBO BPE-100 TPT	PGMEA	d-3	8.8	S	130
比較例11	AQ	溶解	AQ	b-1	PGMEA	e-1	16.8	C	280
比較例12	AR	不溶	-	-	-	-	-	-	-
比較例13	AS	溶解	AS	b-1	PGMEA	e-1	18.1	C	320
比較例14	AT	不溶	-	-	-	-	-	-	-
比較例15	AU	不溶	-	-	-	-	-	-	-
比較例16	AV	不溶	-	-	-	-	-	-	-
比較例17	AW	不溶	-	-	-	-	-	-	-
比較例18	AX	不溶	-	-	-	-	-	-	-
比較例19	AY	不溶	-	-	-	-	-	-	-
比較例20	AZ	不溶	-	-	-	-	-	-	-

[0235] 実施例33

実施例13で得られた樹脂(AA) 7.0gに、キノンジアジド化合物(b-1) 2.0g、フェノール化合物(e-1) 2.0g、メガファックF554(DIC製) 0.01gおよびGBL99gを加えてポジ型の感光性

樹脂組成物のワニス（AA-6）を得た。ポジ型レジスト（東京応化（株）製“OFPR-800”）を送液したスリットコーター（東レエンジニアリング（株）製TSコーター）を上記ワニス（AA-6）に切り替えて、加圧送液を開始し、1100mm×960mmのクロム成膜基板に感光性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布した。

[0236] 実施例34

ポジ型レジスト（東京応化（株）製“OFPR-800”）を送液したスリットコーター（東レエンジニアリング（株）製TSコーター）の送液タンクから口金先端までの送液ポンプ、送液ラインおよび口金の容量200mLに対して、1Lのシンナーで洗浄を行った後、実施例33で用いたワニス（AA-6）に切り替えて、加圧送液を開始し、1100mm×960mmのクロム成膜基板に感光性樹脂組成物を乾燥後の膜厚が5μmとなるように塗布した。

[0237] 比較例21

比較例12で得られた樹脂（AR）7.0gに、キノンジアジド化合物（b-1）2.0g、フェノール化合物（e-1）2.0g、メガファックF554（DIC製）0.01gおよびGBL99gを加えてポジ型の感光性樹脂組成物のワニス（AR）を得た。実施例33と同様にしてポジ型レジスト（東京応化（株）製“OFPR-800”）を送液したスリットコーター（東レエンジニアリング（株）製TSコーター）を上記ワニス（AR）に切り替えて加圧送液を開始したところ、送液ポンプ内、送液ライン内および口金内において固体成分の析出を確認した。

[0238] 比較例22

ポジ型レジスト（東京応化（株）製“OFPR-800”）を送液したスリットコーター（東レエンジニアリング（株）製TSコーター）の送液タンクから口金先端までの送液ポンプ、送液ラインおよび口金の容量200mLに対して、1Lのシンナーで洗浄を行った後、比較例21で用いたワニス（AR）に切り替えて加圧送液を開始したところ、送液ポンプ内、送液ライン

内および口金内において固体成分の析出を確認した。

産業上の利用可能性

[0239] 本発明の感光性樹脂組成物は、半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜、有機EL素子の絶縁層、有機EL素子を用いた表示装置の駆動用TFT基板の平坦化膜などの用途に好ましく用いることができる。

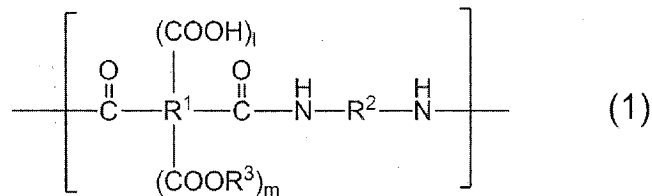
請求の範囲

[請求項1] (a1) アミド基とトリフルオロメチル基と芳香環を有する、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに可溶性芳香族アミド樹脂、(b) 感光剤、および(c) 溶剤を含む感光性樹脂組成物であって、固形分濃度20重量%、25℃における粘度が1~15cpである感光性樹脂組成物。

[請求項2] (a2) アミド基とアミド酸エステル基とトリフルオロメチル基と芳香環を有する、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートに可溶性芳香族アミド樹脂、(b) 感光剤、および(c) 溶剤を含む感光性樹脂組成物であって、固形分濃度20重量%、25℃における粘度が1~15cpである感光性樹脂組成物。

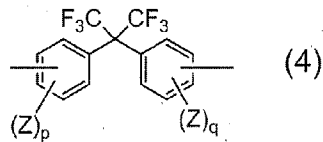
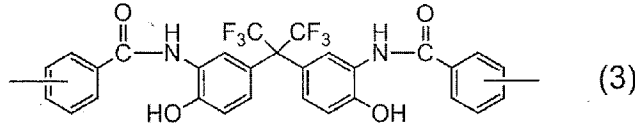
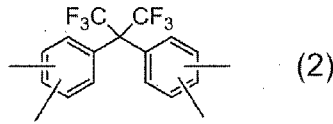
[請求項3] (a) 一般式(1)で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂、(b) 感光剤および(c) 溶剤を含有する感光性樹脂組成物。

[化1]



(一般式(1)中、複数の繰り返し単位においてR¹~R³はそれぞれ異なる基が混在していてもよい。R¹は4価の有機基であって、全ての繰り返し単位におけるR¹の95~100モル%が下記式(2)で表される基である。R²は2価の有機基であって、全ての繰り返し単位におけるR²の50~99モル%が下記式(3)で表される基、1~50モル%が下記式(4)で表される基である。R³は炭素数1~20の有機基を示す。lおよびmはそれぞれ0~2の整数を示し、l+m=2である。)

[化2]



(一般式(4)中、Zは水酸基またはメチル基を示し、pおよびqはそれぞれ0または1である。)

[請求項4]

前記(a)一般式(1)で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂が、モノマー成分であるテトラカルボン酸100モル%に対して10~100モル%のモノアミンにより末端封止されたものである請求項3記載の感光性樹脂組成物。

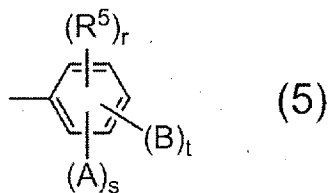
[請求項5]

前記(a)一般式(1)で表される構造を主な繰り返し単位として有する樹脂が、モノマー成分であるジアミン100モル%に対して10~100モル%の酸無水物により末端封止されたものである請求項3記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6]

前記モノアミンが一般式(5)で表される基を有するモノアミンである請求項4記載の感光性樹脂組成物。

[化3]



(一般式(5)中、R⁵は炭素数1~6の飽和炭化水素基を示し、rは0または1を示す。AおよびBはそれぞれ同じでも異なっても

よく、水酸基、カルボキシル基またはスルホン酸基を示す。s および t はそれぞれ 0 または 1 を示し、 $s + t \geq 1$ である。）

[請求項7] 前記 (b) 感光剤がキノンジアジド化合物である請求項 1～6 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 請求項 1～7 いずれかに記載の感光性樹脂組成物を基板に塗布し感光性樹脂膜を形成する工程、該感光性樹脂膜を乾燥する工程、乾燥した感光性樹脂膜を露光する工程、露光した感光性樹脂膜を現像する工程、および現像した感光性樹脂膜を加熱処理する工程を含む耐熱性樹脂膜の製造方法。

[請求項9] 請求項 1～7 いずれかに記載の感光性樹脂組成物を、基板に塗布し感光性樹脂膜を形成する工程、該感光性樹脂膜を乾燥する工程、乾燥した感光性樹脂膜を露光する工程、露光した感光性樹脂膜を現像する工程、および現像した感光性樹脂膜を加熱処理する工程を含む耐熱性樹脂膜の製造方法であって、請求項 1～7 いずれかに記載の感光性樹脂組成物以外の感光性樹脂組成物が送液されていた塗布装置を用いて、該塗布装置の送液経路内の洗浄を行わずに、該塗布装置を用いて請求項 1～7 いずれかに記載の感光性樹脂組成物を基板に塗布する耐熱性樹脂膜の製造方法。

[請求項10] 前記請求項 1～7 いずれかに記載の感光性樹脂組成物以外の感光性樹脂組成物が、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチル-3-エトキシプロピオネート、メチル-3-メトキシプロピオネート、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノンから選ばれる少なくとも1種類の溶媒を含有する感光性樹脂組成物である請求項 9 に記載の耐熱性樹脂膜の製造方法。

[請求項11] 基板上に形成された第一電極と第一電極を部分的に露出せしめるように第一電極上に形成された絶縁層と、第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置であって、前記絶縁層が、請求項 8～10

いずれかに記載の耐熱性樹脂膜の製造方法により得られる耐熱性樹脂膜であることを特徴とする表示装置。

- [請求項12] 薄膜トランジスタ（TFT）が形成された基板上の凹凸を覆う状態で設けられた平坦化膜と、平坦化膜上に設けられた表示素子とを備えてなる表示装置であって、前記平坦化膜が請求項8～10いずれかに記載の耐熱性樹脂膜の製造方法により得られる耐熱性樹脂膜であることを特徴とする表示装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2013/083491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
G03F7/023(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D179/08(2006.01)i, G03F7/037(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)
G03F7/023, C08G73/10, C09D7/12, C09D179/08, G03F7/037

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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 A	WO 2011/030744 A1 (Toray Industries, Inc.), 17 March 2011 (17.03.2011), paragraphs [0090] to [0099], [0117] to [0163]; tables 1 to 4; examples 1 to 20 & JP 4911248 B & CN 102549497 A & SG 179087 A & TW 201116930 A & KR 10-2012-0028406 A	1, 2, 7, 8, 11, 12 3-6, 9, 10
X A	JP 2007-183388 A (Toray Industries, Inc.), 19 July 2007 (19.07.2007), paragraphs [0001], [0002], [0143], [0147] to [0214]; tables 1, 2; example 9 (Family: none)	1, 7, 8, 11, 12 2-6, 9, 10

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 27 February, 2014 (27.02.14)	Date of mailing of the international search report 11 March, 2014 (11.03.14)
---	---

Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/083491

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2008/123053 A1 (Toray Industries, Inc.), 16 October 2008 (16.10.2008), entire text & JP 5212103 B & WO 2008/123053 A1 & TW 200903163 A	1-12
A	JP 2007-156243 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 21 June 2007 (21.06.2007), entire text (Family: none)	1-12
A	JP 2008-033283 A (IST Corp.), 14 February 2008 (14.02.2008), entire text (Family: none)	1-12

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. G03F7/023(2006.01)i, C08G73/10(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D179/08(2006.01)i, G03F7/037(2006.01)i</p>														
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>Int.Cl. G03F7/023, C08G73/10, C09D7/12, C09D179/08, G03F7/037</p>														
<p>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</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922-1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996-2014年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994-2014年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922-1996年	日本国公開実用新案公報	1971-2014年	日本国実用新案登録公報	1996-2014年	日本国登録実用新案公報	1994-2014年				
日本国実用新案公報	1922-1996年													
日本国公開実用新案公報	1971-2014年													
日本国実用新案登録公報	1996-2014年													
日本国登録実用新案公報	1994-2014年													
<p>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）</p>														
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>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</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X A</td> <td>WO 2011/030744 A1（東レ株式会社）2011.03.17, 【0090】-【0099】【0117】-【0163】、表1-4、 実施例1-20 & JP 4911248 B & CN 102549497 A & SG 179087 A & TW 201116930 A & KR 10-2012-0028406 A</td> <td>1, 2, 7, 8, 11, 12 3-6, 9, 10</td> </tr> <tr> <td>X A</td> <td>JP 2007-183388 A（東レ株式会社）2007.07.19, 【0001】、【0002】、【0143】、【0147】-【0214】、 表1、2、実施例9（ファミリーなし）</td> <td>1, 7, 8, 11, 12 2-6, 9, 10</td> </tr> </tbody> </table>			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 A	WO 2011/030744 A1（東レ株式会社）2011.03.17, 【0090】-【0099】【0117】-【0163】、表1-4、 実施例1-20 & JP 4911248 B & CN 102549497 A & SG 179087 A & TW 201116930 A & KR 10-2012-0028406 A	1, 2, 7, 8, 11, 12 3-6, 9, 10	X A	JP 2007-183388 A（東レ株式会社）2007.07.19, 【0001】、【0002】、【0143】、【0147】-【0214】、 表1、2、実施例9（ファミリーなし）	1, 7, 8, 11, 12 2-6, 9, 10			
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 A	WO 2011/030744 A1（東レ株式会社）2011.03.17, 【0090】-【0099】【0117】-【0163】、表1-4、 実施例1-20 & JP 4911248 B & CN 102549497 A & SG 179087 A & TW 201116930 A & KR 10-2012-0028406 A	1, 2, 7, 8, 11, 12 3-6, 9, 10												
X A	JP 2007-183388 A（東レ株式会社）2007.07.19, 【0001】、【0002】、【0143】、【0147】-【0214】、 表1、2、実施例9（ファミリーなし）	1, 7, 8, 11, 12 2-6, 9, 10												
<p><input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>の日の後に公表された文献</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と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</td> </tr> <tr> <td>「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</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「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）</td> <td>「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</td> </tr> <tr> <td>「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td>「&」同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献	「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	「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	「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	「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	「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）	「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	「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献	「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	
* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献													
「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	「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													
「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	「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													
「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）	「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													
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献													
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願														
<p>国際調査を完了した日</p> <p>27.02.2014</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>11.03.2014</p>													
<p>国際調査機関の名称及びあて先</p> <p>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</p>	<p>特許庁審査官（権限のある職員）</p> <p>倉本 勝利</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3231</p>	<table border="1"> <tr> <td>2H</td> <td>4463</td> </tr> </table>	2H	4463										
2H	4463													

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	WO 2008/123053 A1 (東レ株式会社) 2008.10.16, 全文 & JP 5212103 B & WO 2008/123053 A1 & TW 200903163 A	1-12
A	JP 2007-156243 A (日産化学工業株式会社) 2007.06.21, 全文 (ファミリーなし)	1-12
A	JP 2008-033283 A (株式会社アイ. エス. ティ) 2008.02.14, 全文 (ファミリーなし)	1-12