

(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
2012 年 10 月 11 日(11.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/137840 A1

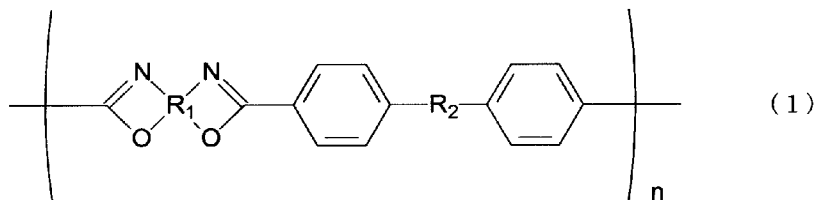
- (51) 国際特許分類:
C08G 73/22 (2006.01) *H01B 3/30* (2006.01)
C08L 79/04 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/059242
- (22) 国際出願日: 2012 年 4 月 4 日(04.04.2012)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2011-086300 2011 年 4 月 8 日(08.04.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三菱瓦斯化学株式会社(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.) [JP/JP]; 〒1008324 東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 本多 栄一 (HONDA Eiichi) [JP/JP]; 〒2540016 神奈川県平塚市東八幡五丁目 6 番 2 号 三菱瓦斯化学株式会社平塚研究所内 Kanagawa (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, 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, MD, 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, 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: POLYBENZOXAZOLE RESIN AND PRECURSOR THEREOF

(54) 発明の名称: ポリベンゾオキサゾール樹脂及びその前駆体



(57) Abstract: Provided are: a polybenzoxazole resin having a repeating unit represented by general formula (1), which has excellent electric insulation properties, heat resistance, mechanical properties, physical properties, dimensional stability and the like; and a polybenzoxazole precursor which enables the production of the polybenzoxazole resin and has excellent solubility in solvents and storage stability. (In formula (1), R₁ represents a tetravalent aromatic group; each N and each O that are bound to R₁ are paired, wherein N and O in each pair are respectively bound to adjacent carbon atoms located on the same aromatic ring; R₂ represents an alkanediyl group having 1-6 carbon atoms; and n represents an integer of 2-10000.)

(57) 要約: 電気絶縁特性、耐熱性、機械特性、物理特性、寸法安定性等に優れる、下記一般式 (1) で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール樹脂、ならびに該ポリベンゾオキサゾール樹脂を形成しうる、溶剤溶解性及び貯蔵安定性に優れたポリベンゾオキサゾール前駆体を提供する。(式 (1) 中、R₁は4価の芳香族基を表し、R₁に結合するNとOは対をなし、各対のNとOは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、R₂は炭素数1~6のアルカンジイル基を表し、nは2~10000の整数を示す。)

WO 2012/137840 A1

明 細 書

発明の名称：ポリベンゾオキサゾール樹脂及びその前駆体

技術分野

[0001] 本発明は、電気絶縁特性、耐熱性、機械特性、物理特性、寸法安定性等に優れるポリベンゾオキサゾール樹脂、ならびにポリベンゾオキサゾール樹脂を形成しうる、溶剤溶解性及び貯蔵安定性に優れたポリベンゾオキサゾール前駆体に関する。

背景技術

[0002] ポリベンゾオキサゾールは耐熱性、力学強度、寸法安定性、絶縁特性等に非常に優れたスーパーエンジニアリングプラスチックであり、プリント配線基板や回路基板等の電気電子機器等に幅広く使用されている。

[0003] ポリベンゾオキサゾールは、芳香族ジカルボン酸化合物とビス（ α -アミノフェノール）系化合物との縮合により得られるが、カルボン酸の形ではフェノールやアミンとの反応性が低いために、重合方法が種々研究されてきた。これらの重合方法については、非特許文献 1 に開示されているが、例えば、ビス（ α -アミノフェノール）系化合物とジカルボン酸をポリリン酸中で縮合させる手法が知られている。この場合、ポリリン酸が縮合剤かつ溶媒の役割を果たすことになり、実験室スケールでは操作が容易であるが、工業的規模では大量に副生してしまうリン酸の処理が課題となる。

[0004] また、カルボン酸を活性化させた形であるジカルボン酸クロリドとビス（ α -アミノフェノール）系化合物との反応では、アミノ基とフェノール性 OH 基との反応性に大きな差がないために、架橋構造が生成して不溶化してしまうという問題がある。このためビス（ α -アミノフェノール）系化合物をトリメチルシリル化し、重合させる方法が知られている。この方法によれば、選択的にアミド結合が生成し、ポリベンゾオキサゾールの前駆体であるポリヒドロキシアミドの高分子量体を得ることができる。この前駆体を 250℃程度的高温で処理することにより、ポリベンゾオキサゾールを得ることが

できる。しかしながらこの手法では、ジカルボン酸クロリドを使用するため、ハロゲンを含む塩の除去が必要であり、精製に多大な労力を必要とする。

[0005] 上記の課題を解決する方法として、例えば特許文献1には、ビス（*o*-アミノフェノール）系化合物と芳香族ジアルデヒドを反応させることを特徴とするポリベンゾオキサゾールの製造法が開示されている。この方法によれば、精製を特に必要とせずにポリベンゾオキサゾールが製造できる。しかしながら、この方法で得られるポリベンゾオキサゾールは、その前駆体の溶剤溶解性が悪いため、均一な前駆体溶液を得ることが困難であり、皮膜形成性が悪く、また得られた成形品の強度が小さく、脆いという欠点を有する。

[0006] 上記課題を解決する方法として、例えば特許文献2, 3では、ポリベンゾオキサゾール前駆体の溶解性を改善するため、その前駆体を閉環させないような特殊な構造を提案している。しかしながら閉環させない構造自身不安定な構造であることから貯蔵安定性が悪く、またジアルデヒド側の構造が剛直であることからその前駆体の溶剤溶解性が悪いため、均一な前駆体溶液を得ることが困難であり、皮膜形成性が悪く、また得られた成形品の強度が小さく、脆いという欠点を有する。

先行技術文献

特許文献

[0007] 特許文献1：特公昭47-1223号公報

特許文献2：特許第4456401号公報

特許文献3：特開2009-13378号公報

非特許文献

[0008] 非特許文献1：日本化学会編、「第4版実験化学講座28 高分子合成」丸善株式会社、1992年5月6日発行、p. 332～336

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、電気絶縁特性、耐熱性、機械特性、物理特性、寸法安定性等に優れるポリベンゾオキサゾール樹脂及びその前駆体に関するものであり、特に半導体用の層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等として有用なポリベンゾオキサゾール樹脂、ならびに該ポリベンゾオキサゾール樹脂を形成しうる、溶剤溶解性及び貯蔵安定性に優れたポリベンゾオキサゾール前駆体を提供することを目的とする。

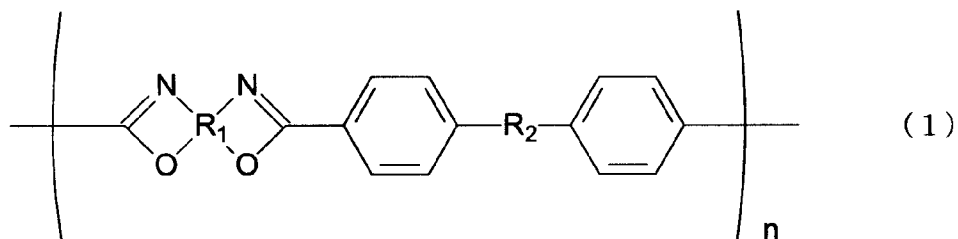
課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記目的を達成するべく鋭意検討を行った結果、特定のポリベンゾオキサゾール前駆体が、溶剤溶解性及び貯蔵安定性に優れ、かつ、該前駆体からなる、特定の構造を有するポリオキサゾール樹脂が、電気絶縁特性、耐熱性、機械特性、物理特性、寸法安定性等に優れることから、特に半導体用の層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等として有用であることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明は、

1. 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール樹脂、

[0011] [化1]

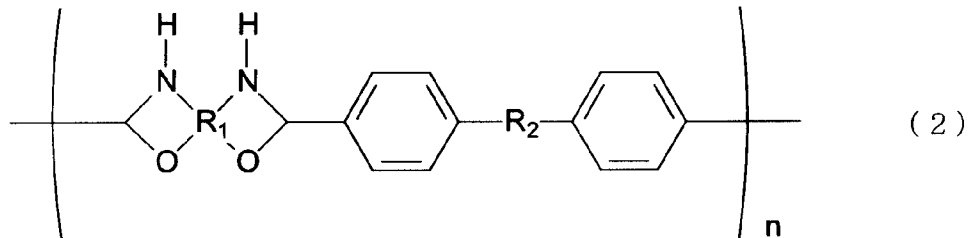


[0012] (式(1)中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合するNとOは対をなし、各対のNとOは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、 R_2 は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、 n は2～10000の整数を示す。

)

2. 下記一般式（2）で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、

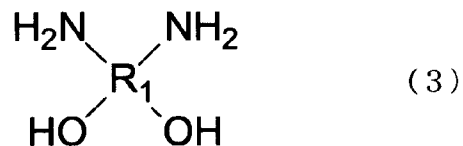
[0013] [化2]



[0014] （式（2）中、 R_1 、 R_2 、 n は前記と同じである。）

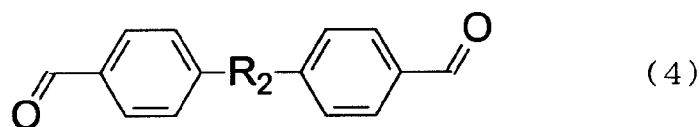
3. 下記一般式（3）で表される化合物と下記一般式（4）で表されるジアルデヒド化合物とを反応させることを特徴とする、上記2.に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法、

[0015] [化3]



[0016] （式（3）中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合する NH_2 基と OH 基は対をなし、各対の NH_2 基と OH 基は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合している。）

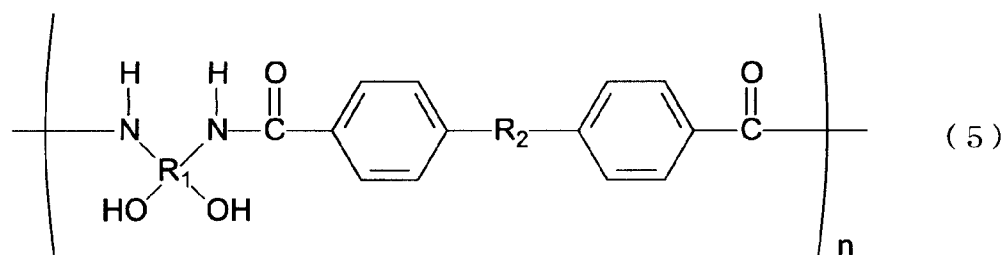
[0017] [化4]



[0018] （式（4）中、 R_2 は前記と同じである。）

4. 下記一般式（5）で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体、

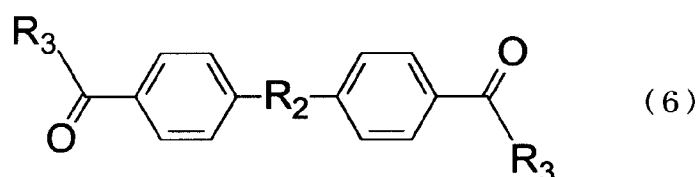
[0019] [化5]



[0020] (式(5)中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合するNとOHは対をなし、各対のNとOHは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、 R_2 は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、 n は2～10000の整数を示す。)

5. 前記一般式（3）で表される化合物と下記一般式（6）で表される化合物とを反応させることを特徴とする、上記4. に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法に関する。

[0021] [化6]



[0022] (式(6)中、 R_2 は前記と同じであり、 R_3 はOH、Cl、Br、I、 OR_4 の何れかを表し、 R_4 は炭素数3以下の炭化水素基を表す。)

[0023] さらに本発明は、前記 1. に記載のポリベンゾオキサゾール樹脂を含有する樹脂膜、ならびに前記 2. 又は 4. に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体を含有する被覆用組成物に関する。

発明の効果

[0024] 本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、溶剤溶解性が良好であることから貯蔵安定性にも優れており、特に半導体用の層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト

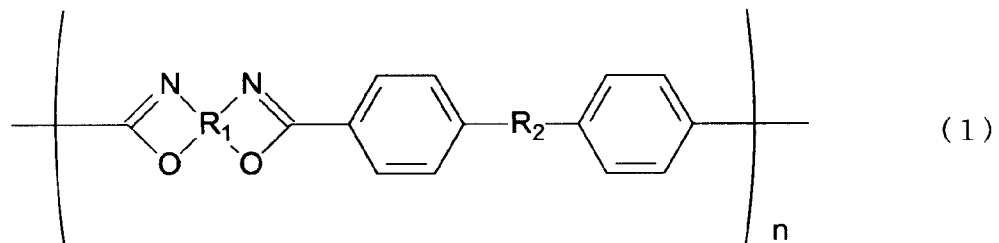
膜、液晶配向膜等として有用なポリベンゾオキサゾール樹脂膜を形成することができる。

発明を実施するための形態

[0025] [ポリベンゾオキサゾール樹脂]

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂は、下記一般式（１）

[0026] [化7]



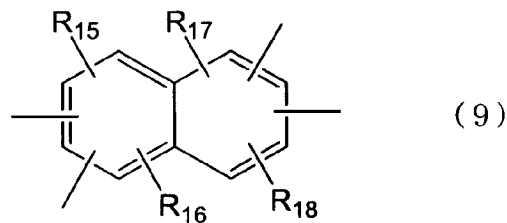
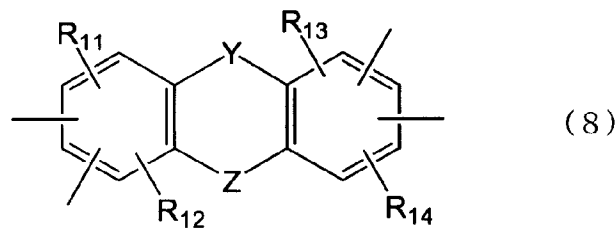
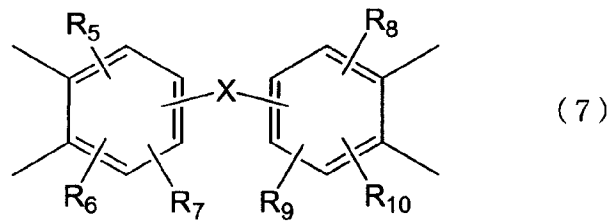
[0027] （式（１）中、 R_1 は４価の芳香族基を表し、 R_1 に結合するNとOは対をなし、各対のNとOは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、 R_2 は炭素数１～６のアルカンジイル基を表し、 n は２～１００００の整数を示す。）で示される繰り返し単位を有する。

上記芳香族基には、炭素環式の又は環中に窒素、酸素及び硫黄原子より選ばれるヘテロ原子を少なくとも１個、好ましくは１～３個含有する複素環式の、単環状もしくは多環状で、場合により縮合環を形成していてもよい芳香族基が包含される。

[0028] 前記一般式（１）において、 R_1 は、ポリベンゾオキサゾール樹脂の電気絶縁特性、耐熱性、機械特性、物理特性、寸法安定性等の観点から、下記一般式（７）～（９）で表されるいずれかの構造であることが好ましい。

[0029]

[化8]



[0030] (式(7)～(9)中、X、Y及びZはそれぞれ独立に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{19})_2-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{20})_2-\text{O}-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{22})_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{Si}(\text{R}_{22})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{23})_2-(\text{CH}_2)_a-$ (aは0～6の整数を示す。)又は直接結合を表し、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{23}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシル基、又は $-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}_3$ もしくは $-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}_3$ (bは0～5の整数を示す。)を表す。)

[0031] 上記のうち、 R_1 は、前記一般式(7)で示される構造であることがより好ましい。前記一般式(7)において、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{10}$ はいずれも水素原子であることが好ましい。また、Xは $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、

—CO—、—CO₂—、—NHCO—、—C(CF₃)₂—、—CF₂—、—C(CH₃)₂—、—CH(CH₃)—、及び直接結合からなる群から選ばれる1種以上であることがより好ましく、—C(CF₃)₂—であることがさらに好ましい。

前記R₁は1種のみでもよく、2種以上を併用してもよい。

[0032] また、前記一般式(1)において、R₂は炭素数1～6のアルカンジイル基であり、後述するポリベンゾオキサゾール前駆体の溶剤溶解性等の観点から、R₂は—(CH₂)_m—(mは2～6の整数を示す。)で表される構造であることが好ましく、mは2～4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。

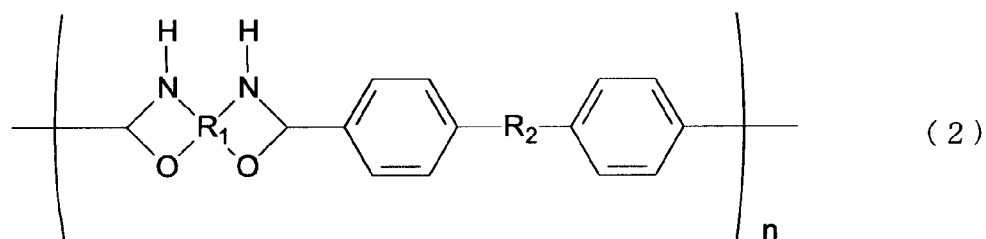
前記R₂は1種のみでもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明のポリベンゾオキサゾール樹脂は、電気絶縁特性、耐熱性、機械特性、物理特性、寸法安定性等に優れる。

[0033] [ポリベンゾオキサゾール前駆体]

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、下記一般式(2)

[0034] [化9]

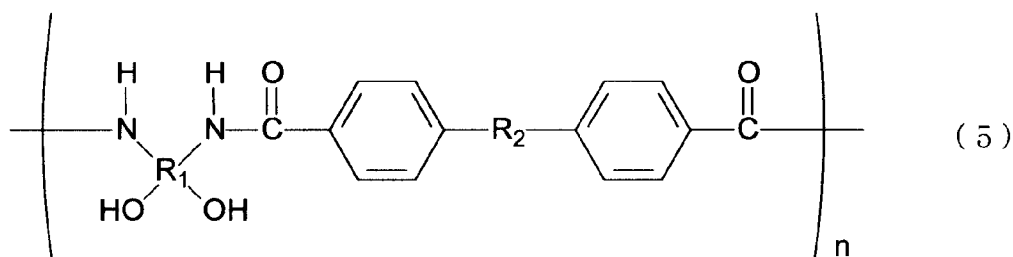


[0035] (式(2)中、R₁は4価の芳香族基を表し、R₁に結合するNとOは対をなし、各対のNとOは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、R₂は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、nは2～10000の整数を示す。)

で示される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体である。

[0036] また、本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、下記一般式(5)

[0037] [化10]



[0038] (式(5)中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合するNとOHは対をなし、各対のNとOHは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、 R_2 は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、 n は2～10000の整数を示す。)

で示される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体である。

上記芳香族基には、炭素環式の又は環中に窒素、酸素及び硫黄原子より選ばれるヘテロ原子を少なくとも1個、好ましくは1～3個含有する複素環式の、単環状もしくは多環状で、場合により縮合環を形成していてもよい芳香族基が包含される。

以下、前記一般式(2)で示される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体を「前駆体〔1〕」、前記一般式(5)で示される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体を「前駆体〔2〕」ともいう。

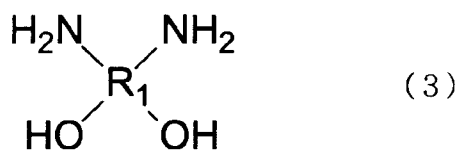
なお、前駆体〔1〕及び前駆体〔2〕において、好ましい R_1 及び R_2 は、前記ポリベンゾオキサゾール樹脂における好ましい R_1 及び R_2 と同じである。

[0039] (ポリベンゾオキサゾール前駆体〔1〕の製造方法)

上記ポリベンゾオキサゾール前駆体〔1〕は、下記一般式(3)で表される化合物(以下、「化合物(A)」ともいう)と、下記一般式(4)で表される化合物とを反応させて得られるものであることが好ましい。以下に、ポリベンゾオキサゾール前駆体〔1〕の好ましい製造方法について説明する。

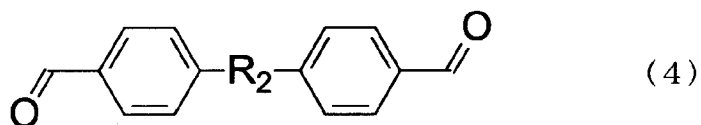
[0040]

[化11]



[0041] (式(3)中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合する NH_2 基と OH 基は対をなし、各対の NH_2 基と OH 基は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合している。)

[0042] [化12]

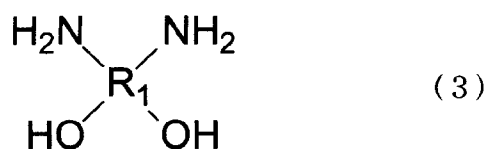


[0043] (式(4)中、 R_2 は炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。)

[0044] <化合物(A)>

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体〔1〕の製造において出発原料として使用される化合物(A)は、下記一般式(3)で表される化合物である。

[0045] [化13]



[0046] (式(3)中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合する NH_2 基と OH 基は対をなし、各対の NH_2 基と OH 基は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合している。)

上記芳香族基には、炭素環式の又は環中に窒素、酸素及び硫黄原子より選ばれるヘテロ原子を少なくとも1個、好ましくは1～3個含有する複素環式の、単環状もしくは多環状で、場合により縮合環を形成していてもよい芳香

族基が包含される。

[0047] 上記一般式(3)において、好ましい R_1 は、前記ポリベンゾオキサゾール樹脂における好ましい R_1 と同じである。

上記一般式(3)で表される化合物の具体例を挙げれば以下の通りである。これらは単なる例示であり、これらに限定されるものではない。

[0048] 2, 4-ジアミノ-1, 5-ベンゼンジオール、2, 5-ジアミノ-1, 4-ベンゼンジオール、2, 5-ジアミノ-3-フルオロ-1, 4-ベンゼンジオール、2, 5-ジアミノ-3, 6-ジフルオロ-1, 4-ベンゼンジオール、2, 5-ジアミノ-3, 6-ジフルオロ-1, 4-ベンゼンジオール、2, 6-ジアミノ-1, 5-ジヒドロキシナフタレン、1, 5-ジアミノ-2, 6-ジヒドロキシナフタレン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシナフタレン、1, 6-ジアミノ-2, 5-ジヒドロキシナフタレン、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、2, 3'-ジアミノ-3, 2'-ジヒドロキシビフェニル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルビフェニル、2, 3'-ジアミノ-3, 2'-ジヒドロキシ-6, 6'-トリフルオロメチルビフェニル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-トリフルオロメチルビフェニル、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジトリフルオロメチルビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジトリフルオロメチルビフェニル、2, 3'-ジアミノ-3, 2'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジトリフルオロメチルビフェニル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-5, 5'-ジトリフルオロメチルビフェニル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルメタン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル)メ

タン、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）メタン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニルメタン、ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル）ジフルオロメタン、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルジフルオロメタン、ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）ジフルオロメタン、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）ジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニルジフルオロメタン、ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）エーテル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）エーテル、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）エーテル、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニルエーテル、ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ケトン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルケトン、ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）、ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）ケトン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニルケトン、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル）プロパン、2, 2-（3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニル）プロパン、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）プロパン、2, 2-ビス（4-アミノ-3-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル）プロパン、2, 2-（3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニル）プロパン、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 (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2- (3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシ-6-トリフルオロメチルフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2, 2- (3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシ-6, 6'-ジトリフルオロメチルジフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) スルホン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) スルフィド、4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル 4-アミノ-3-ヒドロキシベンゾエート、4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル 4-アミノ-3-ヒドロキシベンゾエート、N- (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) 4-アミノ-3-ヒドロキシベンズアニリド、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) ジメチルシラン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) ジメチルシラン、3, 4'-ジアミノ-4, 3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル) テトラメチルジシロキサン、ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) テトラメチルジシロキサン、2, 4'-ビス (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル、2, 4'-ビス [4- (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 4'-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) ビフェニル、4, 4'-ビス [4- (4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 4'-ビス [4- (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] エーテル、2, 4'-ビス [4- (3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ) フェニル] エーテル

、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゾフェノン
、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゾフェノン
、4, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゾフェノン
、2, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゾフェノン
、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)プロパン、2, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、2, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、2, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロビフェニル、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロベンゾフェノン、4, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロベンゾフェノン、2, 4'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)オクタフルオロベンゾフェノン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ-5-トリフルオロメチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 8-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシジベンゾフラン、2, 8-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシフルオレン、2, 6-ジアミノ-3, 7-ジヒドロキシキサンテン、9, 9-ビス[4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレンなど。
。

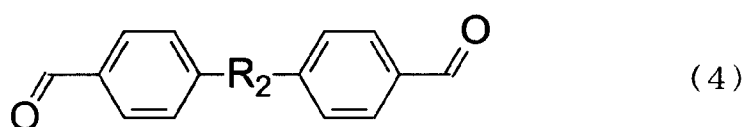
これら化合物のうち、特に2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンが好ましい。

これらの化合物はそれぞれ単独で 사용할 수 있거나 또는 2 種類以上併用してもよい。

[0049] <一般式 (4) で表される化合物>

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体〔1〕の製造方法に従い上記一般式 (3) で表される化合物 (A) と反応せしめられる化合物は、下記一般式 (4) で表される化合物である。

[0050] [化14]



[0051] (式 (4) 中、 R_2 は炭素数 1 ~ 6 のアルカンジイル基を表す。)

[0052] 上記一般式 (4) において、好ましい R_2 は、前記ポリベンゾオキサゾール樹脂における好ましい R_2 と同じである。

上記一般式 (4) で表される化合物の具体例としては、ジフェニルメタンジアルデヒド、ジフェニルエタンジアルデヒド、1, 3-ジフェニルプロパンジアルデヒド、1, 2-ジフェニルプロパンジアルデヒド、1, 4-ジフェニルブタンジアルデヒド、1, 3-ジフェニルブタンジアルデヒド、1, 2-ジフェニルブタンジアルデヒド、2, 3-ジフェニルブタンジアルデヒド、1, 5-ジフェニルペンタンジアルデヒド、1, 4-ジフェニルペンタンジアルデヒド、1, 3-ジフェニルペンタンジアルデヒド、1, 2-ジフェニルペンタンジアルデヒド、2, 4-ジフェニルペンタンジアルデヒド、2, 3-ジフェニルペンタンジアルデヒド、1, 6-ジフェニルヘキサンジアルデヒド、1, 5-ジフェニルヘキサンジアルデヒド、1, 4-ジフェニルヘキサンジアルデヒド、1, 3-ジフェニルヘキサンジアルデヒド、1, 2-ジフェニルヘキサンジアルデヒド、2, 5-ジフェニルヘキサンジアルデヒド、2, 4-ジフェニルヘキサンジアルデヒド、2, 3-ジフェニルヘキサンジアルデヒド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンジアル

デヒドが挙げられるが、特にジフェニルエタンジアルデヒド、1, 3-ジフェニルプロパンジアルデヒドが好ましい。

これらの化合物はそれぞれ単独で使うことができ又は2種類以上併用してもよい。

[0053] <化合物(A)と一般式(4)で表される化合物との反応>

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体〔1〕の製造方法において、化合物(A)と前記一般式(4)で表される化合物との反応は、通常、常温ないし約200℃間の温度、好ましくは常温ないし約160℃の温度で、さらに好ましくは水と相溶せず沸点が100℃から180℃であるトルエンなどの溶剤を反応物が析出しない範囲内の配合比で混合し、還流脱水を行いながら2～72時間程度で行うことができる。

[0054] 化合物(A)と前記一般式(4)で表される化合物との反応は、シッフ塩基の形成反応であり、それ自体既知の方法で実施することができる。例えば、化合物(A)及び前記一般式(4)で表される化合物を、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-ピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～10の脂肪族アルコール類；フェノール、クレゾール等の芳香族基含有フェノール類；ベンジルアルコール等の芳香族基含有アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、又はそれらのグリコール類のメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール等のモノエーテルもしくはジエーテル又は当該モノエーテルのエステル類等のグリコールエーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；

脂肪族及びトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類等、さらにジメチルスルホキシド等の不活性溶媒中で、通常、常温ないし約 200℃間の温度、好ましくは 100℃ないし約 160℃の温度で 2～72 時間程度反応させることにより行うことができる。これらの溶剤は必要に応じて単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。

[0055] 化合物 (A) と前記一般式 (4) で表される化合物との配合割合は、化合物 (A) 1 モルあたり、前記一般式 (4) で表される化合物が 0.5～1.5 モル、特に 0.7～1.3 モルの範囲内であることが好ましい。

[0056] (ポリベンゾオキサゾール前駆体〔2〕の製造方法)

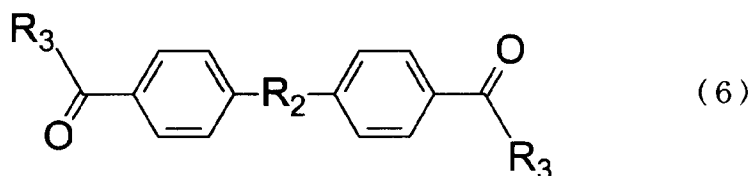
前記ポリベンゾオキサゾール前駆体〔2〕は、前記一般式 (3) で表される化合物 (化合物 (A)) と、下記一般式 (6) で表される化合物とを反応させて得られるものであることが好ましい。以下に、ポリベンゾオキサゾール前駆体〔2〕の好ましい製造方法について説明する。

前記一般式 (3) で表される化合物 (化合物 (A)) については、前述のとおりである。

[0057] <一般式 (6) で表される化合物>

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体〔2〕の製造方法に従い上記一般式 (3) で表される化合物 (A) と反応せしめられる化合物は、下記一般式 (6) で表される。

[0058] [化15]



[0059] (式 (6) 中、 R_2 は炭素数 1～6 のアルカンジイル基を表し、 R_3 は OH、Cl、Br、I、 OR_4 の何れかを表し、 R_4 は炭素数 3 以下の炭化水素基を表す。)

[0060] 上記一般式 (6) において、好ましい R_2 は、前記ポリベンゾオキサゾール

樹脂における好ましい R_2 と同じである。

上記一般式（6）で表される化合物の具体例としては、ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸、1，3-ジフェニルプロパンジカルボン酸、1，2-ジフェニルプロパンジカルボン酸、1，4-ジフェニルブタンジカルボン酸、1，3-ジフェニルブタンジカルボン酸、1，2-ジフェニルブタンジカルボン酸、2，3-ジフェニルブタンジカルボン酸、1，5-ジフェニルペンタンジカルボン酸、1，4-ジフェニルペンタンジカルボン酸、1，3-ジフェニルペンタンジカルボン酸、1，2-ジフェニルペンタンジカルボン酸、2，4-ジフェニルペンタンジカルボン酸、2，3-ジフェニルペンタンジカルボン酸、1，6-ジフェニルヘキサンジカルボン酸、1，5-ジフェニルヘキサンジカルボン酸、1，4-ジフェニルヘキサンジカルボン酸、1，3-ジフェニルヘキサンジカルボン酸、1，2-ジフェニルヘキサンジカルボン酸、2，5-ジフェニルヘキサンジカルボン酸、2，4-ジフェニルヘキサンジカルボン酸、2，3-ジフェニルヘキサンジカルボン酸、2，3-ジメチル-2，3-ジフェニルブタンジカルボン酸等のジカルボン酸、

[0061] ジフェニルメタンジカルボン酸アルキル、ジフェニルエタンジカルボン酸アルキル、1，3-ジフェニルプロパンジカルボン酸アルキル、1，2-ジフェニルプロパンジカルボン酸アルキル、1，4-ジフェニルブタンジカルボン酸アルキル、1，3-ジフェニルブタンジカルボン酸アルキル、1，2-ジフェニルブタンジカルボン酸アルキル、2，3-ジフェニルブタンジカルボン酸アルキル、1，5-ジフェニルペンタンジカルボン酸アルキル、1，4-ジフェニルペンタンジカルボン酸アルキル、1，3-ジフェニルペンタンジカルボン酸アルキル、1，2-ジフェニルペンタンジカルボン酸アルキル、2，4-ジフェニルペンタンジカルボン酸アルキル、2，3-ジフェニルペンタンジカルボン酸アルキル、1，6-ジフェニルヘキサンジカルボン酸アルキル、1，5-ジフェニルヘキサンジカルボン酸アルキル、1，4-ジフェニルヘキサンジカルボン酸アルキル、1，3-ジフェニルヘキサン

ジカルボン酸アルキル、1, 2-ジフェニルヘキサンジカルボン酸アルキル、2, 5-ジフェニルヘキサンジカルボン酸アルキル、2, 4-ジフェニルヘキサンジカルボン酸アルキル、2, 3-ジフェニルヘキサンジカルボン酸アルキル、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸アルキル等のジカルボン酸アルキル（アルキルとはメチル、エチル、1-プロピル、2-プロピルのいずれかを表す）、

[0062] ジフェニルメタンジカルボン酸クロリド、ジフェニルエタンジカルボン酸クロリド、1, 3-ジフェニルプロパンジカルボン酸クロリド、1, 2-ジフェニルプロパンジカルボン酸クロリド、1, 4-ジフェニルブタンジカルボン酸クロリド、1, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸クロリド、1, 2-ジフェニルブタンジカルボン酸クロリド、2, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸クロリド、1, 5-ジフェニルペンタンジカルボン酸クロリド、1, 4-ジフェニルペンタンジカルボン酸クロリド、1, 3-ジフェニルペンタンジカルボン酸クロリド、1, 2-ジフェニルペンタンジカルボン酸クロリド、2, 4-ジフェニルペンタンジカルボン酸クロリド、2, 3-ジフェニルペンタンジカルボン酸クロリド、1, 6-ジフェニルヘキサンジカルボン酸クロリド、1, 5-ジフェニルヘキサンジカルボン酸クロリド、1, 4-ジフェニルヘキサンジカルボン酸クロリド、1, 3-ジフェニルヘキサンジカルボン酸クロリド、1, 2-ジフェニルヘキサンジカルボン酸クロリド、2, 5-ジフェニルヘキサンジカルボン酸クロリド、2, 4-ジフェニルヘキサンジカルボン酸クロリド、2, 3-ジフェニルヘキサンジカルボン酸クロリド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸クロリド等のジカルボン酸クロリド、

[0063] ジフェニルメタンジカルボン酸ブロミド、ジフェニルエタンジカルボン酸ブロミド、1, 3-ジフェニルプロパンジカルボン酸ブロミド、1, 2-ジフェニルプロパンジカルボン酸ブロミド、1, 4-ジフェニルブタンジカルボン酸ブロミド、1, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸ブロミド、1, 2-ジフェニルブタンジカルボン酸ブロミド、2, 3-ジフェニルブタンジカ

ルボン酸ブロミド、1, 5-ジフェニルペンタンジカルボン酸ブロミド、1, 4-ジフェニルペンタンジカルボン酸ブロミド、1, 3-ジフェニルペンタンジカルボン酸ブロミド、1, 2-ジフェニルペンタンジカルボン酸ブロミド、2, 4-ジフェニルペンタンジカルボン酸ブロミド、2, 3-ジフェニルペンタンジカルボン酸ブロミド、1, 6-ジフェニルヘキサジカルボン酸ブロミド、1, 5-ジフェニルヘキサジカルボン酸ブロミド、1, 4-ジフェニルヘキサジカルボン酸ブロミド、1, 3-ジフェニルヘキサジカルボン酸ブロミド、1, 2-ジフェニルヘキサジカルボン酸ブロミド、2, 5-ジフェニルヘキサジカルボン酸ブロミド、2, 4-ジフェニルヘキサジカルボン酸ブロミド、2, 3-ジフェニルヘキサジカルボン酸ブロミド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸ブロミド等のジカルボン酸ブロミド、

[0064] ジフェニルメタンジカルボン酸ヨウジド、ジフェニルエタンジカルボン酸ヨウジド、1, 3-ジフェニルプロパンジカルボン酸ヨウジド、1, 2-ジフェニルプロパンジカルボン酸ヨウジド、1, 4-ジフェニルブタンジカルボン酸ヨウジド、1, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸ヨウジド、1, 2-ジフェニルブタンジカルボン酸ヨウジド、2, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸ヨウジド、1, 5-ジフェニルペンタンジカルボン酸ヨウジド、1, 4-ジフェニルペンタンジカルボン酸ヨウジド、1, 3-ジフェニルペンタンジカルボン酸ヨウジド、1, 2-ジフェニルペンタンジカルボン酸ヨウジド、2, 4-ジフェニルペンタンジカルボン酸ヨウジド、2, 3-ジフェニルペンタンジカルボン酸ヨウジド、1, 6-ジフェニルヘキサジカルボン酸ヨウジド、1, 5-ジフェニルヘキサジカルボン酸ヨウジド、1, 4-ジフェニルヘキサジカルボン酸ヨウジド、1, 3-ジフェニルヘキサジカルボン酸ヨウジド、1, 2-ジフェニルヘキサジカルボン酸ヨウジド、2, 5-ジフェニルヘキサジカルボン酸ヨウジド、2, 4-ジフェニルヘキサジカルボン酸ヨウジド、2, 3-ジフェニルヘキサジカルボン酸ヨウジド、2, 3-ジメチル-2, 3-ジフェニルブタンジカルボン酸ヨウ

ジド等のジカルボン酸ヨウジドが挙げられるが、特にジフェニルエタンジカルボン酸誘導体、及び1, 3-ジフェニルプロパンジカルボン酸誘導体が好ましく、ジフェニルエタンジカルボン酸クロリド及び1, 3-ジフェニルプロパンカルボン酸クロリドがより好ましい。

これら化合物はそれぞれ単独で使うことができ又は2種類以上併用してもよい。

[0065] <化合物(A)と一般式(6)で表される化合物との反応>

化合物(A)と前記一般式(6)で表される化合物との反応は、前記一般式(6)で表される化合物がジカルボン酸もしくはジカルボン酸エステルの場合、通常、常温ないし約200℃間の温度、好ましくは常温ないし約160℃の温度で、さらに好ましくは水と相溶せず沸点が100℃から180℃であるトルエンなどの溶剤を反応物が析出しない範囲内の配合比で混合し、還流脱水もしくは還流脱アルコールを行いながら2~72時間程度で行うことができる。

[0066] また、前記一般式(6)で表される化合物がジカルボン酸ハライドの場合、通常、-20℃ないし約150℃間の温度、好ましくは-10℃ないし約100℃の温度で、さらに好ましくは-5℃ないし70℃間の温度で行うことが望ましく、反応により発生するハロゲン化水素を中和させる目的でトリエチルアミンやピリジン、N, N-ジメチル-4-アミノピリジン等の三級アミンや水酸化アルカリを添加し、2~72時間程度で行うことができる。

[0067] 化合物(A)と前記一般式(6)で表される化合物との反応は、アミド基の形成反応であり、それ自体既知の方法で実施することができる。

例えば、化合物(A)及び前記一般式(6)で表される化合物を、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-ピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類； γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸メ

チル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数 1 ～ 10 の脂肪族アルコール類；フェノール、クレゾール等の芳香族基含有フェノール類；ベンジルアルコール等の芳香族基含有アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、又はそれらのグリコール類のメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール等のモノエーテルもしくはジエーテル又は当該モノエーテルのエステル類等のグリコールエーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；脂肪族及びトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類等、さらにジメチルスルホキシド等の不活性溶媒中で、前記温度条件にて 2 ～ 72 時間程度反応させることにより行うことができる。これらの溶剤は必要に応じて単独で又は 2 種類以上を混合して用いることができる。

[0068] 化合物（A）と前記一般式（6）で表される化合物との配合割合は、化合物（A）1 モルあたり前記一般式（6）で表される化合物が 0.5 ～ 1.5 モル、特に 0.7 ～ 1.3 モルの範囲内であることが好ましい。

[0069] 以上に述べた如くして製造される本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体〔1〕及び〔2〕は、加熱酸化すると前記一般式（2）で示される繰り返し単位を有する、電気絶縁特性、耐熱性、機械特性、物理特性、寸法安定性等に優れたポリベンゾオキサゾール樹脂が生成する。

[0070] [被覆用組成物及び樹脂膜]

また、本発明は、前記ポリベンゾオキサゾール前駆体を含有する被覆用組成物、及び、前記ポリベンゾオキサゾール樹脂を含有する樹脂膜に関する。

本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、必要に応じて、溶剤及び／又は各種の添加剤、例えば、界面活性剤やカップリング剤等を配合することにより、半導体用層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等の膜の形成に有用な被覆用組成物とすることができる。

[0071] 上記溶剤は、本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体及び必要に応じて用いられる添加剤を溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、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－ピロリドン等のアミド類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類； γ －ブチロラクトン、 γ －バレロラクトン、 δ －バレロラクトン、 γ －カプロラクトン、 ε －カプロラクトン、 α －メチル－ γ －ブチロラクトン、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；メタノール、エタノール、プロパノール等の炭素数1～10の脂肪族アルコール類；フェノール、クレゾール等の芳香族基含有フェノール類；ベンジルアルコール等の芳香族基含有アルコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、又はそれらのグリコール類のメタノール、エタノール、ブタノール、ヘキサノール、オクタノール、ベンジルアルコール、フェノール、クレゾール等のモノエーテルもしくはジエーテル又は当該モノエーテルのエステル類等のグリコールエーテル類；ジオキサン、テトラヒドロフラン等の環状エーテル類；エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の環状カーボネート類；脂肪族及び芳香族炭化水素類等、さらにジメチルスルホキシド等を挙げることができる。これらの溶剤は必要に応じて単独で又は2種類以上を混合して用いることができる。

[0072] 上記被覆用組成物における本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体の含有量は、厳密に制限されるものではなく、その用途等に応じて変えることができるが、一般には、樹脂固形分濃度で5～80質量%、特に10～70質量%の範囲内が好適である。

[0073] 本発明の被覆用組成物を適用することができる基材には特に制約はなく、例えば、シリコンウエハー、ガリウムヒ素類等の半導体材料、金属、金属酸化物、セラミックス、樹脂、銅箔をラミネートしたプリント回路用基板、ガラス等が挙げられ、該被覆用組成物はこれらの基材に対して、例えば、スピンコーティング、スプレーコーティング、ロールコーティング、カーテンフ

ローコーティング、印刷法等のそれ自体既知のコーティング法で塗布することができる。

- [0074] 形成される塗膜は次いで乾燥し焼付けされる。そのときの塗布膜厚は厳密に制限されるものではなく、使用目的等に応じて変えることができるが、通常、乾燥膜厚で約0.1～約100 μm 、好ましくは約0.5～約30 μm の範囲内とすることができる。形成されるポリベンゾオキサゾール前駆体塗膜は、通常、必要に応じて80～190℃の温度で約10秒～約120分間プリベイクした後、200～500℃、好ましくは250～400℃の温度で約10～約300分間焼付けることにより、ポリベンゾオキサゾール樹脂膜に変えることができる。

実施例

- [0075] 以下、実施例及び比較例を挙げて、本発明をより具体的に説明する。なお、以下、「%」はいずれも重量基準によるものとする。

なお、本発明における評価のための測定は以下の方法で行った。実施例1～3、比較例1～4について、固形分濃度と、数平均分子量及び粘度の測定結果を表1にまとめた。また、実施例4～6、比較例5～6についてTG／DTA測定結果を表2にまとめた。

- [0076] (1) 数平均分子量

数平均分子量についてはゲル浸透クロマトグラフィー(GPC)測定により求めた。GPC測定は、昭和電工株式会社製「Shodex GPC SYSTEM-11」にて行った。溶媒にはヘキサフルオロイソプロパノール(HFIP)を用い、サンプルのポリベンゾオキサゾール10mgを10gのHFIPに溶解させて測定に用いた。測定条件は、測定カラムは昭和電工株式会社製GPC標準カラム(カラムサイズ300×8.0mm I.D.)のHFIP-806Mを2本、リファレンスカラムHFIP-800を2本用い、カラム温度40℃、溶媒流量1.0mL/minとした。標準試料にはpMMAを使用し、データ処理ソフトは昭和電工株式会社製「SIC-480II」を使用した。

(2) 粘度

粘度測定は、TOKIMEC社製「VISCOMETOR BM型」を使用し、25℃の条件にて行った。

(3) 重量減少温度

重量減少温度測定は、(株)島津製作所製のTG/DTA測定装置「DTG-60型」を使用し、0℃から800℃まで10℃/分の昇温速度で行った。

[0077] 実施例1 (ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造)

トルエンを満たしたディーンスターク水分離器及び冷却管をつけた100ml丸底フラスコに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14.65g(40mmol)、4, 4'-ジホルミルー1, 2-ジフェニルエタン9.531g(40mmol)及びN, N-ジメチルホルムアミド20mlを加え、窒素封入下10時間還流させながら、脱水反応を行った。得られた溶液から減圧蒸留にてトルエンを留去して、固形分54%及び粘度3000mPa・sのポリベンゾオキサゾール前駆体溶液(A1)を得た。該前駆体は、数平均分子量約6,000であった。

合成物の確認は、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液(A1)少量を100mlのメタノール中に投じて沈殿させ、沈殿物をフィルター濾過し、減圧乾燥してポリベンゾオキサゾール前駆体の固体を得て¹H-NMR分析により行った。その結果、¹H-NMR分析(DMSO-d₆)チャートにおいて、イミン結合に特有の8.66ppmのプロトンの消失、及び閉環後に特有の6.11ppmのプロトンの生成が確認できたことから、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液(A1)が前記一般式(2)で表される繰り返し単位を有することを確認した。

[0078] 実施例2 (ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造)

トルエンを満たしたディーンスターク水分離器及び冷却管をつけた100ml丸底フラスコに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14.65g(40mmol)、4, 4'-ジホル

ミルー 1, 3-ジフェニルプロパン 10.09 g (40 mmol) 及び N, N-ジメチルホルムアミド 20 ml を加え、窒素封入下 10 時間還流させながら、脱水反応を行った。得られた溶液から減圧蒸留にてトルエンを留去して、固形分 55% 及び粘度 2000 mPa・s のポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A2) を得た。該前駆体は、数平均分子量約 7,000 であった。

合成物の確認は、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A2) 少量を 100 ml のメタノール中に投じて沈殿させ、沈殿物をフィルター濾過し、減圧乾燥してポリベンゾオキサゾール前駆体の固体を得て $^1\text{H-NMR}$ 分析により行った。その結果、 $^1\text{H-NMR}$ 分析 (DMSO- d_6) チャートにおいて、イミン結合に特有の 8.66 ppm のプロトンの消失、及び閉環後に特有の 6.11 ppm のプロトンの生成が確認できたことから、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A2) が一般式 (2) で表される繰り返し単位を有することを確認した。

[0079] 実施例 3 (ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造)

冷却機能を有する 100 ml 丸底フラスコに 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 14.65 g (40 mmol)、トリエチルアミン 8.10 g (80 mmol) に N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml を添加後、N, N-ジメチルホルムアミド 10 ml にジベンジル-4, 4'-ジカルボニルクロリド 12.28 g (40 mmol) を溶解させたものを、窒素封入下 0°C で 30 分かけて滴下した。滴下終了後、室温まで戻し、更に 5 時間攪拌反応を行って、固形分 54% 及び粘度 1000 mPa・s のポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A3) を得た。該前駆体は、数平均分子量約 6,000 であった。

合成物の確認は、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A3) 少量を 100 ml のメタノール中に投じて沈殿させ、沈殿物をフィルター濾過し、減圧乾燥してポリベンゾオキサゾール前駆体の固体を得て KBr 法により FT-IR スペクトルを測定することにより行った。その結果、アミド結合に

特徴的な吸収が 1632 cm^{-1} 付近に、また OH 基に由来する幅広い吸収が 3418 cm^{-1} をピークとして認められた。以上のことから、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A 3) が一般式 (5) で表される繰り返し単位を有することを確認した。

[0080] 実施例 4 (ポリベンゾオキサゾール樹脂の薄膜形成)

実施例 1 で得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A 1) をガラス基板上に流延し、アプリケーションにて $50\text{ }\mu\text{m}$ の薄膜を形成し、 150°C のホットプレート上で 1 時間加熱処理した。その後、ホットプレート温度を 200°C 、 250°C 、 300°C とした状態で各 1 時間保持した。得られた薄膜について FT-IR スペクトルを測定したところ、 1557 cm^{-1} 付近、 1574 cm^{-1} 付近にベンゾオキサゾール環形成に由来する吸収が確認された。また、 $^1\text{H-NMR}$ 分析 ($\text{DMSO}-d_6$) チャートにおいて、ヘテロ原子に隣接したベンジル位特有の 6.11 ppm のプロトンが消失した。以上のことからポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A 1) より得られた、薄膜のポリベンゾオキサゾール樹脂 (B 1) が得られていることを確認した。得られた薄膜のポリベンゾオキサゾール樹脂 (B 1) について TG/DTA 測定を行ったところ、空気中での 5% 重量減少温度は 556°C 、10% 重量減少温度は 595°C であった。

[0081] 実施例 5 (ポリベンゾオキサゾール樹脂の薄膜形成)

実施例 2 で得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A 2) を用いて、実施例 4 と同様の方法でポリベンゾオキサゾール樹脂 (B 2) を得た。得られたポリベンゾオキサゾール樹脂 (B 2) について TG/DTA 測定を行ったところ、空気中での 5% 重量減少温度は 540°C 、10% 重量減少温度は 573°C であった。

[0082] 実施例 6 (ポリベンゾオキサゾール樹脂の薄膜形成)

実施例 3 で得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (A 3) を用いて、実施例 4 と同様の方法でポリベンゾオキサゾール樹脂 (B 3) を得た。得られたポリベンゾオキサゾール樹脂 (B 3) について TG/DTA 測定を行

ったところ、空気中での5%重量減少温度は555℃、10%重量減少温度は596℃であった。

[0083] 比較例 1

トルエンを満たしたディーンスターク水分離器及び冷却管をつけた100ml丸底フラスコに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14.64g(40mmol)、テレフタルアルデヒド5.36g(40mmol)及びN, N-ジメチルホルムアミド20mlを加え、窒素封入下5時間還流させた。得られた溶液から減圧蒸留にて10時間還流させながら、脱水反応を行った。得られた溶液から減圧蒸留にてトルエンを留去したが、ポリベンゾオキサゾール前駆体(C1)は溶液にはならず、固体析出が認められた。該前駆体は、数平均分子量約5,000であった。

合成物の確認は固体析出した上記ポリベンゾオキサゾール前駆体(C1)を¹H-NMR分析により行った。その結果、¹H-NMR分析(DMSO-d₆)チャートにおいて、イミン結合に特有の8.66ppmのプロトンの消失、及び閉環後に特有の6.11ppmのプロトンの生成が確認できた。

[0084] 比較例 2

トルエンを満たしたディーンスターク水分離器及び冷却管をつけた100ml丸底フラスコに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14.64g(40mmol)、イソフタルアルデヒド5.36g(40mmol)及びN, N-ジメチルホルムアミド20mlを加え、窒素封入下5時間還流させた。得られた溶液から減圧蒸留にて10時間還流させながら、脱水反応を行った。得られた溶液から減圧蒸留にてトルエンを留去したが、ポリベンゾオキサゾール前駆体(C2)は溶液にはならず、固体析出が認められた。該前駆体は、数平均分子量約4,000であった。

合成物の確認は、固体析出した上記ポリベンゾオキサゾール前駆体(C2)を¹H-NMR分析により行った。その結果、¹H-NMR分析(DMSO-

d 6) チャートにおいて、イミン結合に特有の 8. 6 6 p p m のプロトンの消失、及び閉環後に特有の 6. 1 1 p p m のプロトンの生成が確認できた。

[0085] 比較例 3

冷却機能を有する 1 0 0 m l 丸底フラスコに 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 1 4. 6 4 g (4 0 m m o l)、トリエチルアミン 8. 1 0 g (8 0 m m o l) に N, N-ジメチルホルムアミド 1 0 m l を添加後、N, N-ジメチルホルムアミド 1 0 m l にテレフタル酸クロリド 8. 1 2 g (4 0 m m o l) を溶解させたものを、窒素封入下 0℃ で 3 0 分かけて滴下した。滴下終了後、室温まで戻し、更に 5 時間攪拌反応を行って、固形分 5 0 % 及び粘度 5 0 0 0 m P a · s のポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (C 3) を得た。該前駆体は、数平均分子量約 5, 0 0 0 であった。

合成物の確認は、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (C 3) 少量を 1 0 0 m l のメタノール中に投じて沈殿させ、沈殿物をフィルター濾過し、減圧乾燥してポリベンゾオキサゾール前駆体の固体を得て K B r 法により F T - I R スペクトルを測定することにより行った。その結果、アミド結合に特徴的な吸収が $1 6 3 2 \text{ cm}^{-1}$ 付近に、また O H 基に由来する幅広い吸収が $3 4 1 8 \text{ cm}^{-1}$ をピークとして認められた。

[0086] 比較例 4

冷却機能を有する 1 0 0 m l 丸底フラスコに 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 1 4. 6 4 g (4 0 m m o l)、トリエチルアミン 8. 1 0 g (8 0 m m o l) に N, N-ジメチルホルムアミド 1 0 m l を添加後、N, N-ジメチルホルムアミド 1 0 m l に 4, 4'-オキシジベンゾイルクロリド 1 1. 8 0 g (4 0 m m o l) を溶解させたものを、窒素封入下 0℃ で 3 0 分かけて滴下した。滴下終了後、室温まで戻し、更に 5 時間攪拌反応を行った。得られたものは固形分 5 4 % 及び粘度 6 0 0 0 m P a · s のポリベンゾオキサゾール前駆体溶液 (C 4) を得た。該前駆体は、数平均分子量約 6, 0 0 0 であった。

合成物の確認は、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体溶液（C 4）少量を 100 ml のメタノール中に投じて沈殿させ、沈殿物をフィルター濾過し、減圧乾燥してポリベンゾオキサゾール前駆体の固体を得て K B r 法により F T - I R スペクトルを測定することにより行った。その結果、アミド結合に特徴的な吸収が 1632 cm^{-1} 付近に、また O H 基に由来する幅広い吸収が 3418 cm^{-1} をピークとして認められた。

[0087] 比較例 5

比較例 3 で得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液（C 3）を用いて、実施例 4 と同様の方法でポリベンゾオキサゾール樹脂（D 3）を得た。得られたポリベンゾオキサゾール樹脂（D 3）について T G / D T A 測定を行ったところ、空気中での 5 % 重量減少温度は 560°C 、10 % 重量減少温度は 599°C であった。

[0088] 比較例 6

比較例 4 で得られたポリベンゾオキサゾール前駆体溶液（C 4）を用いて、実施例 4 と同様の方法でポリベンゾオキサゾール樹脂（D 4）を得た。得られたポリベンゾオキサゾール樹脂（D 4）について T G / D T A 測定を行ったところ、空気中での 5 % 重量減少温度は 542°C 、10 % 重量減少温度は 571°C であった。

[0089] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
前駆体溶液の固形分濃度（質量%）	54	55	54	固体析出	固体析出	50	54
数平均分子量	6,000	7,000	6,000	5,000	4,000	5,000	6,000
初期粘度（mPa・s）	3,000	2,000	1,000	—	—	5,000	6,000
1ヶ月後粘度（mPa・s）	3,000	2,000	1,000	—	—	固体析出	100,000
6ヶ月後粘度（mPa・s）	3,000	2,000	2,000	—	—	—	固体析出
12ヶ月後粘度（mPa・s）	3,000	2,000	3,000	—	—	—	—

[0090] [表2]

表2

	実施例4	実施例5	実施例6	比較例5	比較例6
5%重量減少温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	556	540	555	560	542
10%重量減少温度（ $^{\circ}\text{C}$ ）	595	573	596	599	571

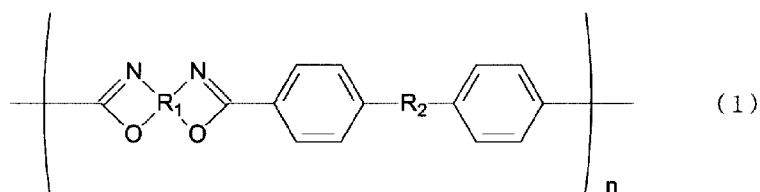
産業上の利用可能性

[0091] 本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体は、溶剤溶解性及び貯蔵安定性に優れるものであり、該前駆体からなるポリベンゾオキサゾール樹脂は、特に半導体用の層間絶縁膜、保護膜、多層回路の層間絶縁膜、フレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜、液晶配向膜等として有用である。

請求の範囲

[請求項1] 下記一般式（１）で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール樹脂。

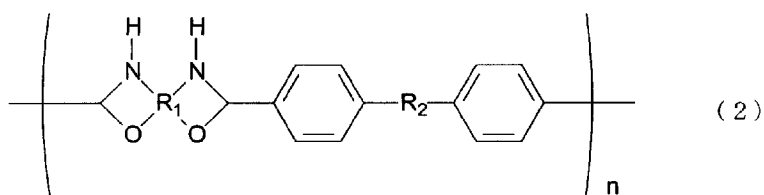
[化1]



（式（１）中、 R_1 は４価の芳香族基を表し、 R_1 に結合するNとOは対をなし、各対のNとOは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、 R_2 は炭素数１～６のアルカンジイル基を表し、 n は２～１０００の整数を示す。）

[請求項2] 下記一般式（２）で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体。

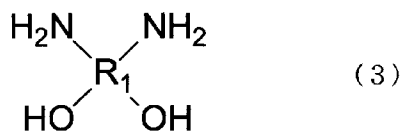
[化2]



（式（２）中、 R_1 は４価の芳香族基を表し、 R_1 に結合するNとOは対をなし、各対のNとOは同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、 R_2 は炭素数１～６のアルカンジイル基を表し、 n は２～１０００の整数を示す。）

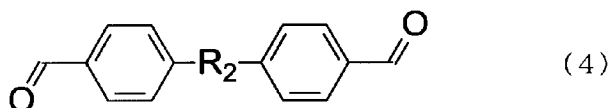
[請求項3] 下記一般式（３）で表される化合物と下記一般式（４）で表されるジアルデヒド化合物とを反応させることを特徴とする、請求項２に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法。

[化3]



(式(3)中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合する NH_2 基と OH 基は対をなし、各対の NH_2 基と OH 基は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合している。)

[化4]

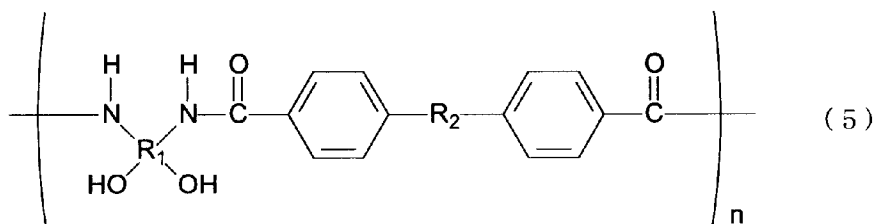


(式(4)中、 R_2 は炭素数1～6のアルカンジイル基を表す。)

[請求項4]

下記一般式(5)で表される繰り返し単位を有するポリベンゾオキサゾール前駆体。

[化5]

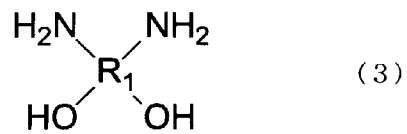


(式(5)中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合する N と OH は対をなし、各対の N と OH は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合しており、 R_2 は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、 n は2～10000の整数を示す。)

[請求項5]

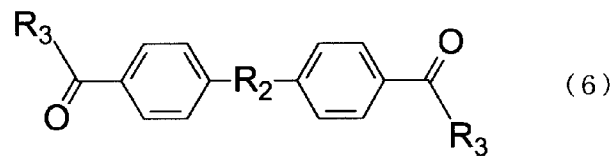
下記一般式(3)で表される化合物と下記一般式(6)で表される化合物とを反応させることを特徴とする、請求項4に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体の製造方法。

[化6]



(式(3)中、 R_1 は4価の芳香族基を表し、 R_1 に結合する NH_2 基と OH 基は対をなし、各対の NH_2 基と OH 基は同一芳香環上の隣り合った炭素に結合している。)

[化7]

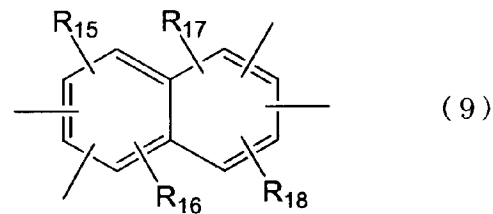
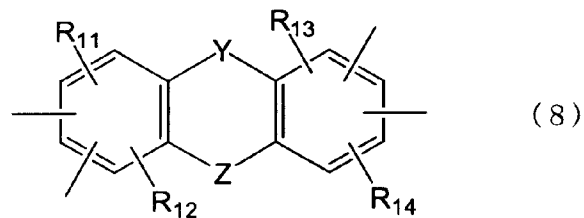
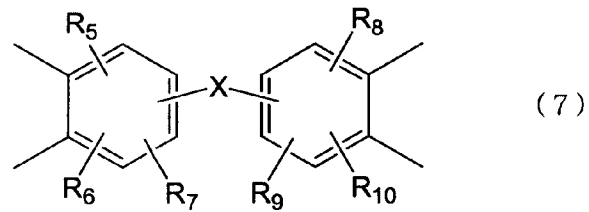


(式(6)中、 R_2 は炭素数1～6のアルカンジイル基を表し、 R_3 は OH 、 Cl 、 Br 、 I 、 OR_4 の何れかを表し、 R_4 は炭素数3以下の炭化水素基を表す。)

[請求項6] R_2 が、 $-(\text{CH}_2)_m-$ (m は2～6の整数を示す。)で表される、請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール樹脂。

[請求項7] R_1 が、下記一般式(7)～(9)で表されるいずれかの構造である、請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール樹脂。

[化8]



(式(7)～(9)中、X、Y及びZはそれぞれ独立に、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{CO}_2-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{NHCONH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、 $-\text{CF}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{19})_2-$ 、 $-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{20})_2-\text{O}-$ 、 $-\text{Si}(\text{R}_{21})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{22})_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_a-\text{Si}(\text{R}_{22})_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_{23})_2-(\text{CH}_2)_a-$ (a は0～6の整数を示す。)又は直接結合を表し、 $\text{R}_5 \sim \text{R}_{23}$ はそれぞれ独立に、水素原子、フッ素原子、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコキシ基、又は $-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}_3$ もしくは $-\text{O}-(\text{CF}_2)_b-\text{CF}_3$ (b は0～5の整数を示す。)を表す。)

[請求項8] 請求項1に記載のポリベンゾオキサゾール樹脂を含有する樹脂膜。

[請求項9] 請求項2に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体を含有する被覆用組成物。

[請求項10] 請求項4に記載のポリベンゾオキサゾール前駆体を含有する被覆用組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059242

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G73/22 (2006.01) i, C08L79/04 (2006.01) i, H01B3/30 (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)

C08G73/00-73/26, C08L79/04, H01B3/30

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 64-040530 A (Research Institute for Production Development), 10 February 1989 (10.02.1989), examples 15, 19 (Family: none)	1-5, 7 6, 8-10
X A	JP 43-002475 B1 (Toyo Rayon Co., Ltd.), 29 January 1968 (29.01.1968), example 10 (Family: none)	1-5, 7 6, 8-10
X A	JP 2009-161736 A (E.I. Du Pont De Nemours & Co.), 23 July 2009 (23.07.2009), claims 1 to 6 & US 2009/0141425 A1 & EP 2068604 A2 & KR 10-2009-0058461 A & TW 200932846 A	1-5, 7-10 6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
28 June, 2012 (28.06.12)

Date of mailing of the international search report
10 July, 2012 (10.07.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/059242

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2004-119080 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 15 April 2004 (15.04.2004), claim 1 (Family: none)	1-10
A	JP 42-023912 B1 (Oriental Shashin Kogyo Kabushiki Kaisha), 17 November 1967 (17.11.1967), claims (Family: none)	1-10
A	JP 04-202528 A (Nitto Denko Corp.), 23 July 1992 (23.07.1992), claims 1 to 4 (Family: none)	1-10
A	YAKUBOVICH, A.Y. et al, General polycondensation synthesis of high-molecular- weight linear poly(perfluoroalkylenes) with aromatic and heteroaromatic rings in the chain, Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A, 1970, Vol.12, No.11, p.2520-31	1-10

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G73/22 (2006.01)i, C08L79/04 (2006.01)i, H01B3/30 (2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. C08G73/00-73/26, C08L79/04, H01B3/30

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 年

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X A	JP 64-040530 A (財団法人生産開発科学研究所) 1989.02.10, 実施例 1 5, 1 9 (ファミリーなし)	1-5, 7 6, 8-10
X A	JP 43-002475 B1 (東洋レーヨン株式会社) 1968.01.29, 実施例 1 0 (ファミリーなし)	1-5, 7 6, 8-10
X A	JP 2009-161736 A (イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・アンド・カンパニー) 2009.07.23, 請求項 1 - 6 & US 2009/0141425 A1 & EP 2068604 A2 & KR 10-2009-0058461 A & TW 200932846 A	1-5, 7-10 6

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

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 0 . 0 7 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井津 健太郎

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

4 J

4 1 6 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-119080 A (住友ベークライト株式会社) 2004. 04. 15, 請求項 1 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 42-023912 B1 (オリエント写真工業株式会社) 1967. 11. 17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 04-202528 A (日東電工株式会社) 1992. 07. 23, 請求項 1 - 4 (ファミリーなし)	1-10
A	YAKUBOVICH, A. Y. et al, General polycondensation synthesis of high-molecular-weight linear poly(perfluoroalkylenes) with aromatic and heteroaromatic rings in the chain, Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya A, 1970, Vol. 12, No. 11, p. 2520-31	1-10