(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
2010 年 4 月 22 日(22.04.2010)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2010/044381 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 73/10 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)
G03F 7/004 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2009/067664

(22) 国際出願日: 2009 年 10 月 9 日(09.10.2009)

(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 2008-264926 2008 年 10 月 14 日(14.10.2008) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本化薬株式会社 (NIPPONKAYAKU KABUSHIKIKAISHA) [JP/JP]; 〒1028172 東京都千代田区富士見１丁目１１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): 田中　竜太朗(TANAKA Ryutaro). 関根　健二(SEKINE Kenji).

(74) 代理人: 内藤　照雄(NAITO Teruo); 〒1050003 東京都港区西新橋一丁目７番１３号　信栄特許事務所 Tokyo (JP).

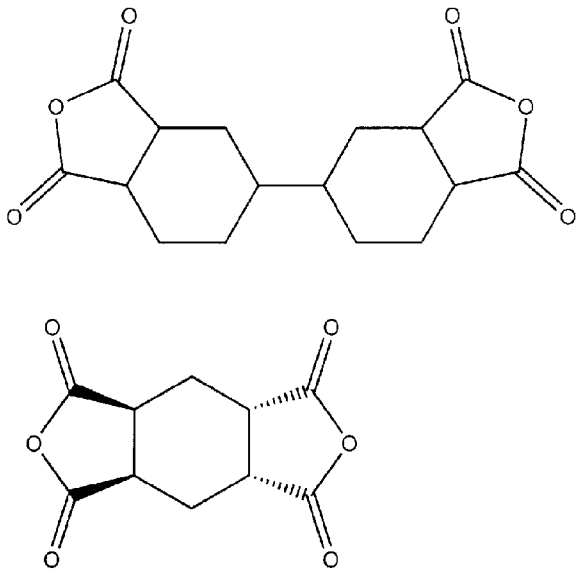
(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, 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 (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, 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**: PHENOLIC HYDROXYL GROUP-CONTAINING POLYIMIDE RESIN AND PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION USING SAME

(54) 発明の名称 : フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂及びそれを用いた感光性樹脂組成物



(1)

(57) **Abstract**: Provided is a resin and a resin composition that are easily synthesized and patterned, and that sufficiently provide characteristics such as flame retardancy, heat resistance, mechanical characteristics, and flexibility. The resin is a phenolic hydroxyl group-containing polyimide resin obtained by condensation polymerization of (a) a tetrabasic acid dianhydride, (b) an aminophenol compound that has at least two amino groups and at least one phenolic hydroxyl group in a molecule, and (c) a diamino compound. In the phenolic hydroxyl group-containing polyimide resin, at least 5 mol% of tetrabasic acid dianhydride (a) is one or more alicyclic tetrabasic acid dianhydrides selected from the group comprising formula (1).

(57) 要約:　本発明の目的は、合成及びパターニングが容易であり、難燃性、耐熱性、機械特性、フレキシビリティー等の諸特性を満足する樹脂及び樹脂組成物を提供することにある。　かかる本発明の樹脂は、四塩基酸二無水物（ａ）、一分子中に少なくとも二個のアミノ基と少なくとも一個のフェノール性水酸基を有するアミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ）を重縮合反応させて得られるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂であって、四塩基酸二無水物（ａ）のうち５モル%以上が、下記式（１）よりなる群から選ばれる１種以上の脂環式四塩基酸二無水物であるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂である。

WO 2010/044381 A1

明　細　書

発明の名称 ：

フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂及びそれを用いた感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ水溶液にて現像可能なポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物に関する。該ポリイミド樹脂組成物は貯蔵安定性に優れ、その硬化物は、ハロゲン系難燃剤、アンチモン化合物、リン系化合物を含有しなくても難燃性及び耐熱性に優れると共に十分なフレキシビリティーを有することから、薄型パッケージ基板用ソルダーマスク、フレキシブルプリント配線板用カバーレイ、多層プリント配線板用層間絶縁膜、半導体パッシベーション膜等として有用である。

背景技術

[0002] 現在、一部の民生用プリント配線板並びにほとんどの産業用プリント配線板のソルダーマスクには、高精度、高密度の観点から、フォトリソグラフ法を利用して露光した後、現像処理をすることによって画像形成し、さらに熱及び／又は光照射で仕上げ硬化する光硬化型樹脂組成物が使用されている。また環境問題への配慮から、現像液として希アルカリ水溶液を用いるアルカリ現像タイプの液状ソルダーマスクが主流になっている。特に、ボールグリッドアレイ基板やフレキシブル基板に適用するソルダーマスクやカバーレイには柔軟性が要求されており、この材料として、柔軟な構造を有する多官能ビスフェノール系エポキシ樹脂と（メタ）アクリル酸の反応物に多塩基酸無水物を反応させて得られる化合物を使用した組成物が特許文献１に提案されている。

[0003] 一方、ポリイミドは、耐熱性、難燃性、柔軟性、電気特性、耐薬品性等各種の優れた特性を有しており、電気・電子部品、半導体、通信機器及びその回路部品、周辺機器に広く使用されている。しかしながら、ポリイミド樹脂

は、有機溶剤に難溶であるため、前駆体であるポリアミック酸を基材に塗工し、塗膜を乾燥させた後、露光、現像によりパターニングを行い、次いで３５０℃程度で加熱、脱水する方法が取られている（特許文献２）。特許文献３には、溶媒可溶なブロック共重合ポリイミド組成物について記載されており、脱水閉環が不要でアルカリ水溶液で現像可能な樹脂組成物について述べられている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：日本国公開特許：特許第２８６８１９０号公報

特許文献2：日本国公開特許：特開平６－２７３９３２号公報

特許文献3：ＷＯ２００３／０６０００１号国際公開パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献１に開示されたソルダーマスク組成物の硬化物を用いた場合、感光性に優れ、希アルカリ水溶液による現像が可能であり、表面の耐クラック性は改善されるものの、可燃性であるうえ、フレキシブル性の点でまだ不十分であり極度の折り曲げに関しては追随できない点が課題であった。

また、特許文献２に開示されている感光性ポリイミド前駆体組成物は、硬化後の物性には優れるものの、保存安定性が低く、閉環時に脱水による収縮が激しく起こる点が課題であった。特許文献３で開示されている溶媒可溶なブロック共重合ポリイミド組成物は、脱水閉環が不要であるが、現像性、解像性、密着性及び耐熱性等の点で満足し得るものではない。

本発明の目的は、今日の様々な電子機器の高機能化に対応し得る、難燃性、耐熱性、機械特性、フレキシビリティー等の諸特性を満足する樹脂組成物及びその硬化物を提供することにある。

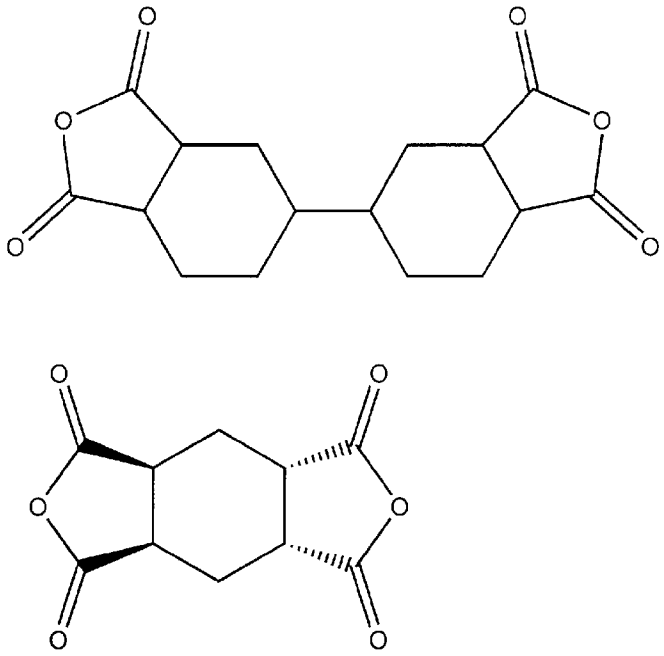
課題を解決するための手段

[0006] 本発明者らは前述の課題を解決するため、鋭意研究の結果、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

[0007] （１）四塩基酸二無水物（ａ）、一分子中に少なくとも二個のアミノ基と少なくとも一個のフェノール性水酸基を有するアミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ）を重縮合反応させて得られるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂であって、四塩基酸二無水物（ａ）のうち５モル%以上が、下記式（１）

[0008] [化1]



(1)

[0009] よりなる群から選ばれる１種以上の脂環式四塩基酸二無水物であるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）、

（２）四塩基酸二無水物（ａ）が、式（１）で表される化合物群以外の四塩基酸二無水物を含み、かつ該四塩基酸二無水物が、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及び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からなる群より選ばれる１種以上である上記（１）に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）、

（３）アミノフェノール化合物（ｂ）が、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン及び９，９’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレンからなる群より選ばれる１種以上である上記（１）～（２）のいずれか一項に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）、

（４）ジアミノ化合物（ｃ）が、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、１，４－ジアミノベンゼン、１，３－ジアミノベンゼン、１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１－（４－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミン及びシリコーンジアミンからなる群より選ばれる１種以上である上記（１）～（３）のいずれか一項に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）、

（５）フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）の水酸基当量が、２００～５，０００ｇ／ｅｑ．である上記（１）～（５）のいずれか一項に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）、

（６）上記（１）～（５）のいずれか一項に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）、ジアゾ系ポジ型感光剤（Ｂ）及び任意成分としてエポキシ樹脂（Ｃ）を含有するポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物、

（７）上記（６）に記載のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物の層を有する

基材、

に関する。

発明の効果

[0010] 本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂を含むポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物は、貯蔵安定性、現像性及び解像性に優れる共に現像時の膜減りを低減可能であり、更に、その硬化物は密着性、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性及び難燃性に優れ、且つ十分なフレキシビリティーを有する。従って、本発明の樹脂組成物及びその硬化物は薄型パッケージ基板用ソルダーマスク、フレキシブルプリント配線板用カバーレイ、多層プリント配線板用層間絶縁膜、半導体パッシベーション膜等、広範囲の用途に有用である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）は、特定構造の四塩基酸二無水物（ａ）、一分子中に少なくとも二個のアミノ基と少なくとも一個のフェノール性水酸基を有するアミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ）を反応させて得られる。反応に用いる四塩基酸二無水物（ａ）１分子中の酸無水物基の数及び四塩基酸二無水物（ａ）のモル数をそれぞれＸ及びｘ、アミノフェノール化合物（ｂ）１分子中のアミノ基の数及びアミノフェノール化合物（ｂ）のモル数をそれぞれＹ及びｙ、ジアミノ化合物（ｃ）のモル数をｚとした時、Ｘｘ＞Ｙｙ＋２ｚであれば末端が酸無水物、Ｘｘ＜Ｙｙ＋２ｚであれば末端がアミンとなる。この時、Ｘｘ／（Ｙｙ＋２ｚ）の値が０．５～２の範囲であることが好ましく、０．７～１．５の範囲であることがより好ましい。更に好ましくは該値が０．８以上で１より小さい時であり、最も好ましくは０．９以上で１より小さい範囲であり、この場合、得られるポリイミドの両末端がアミノ基となる。該値が０．５を下回る、もしくは２を上回る場合、分子量が小さいうえ、未反応原料が残ってしまい、硬化後の耐熱性、フレキシブル性等の諸特性が得られない。またアミノフェノール化合物（ｂ）は、反応によって得られるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）のフェノール性水酸基当量が２００～５，０００ｇ

／ｅｑ．の範囲になるよう仕込むことが好ましい。２００ｇ／ｅｑ．を下回る場合、酸性が強くなるためアルカリ水溶液現像時に膜減りや、剥がれが生じやすくなる。５，０００ｇ／ｅｑ．を上回る場合、アルカリ現像性が大きく低下してしまう。

[0012] 本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）は酸無水物構造とアミノ基との単純な脱水縮合反応によって合成される。よって、意図する末端構造（酸無水物基又はアミノ基）及び水酸基当量を持つフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）を合成するために必要な四塩基酸二無水物（ａ）、アミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ）の仕込み量は、（ａ）～（ｃ）それぞれの分子量と一分子中の酸無水物構造の数、アミノ基の数及びフェノール性水酸基の数から容易に算出することができる。

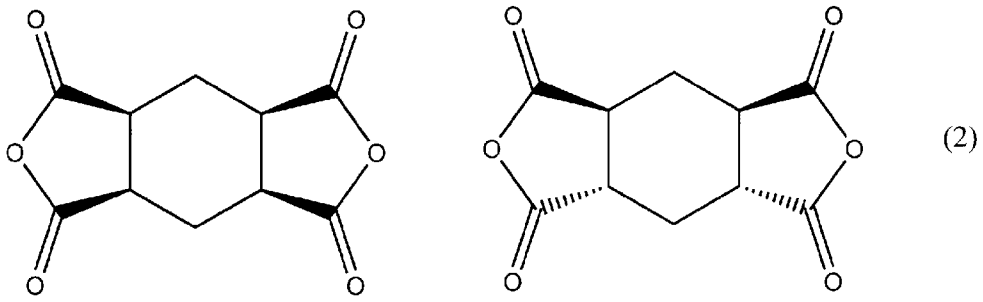
[0013] 一例として、例えば本発明の実施例１でフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）の原料として使用している、四塩基酸二無水物（ａ）であるＢＰＤＡ－Ｈ（水素化３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、分子量３０６．３１）、１分子中に二個のアミノ基と二個のフェノール性水酸基を有するアミノフェノール化合物（ｂ）であるＡＢＰＳ（３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、分子量２８０．３０）及びジアミノ化合物（ｃ）であるＡＰＢ－Ｎ（１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、分子量２９２．３４）の組み合わせにおいて、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）の末端をアミンにしたければＢＰＤＡ－Ｈ１モルに対してＡＢＰＳとＡＰＢ－Ｎを合計１モル以上２モル以下になる量用いればよい。またこの時、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）のフェノール性水酸基当量を２００～５，０００ｇ／ｅｑ．の範囲にする為には、例えばＢＰＤＡ－Ｈ１モルに対してＡＢＰＳとＡＰＢ－Ｎを合計１モル使用する場合にはＡＢＰＳを概ね０．０６モル以上（１モル未満）、ＢＰＤＡ－Ｈ１モルに対してＡＢＰＳとＡＰＢ－Ｎを合計１．５モル使用する場合にはＡＢＰＳを概ね０．０７モル以上（１．５モル未満）、ＢＰＤＡ－Ｈ１モルに対してＡＢＰＳとＡＰＢ－Ｎを合計２モル使用す

る場合にはＡＢＰＳを概ね０．０９モル以上（２モル未満）使用すれば良い。

[0014] 本発明において四塩基酸二無水物（ａ）の必須成分である式（１）で表される化合物群の水素化３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及び水素化ピロメリット酸二無水物は、一般的な四塩基酸二無水物の水素化物に比べてアミノ基との反応性に優れるため、重縮合反応によって得られるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂は優れた溶剤溶解性と柔軟性を有する。また、ジアゾ系ポジ型感光剤（Ｂ）を配合し、ポジ型感光性ポリイミドとする際には、現像時のアルカリ水溶液に対する溶解性が向上するため、現像時間が短縮でき、ポジ型の欠点である膜減りを抑えることができる。また、露光時に用いる紫外線の透過率にも優れるため、感光剤の反応効率が高くなり厚膜化することができる。なお、四塩基酸二無水物（ａ）中におけるこれら特定構造の四塩基酸二無水物（水素化３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及び／または水素化ピロメリット酸二無水物）の割合が低下するのに伴い上記特性も低下するため、四塩基酸二無水物（ａ）中に占めるこれら特定構造の四塩基酸二無水物の含有量は通常５モル%以上、好ましくは３０モル%以上、より好ましくは７０モル%以上、更に好ましくは１００モル%である。

[0015] また、水素化ピロメリット酸二無水物は式（１）の化合物群に含まれる化合物以外に異性体として、下記式（２）

[0016] [化2]



(2)

[0017] で表される化合物があるが、反応が進むにつれ反応主鎖が立体障害となり、反応性が著しく悪くなるので使用に適さない。

[0018] 本発明において、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）を製造するために用いる四塩基酸二無水物（ａ）は、式（１）で表される脂環式四塩基酸二無水物を少なくとも５モル%以上含んでいればよく、該脂環式四塩基酸酸二無水物に他の四塩基酸二無水物を併用することも出来る。

併用し得る他の四塩基酸二無水物の具体例としては、ピロメリット酸二無水物、エチレングリコールービス（アンヒドロトリメリテート）、グリセリンービス（アンヒドロトリメリテート）モノアセテート、１，２，３，４，ーブタンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’ージフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’ーベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’ービフェニルテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’ージフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、２，２ービス（３，４ーアンヒドロジカルボキシフェニル）プロパン、２，２ービス（３，４ーアンヒドロジカルボキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、５ー（２，５ージオキソテトラヒドロー３ーフラニル）ー３ーメチルシクロヘキセンー１，２ージカルボン酸無水物、３ａ，４，５，９ｂーテトラヒドロー５ー（テトラヒドロー２，５ージオキソー３ーフラニル）ーナフト［１，２ーｃ］フランー１，３ージオン、１，２，４，５ーシクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ（２，２，２）ーオクトー７ーエンー２，３，５，６ーテトラカルボン酸二無水物及びビシクロ［２．２．２］オクタンー２，３，５，６ーテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。なかでも、溶剤溶解性、基材への密着性、感光性の面から、３，３’，４，４’ージフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’ーベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’ービフェニルテトラカルボン酸二無水物または３，３’，４，４’ージフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物が好ましい。これら併用し得る他の四塩基酸二無水物は１種で用いても良く、又、２種以上を混合して用いても良い

。

[0019] 本発明において、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）を製造するために用いるアミノフェノール化合物（ｂ）としては、一分子中に少なくとも二個のアミノ基と少なくとも一個のフェノール性水酸基を有する化合物であれば特に制限は無いが、好ましくは一分子中に二個のアミノ基と二個のフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。使用できるアミノフェノール化合物（ｂ）としては、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン及び９，９’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン等が好ましく、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパンまたは９，９’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレンがより好ましく、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンまたは１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパンが特に好ましい。これらアミノフェノール化合物（ｂ）は１種で用いても良く、又、２種以上を混合して用いても良い。

[0020] 本発明において、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）を製造するために用いるジアミノ化合物（ｃ）としては、上記アミノフェノール化合物（ｂ）に含まれる化合物を除き、1分子中にアミノ基を２個有する化合物で

あればいずれも用いることが出来る。使用できるジアミノ化合物（ｃ）の具体例としては、ｍ－フェニレンジアミン、ｐ－フェニレンジアミン、ｍ－トリレンジアミン、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルチオエーテル、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノジフェニルチオエーテル、３，３’－ジエトキシ－４，４’－ジアミノジフェニルチオエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルチオエーテル、４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジメチル－４，４’－ジアミノベンゾフェノン、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジメトキシ－４，４’－ジアミノジフェニルチオエーテル、２，２’－ビス（３－アミノフェニル）プロパン、２，２’－ビス（４－アミノフェニル）プロパン、４，４’－ジアミノジフェニルスルフォキサイド、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，４－ジアミノベンゼン、１，３－ジアミノベンゼン、１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１－（４－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミン、ベンジジン、２，２’－ジメチルベンジジン、３，３’－ジメチルベンジジン、３，３’－ジメトキシベンチジン、３，３’－ジアミノビフェニル、ｐ－キシリレンジアミン、ｍ－キシリレンジアミン、ｏ－キシリレンジアミン、２，２’－ビス（３－アミノフェノキシフェニル）プロパン、２，２’－ビス（４－アミノフェノキシフェニル）プロパン、１，３－ビス（４－アミノフェノキシフェニル）ベンゼン、１，３’－ビス（３－アミノフェノキシフェニル）プロパン、ビス（４－アミノ－３－メチルフェニル）メタン、ビス（４－アミノ－３，５－ジメチルフェニル）メタン、ビス（４－アミノ－３－エチルフェニル）メタン、ビス（４－アミノ－３，５－ジエチルフェニル）メタン、ビス（４－アミノ－３－プロピルフェニル）メタン、ビス（４－アミノ－３，５－ジプロピルフェニル）メタン、シリコーンジアミン、イソホロ

ンジアミン、ヘキサメチレンジアミン及びトリメチルヘキサメチレンジアミン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。なかでも、基材への密着性、現像性、フレキシブル性に優れた効果を発揮する３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、１，４－ジアミノベンゼン、１，３－ジアミノベンゼン、１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１－（４－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミン、シリコーンジアミンまたは２，２’－ジメチルベンジジンが好ましく、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，４－ジアミノベンゼン、１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼンまたは１－（４－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミンがより好ましく、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、または１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼンが特に好ましい。これらジアミノ化合物（ｃ）は１種で用いても良く、又、２種以上を混合して用いても良い。

[0021] 本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）としては、式（１）で表される化合物群の化合物から選ばれる１種以上の四塩基酸二無水物と前記好ましい併用し得る他の四塩基酸無水物との混合物である四塩基酸二無水物（ａ）、前記好ましいアミノフェノール化合物（ｂ）及び前記好ましいジアミノ化合物（ｃ）の組み合わせにより得られるものがより好ましく、式（１）で表される化合物群の化合物から選ばれる１種以上の四塩基酸二無水物（ａ）、前記好ましいアミノフェノール化合物（ｂ）及び前記好ましいジアミノ化合物（ｃ）の組み合わせにより得られるものが特に好ましい。

即ち、より具体的には、四塩基酸二無水物（ａ）として式（１）で表される化合物群の化合物から選ばれる１種以上の四塩基酸二無水物と３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビ

フェニルテトラカルボン酸二無水物または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との混合物を使用し、アミノフェノール化合物（ｂ）として３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン及び９，９’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、好ましくは３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパンまたは９，９’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、より好ましくは３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノンまたは１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパンを使用し、ジアミノ化合物（ｃ）として３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、１，４－ジアミノベンゼン、１，３－ジアミノベンゼン、１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１－（４－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミン、シリコーンジアミンまたは２，２’－ジメチルベンジジン、好ましくは３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、１，４－ジアミノベンゼン、１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼンまたは１－（

４－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミン、より好ましくは３，４’－ジアミノジフェニルエーテルまたは１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼンを使用して製造されたフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）が特に好ましい。

[0022] 本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）は、ラクトンと塩基の平衡反応によって生成する触媒の存在下、四塩基酸二無水物（ａ）、アミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ）を重縮合反応させることにより得ることが出来る。この時、トルエン、キシレン等の脱水剤を併用すると反応を進行させるためにより効果的である。この製造方法によれば、官能基であるフェノール性水酸基を保護することなしに、更に、フェノール性水酸基と他の反応基、例えば酸無水物やアミノ基との反応を起こすことなしに、直鎖状の芳香族ポリイミド共重合体を容易に製造できる。特許文献３に開示されたようなブロック共重合体でも良いが、合成の簡便さ等から、ブロック共重合体でない方が好ましい。従って、本発明においては、通常一段反応で上記目的のポリイミドを合成することが出来る。

該反応において、四塩基酸二無水物（ａ）とジアミン成分（アミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ））の使用割合は、前記した範囲で使用するのが好ましい。高分子量のものを得るには理論当量若しくは何れか一方を、１０モル%以下、好ましくは５モル%以下の小過剰に用いるのが好ましい。本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂としては、前記のようにして合成されたものは何れも使用できるが、好ましくはジアミン成分小過剰（０．１～５モル%程度の過剰）で得られる両末端がアミノ基のポリイミド樹脂が好ましい。またアミノフェノール化合物（ｂ）とジアミノ化合物（ｃ）の両者の使用割合（モル割合）は、好ましくはアミノフェノール化合物（ｂ）１モルに対して、ジアミノ化合物（ｃ）を０．１～３モル、より好ましくは０．１～２．５モル程度である。

この様な割合で使用したとき、これら化合物の使用割合に応じて、ポリイミド樹脂中における各成分割合が決定される。

[0023] 上記触媒として用いるラクトンとしてはγ－バレロラクトンが好ましく、上記触媒として用いる塩基としてはピリジン、Ｎ－メチルモルホリンが好ましい。

[0024] フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）の合成時に使用する溶剤としては、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルイソプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルｎ－ヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソプロピルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、アセチルアセトン、γ－ブチロラクトン、ジアセトンアルコール、シクロヘキセン－１－オン、ジプロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、エチルイソアミルエーテル、エチル－ｔ－ブチルエーテル、エチルベンジルエーテル、クレジルメチルエーテル、アニソール、フェネトール、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミル、酢酸２－エチルヘキシル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸ベンジル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ベンジル、酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸イソプロピル、酪酸ブチル、酪酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、イソ吉草酸エチル、イソ吉草酸イソアミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジブチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、サリチル酸メチル、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド及びジメチルスルホキシド等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの溶剤は１種で用いてもよく、又、２種以上を混合して用いても良い。このときの溶剤としては、反応により生成したフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）を溶解する溶剤が好ましく、またγ－ブチロラクトン等のケトン系溶剤、より好ましくは４～５員環を有する環状ケトンが好ましい。

[0025] 以下フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）の製造方法をより具体的に説明する。まず、窒素などの不活性雰囲気下、触媒としてのラクトンと塩基を混合した上記いずれかに記載の溶剤中に、ジアミン成分（アミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ））及び四塩基酸二無水物（ａ）、並びに必要に応じて反応で生成する水を除くための脱水剤を適宜添加し、次いで加熱撹拌下、イミド環ができる時に生成する水を留去しながら充分反応を行うことにより、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）溶液を得る。この時の脱水剤としてはトルエン、キシレン等が挙げられる。反応温度は、通常１２０～２３０℃が好ましい。反応時間は、目的とするポリイミドの重合度、及び反応温度により大きく影響される。通常、目的とするポリイミドの重合度に応じて設定された条件（例えば、四塩基酸二無水物（ａ）とジアミン成分の使用割合及び反応温度等）下で、反応の進行に伴う粘度上昇が平衡に達し、最大の分子量が得られるまで反応を継続することが好ましく、通常数分間～２０時間程度である。また、得られた溶液をメタノール及びヘキサンなどの貧溶媒中に投じて生成重合体を分離した後、再沈殿法によって精製を行って副生成物を除去することにより、より高純度のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）を得ることもできる。

上記のようにして得られる本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）の数平均分子量は５０００～５００００程度が好ましく、より好ましくは８０００～３００００程度、重量平均分子量は３００００～３０００００程度が好ましく、より好ましくは５００００～２０００００程度であり、固形分の水酸基当量は２００～５０００ｇ／ｅｑ．、好ましくは３００～４０００ｇ／ｅｑ．、より好ましくは４００～２０００ｇ／ｅｑ．、更に好ましくは４００～１０００ｇ／ｅｑ．、最も好ましくは４５０～６５０ｇ／ｅｑ．である。尚、数平均分子量及び重量平均分子量はゲルパーミエーションクロマトグラフィーによるポリスチレン換算した数値である（以下同様）。

[0026] 次に、本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物につき説明する。

本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物は、本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）及びジアゾ系ポジ型感光剤（Ｂ）を含有する組成物である。

本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物中おけるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）の含有割合は、該樹脂組成物の固形分を１００重量%とした場合に、通常２０～９５重量%、好ましくは４０～９５重量%、より好ましくは５０～９５重量%、更に好ましくは６０～９０重量%である。

本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物に用いられるジアゾ系ポジ型感光剤（Ｂ）としては、ジアゾキノンスルホン酸化合物（キノンジアジドスルホン酸化合物）のエステル等のように、ジアジド（diazido）基を有し、光で酸を発生させ、ポジ型現像に使用し得る感光剤であれば特に限定されない。例えばスルホン酸置換ジアジドキノン化合物とヒドロキシ化合物とのエステル、好ましくはジアゾキノンスルホン酸化合物とヒドロキシ化合物（好ましくはフェノール化合物）とのエステルを挙げることができる。該エステルとしてはジアゾベンゾキノンスルホニルエステル、ジアゾナフトキノンスルホニルエステル等を挙げることができ、ジアゾナフトキノンスルホニルエステルがより好ましい。

ジアゾキノンスルホン酸のエステルとしては、１，２－ベンゾキノンジアジド－４－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホン酸エステル、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホン酸エステル－オルソクレゾールエステル及び１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホン酸エステル－パラクレゾールエステル等が挙げられる。上記エステルのためのエステル化成分（ヒドロキシ化合物）としては、フェノール化合物が好ましく、例えば、２，４－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４－トリヒドロキシベンゾフェノン、２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノン、２，２’，３，４，４’－ペンタヒドロキシベンゾフ

ェノン、フェノール、１，３－ジヒドロキシベンゼン、１，３，５－トリヒドロキシベンゼン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＦ、ビスフェノールＳ、ノボラック樹脂、没食子酸メチル、没食子酸エチル及び没食子酸フェニル等を挙げることができる。

ジアゾ系ポジ型感光剤（Ｂ）の添加量は、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）に対し、通常５～３０重量%、好ましくは１０～２０重量%である。

[0027] 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、任意成分としてエポキシ樹脂（Ｃ）を含有してもよい。エポキシ樹脂（Ｃ）は、アルカリ現像後、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）中のフェノール性水酸基、及び、末端酸無水物基又は末端アミノ基と反応させることを目的に加えられる。すなわち、パターニング後、エポキシ樹脂（Ｃ）とフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）中の上記の反応性置換基とを反応させることにより本発明のポリイミド樹脂の架橋密度が増加し、極性溶剤への耐性が向上すると共に、基材への密着性、耐熱性が向上する。その際の反応温度は、１５０～２５０℃が好ましい。

[0028] 該エポキシ樹脂（Ｃ）としては、１分子中にエポキシ基を２個以上有するものであれば特に限定されないが、機械強度、難燃性等の面からベンゼン環、ビフェニル環、ナフタレン環のような芳香族環を有するエポキシ樹脂が好ましい。具体的には、ノボラック型エポキシ樹脂、キシリレン骨格含有エポキシ樹脂、ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂、ビスフェノールＡ型エポキシ樹脂、ビスフェノールＦ型エポキシ樹脂、トリフェニルメタン型エポキシ樹脂及びグリオキザール型エポキシ樹脂が挙げられるが、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）との相溶性の点からビフェニル骨格含有エポキシ樹脂が特に好ましい。

エポキシ樹脂（Ｃ）の添加量は、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）のフェノール性水酸基と、末端酸無水物基又は末端アミノ基との合計に対し、エポキシ樹脂（Ｃ）におけるエポキシ基が０．１～１．５当量の範

囲となる量が好ましい。尚、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）中のフェノール性水酸基及び酸無水物基又はアミノ基の量は、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）を合成する際に用いた四塩基酸二無水物（ａ）、アミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ）のモル数、一分子中の酸無水物構造の数、アミノ基の数及びフェノール性水酸基の数から算出することが出来る。

本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物におけるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｃ）との重量割合は、使用する化合物の活性水素当量やエポキシ当量によって変わるので一概には言えないが、一般的には、フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）１００重量部（固形分）に対して、エポキシ樹脂（Ｃ）を１５～２００重量部、好ましくは２０～１００重量部、より好ましくは２５～８０重量部、更に好ましくは３０～７０重量部の範囲である。

[0029] 本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物には、フェノール水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）とエポキシ樹脂（Ｃ）との熱硬化反応を促進する目的で、必要により熱硬化触媒を加えることが出来る。熱硬化触媒としては、２－メチルイミダゾール、２－エチルイミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾール、２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール、２－フェニル－４－メチル－５－ヒドロキシメチルイミダゾール等のイミダゾール類、２－（ジメチルアミノメチル）フェノール、１，８－ジアザービシクロ（５，４，０）ウンデセン－７等の第３級アミン類、トリフェニルホスフィン等のホスフィン類及びオクチル酸スズ等の金属化合物等が挙げられ、好ましくはイミダゾール類である。熱硬化触媒の添加量は、上記エポキシ樹脂（Ｃ）の添加量に対し０～１０重量%、好ましくは０．１～７重量%、より好ましくは０．２～５重量%である。

本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物は、使用時の利便性から該ポリイミドを溶解する溶剤（ポリイミド溶解性溶剤）を含むのが好ましい。該溶剤としては、合成時に使用する溶剤として挙げたポリイミド溶解性溶剤が

好ましく、γ－ブチロラクトン等の４～５員環を有する環状ケトン類が好ましい。該ポリイミド樹脂組成物が溶剤を含む樹脂溶液であるとき、前記該樹脂溶液全体に対する固形分の含有量は、１０～６５重量%、好ましくは２０～５０重量%、より好ましくは２５～５０重量%である。該樹脂溶液は本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物からなるフィルムや層を形成するために使用できる。該フィルムまたは該層の形成は、平面の滑らかな基材上に該樹脂溶液を塗布し、塗膜を通常５０～１１０℃、好ましくは６０～１００℃の温度で乾燥させることにより形成することが可能である。

[0030] 本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物は、必要によりタルク、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、チタン酸バリウム、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、シリカ、クレーなどの充填剤、アエロジルなどのチキソトロピー付与剤、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、酸化チタンなどの着色剤、シリコーン、フッ素系のレベリング剤や消泡剤等を加えることが出来る。これらは本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物（固形分）中において０～５０重量%を占める量が用いられる。

[0031] 本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物は、樹脂組成物が支持フィルムと保護フィルムでサンドイッチされた構造からなるドライフィルムレジストとしても用いることもできる。

[0032] 本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物（液状又はフィルム状）は、電子部品の層間の絶縁材、光部品間を接続する光導波路やプリント基板用のソルダーレジスト、カバーレイ等のレジスト材料として有用である他、カラーフィルター、印刷インキ、配向膜、封止剤、塗料、コーティング剤、接着剤等としても使用できる。

[0033] 本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物の硬化物は、例えばレジスト膜、ビルドアップ工法用の層間絶縁材のような電気・電子部品に利用される。これらの具体的な用途としては、例えば、コンピューター、家電製品、携帯機器等が挙げられる。この硬化物層の膜厚は１～１６０μｍ程度で、５～１００μｍ程度が好ましい。

[0034] 本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物の硬化物を有する基板は、例えば次のようにして得ることができる。即ち、液状の樹脂組成物を使用する場合、基板に、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、静電塗装法、カーテンコート法等の方法により乾燥後の膜厚が１～１６０μｍになるよう本発明の組成物を塗布し、塗膜を通常５０～１４０℃、好ましくは６０～１２０℃の温度で乾燥させることにより、塗膜が形成できる。その後、露光パターンを形成したフォトマスクを通して塗膜に直接または間接的に、活性エネルギー線を通常１０～２０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の強さで照射し、後述する現像液を用いて、例えばスプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッビング等により現像する。その後、必要に応じてさらに紫外線を照射し、通常１００～２５０℃、好ましくは１４０～２２０℃の温度で加熱処理をすることにより、難燃性に優れ、耐熱性、耐溶剤性、耐酸性、密着性、フレキシブル性等の諸特性を満足するポリイミド樹脂組成物の硬化膜を有する基板が得られる。

[0035] 前記活性エネルギー線とは、紫外線、可視光線、赤外線、電子線、放射線等が挙げられるが、使用用途を考慮すると、紫外線もしくは電子線が最も好ましい。

[0036] 上記、現像に使用される、アルカリ水溶液としては水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム等の無機アルカリ水溶液やテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラエチルアンモニウムハイドロオキサイド、テトラブチルアンモニウムハイドロオキサイド、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等の有機アルカリ水溶液が使用できる。

実施例

[0037] 以下、本発明を実施例によって更に具体的に説明するが、本発明が下記実施例に限定されるものでない。

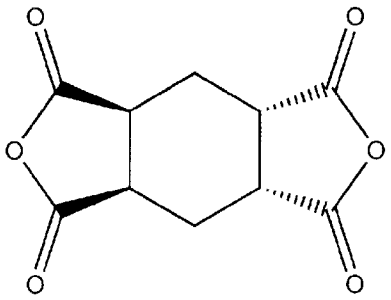
[0038] 実施例１

撹拌装置、還流管、水分トラップ及び温度計をつけた５００ｍＬフラスコ中を窒素ガスでパージした後、その中に、溶剤としてγ－ブチロラクトン１３２．７８ｇ、触媒としてγ－バレロラクトン１．１９ｇ及びピリジン１．８８ｇ、四塩基酸二無水物（ａ）としてＢＰＤＡ－Ｈ（水素化３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、岩谷瓦斯株式会社製、分子量３０６．３１）を３６．４１ｇ、アミノフェノール化合物（ｂ）としてＡＢＰＳ（３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、日本化薬株式会社製、分子量２８０．３０）を１６．５８ｇ、ジアミノ化合物（ｃ）としてＡＰＢ－Ｎ（１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、三井化学株式会社製、分子量２９２．３４）を１８．５０ｇ、脱水剤としてトルエン２８．６６ｇを仕込み、１８０℃で８時間、反応で生成する水を除去しながら撹拌を行い、フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂３３．６重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をＡ－１とする）。得られたポリイミド樹脂の水酸基当量（固形分）は、５６８．１８ｇ／ｅｑ．であり、スチレン換算の数平均分子量は２２，１００、重量平均分子量は１０９，０００であった。

[0039] 実施例２

撹拌装置、還流管、水分トラップ及び温度計をつけた５００ｍＬフラスコ中を窒素ガスでパージした後、その中に、溶剤としてγ－ブチロラクトン１３３．９９ｇ、触媒としてγ－バレロラクトン１．７１ｇ及びピリジン２．６９ｇ、四塩基酸二無水物（ａ）として下記式（３）

[0040] [化3]



(3)

[0041] の構造で表されるＰＭＤＡ－ＨＳ（水素化ピロメリット酸二無水物　岩谷瓦斯株式会社製、分子量２２４．１７）を３８．１８ｇ、アミノフェノール化合物（ｂ）としてＢＡＦＡ（１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン　日本化薬株式会社製、分子量３６６．２６）を２１．２８ｇ、ジアミノ化合物（ｃ）として１，４－ジアミノベンゼン（分子量１０８．１４）を１２．６９ｇ、脱水剤としてトルエン２８．９５ｇを仕込み、１８０℃で８時間、反応で生成する水を除去しながら撹拌を行い、フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂３３．０重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をＡ－２とする）。得られたポリイミド樹脂の水酸基当量（固形分）は、５６８．１８ｇ／ｅｑ．であり、スチレン換算の数平均分子量は２３，６００、重量平均分子量は１１５，０００であった。

[0042] 実施例３

撹拌装置、還流管、水分トラップ及び温度計をつけた５００ｍＬフラスコ中を窒素ガスでパージした後、その中に、溶剤としてγ－ブチロラクトン１３２．４０ｇ、触媒としてγ－バレロラクトン１．０３ｇ及びピリジン１．６２ｇ、四塩基酸二無水物（ａ）としてＤＳＤＡ（３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、新日本理化株式会社製、分子量３５８．２８）を３４．９０ｇ、ＢＰＤＡ－Ｈ（水素化３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物　岩谷瓦斯株式会社製、分子量３０６．３１）を１．５８ｇ、アミノフェノール化合物（ｂ）としてＡＢＦＬ（９，９’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、日本化薬株式会社製、分子量３８０．４４）を２４．７３ｇ、ジアミノ化合物（ｃ）として４，４’－ジアミノジフェニルスルホン（分子量２４８．３０）を１０．０９ｇ、脱水剤としてトルエン２８．５７ｇを仕込み、１８０℃で８時間、反応で生成する水を除去しながら撹拌を行い、フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂３３．８重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をＡ－３とする）。得られたポリイミド樹脂の水酸基当量（固形分）は、５

２０．０ｇ／ｅｑ．であり、スチレン換算の数平均分子量１９，８００は、重量平均分子量は９７，２００であった。

[0043] 実施例４

撹拌装置、還流管、水分トラップ及び温度計をつけた５００ｍＬフラスコ中を窒素ガスでパージした後、その中に、溶剤としてγ－ブチロラクトン１３２．８５ｇ、触媒としてγ－バレロラクトン１．２２ｇ及びピリジン１．９３ｇ、四塩基酸二無水物（ａ）としてＢＴＤＡ（３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、ダイセル化学工業株式会社製、分子量３２２．２３）を３７．２８ｇ、ＰＭＤＡ－ＨＳ（水素化ピロメリット酸二無水物、岩谷瓦斯株式会社製、分子量２２４．１７）を１．３７ｇ、アミノフェノール化合物（ｂ）としてＢＡＡ（２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、日本化薬株式会社製、分子量２５８．３２）を１６．６８ｇ、ジアミノ化合物（ｃ）としてＴＭＤＡ（１－（４－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミン、日本純良薬品株式会社製、分子量２６６．３８）を１６．２１ｇ、脱水剤としてトルエン２８．６８ｇを仕込み、１８０℃で８時間、反応で生成する水を除去しながら撹拌を行い、フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂３３．６重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をＡ－４とする）。得られたポリイミド樹脂の水酸基当量（固形分）は、５２０．０ｇ／ｅｑ．であり、スチレン換算の数平均分子量は２６，２００、重量平均分子量は１２２，０００であった。

[0044] 実施例５

撹拌装置、還流管、水分トラップ及び温度計をつけた５００ｍＬフラスコ中を窒素ガスでパージした後、その中に、溶剤としてγ－ブチロラクトン１３３．２１ｇ、触媒としてγ－バレロラクトン１．３７ｇ及びピリジン２．１７ｇ、四塩基酸二無水物（ａ）としてＢＰＤＡ－Ｈ（水素化３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、岩谷瓦斯株式会社製、分子量３０６．３１）を４１．９６ｇ、アミノフェノール化合物（ｂ）としてＡ

ＢＰＳ（３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、日本化薬株式会社製、分子量２８０．３０）を２．４０ｇ、ジアミノ化合物（ｃ）として３，４’－ＯＤＡ（３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、ＪＦＥケミカル株式会社製、分子量２００．２４）を２７．３６ｇ、脱水剤としてトルエン２８．７６ｇを仕込み、１８０℃で８時間、反応で生成する水を除去しながら撹拌を行い、フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂３３．４重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をＡ－５とする）。得られたポリイミド樹脂の水酸基当量（固形分）は、３９００ｇ／ｅｑ．であり、スチレン換算の数平均分子量は９，４００、重量平均分子量は６１，０００であった。

[0045] 比較例１

撹拌装置、還流管、水分トラップ及び温度計をつけた５００ｍＬフラスコ中を窒素ガスでパージした後、その中に、溶剤としてγ－ブチロラクトン１３２．７６ｇ、触媒としてγ－バレロラクトン１．１８ｇ及びピリジン１．８７ｇ、四塩基酸二無水物（ａ）として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、マナック社製、分子量３１０．２２）を３６．６４ｇ、アミノフェノール化合物（ｂ）としてＡＢＰＳ（３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、日本化薬株式会社製、分子量２８０．３０）を１６．５９ｇ、ジアミノ化合物（ｃ）としてＡＰＢ－Ｎ（１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、三井化学株式会社製、分子量２９２．３４）を１８．２７ｇ、脱水剤としてトルエン２８．６６ｇを仕込み、１８０℃で８時間、反応で生成する水を除去しながら撹拌を行い、フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂３３．６重量%を含む樹脂溶液を得た（この溶液をＲ－１とする）。得られたポリイミド樹脂の水酸基当量（固形分）は、５６８．１８ｇ／ｅｑ．であり、スチレン換算の数平均分子量は２０，２００、重量平均分子量は１０１，５００であった。

[0046] 実施例６～１０

フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂として実施例１、２、３、４及び５で得られた樹脂溶液（Ａ－１）、（Ａ－２）、（Ａ－３）、（Ａ－４）及び（Ａ－５）、ジアゾ系ポジ型感光剤としてＤＴＥＰ－３５０（２，３，４，４’－テトラヒドロキシベンゾフェノンの１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホン酸エステル化物、ダイトーケミックス株式会社）、エポキシ樹脂としてＮＣ－３０００（ビフェニル骨格含有エポキシ樹脂、日本化薬株式会社製、エポキシ当量２８０ｇ／ｅｑ．、軟化点６０℃）並びに硬化促進剤として２－フェニル－４，５－ジヒドロキシメチルイミダゾール（２ＰＨＺ）を、表１に示す配合割合（単位は「重量部」；以下特に断りのない限り同じ）で混合して本発明のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物を得た。

[0047] 比較例２

比較用のポリイミド樹脂として比較例１で得られた樹脂溶液（Ｒ－１）、ジアゾ系ポジ型感光剤としてＤＴＥＰ－３５０、エポキシ樹脂としてＮＣ－３０００及び硬化促進剤として２ＰＨＺを、表１に示す配合割合で混合して比較用のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物を得た。

[0048] [表1]

	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９	実施例１０	比較例２
A-1	１０．００					
A-2		１０．００				
A-3			１０．００			
A-4				１０．００		
A-5					１０．００	
R-1						１０．００
DTEP-350	０．５０	０．５０	０．５０	０．５０	０．５０	０．５０
NC-3000	１．３２	１．３２	１．３２	１．３２		１．３２
2PHZ	０．０２	０．０２	０．０２	０．０２		０．０２

[0049] （Ｉ）プリント基板上の乾燥樹脂膜の形成、現像、及び硬化とその評価

前記のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物を、乾燥時の膜厚が２０μｍになるようにスクリーン印刷法によりプリント基板に塗布し、塗膜を１００℃

の熱風乾燥器で３０分乾燥させ、基板上に膜厚が２０μｍの乾燥樹脂膜を得た。該乾燥樹脂膜を用いて、下記についての評価試験を行った。

（１）タック性

得られた乾燥樹脂膜のタック性を後述の方法で評価し、評価結果を表２に示した。

[0050] （２）現像性及び解像性

次に、上記で得られた基板上の乾燥樹脂膜にＬ／Ｓ＝２５μｍ／２５μｍのパターンの描かれたフォトマスクを密着させ、紫外線露光装置（株式会社オーク製作所、型式ＨＭＷ－６８０ＧＷ）を用いて積算光量１０００ｍＪ／ｃｍ^{2}の紫外線を照射した。照射後、３重量%水酸化ナトリウム水溶液で１２０秒間、２．０ｋｇ／ｃｍ^{2}のスプレー圧でスプレー現像を行い、更に水洗を施すことで紫外線照射部の樹脂を除去した。得られた現像後の樹脂膜の転写パターンについて、現像性及び解像性を後述の方法で評価し、評価結果を表２に示した。

[0051] （３）密着性、塗膜減少率、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性、耐ＰＣＴ性及び耐熱衝撃性

上記現像後の樹脂膜を、１８０℃の熱風乾燥器で６０分間加熱し、硬化させ、得られた樹脂硬化膜を用いて、上記の各項目について、後述の方法で評価し、評価結果を表２に示した。

[0052] （ＩＩ）ポリイミドフィルム基板での、基板反り及び屈曲性の評価

上記（Ｉ）において、プリント基板を厚さ２５μｍのポリイミドフィルムに変更したこと以外は、上記（Ｉ）と同じ方法でポリイミドフィルム上に樹脂硬化膜を作製し、得られたフィルムの反り（基板反り）及び屈曲性を後述の方法で評価し、評価結果を表２に示した。

[0053] （ＩＩＩ）樹脂硬化膜の難燃性の評価

上記（Ｉ）において、プリント基板をＰＥＴフィルムに変更したこと以外は上記（Ｉ）と同じ方法で樹脂硬化膜を作成し、基材のＰＥＴフィルムから樹脂硬化膜のみを剥がし取った。得られた樹脂硬化膜の難燃性を後述の方法

で評価し、評価結果を表２に示した。

[0054] 上記（Ｉ）～（ＩＩＩ）についての試験方法及び評価方法は次のとおりである。

（ｉ）タック性

プリント基板に塗布した乾燥後の樹脂膜に脱脂綿をこすりつけ、下記基準でタック性を評価した。

○・・・・脱脂綿は張り付かない。

×・・・・脱脂綿の糸くずが膜に張り付く。

[0055] （ｉｉ）現像性

現像中の樹脂膜の外観を目視で観察し、露光部の樹脂組成物が完全に除去されるまでの時間を評価した。

[0056] （ｉｉｉ）解像性

現像・水洗後の樹脂膜の転写パターンの外観を顕微鏡で観察し、下記基準で解像性を評価した。

○・・・・未露光部の剥離がなく、直線的なパターンエッジが再現されていた。

×・・・・未露光部に剥離が発生、或いはパターンエッジが波打っていた。

[0057] （ｉｖ）密着性

ＪＩＳ　Ｋ５４００に準じて、基板上の樹脂硬化膜に１ｍｍ角のごばん目を１００個作った後にセロハンテープによるピーリング試験を行い、下記基準で密着性を評価した。

○・・・・剥離なし。

△・・・・剥離は無いがごばん目のエッジがギザギザになる。

×・・・・１／１００個以上が剥離。

[0058] （ｖ）塗膜減少率

プリント基板上の乾燥樹脂膜の厚さに対する、現像及び１８０℃で６０分間の加熱を行った後の樹脂硬化膜の厚さの減少率を評価した。

[0059] （ｖｉ）耐溶剤性

プリント基板上の樹脂硬化膜をＮ－メチルピロリドンに室温で３０分間浸漬した。取り出して外観に異常がないか確認した後、セロハンテープによるピーリング試験を行い、下記基準で耐溶剤性を評価した。

○・・・・表面に異常がなく、フクレや剥離もない。

△・・・・表面が荒れるが、フクレや剥離はない。

×・・・・フクレや剥離がある。

[0060] （ｖｉｉ）耐酸性

プリント基板上の樹脂硬化膜を３．５％塩酸水溶液に室温で３０分間浸漬した。取り出して外観に異常がないか確認した後、セロハンテープによるピーリング試験を行い、下記基準で耐酸性を評価した。

○・・・・表面に異常がなく、フクレや剥離もない。

△・・・・表面が荒れるが、フクレや剥離はない。

×・・・・フクレや剥離がある。

[0061] （ｖｉｉｉ）耐熱性

プリント基板上の樹脂硬化膜にロジン系フラックスを塗布し２７０℃の半田槽に１０秒間×３回浸漬した。室温まで放冷した後、セロハンテープによるピーリング試験を行い、下記基準で耐熱性を評価した。

○・・・・表面に異常がなく、フクレや剥離もない。

△・・・・表面が荒れるが、フクレや剥離はない。

×・・・・フクレや剥離がある。

[0062] （ｉｘ）耐ＰＣＴ性

プリント基板上の樹脂硬化膜を１２１℃、２気圧の温水中に９６時間浸漬した。取り出して外観に異常がないか確認した後、セロハンテープによるピーリング試験を行い、下記基準で耐ＰＣＴ性を評価した。（PCT：Pressure Cooker Test）

○・・・・表面に異常がなく、フクレや剥離もない。

×・・・・フクレや剥離がある。

[0063] （ｘ）耐熱衝撃性

プリント基板上の樹脂硬化膜に－５５℃×３０分間及び１２５℃×３０分間を１サイクルとする熱履歴を１０００サイクル与えた後、表面外観を顕微鏡観察して下記基準で耐熱衝撃性を評価した。

○・・・・表面にクラックの発生のないもの。

×・・・・表面にクラックが発生したもの。

[0064] （ｘｉ）基板反り

樹脂硬化膜を有するポリイミドフィルムの外観を目視で観察し、下記基準で基板反りを評価した。

○・・・・フィルムに反りは見られない。

△・・・・ごくわずかフィルムに反りが見られた。

×・・・・フィルムに反りが見られた。

[0065] （ｘｉｉ）屈曲性

樹脂硬化膜を有するポリイミドフィルムを１８０度に折り曲げて外観を目視で観察し、下記基準で屈曲性を評価した。

○・・・・樹脂硬化膜にひび割れは見られない。

×・・・・樹脂硬化膜にひび割れが発生した。

[0066] （ｘｉｉｉ）難燃性

ＰＥＴフィルムから剥離した樹脂硬化膜を１ｃｍ幅の短冊状にカット後、バーナーの火を近づけた際の挙動を観察し、以下基準で難燃性を評価した。

○・・・・燃焼しない、或いはバーナーから離すと瞬時に消化する。

×・・・・バーナーから離してもしばらく燃焼している。

[0067]

[表2]

	実施例６	実施例７	実施例８	実施例９	実施例１０	比較例２
タック性	○	○	○	○	○	○
現像性	１．２分	１．１分	１．５分	１．５分	１．８分	２分で現像できず
解像性	○	○	○	○	○	×
密着性	○	○	○	○	○	△
塗膜減少率	９．２%	８．５%	１０．５%	１２．５%	１２．５%	３５．０%
耐溶剤性	○	○	○	○	△	△
耐酸性	○	○	○	○	○	○
耐熱性	○	○	○	○	○	△
耐ＰＣＴ性	○	○	○	○	○	○
耐熱衝撃性	○	○	○	○	○	○
基板反り	○	○	△	△	○	△
屈曲性	○	○	○	○	○	○
難燃性	○	○	○	○	○	○

[0068] 上記の結果からわかるように、本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂は、合成が容易であり、それを用いたポジ型感光性樹脂組成物は、パターニングが容易で、基板との密着性、難燃性及び耐熱性に優れ、十分なフレキシビリティーを有することは明らかである。

産業上の利用可能性

[0069] 本発明のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂を含むポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物は、貯蔵安定性、現像性及び解像性に優れる共に現像時の膜減りを低減可能であり、更に、その硬化物は密着性、耐溶剤性、耐酸性、耐熱性及び難燃性に優れ、且つ十分なフレキシビリティーを有する。従って、本発明の樹脂組成物及びその硬化物は薄型パッケージ基板用ソルダーマスク、フレキシブルプリント配線板用カバーレイ、多層プリント配線板用層間絶縁膜、半導体パッシベーション膜等、広範囲の用途に有用である。

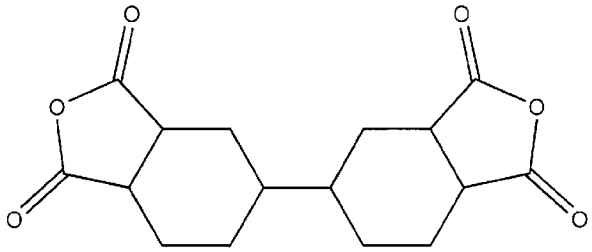
[0070] 本発明を特定の態様を参照して詳細に説明したが、本発明の精神と範囲を離れることなく様々な変更および修正が可能であることは、当業者にとって明らかである。

なお、本出願は、２００８年１０月１４日付けで出願された日本特許出願（特願２００８－２６４９２６）に基づいており、その全体が引用により援用される。また、ここに引用されるすべての参照は全体として取り込まれる。

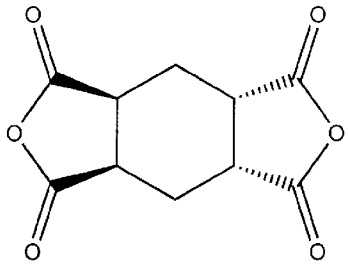
請求の範囲

[請求項1] 四塩基酸二無水物（ａ）、一分子中に少なくとも二個のアミノ基と少なくとも一個のフェノール性水酸基を有するアミノフェノール化合物（ｂ）及びジアミノ化合物（ｃ）を重縮合反応させて得られるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂であって、四塩基酸二無水物（ａ）のうち５モル%以上が、下記式（１）

[化1]



(1)



よりなる群から選ばれる１種以上の脂環式四塩基酸二無水物であるフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）。

[請求項2] 四塩基酸二無水物（ａ）が、式（１）で表される化合物群以外の四塩基酸二無水物を含み、かつ該四塩基酸二無水物が、３，３’，４，４’－ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸二無水物及び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からなる群より選ばれる１種以上である請求項１に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）。

[請求項3] アミノフェノール化合物（ｂ）が、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルスルホン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシベンゾフェノン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、１，３－ヘキサフルオロ－２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン及び９，９’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレンからなる群より選ばれる１種以上である請求項１～２のいずれか一項に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）。

[請求項4] ジアミノ化合物（ｃ）が、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、１，４－ジアミノベンゼン、１，３－ジアミノベンゼン、１，３－ビス－（３－アミノフェノキシ）ベンゼン、１－（４－アミノフェニル）－１，３，３－トリメチル－１Ｈ－インデン－５－アミン及びシリコーンジアミンからなる群より選ばれる１種以上である請求項１～３のいずれか一項に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）。

[請求項5] フェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）の水酸基当量が、２００～５，０００ｇ／ｅｑ．である請求項１～４のいずれか一項に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）。

[請求項6] 請求項１～５のいずれか一項に記載のフェノール性水酸基含有ポリイミド樹脂（Ａ）、ジアゾ系ポジ型感光剤（Ｂ）及び任意成分としてエポキシ樹脂（Ｃ）を含有するポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物。

[請求項7] 請求項６に記載のポジ型感光性ポリイミド樹脂組成物の層を有する

基材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/067664

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G73/10(2006.01)i, *G03F7/004*(2006.01)i, *G03F7/023*(2006.01)i, *H01L21/027*(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)
C08G73/10, G03F7/004, G03F7/023, H01L21/027

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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 Y	WO 2007/052540 A1 (JSR Corp.), 10 May 2007 (10.05.2007), scope of claims; claim 4; paragraphs [0050], [0057], [0103]; examples (Family: none)	1,3-7 2
Y	JP 2006-070096 A (New Japan Chemical Co., Ltd.), 16 March 2006 (16.03.2006), scope of claims; claim 8; paragraph [0036] (Family: none)	2

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
04 December, 2009 (04.12.09)	15 December, 2009 (15.12.09)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2009/067664

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X P,A	WO 2008/153101 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 18 December 2008 (18.12.2008), claims; paragraphs [0019], [0026]; synthesis example 5 (Family: none)	1-5 6,7
A	JP 2006-100241 A (Mitsubishi Gas Chemical Co., Inc.), 13 April 2006 (13.04.2006), scope of claims; claim 8; synthesis example 2 (Family: none)	1-7

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２００９／０６７６６４

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10(2006.01)i, G03F7/004(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G73/10, G03F7/004, G03F7/023, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２００９年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２００９年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２００９年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X Y	WO 2007/052540 A1（ＪＳＲ株式会社）2007.05.10, 特許請求の範囲、請求項４、段落番号［００５０］、［００５７］、［０１０３］、実施例（ファミリーなし）	1,3-7 2
Y	JP 2006-070096 A（新日本理化株式会社）2006.03.16, 特許請求の範囲、請求項８、段落番号【００３６】 (ファミリーなし)	2

☑　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 ０４．１２．２００９	国際調査報告の発送日 １５．１２．２００９
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　３３４６ 松岡　弘子 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
P,X P,A	WO 2008/153101 A1（日産化学工業株式会社）2008.12.18, 特許請求の範囲、段落番号［００１９］、［００２６］、合成例５ （ファミリーなし）	1-5 6,7
A	JP 2006-100241 A（三菱瓦斯化学株式会社）2006.04.13, 特許請求の範囲、請求項８、合成例２（ファミリーなし）	1-7