

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2010-85673

(P2010-85673A)

(43) 公開日 平成22年4月15日(2010.4.15)

|                                       |                |             |
|---------------------------------------|----------------|-------------|
| (51) Int.Cl.                          | F I            | テーマコード (参考) |
| <b>G03F 7/023 (2006.01)</b>           | G03F 7/023     | 2H025       |
| <b>G03F 7/004 (2006.01)</b>           | G03F 7/004 5O1 | 3K107       |
| <b>H01L 51/50 (2006.01)</b>           | H05B 33/14 A   | 4J043       |
| <b>H05B 33/22 (2006.01)</b>           | H05B 33/22 Z   |             |
| <b>H05B 33/04 (2006.01)</b>           | H05B 33/04     |             |
| 審査請求 未請求 請求項の数 25 O L (全 38 頁) 最終頁に続く |                |             |

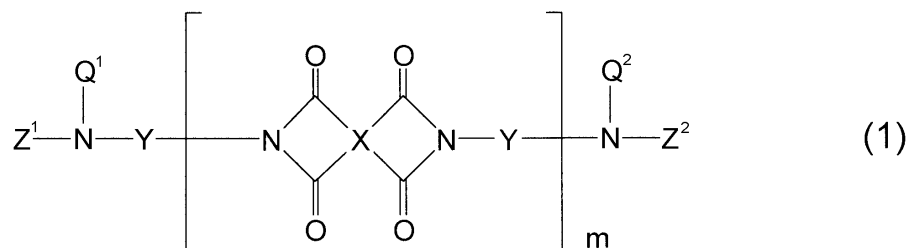
|           |                              |          |                    |
|-----------|------------------------------|----------|--------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2008-254177 (P2008-254177) | (71) 出願人 | 000003986          |
| (22) 出願日  | 平成20年9月30日 (2008.9.30)       |          | 日産化学工業株式会社         |
|           |                              |          | 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 |
|           |                              | (74) 代理人 | 100068618          |
|           |                              |          | 弁理士 粁 経夫           |
|           |                              | (74) 代理人 | 100104145          |
|           |                              |          | 弁理士 宮崎 嘉夫          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100104385          |
|           |                              |          | 弁理士 加藤 勉           |
|           |                              | (74) 代理人 | 100156889          |
|           |                              |          | 弁理士 小山 京子          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100109690          |
|           |                              |          | 弁理士 小野塚 薫          |
|           |                              | (74) 代理人 | 100135035          |
|           |                              |          | 弁理士 田上 明夫          |
|           |                              | 最終頁に続く   |                    |

(54) 【発明の名称】 末端官能基含有ポリイミドを含むポジ型感光性樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】有機ELデバイス等の表示装置において、鮮明な画像を表示可能にする表示素子用材料であり、更に、低公害系有機溶剤に溶解するポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A)成分として、下記式(1)で表されるポリイミドと、(B)成分として、光により酸を発生する化合物とを含有し、それらが(C)溶剤に溶解したポジ型感光性樹脂組成物。



(式中、Xは、4価の脂肪族基又は芳香族基を表し、Yは、少なくとも1つのOH基で置換された芳香族基を含む2価の有機基を表し、Z<sup>1</sup>及びZ<sup>2</sup>は、夫々互いに独立してポリイミドをアルカリ性溶液に可溶にするアルカリ可溶化基を含む有機基を表し、Q<sup>1</sup>は水素原子を表すか、又は、隣接するZ<sup>1</sup>と一緒になって環構造を形成し、Q<sup>2</sup>は水素原子を表すか、又は、隣接するZ<sup>2</sup>と一緒になって環構造を形成し、mは1以上の整数を表す。)

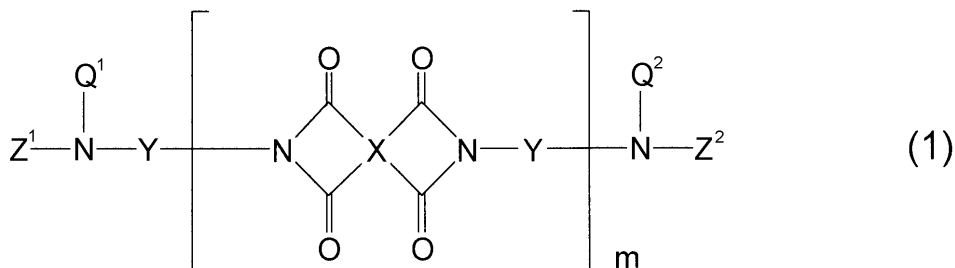
【選択図】なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) 成分として、下記式 (1) で表されるポリイミドと、(B) 成分として、光により酸を発生する化合物とを含有し、それらが (C) 溶剤に溶解したポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 1】



10

(式中、X は、4 価の脂肪族基又は芳香族基を表し、  
Y は、少なくとも 1 つの OH 基で置換された芳香族基を含む 2 価の有機基を表し、  
Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> は、夫々互いに独立してポリイミドをアルカリ性溶液に可溶にするアルカリ可溶化基を含む有機基を表し、  
Q<sup>1</sup> は水素原子を表すか、又は、隣接する Z<sup>1</sup> と一緒になって環構造を形成し、  
Q<sup>2</sup> は水素原子を表すか、又は、隣接する Z<sup>2</sup> と一緒になって環構造を形成し、  
m は 1 以上の整数を表す。)

20

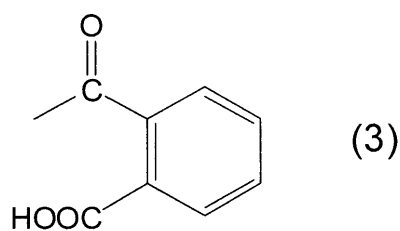
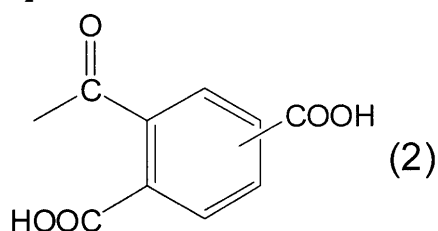
## 【請求項 2】

前記 Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> のうち少なくとも一つがアルカリ可溶化基及び芳香族基を含む有機基である、請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

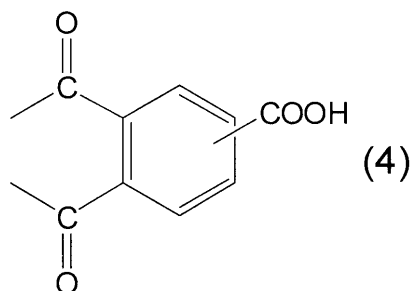
## 【請求項 3】

前記 Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> が下記式 (2) 若しくは (3) で表される基であるか、又は、Z<sup>1</sup> と Q<sup>1</sup> 若しくは Z<sup>2</sup> と Q<sup>2</sup> が一緒になって下記式 (4) で表される基を形成する、請求項 1 又は請求項 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 2】



30



40

## 【請求項 4】

前記 Y が、少なくとも 1 つの OH 基で置換されたベンゼン環を含む 2 価の有機基である、請求項 1 乃至請求項 3 のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 5】

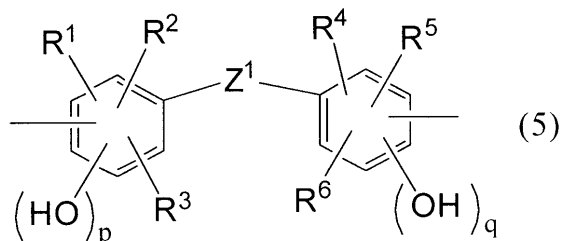
前記 Y が、少なくとも 1 つの OH 基で置換されたベンゼン環を 2 つ以上含む 2 価の有機基である、請求項 1 乃至請求項 4 のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 6】

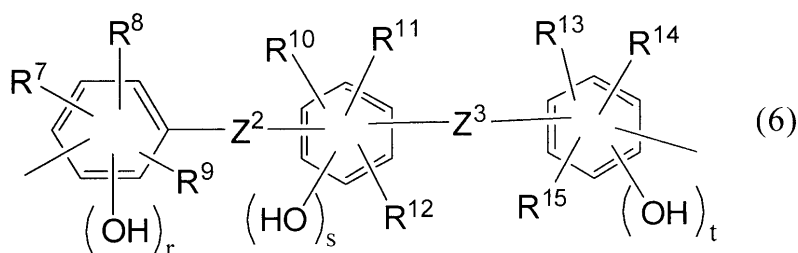
50

前記 Y が、下記式 (5) 乃至式 (7) で表される構造からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を含む、請求項 1 乃至請求項 5 のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

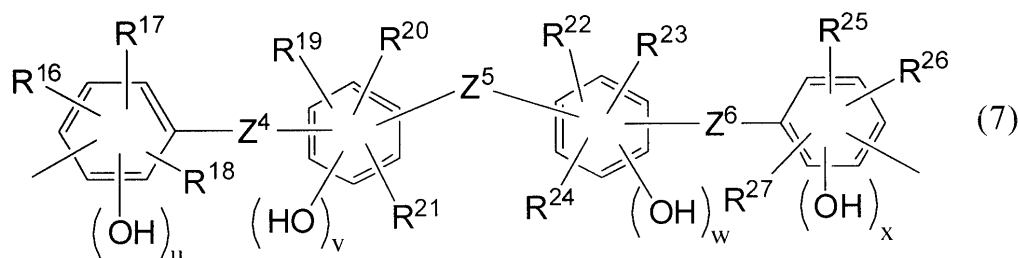
【化 3】



10



20



30

(式中、R<sup>1</sup>乃至 R<sup>27</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基、スルホ基、W で置換されていてもよいフェニル基、W で置換されていてもよいナフチル基、W で置換されていてもよいチエニル基又は W で置換されていてもよいフリル基を表し、

W は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基又はスルホ基を表し、

Z<sup>1</sup>乃至 Z<sup>6</sup>は、単結合、W<sup>1</sup>で置換されていてもよい炭素原子数 1 乃至 10 のアルキレン基、-C(O)O-、-C(O)NH-、-O-、-S-、-S(O)<sub>2</sub>- 又は -C(O)- を表し、

40

W<sup>1</sup>は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルキル基又は炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基を表し、p 乃至 x は、1 以上の整数を表し、かつ、2 p + q = 1、3 r + s + t = 1、4 u + v + w + x = 1 を表す。)

【請求項 7】

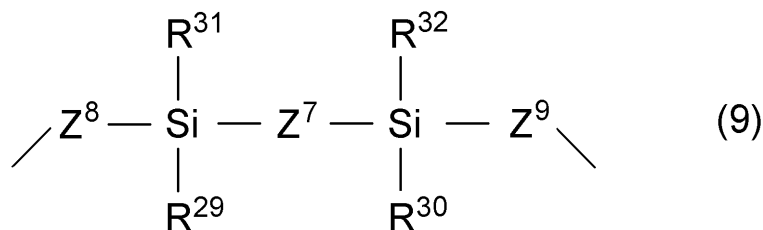
前記 Z<sup>3</sup>乃至 Z<sup>7</sup>が、単結合、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(O)NH-、-O-、-S(O)<sub>2</sub>- 又は -C(O)- を表す、請求項 1 乃至請求項 6 のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

(A) 成分が、更に下記式 (9) で表される少なくとも 1 種の構造を含むポリイミドである、請求項 1 乃至請求項 7 のうちいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

50

## 【化 4】



(式中、

$\text{R}^{29}$ 乃至 $\text{R}^{32}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基、スルホ基、 $\text{W}^2$ で置換されていてもよいフェニル基、 $\text{W}^2$ で置換されていてもよいナフチル基、 $\text{W}^2$ で置換されていてもよいチエニル基又は $\text{W}^2$ で置換されていてもよいフリル基を表し、

$\text{W}^2$ は、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基又はスルホ基を表し、

$\text{Z}^7$ 乃至 $\text{Z}^9$ は、それぞれ独立して、単結合、 $\text{W}^3$ で置換されていてもよい炭素原子数1乃至10のアルキレン基、 $-\text{C}(\text{O})\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{O})\text{NH}-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{S}(\text{O})_2-$ 又は $-\text{C}(\text{O})-$ を表し、

$\text{W}^3$ は、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基又は炭素原子数1乃至10のアルコキシ基を表し、並びに、

$q$ は、1以上の整数を表す。)

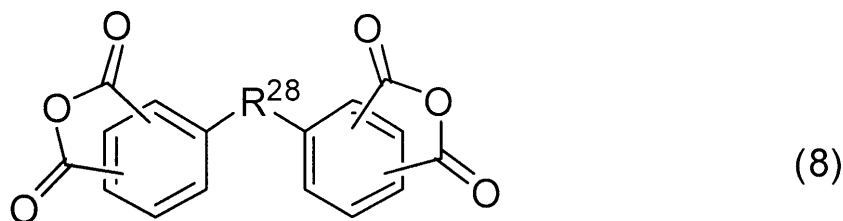
## 【請求項 9】

上記式(9)中、 $\text{R}^{29}$ 乃至 $\text{R}^{32}$ がメチル基を表し、 $\text{Z}^7$ が $-\text{O}-$ を表し、 $\text{Z}^8$ 乃至 $\text{Z}^9$ がプロピレン基を表す、請求項8に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 10】

前記(A)成分が、下記式(8)で表される化合物を含むテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを重合して得られるポリイミド前駆体より得られるポリイミドである、請求項1乃至請求項9のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 5】

(式中、 $\text{R}^{28}$ は硫黄原子を有する2価の基を表す。)

## 【請求項 11】

前記式(8)で表される化合物が、前記テトラカルボン酸成分中、40乃至99モル%を占める、請求項10に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 12】

前記式(8)中、 $\text{R}^{28}$ がスルホニル基を有する2価の基である、請求項10又は請求項11に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 13】

(B)成分がナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物である、請求項1乃至請求項12のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 14】

(C)溶剤が、炭素原子を4個以上有するアルコール、又はアルキルエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種である、請求項1乃至請求項13のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

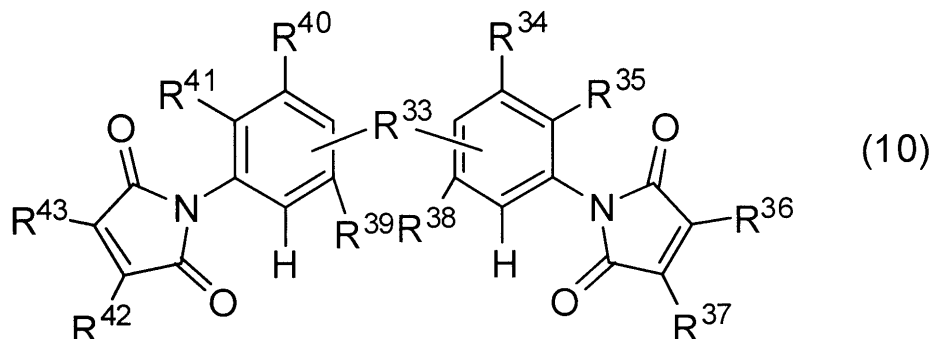
## 【請求項 15】

(A) 成分の 100 質量部に基いて 0.01 乃至 100 質量部の (B) 成分を含有する、請求項 1 乃至請求項 14 のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 16】

(D) 成分として下記 (10) で表されるマレイミド化合物を更に (A) 成分の 100 質量部に基いて 5 乃至 100 質量部を含有する、請求項 15 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 6】



10

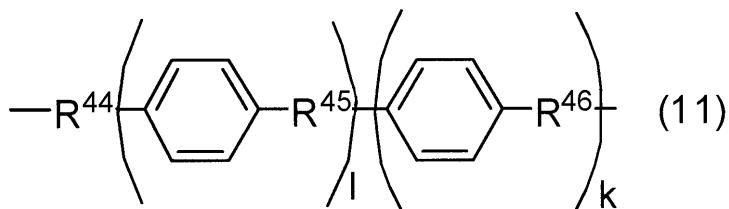
(式中、 $R^{33}$ は2価の基を表し、 $R^{34}$ 乃至 $R^{43}$ は、それぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1乃至12の有機基を表す。)

## 【請求項 17】

前記式 (10) 中、 $R^{33}$ が下記式 (11) で表される構造を有する、請求項 16 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

## 【化 7】



(式中、 $l$ と $k$ はそれぞれ独立しては0又は1を表し、 $R^{44}$ 乃至 $R^{46}$ はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至12の2価の有機基、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を有する2価の基を表す。)

30

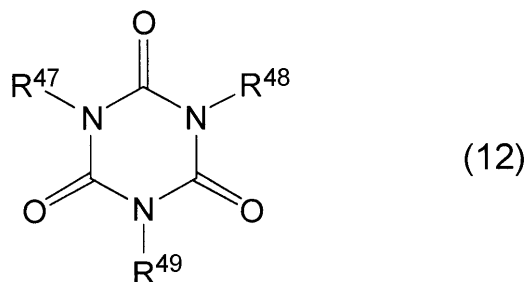
## 【請求項 18】

前記式 (11) 中、 $l$ と $k$ が1を表し、 $R^{44}$ と $R^{46}$ が酸素原子を表し、 $R^{45}$ がジメチルメチレン基を表す、請求項 17 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 19】

(E) 成分として下記式 (12) で表されるイソシアヌル化合物を更に (A) 成分の 100 質量部に基いて 3 乃至 100 質量部を含有する、請求項 15 乃至請求項 18 のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化 8】



40

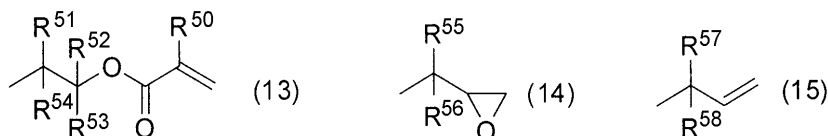
(式中、 $R^{47}$ 乃至 $R^{49}$ はそれぞれ独立して、エポキシ基、オキセタン基、ウレタン基、アリル基、アクリル基の構造を含む有機基を表す。)

50

## 【請求項 20】

上記式(12)中、 $R^{46}$ 乃至 $R^{48}$ が下記式(13)乃至式(15)で表される何れかの基である、請求項19に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【化9】



10

(式中、 $R^{50}$ 乃至 $R^{58}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基、スルホ基、 $W^4$ で置換されていてもよいフェニル基、 $W^4$ で置換されていてもよいナフチル基、 $W^4$ で置換されていてもよいチエニル基又は $W^4$ で置換されていてもよいフリル基を表し、 $W^4$ は、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基又はスルホ基を表す。)

## 【請求項 21】

請求項1乃至請求項20のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を用いて得られる硬化膜。

20

## 【請求項 22】

請求項21に記載の硬化膜を有する電子部品。

## 【請求項 23】

請求項21に記載の硬化膜を有する有機EL素子。

## 【請求項 24】

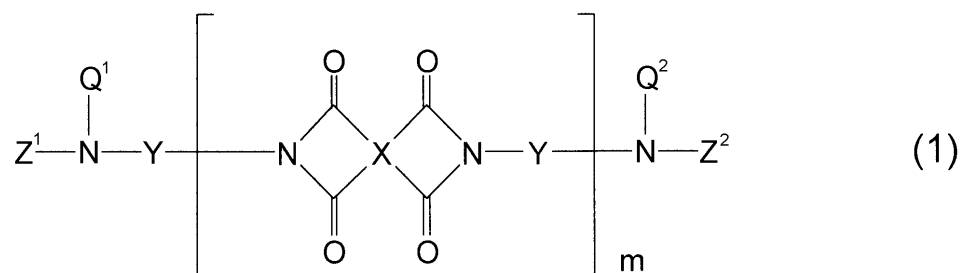
請求項1乃至請求項20のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を基板上に塗布し、加熱乾燥した後に、紫外線を照射して現像する、レリーフパターンの形成方法。

## 【請求項 25】

下記式(1)

## 【化10】

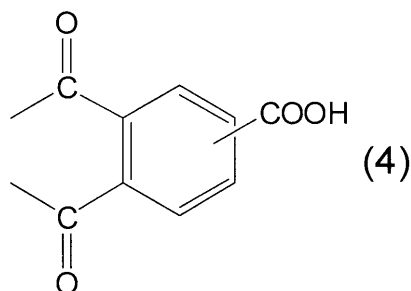
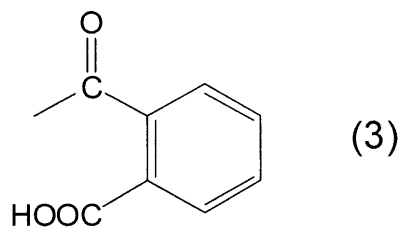
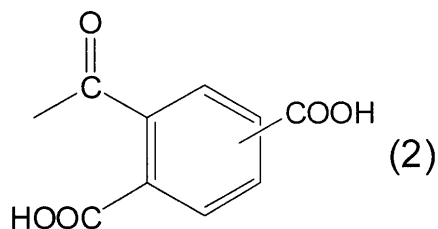
30



40

(式中、Xは、4価の脂肪族基又は芳香族基を表し、Yは、少なくとも1つのOH基で置換された芳香族基を含む2価の有機基を表し、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、下記式(2)若しくは(3)で表される基であるか、又は、 $Z^1$ と $Q^1$ 若しくは $Z^2$ と $Q^2$ が一緒になって下記式(4)で表される基を形成し、

## 【化 1 1】



10

$Q^1$ は水素原子を表すか、又は、隣接する $Z^1$ と一緒に環構造を形成し、 $Q^2$ は水素原子を表すか、又は、隣接する $Z^2$ と一緒に環構造を形成し、 $m$ は1以上の整数を表す。）

で表されるポリイミド。

20

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、電気・電子デバイス、特に半導体装置やディスプレイ装置などの表面保護膜、層間絶縁膜、パッシベーション膜、電極保護層などに好適な感光性材料に関する。より詳細には、低公害有機系溶媒に可溶であり、得られた硬化膜を有機EL素子デバイスの絶縁膜として用いた際、発光面における発光不良が観察されない優れたポジ型感光性樹脂組成物及びその硬化膜、並びに該硬化膜を用いた各種材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

30

卓越した機械特性、高い耐熱性を有する感光性ポリイミド樹脂に代表される感光性樹脂から作製された感光性絶縁膜は、その用途が拡大し、半導体分野のみならずディスプレイ分野にまで普及し始めている。特に、感光性絶縁膜を液晶表示素子の薄膜トランジスタ(TFT)の保護膜、有機EL素子の電極保護膜などのディスプレイ装置等に用いる場合には、上述の性能は勿論のこと、これまで以上に絶縁膜に対する信頼性が要求されるようになり、また、素子作製工程の簡略化、保護膜の良好な形状、さらには生産性の観点から、低公害系であり且つ生分解性溶媒に可溶であるといった諸特性も要求されるようになった。特に、上述の装置においては、表示不良を起こさないことが重要な条件であるため、最終製品に組み込まれる硬化膜からの水分や感光剤の染み出しによる素子不良を起こさないことが要求されている。

## 【0003】

40

これまでに提案されてきたポジ型感光性樹脂組成物としては、トリエチルアミン等の塩基性有機化合物を用いて、ポリアミド酸の酸性度を減少させ、アルカリ現像液への溶解速度を抑制したポリイミド系ポジ型感光性樹脂組成物がある(特許文献1)。また、熱硬化後の残膜保持率や力学的強度の向上を目的として、フェノール性ヒドロキシ基と非フェノール性ヒドロキシ基とを含有するポリイミド樹脂とキノンジアジド化合物からなるポジ型感光性樹脂組成物(特許文献2)や、感度向上と高残膜率、そして封止樹脂との密着性向上を目的として、ポリイミドの前駆体であるポリアミドとジアゾキノン化合物の他に、フェノール性化合物を添加する樹脂組成物が提案されている(特許文献3)。

【特許文献1】米国特許第4880722号明細書

【特許文献2】特許開平2004-94118号明細書

50

【特許文献 3】特開平 9 - 3 0 2 2 2 1 号 公 報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記特許文献において提案された材料は、高感度且つ優れた機械特性を有すると記されているものの、最終硬化膜からの添加物（トリエチルアミンやフェノール性化合物など）等の染み出しによる素子発光面へのダメージが懸念されるものであった。

このように、ポリイミド樹脂を用いた従来のポジ型感光性組成物では、特に表示素子における使用を想定した場合、発光素子の隔壁として発光特性を満足する材料を提供することは困難であった。

10

【0005】

本発明は、上記の事情に鑑みなされたものであって、有機 EL デバイス等の表示装置において、鮮明な画像を表示可能にする表示素子用材料であるポジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。更に、低公害系有機溶剤に溶解するポジ型感光性樹脂組成物を提供しようとするものである。

【課題を解決するための手段】

【0006】

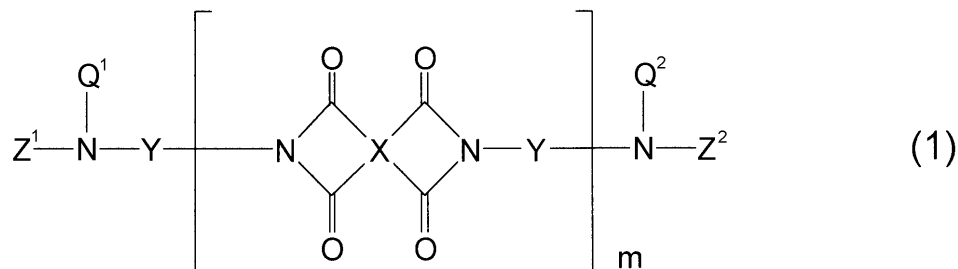
本発明者は、上記目的を達成するために鋭意検討を重ねた結果、末端官能基を有するポリイミド化合物を含むポジ型感光性樹脂組成物を用いることにより、微細なパターンを形成でき、有機 EL 素子が鮮明な発光面を表示することを見出し、本発明を完成した。

20

すなわち、第 1 観点として、(A) 成分として、下記式 (1) で表されるポリイミドと、(B) 成分として、光により酸を発生する化合物とを含有し、それらが (C) 溶剤に溶解したポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0007】

【化 1】



30

【0008】

(式中、X は、4 価の脂肪族基又は芳香族基を表し、  
Y は、少なくとも 1 つの OH 基で置換された芳香族基を含む 2 価の有機基を表し、  
Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> は、夫々互いに独立してポリイミドをアルカリ性溶液に可溶にするアルカリ可溶化基を含む有機基を表し、  
Q<sup>1</sup> は水素原子を表すか、又は、隣接する Z<sup>1</sup> と一緒になって環構造を形成し、  
Q<sup>2</sup> は水素原子を表すか、又は、隣接する Z<sup>2</sup> と一緒になって環構造を形成し、  
m は 1 以上の整数を表す。)

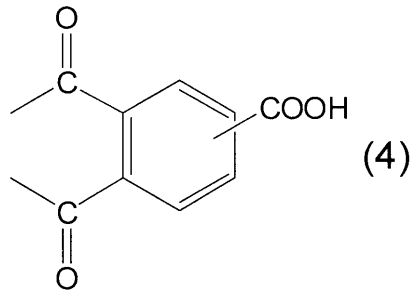
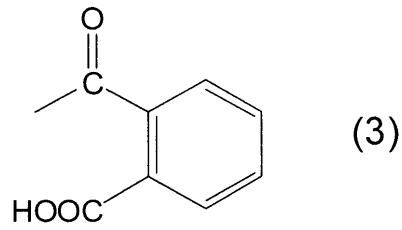
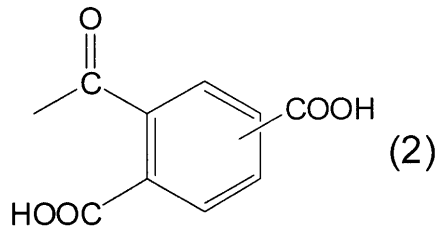
40

第 2 観点として、前記 Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> のうち少なくとも一つがアルカリ可溶化基及び芳香族基を含む有機基である、第 1 観点到記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

第 3 観点として、前記 Z<sup>1</sup> 及び Z<sup>2</sup> が下記式 (2) 若しくは (3) で表される基であるか、又は、Z<sup>1</sup> と Q<sup>1</sup> 若しくは Z<sup>2</sup> と Q<sup>2</sup> が一緒になって下記式 (4) で表される基を形成する、第 1 観点又は第 2 観点到記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0009】

【化 2】



10

【 0 0 1 0 】

第 4 観点として、前記 Y が、少なくとも 1 つの OH 基で置換されたベンゼン環を含む 2 価の有機基である、第 1 観点乃至第 3 観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

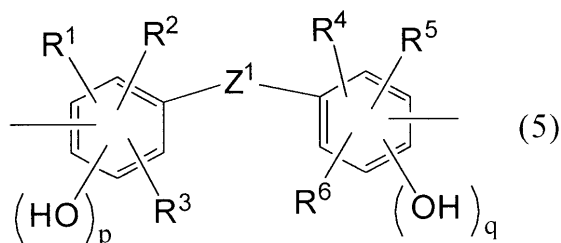
第 5 観点として、前記 Y が、少なくとも 1 つの OH 基で置換されたベンゼン環を 2 つ以上含む 2 価の有機基である、第 1 観点乃至第 4 観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

20

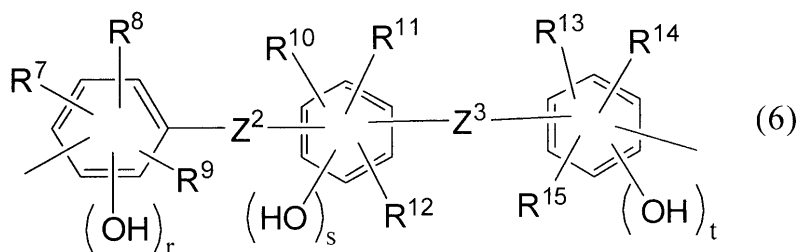
第 6 観点として、前記 Y が、下記式 (5) 乃至式 (7) で表される構造からなる群より選ばれる少なくとも 1 種の構造を含む、第 1 観点乃至第 5 観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【 0 0 1 1 】

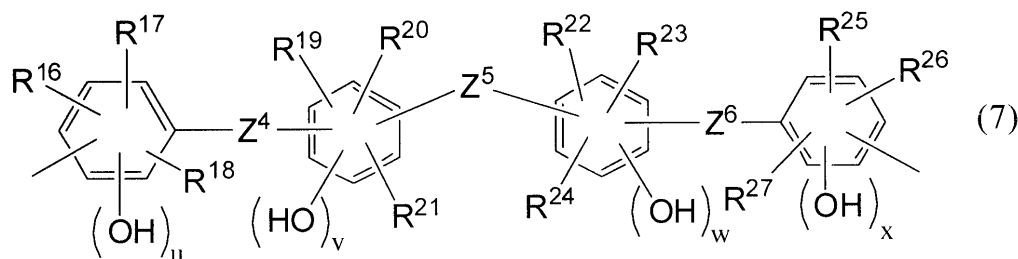
## 【化 3】



10



20



## 【 0 0 1 2 】

(式中、 $R^1$ 乃至 $R^{27}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基、スルホ基、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基、Wで置換されていてもよいチエニル基又はWで置換されていてもよいフリル基を表し、

30

Wは、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基又はスルホ基を表し、

$Z^1$ 乃至 $Z^6$ は、単結合、Wで置換されていてもよい炭素原子数1乃至10のアルキレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-C(O)-$ を表し、

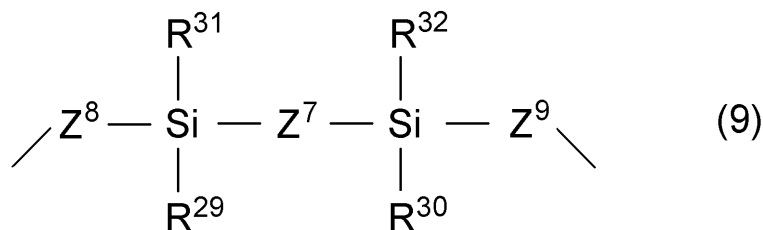
$W^1$ は、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基又は炭素原子数1乃至10のアルコキシ基を表し、p乃至xは、1以上の整数を表し、かつ、 $2 \leq p+q \leq 1$ 、 $3 \leq r+s+t \leq 1$ 、 $4 \leq u+v+w+x \leq 1$ を表す。) 40

第7観点として、前記 $Z^3$ 乃至 $Z^7$ が、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-C(O)-$ を表す、第1観点乃至第6観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

第8観点として、(A)成分が、更に下記式(9)で表される少なくとも1種の構造を含むポリイミドである、第1観点乃至第7観点のうちいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

## 【 0 0 1 3 】

## 【化 4】



## 【 0 0 1 4 】

(式中、

R<sup>29</sup>乃至R<sup>32</sup>は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基、スルホ基、W<sup>2</sup>で置換されていてもよいフェニル基、W<sup>2</sup>で置換されていてもよいナフチル基、W<sup>2</sup>で置換されていてもよいチエニル基又はW<sup>2</sup>で置換されていてもよいフリル基を表し、

W<sup>2</sup>は、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基又はスルホ基を表し、

Z<sup>7</sup>乃至Z<sup>9</sup>は、それぞれ独立して、単結合、W<sup>3</sup>で置換されていてもよい炭素原子数1乃至10のアルキレン基、-C(O)O-、-C(O)NH-、-O-、-S-、-S(O)<sub>2</sub>-又は-C(O)-を表し、

W<sup>3</sup>は、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基又は炭素原子数1乃至10のアルコキシ基を表し、並びに、

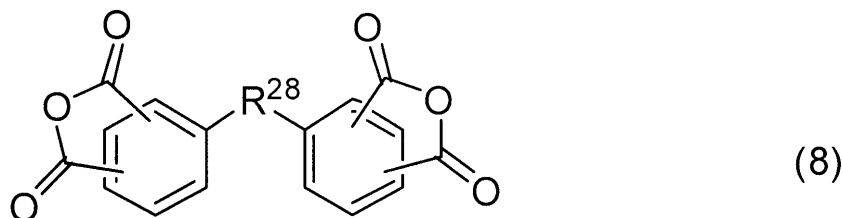
qは、1以上の整数を表す。)

第9観点として、上記式(9)中、R<sup>29</sup>乃至R<sup>32</sup>がメチル基を表し、Z<sup>7</sup>が-O-を表し、Z<sup>8</sup>乃至Z<sup>9</sup>がプロピレン基を表す、第8観点に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

第10観点として、前記(A)成分が、下記式(8)で表される化合物を含むテトラカルボン酸成分とジアミン成分とを重合して得られるポリイミド前駆体より得られるポリイミドである、第1観点乃至第9観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

## 【 0 0 1 5 】

## 【化 5】



## 【 0 0 1 6 】

(式中、R<sup>28</sup>は硫黄原子を有する2価の基を表す。)

第11観点として、前記式(8)で表される化合物が、前記テトラカルボン酸成分中、40乃至99モル%を占める、第10観点に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

第12観点として、前記式(8)中、R<sup>28</sup>がスルホニル基を有する2価の基である、第10観点又は第11観点に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

第13観点として、(B)成分がナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化合物である、第1観点乃至第12観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

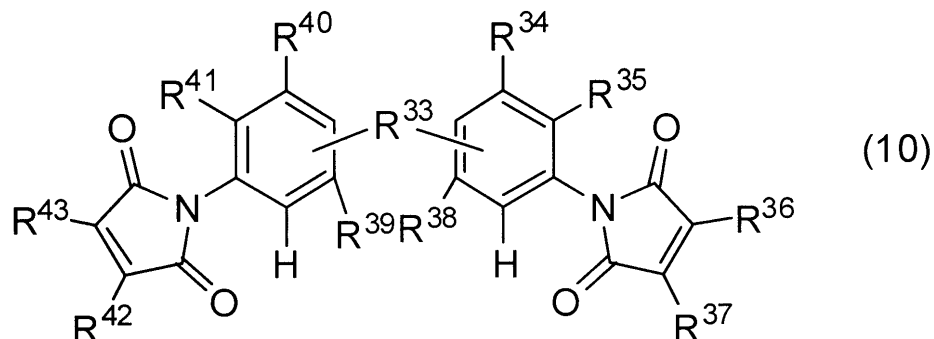
第14観点として、(C)溶剤が、炭素原子を4個以上有するアルコール、又はアルキルエステルからなる群より選ばれる少なくとも1種である、第1観点乃至第13観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

第 15 観点として、(A) 成分の 100 質量部に基づいて 0.01 乃至 100 質量部の (B) 成分を含有する、第 1 観点乃至第 14 観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

第 16 観点として、(D) 成分として下記 (10) で表されるマレイミド化合物を更に (A) 成分の 100 質量部に基づいて 5 乃至 100 質量部を含有する、第 15 観点に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0017】

【化 6】



10

【0018】

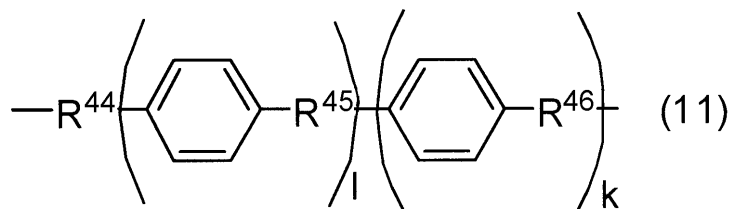
(式中、 $R^{33}$  は 2 価の基を表し、 $R^{34}$  乃至  $R^{43}$  は、それぞれ独立して水素原子又は炭素原子数 1 乃至 12 の有機基を表す。)

20

第 17 観点として、前記式 (10) 中、 $R^{33}$  が下記式 (11) で表される構造を有する、第 16 観点に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

【0019】

【化 7】



30

【0020】

(式中、 $l$  と  $k$  はそれぞれ独立しては 0 又は 1 を表し、 $R^{44}$  乃至  $R^{46}$  はそれぞれ独立して、炭素原子数 1 乃至 12 の 2 価の有機基、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を有する 2 価の基を表す。)

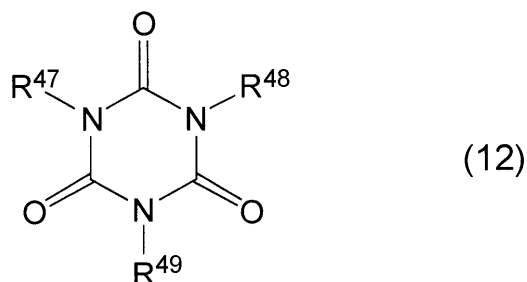
第 18 観点として、前記式 (11) 中、 $l$  と  $k$  が 1 を表し、 $R^{44}$  と  $R^{46}$  が酸素原子を表し、 $R^{45}$  がジメチルメチレン基を表す、第 17 観点に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

第 19 観点として、(E) 成分として下記式 (12) で表されるイソシアヌル化合物を更に (A) 成分の 100 質量部に基づいて 3 乃至 100 質量部を含有する、第 15 観点乃至第 18 観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

40

【0021】

【化 8】



50

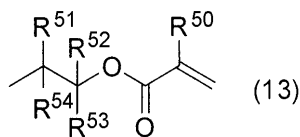
## 【 0 0 2 2 】

(式中、 $R^{47}$ 乃至 $R^{49}$ はそれぞれ独立して、エポキシ基、オキセタン基、ウレタン基、ア  
リル基、アクリル基の構造を含む有機基を表す。)

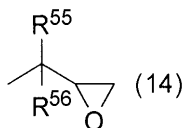
第 2 0 観点として、上記式 ( 1 2 ) 中、 $R^{46}$ 乃至 $R^{48}$ が下記式 ( 1 3 ) 乃至式 ( 1 5 )  
で表される何れかの基である、第 1 9 観点に記載のポジ型感光性樹脂組成物に関する。

## 【 0 0 2 3 】

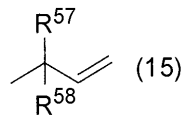
## 【 化 9 】



(13)



(14)



(15)

10

## 【 0 0 2 4 】

(式中、 $R^{50}$ 乃至 $R^{58}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数 1 乃至 1 0 のアルキ  
ル基、炭素原子数 1 乃至 1 0 のハロアルキル基、炭素原子数 1 乃至 1 0 のアルコキシ基、  
ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基、スルホ基  
、 $W^4$ で置換されていてもよいフェニル基、 $W^4$ で置換されていてもよいナフチル基、 $W^4$   
で置換されていてもよいチエニル基又は $W^4$ で置換されていてもよいフリル基を表し、  
 $W^4$ は、炭素原子数 1 乃至 1 0 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 1 0 のハロアルキル基、  
炭素原子数 1 乃至 1 0 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミ  
ル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基又はスルホ基を表す。)

20

第 2 1 観点として、第 1 観点乃至第 2 0 観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光  
性樹脂組成物を用いて得られる硬化膜に関する。

第 2 2 観点として、第 2 1 観点に記載の硬化膜を有する電子部品に関する。

第 2 3 観点として、第 2 1 観点に記載の硬化膜を有する有機 E L 素子に関する。

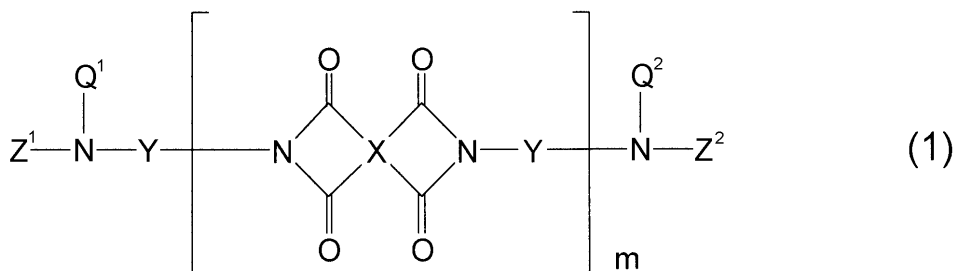
第 2 4 観点として、第 1 観点乃至第 2 0 観点のうちのいずれか一項に記載のポジ型感光  
性樹脂組成物を基板上に塗布し、加熱乾燥した後に、紫外線を照射して現像する、レリー  
フパターンの形成方法に関する。

第 2 5 観点として、下記式 ( 1 )

## 【 0 0 2 5 】

## 【 化 1 0 】

30



(1)

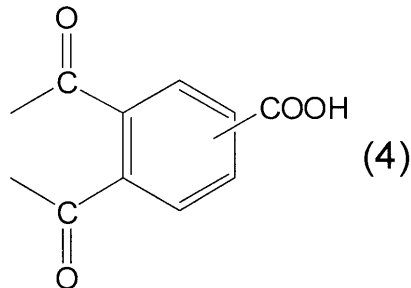
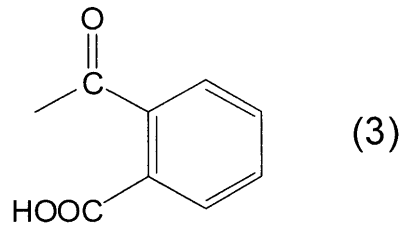
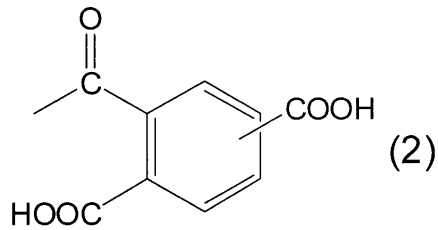
## 【 0 0 2 6 】

40

(式中、X は、4 価の脂肪族基又は芳香族基を表し、  
Y は、少なくとも 1 つの OH 基で置換された芳香族基を含む 2 価の有機基を表し、  
 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、下記式 ( 2 ) 若しくは ( 3 ) で表される基であるか、又は、 $Z^1$ と $Q^1$ 若し  
くは $Z^2$ と $Q^2$ が一緒になって下記式 ( 4 ) で表される基を形成し、

## 【 0 0 2 7 】

## 【化 1 1】



10

## 【 0 0 2 8】

$Q^1$ は水素原子を表すか、又は、隣接する $Z^1$ と一緒に環構造を形成し、 $Q^2$ は水素原子を表すか、又は、隣接する $Z^2$ と一緒に環構造を形成し、 $m$ は1以上の整数を表す。)で表されるポリイミドに関する。

20

## 【発明の効果】

## 【 0 0 2 9】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、低公害性有機溶媒、例えばフォトレジスト材料に用いられてい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(PGMEA)等の溶媒に均一に溶解し、現像時に問題となるほどの未露光部の膜減りが生ずることが無く、解像度に優れた微細なパターンを形成できる。その上、パターン形成後に硬化した膜を用いた有機EL素子が、影のない、鮮明な発光面を表示するという効果が得られる。

## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【 0 0 3 0】

## [ ポジ型感光性樹脂組成物 ]

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(A)成分のポリイミド、(B)成分の光酸発生剤を含有し、それらが(C)溶剤に溶解したものであり、且つ、夫々所望により(D)成分のマレイミド化合物、(E)成分のイソシアヌル化合物、また界面活性剤等その他添加剤を含有する組成物である。

30

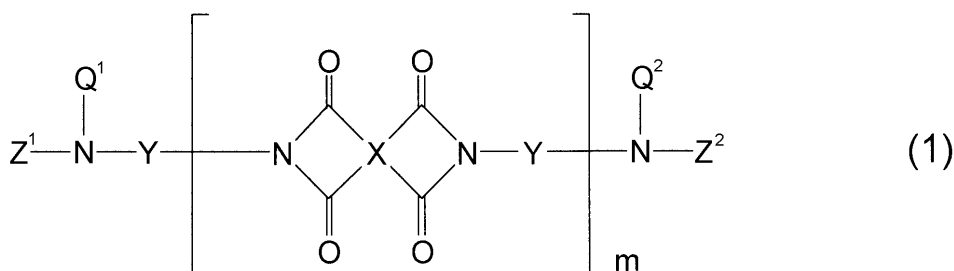
## 【 0 0 3 1】

< (A) 成分 >

(A) 成分は、下記式(1)で表されるポリイミドである。

## 【 0 0 3 2】

## 【化 1 2】



40

## 【 0 0 3 3】

上記式中、 $m$ は式(1)で表されるポリイミドの重合度を表す。 $m$ は1以上の正の整数であるが、 $n$ が1000より大きいと一般的な有機溶媒への溶解性が極端に低下し、樹脂

50

組成物溶液の粘度が著しく上昇してハンドリング性が悪化する場合がある。このため、溶解性を考慮すると  $m$  は 1 以上 1 0 0 0 以下の正の整数が望ましく、特に 1 0 0 未満の正の整数が望ましい。

【 0 0 3 4 】

上記式 ( 1 ) 中、 $X$  は 4 価の脂肪族基又は芳香族基を表し、これらの構造は 4 価の脂肪族基又は芳香族基であれば特に限定されない。また、式 ( 1 ) で表されるポリイミドにおいて、 $X$  で表される有機基の構造は 1 種類であっても、複数種が混在していてもよい。

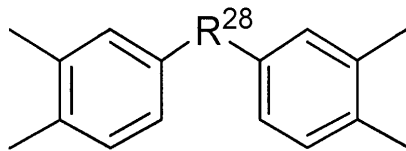
【 0 0 3 5 】

好ましくは、 $X$  で表される有機基として、下記式 ( 1 6 ) で表される基を含むことが望ましい。

10

【 0 0 3 6 】

【 化 1 3 】



(16)

【 0 0 3 7 】

式中、 $R^{28}$  は硫黄原子を有する 2 価の基を表し、特に限定されないが、得られるポリマーの溶解性及び素子の信頼性の観点から、スルホニル基、スルフィド基、スルホキシド基であることが好ましく、特にスルホニル基であることがより好ましい。

20

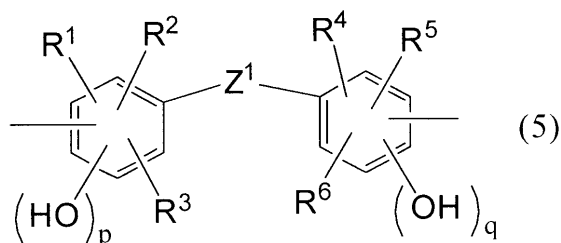
【 0 0 3 8 】

上記式 ( 1 ) 中、 $Y$  は少なくとも 1 つの  $OH$  基で置換された芳香族基を含む 2 価の有機基を表し、好ましくは少なくとも 1 つの  $OH$  基で置換されたベンゼン環を含む、より好ましくは該ベンゼン環を 2 つ以上含む 2 価の有機基であることが望ましい。

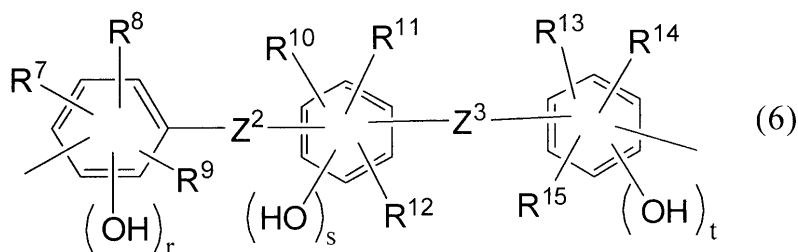
具体的には、前記  $Y$  は下記式 ( 5 ) 乃至 ( 7 ) で表される構造であることが望ましい。

【 0 0 3 9 】

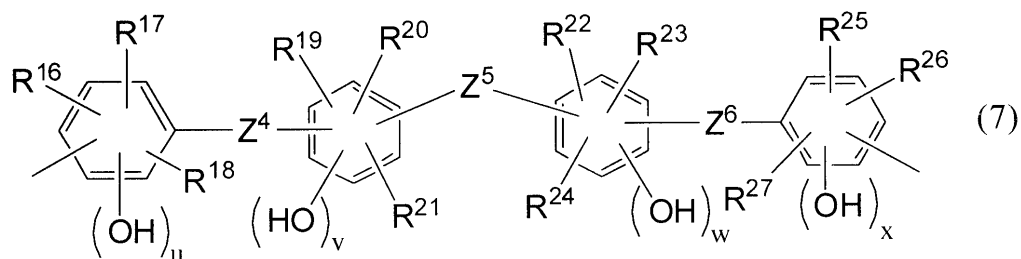
## 【化 1 4】



10



20



## 【 0 0 4 0】

上記式(5)～式(7)中、 $R^1$ 乃至 $R^{27}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基、スルホ基、Wで置換されていてもよいフェニル基、Wで置換されていてもよいナフチル基、Wで置換されていてもよいチエニル基又はWで置換されていてもよいフリル基を表す。

30

Wは、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基又はスルホ基を表す。

$Z^1$ 乃至 $Z^6$ は、単結合、 $W^1$ で置換されていてもよい炭素原子数1乃至10のアルキレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-C(O)-$ を表す。

$W^1$ は、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基又は炭素原子数1乃至10のアルコキシ基を表す。

40

また、 $p$ 乃至 $x$ は、1以上の整数を表し、かつ、 $2 \leq p+q \leq 1$ 、 $3 \leq r+s+t \leq 1$ 、 $4 \leq u+v+w+x \leq 1$ を満たすものである。

## 【 0 0 4 1】

上記式(5)～(7)中、前記 $Z^3$ 乃至 $Z^7$ が、単結合、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-C(O)-$ であることが望ましい。

## 【 0 0 4 2】

上記式(1)中、 $Z^1$ 及び $Z^2$ は、夫々互いに独立してポリイミドをアルカリ性溶液に可溶にするアルカリ可溶化基を含む有機基を表し、より好ましくは $Z^1$ 及び $Z^2$ のうち少なく

50

とも一つがアルカリ可溶化基に加え芳香族基を含む有機基であることが望ましい。ここでいうアルカリ性溶液とは、典型的には、後述するアルカリ現像液を指す。本発明のポジ型感光性樹脂組成物から得られる塗膜を露光した後、未露光の部分をアルカリ現像液にて除去する際、該アルカリ可溶化基は現像液への溶解を促進し、また、該アルカリ可溶化基を適宜選択することにより、現像液への溶解速度を調整することができる。

アルカリ可溶化基としては、カルボキシル基、(フェノール性)ヒドロキシ基、スルホン酸基またはチオール基等が挙げられるが、中でもカルボキシル基が好ましい。

【0043】

また式(1)中、 $Q^1$ 及び $Q^2$ は水素原子を表すか、又はそれぞれ隣接する $Z^1$ 又は $Z^2$ と一緒になって環構造を形成してなる。

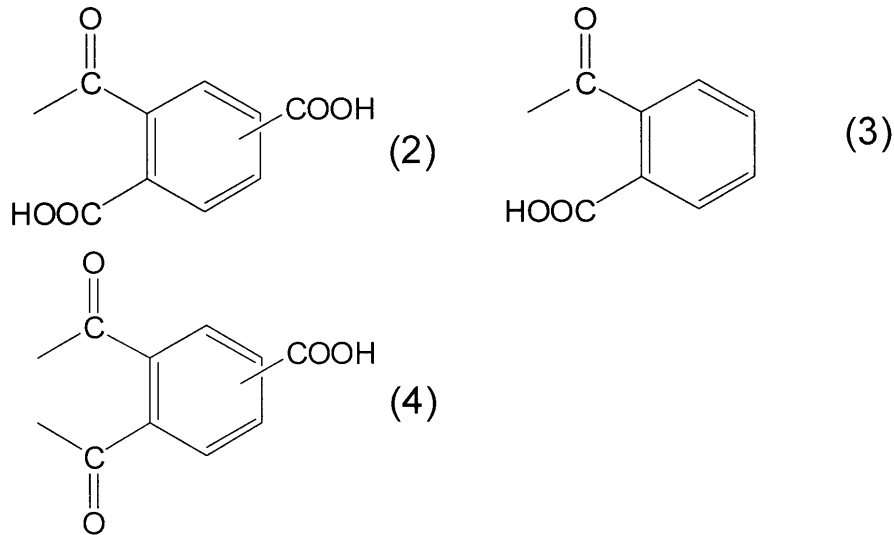
10

【0044】

特に、前記 $Z^1$ 及び $Z^2$ が下記式(2)若しくは(3)で表される基であるか、又は、 $Z^1$ と $Q^1$ しくは $Z^2$ と $Q^2$ と一緒になって下記式(4)で表される基を形成することが望ましい。

【0045】

【化15】



20

30

【0046】

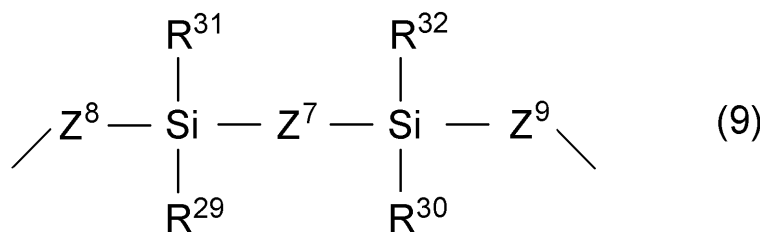
なお、上記式(1)において、前記 $Z^1$ 及び $Z^2$ が上記式(2)若しくは(3)で表される基であるか、又は、 $Z^1$ と $Q^1$ しくは $Z^2$ と $Q^2$ と一緒になって上記式(4)で表される基を形成するポリイミドも、本発明の一つの側面である。

【0047】

また(A)成分の式(1)で表されるポリイミドにおいて、更に下記式(9)で表される少なくとも1種の構造を含んでいてもよい。

【0048】

【化16】



40

【0049】

前記式中、 $R^{29}$ 乃至 $R^{32}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のアルキル基、炭素原子数1乃至10のハロアルキル基、炭素原子数1乃至10のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシル基、ホスホ基、スルホ基、 $W^2$ で置換されていてもよいフェニル基、 $W^2$ で置換されていてもよいナフチル基、

50

$W^2$ で置換されていてもよいチエニル基又は $W^2$ で置換されていてもよいフリル基を表す。

$W^2$ は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシル基、ホスホ基又はスルホ基を表す。

$Z^7$ 乃至 $Z^9$ は、それぞれ独立して、単結合、 $W^3$ で置換されていてもよい炭素原子数 1 乃至 10 のアルキレン基、 $-C(O)O-$ 、 $-C(O)NH-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-S(O)_2-$ 又は $-C(O)-$ を表す。

$W^3$ は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルキル基又は炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基を表す。

そして  $q$  は、1 以上の整数を表す。

10

【0050】

上記式(9)中、 $R^{29}$ 乃至 $R^{32}$ がメチル基を表し、 $Z^7$ が $-O-$ を表し、 $Z^8$ 乃至 $Z^9$ がプロピレン基を表すことが特に好ましい。

【0051】

[ポリイミドの製造方法]

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いる(A)成分のポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体(テトラカルボン酸成分)と、ジアミン(ジアミン成分)とを重合してポリイミド前駆体(ポリアミック酸)を得た後、該前駆体をイミド化することによって得られるポリイミドであり、且つこのポリイミドの製造工程において、適当な段階でポリイミド(又はポリイミド前駆体)の末端を末端封止剤にて封止されたポリイミドである。

20

【0052】

《テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体》

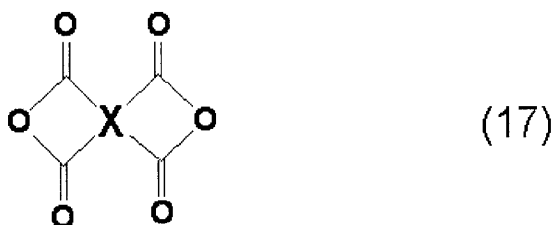
テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体は、下記一般式(17)で表される化合物であり、式中、 $X$ は4価の脂肪族基又は芳香族基を表し、これらの構造は4価の脂肪族基又は芳香族基であれば特に限定されない。

また、本発明に用いるポリイミドの製造において、テトラカルボン酸二無水物及びその誘導体は、下記式で表される構造を有する化合物を1種類使用しても、複数種を使用してもよい。

【0053】

30

【化17】



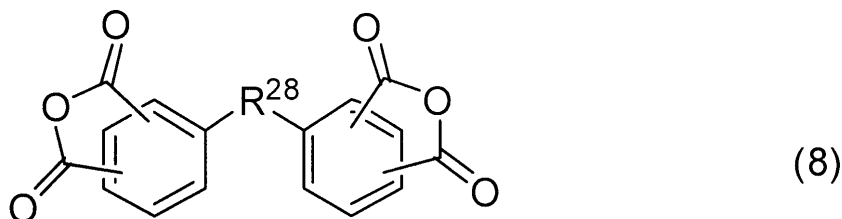
【0054】

特に好ましくは、下記式(8)で表されるテトラカルボン酸二無水物及びその誘導体である。

40

【0055】

【化18】



【0056】

式中、 $R^{28}$ は硫黄原子を有する2価の基を表す。硫黄原子を有する2価の基であれば特

50

に限定されないが、得られるポリマーの溶解性及び素子の信頼性の観点から、スルホニル基、スルフィド基、スルホキシド基を有する２価の基であることが好ましく、特にスルホニル基であることがより好ましい。

【００５７】

硫黄原子を有する酸成分の具体例として３，３'，４，４'-ジフェニルスルフィドテトラカルボン酸成分化合物、３，３'，４，４'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸成分化合物、３，３'，４，４'-ジフェニルスルホキシドテトラカルボン酸成分化合物等が挙げられるが、これら化合物に限定されない。

【００５８】

また、テトラカルボン酸成分として、上記式（８）で表される化合物（硫黄原子を有する化合物）以外の化合物、すなわち、硫黄原子を含まないテトラカルボン酸成分も含んでいてもよい。この場合、上記式（８）で表されるテトラカルボン酸成分：硫黄原子を含まないテトラカルボン酸成分を４０：６０～９９：１のモル比の範囲で使用する事が好ましい。

10

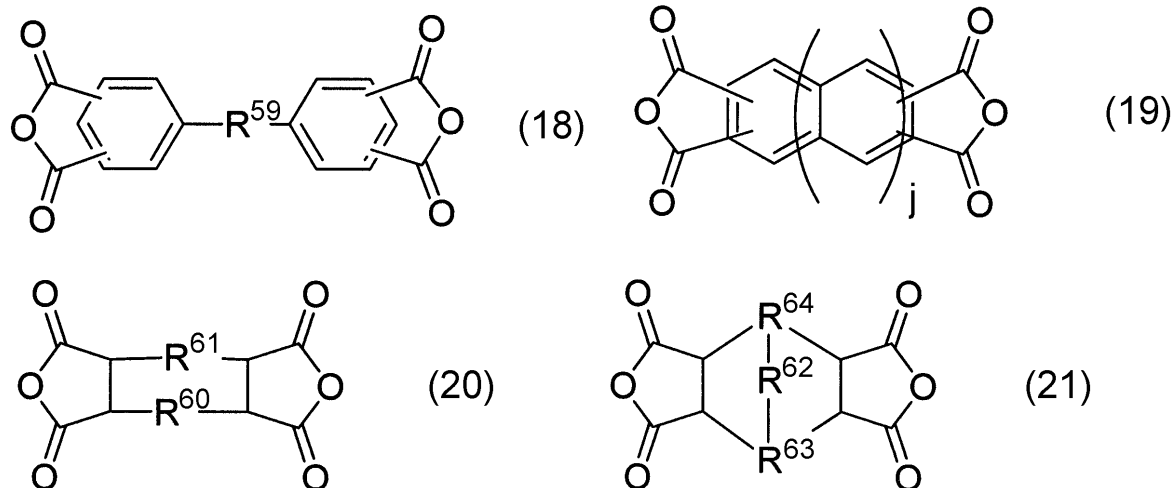
【００５９】

上記硫黄原子を含まないテトラカルボン酸成分としては、下記式（１８）乃至（２１）で表される化合物が挙げられる。これらの酸成分は、共重合の際に二種類以上を使用しても良い。特に素子の信頼性の観点から、硫黄原子を有する酸成分と、硫黄原子を含まない酸成分とのモル比は５０：５０～８０：２０であることが望ましい。

【００６０】

20

【化１９】



30

【００６１】

式（１８）中、 $R^{59}$ は炭素原子数１乃至１２の有機基、又は芳香環に直結する、酸素原子を有する２価の有機基を表す。 $R^{59}$ は上記条件を満たす有機基であれば特に限定されないが、炭素原子数１乃至１２の有機基としては、アルキル基、フルオロアルキル基、シクロアルキル基又は芳香族基等が挙げられ、酸素原子を有する２価の有機基としては、エーテル基又はシロキシ基などが挙げられる。中でも溶解性と感光特性の観点から、 $R^{59}$ はフルオロアルキル基、又はエーテル基であることが好ましく、特に溶解性の観点からフルオロメチル基であることが望ましい。

40

【００６２】

式（１９）中、 $j$ は０又は１の整数を表す。

【００６３】

式（２０）中、 $R^{60}$ 及び $R^{61}$ は炭素原子数１乃至１２の有機基を表す。 $R^{60}$ 及び $R^{61}$ は炭素原子数１乃至１２の有機基であれば特にどのような有機基でもかまわない。例として、アルキル基、フルオロアルキル基、シクロアルキル基又は芳香族基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【００６４】

50

式(21)中、 $R^{62}$ は炭素原子数1乃至12の2価の有機基、 $R^{63}$ 及び $R^{64}$ は炭素原子数1乃至12の有機基を表す。 $R^{62}$ の炭素原子数1乃至12の2価の有機基として、メチレン基、エーテル基、トリアルキルシリル基又はジアルキルジシロキシ基等が挙げられるが、これらの有機基に特に限定されるものではない。また、 $R^{63}$ 及び $R^{64}$ は炭素原子数1乃至12の有機基であれば特に限定されないが、例えばアルキル基、フルオロアルキル基、シクロアルキル基又は芳香族基等をその一例として挙げるができる。

#### 【0065】

上記式(18)乃至(21)で表される硫黄原子を含まない酸成分の具体例として、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸、ピロメリット酸、1,2,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、3,3',4,4'-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、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸成分に代表される芳香族テトラカルボン酸成分、又は、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサンテトラカルボン酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシ-2-シクロペンタン酢酸、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、3,5,6-トリカルボキシ-2-ノルボルナン酢酸等の脂環式テトラカルボン酸成分を挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

#### 【0066】

上記硫黄原子を含まない酸成分の中でも、得られるポリマーの溶解性と感光特性の観点から、特に2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロイソプロピリデン、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸及びその誘導体を用いることが望ましく、特に得られるポリマーの溶解性の観点から4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸二無水物及びそのジハライド等の化合物を用いることが望ましい。

#### 【0067】

##### 《ジアミン》

ジアミンは下記一般式(22)で表される構造を有する化合物であり、式中、Yは少なくとも1つのOH基で置換された芳香族基を含む2価の有機基を表し、望ましくは少なくとも1つのOH基で置換されたベンゼン環を2つ以上含む2価の有機基である。これらの構造は少なくとも1つのOH基で置換された芳香族基を含む2価の有機基であれば特に限定されない。

また、本発明に用いるポリイミドの製造において、ジアミンは、下記式で表される構造を有する化合物を1種類使用しても、複数種を使用してもよい。

#### 【0068】

##### 【化20】



#### 【0069】

上記式(22)で表される少なくとも1つのOH基で置換された芳香族基を有するジアミンの具体例としては、2,4-ジアミノフェノール、3,5-ジアミノフェノール、2,5-ジアミノフェノール、4,6-ジアミノレゾルシノール、2,5-ジアミノハイドロキノン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン(3BP)、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル(4BP)、3,3'-ジアミノ-2,2'-ジヒドロキシビフェニル(2BP)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン(BAPF

)、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-アミノ-3,5-ジ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)プロパン(BAPA)、2,2'-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノ-3,5-ジヒドロキシフェニル)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(BAHF)、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'-ビス(4-アミノ-3,5-ジ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-(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、(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェニル(3-アミノ-4-ヒドロキシ)アニリド(AHPA)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル(AHPE)、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3,5-ジ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)スルフィド(BSDA)、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(4-アミノ-3,5-ジヒドロキシフェニル)スルフィド、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3,5-ジヒドロキシフェニル)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(AHPK)、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメチルピフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシ-5,5'-ジメトキシピフェニル、1,4-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2-アミノ-4-(3-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ)フェノール、5,5'-(1,3-フェニレンビス(オキシ))ビス(2-アミノフェノール)、5,5'-(1,4-フェニレンビス(オキシ))ビス(2-アミノフェノール)、2-アミノ-4-(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ)フェノール、2-アミノ-4-(3-(3-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)フェノール、5,5'-(3,3'-オキシビス(3,1-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(2-アミノフェノール)、4,4'-(4,1'-オキシビス(4,1-フェニレン)ビス(オキシ))ビス(2-アミノフェノール)、2-アミノ-4-(4-(4-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)フェノキシ)フェノキシ)フェノールなどが挙げられるが、これらに限定されることは無い。

10

20

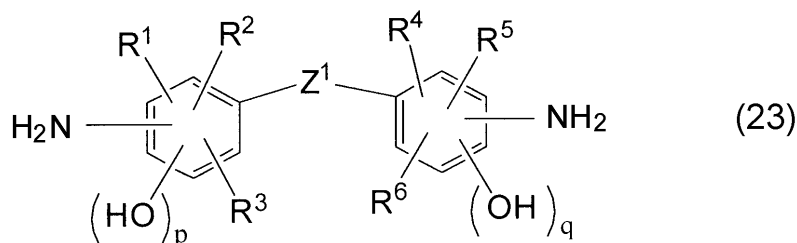
30

【0070】

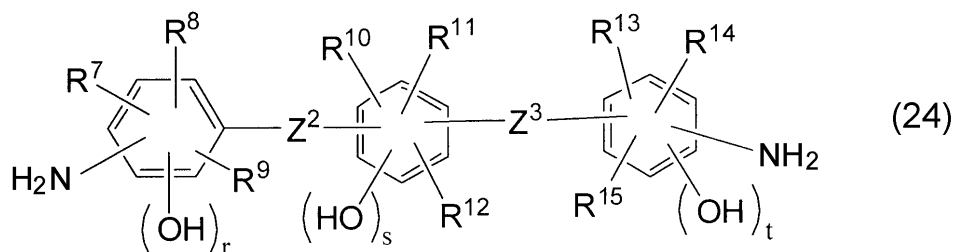
特に好ましくは、下記式(23)~(25)で表されるジアミンである。

【0071】

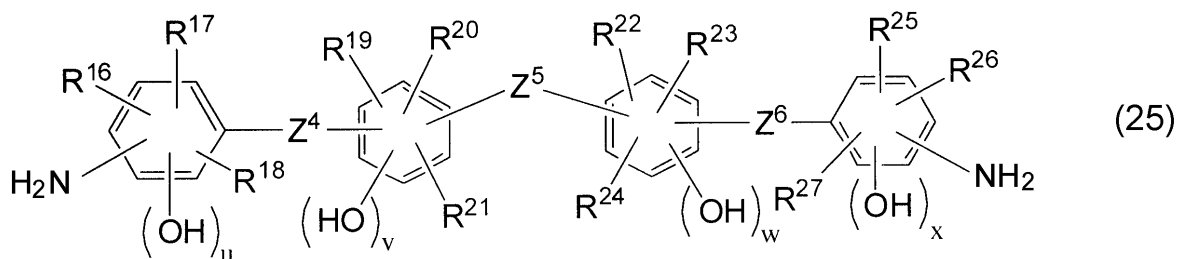
## 【化 2 1】



10



20



## 【 0 0 7 2 】

上記式(23)～(25)中、R¹乃至R²⁷、Z¹乃至Z⁶、並びにp乃至xは前記式(5)～式(7)で定義されたものと同じ意味を表す。

## 【 0 0 7 3 】

30

上記式(23)～(25)で表されるジアミンの具体例として、好適なものとして、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン(BAPF)、2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BAPA)、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(BAHF)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル(AHPE)、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン(AHPK)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルフィド(BSDA)、(3-アミノ-4-ヒドロキシ)フェニル(3-アミノ-4-ヒドロキシ)アニリド(AHPA)等が挙げられる。

特に、得られるポリマーの溶解性と感光特性の観点から、より好適な化合物として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(BAHF)が挙げられる。

40

## 【 0 0 7 4 】

また、ジアミン成分として、上述の少なくとも1つのOH基で置換された芳香族基を含むジアミンに加えて、その他のジアミンも使用することができる。

その他のジアミン成分としては特に限定されないが、好ましくは芳香族基を含むジアミン、特にベンゼン環を1つ以上含むジアミンであることが望ましい。

上記その他のジアミン成分を使用する場合、前記少なくとも1つのOH基で置換された芳香族基を含むジアミン成分：その他のジアミン成分は、70：30～99：1のモル比の範囲であり、感光特性の観点から、より好ましくは80：20～95：5の範囲で使用するが好ましい。

50

## 【0075】

上記その他のジアミンとして、2, 2 - ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(4 - アニリノ)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3 - アニリノ)ヘキサフルオロプロパンまたは2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - トルイル)ヘキサフルオロプロパン、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、2, 4, 6 - トリメチル - 1, 3 - フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6 - テトラメチル - 1, 4 - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 3' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、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' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4 - メチレン-ビス(2 - メチルアニリン)、4, 4' - メチレン-ビス(2, 6 - ジメチルアニリン)、4, 4 - メチレン-ビス(2, 6 - ジエチルアニリン)、4, 4' - メチレン-ビス(2 - イソプロピル - 6 - メチルアニリン)4, 4' - メチレン-ビス(2, 6 - ジイソプロピルアニリン)、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、ベンジジン、o - トリジン、m - トリジン、3, 3', 5, 5' - テトラメチルベンジジン、2, 4 - ジアミノ安息香酸、2, 5 - ジアミノ安息香酸、3, 5 - ジアミノ安息香酸、4, 6 - ジアミノ - 1, 3 - ベンゼンジカルボン酸、2, 5 - ジアミノ - 1, 4 - ベンゼンジカルボン酸、ビス(4 - アミノ - 3 - カルボキシフェニル)エーテル、ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジカルボキシフェニル)エーテル、ビス(4 - アミノ - 3 - カルボキシフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノ - 3, 5 - ジカルボキシフェニル)スルホン、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシ - 5, 5' - ジメチルビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジカルボキシ - 5, 5' - ジメトキシビフェニル、1, 4 - ビス(4 - アミノ - 3 - カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノ - 3 - カルボキシフェノキシ)ベンゼン、ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (4 - アミノ - 3 - カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパンなどの化合物が挙げられるが、これに限定されることは無い。また、得られるポリマーの溶解性と感光特性の観点から、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、4, 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メタン、が望ましい。

10

20

30

## 【0076】

さらに、本発明に用いるポリヒドロキシアミド樹脂(A)を構成する単量体成分であるジアミン成分として、上述の少なくとも1つのOH基で置換された芳香族基を含むジアミンに加えて、シロキサン含有ジアミンも使用することができる。シロキサン含有ジアミンを組み合わせる用いることにより、ポリヒドロキシアミド樹脂(A)からなる塗膜の基板への密着性を向上させることができる。

このようなシロキサン含有ジアミンとして、ビス(3 - アミノアルキル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサンが望ましく、基板との密着性と溶解性の観点から、ビス(3 - アミノプロピル) - 1, 1, 3, 3 - テトラメチルジシロキサン(APDS)がより好ましい。

40

## 【0077】

## 《末端封止剤》

本発明に使用するポリイミドは、前記テトラカルボン酸成分並びにジアミン成分よりポリイミド前駆体を経てポリイミドとする際、適当な段階で末端封止剤にて末端を封止されてなる。

ここで使用する末端封止剤としては、ポリイミド前駆体又はポリイミドのN末端への導入が容易であり、導入後においてもアルカリ可溶化基を有する化合物が挙げられる。

## 【0078】

例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサジカルボ

50

ン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、トリメリット酸無水物等の酸無水物が挙げられる。これら化合物は単独で又は2種以上を組み合わせ使用され得、得られるポリマーの感光特性、吸水性及び入手の容易性の観点から、無水フタル酸又はトリメリット酸が望ましく、ポリマー合成の観点からトリメリット酸無水物がより望ましい。

【0079】

< (B) 成分 >

(B) 成分の光酸発生剤は、露光等に使用される光の照射によって直接又は間節的に酸を発生し、光照射部分のアルカリ現像液への溶解性を高める機能を有するものであれば特にその種類及び構造などは限定されない。また光酸発生剤は1種又は2種以上を組み合わせ使用することもできる。

10

【0080】

上記(B)成分の光酸発生剤としては、従来公知の光酸発生剤のいずれも適用することができ、その具体例としてはo-キノンジアジド化合物、アリルジアゾニウム塩、ジアリルヨードニウム塩、トリアリルスルホニウム塩、o-ニトロベンジルエステル、p-ニトロベンジルエステル、トリハロメチル基置換s-トリアジン誘導体、又はイミドスルホネート誘導体等を挙げることができる。

【0081】

また必要に応じて、(B)成分の光酸発生剤と共に増感剤を併用することができる。そのような増感剤として、例えばベリレン、アントラセン、チオキサントン、ミヒラーケトン、ベンゾフェノン又はフルオレンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

【0082】

(B)成分の光酸発生剤の中でも、ポジ型感光性樹脂組成物を用いて得られる塗膜において高感度と高い解像度が得られる点から、o-キノンジアジド化合物が望ましい。

o-キノンジアジド化合物は、通常、o-キノンジアジドスルホニルクロリドと、ヒドロキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも一方の基を有する化合物とを、塩基性触媒の存在下で縮合反応させることにより、o-キノンジアジドスルホン酸エステルもしくはo-キノンジアジドスルホンアミドとして得られる。

【0083】

上記のo-キノンジアジドスルホニルクロリドを構成するo-キノンジアジドスルホン酸成分としては、例えば、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-4-スルホン酸、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-5-スルホン酸、1,2-ナフトキノ-2-ジアジド-6-スルホン酸などを挙げることができる。

30

【0084】

上記ヒドロキシ基を有する化合物の具体例としては、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、o-メトキシフェノール、4,4'-イソプロピリデンジフェノール、1,1'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフェノール、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、1,1,1'-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4'-[1-4-[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]フェニル]エチリデン]ビスフェノール、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸メチル、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸プロピル、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸イソアミルエステル、3,4,5-トリヒドロキシ安息香酸-2-エチルブチルエステル、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、2,2',4,4'-テトラ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、2,3,4,2',4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン等のフェノール化合物、エタノール、2-プロパノール、4-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、2-ブトキシプロ

40

50

パノール、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの脂肪族アルコール類が挙げられる。

【 0 0 8 5 】

また、上記アミノ基を有する化合物としては、アニリン、o - トルイジン、m - トルイジン、p - トルイジン、4 - アミノジフェニルメタン、4 - アミノジフェニル、o - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルメタン、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルなどのアニリン類、アミノシクロヘキサン等を挙げることができる。

【 0 0 8 6 】

更に、ヒドロキシ基とアミノ基の両方を有する化合物の具体例としては、o - アミノフェノール、m - アミノフェノール、p - アミノフェノール、4 - アミノレゾルシノール、2 , 3 - ジアミノフェノール、2 , 4 - ジアミノフェノール、4 , 4 ' - ジアミノ - 4 ' ' - ヒドロキシトリフェニルメタン、4 - アミノ - 4 ' , 4 ' ' - ジヒドロキシトリフェニルメタン、ビス ( 4 - アミノ - 3 - カルボキシ - 5 - ヒドロキシフェニル ) エーテル、ビス ( 4 - アミノ - 3 - カルボキシ - 5 - ヒドロキシフェニル ) メタン、ビス ( 4 - アミノ - 3 - カルボキシ - 5 - ヒドロキシフェニル ) スルホン、2 , 2 - ビス ( 4 - アミノ - 3 - カルボキシ - 5 - ヒドロキシフェニル ) プロパン、2 , 2 - ビス ( 4 - アミノ - 3 - カルボキシ - 5 - ヒドロキシフェニル ) ヘキサフルオロプロパンなどのアミノフェノール類、2 - アミノエタノール、3 - アミノプロパノール、4 - アミノシクロヘキサノールなどのアルカノールアミン類を挙げることができる。

【 0 0 8 7 】

o - キノンジアジドスルホニルクロリドと、ヒドロキシ基及びアミノ基から選ばれる少なくとも一方を有する化合物とを縮合反応させると、その化合物のヒドロキシ基又はアミノ基の一部又は全部が o - キノンジアジドスルホニルクロリドの o - キノンジアジドスルホニル基で置換された 2 置換体、3 置換体、4 置換体又は 5 置換体の o - キノンジアジド化合物が得られる。斯かる o - キノンジアジド化合物をポジ型感光性樹脂組成物の一成分として用いる場合、上記の多置換体の o - キノンジアジド化合物を単独で、又は上記の多置換体から選ばれる 2 種以上の多置換体の混合物として用いるのが一般的である。

【 0 0 8 8 】

上述の o - キノンジアジド化合物の中でも、ポジ型感光性樹脂組成物を用いて得られる塗膜において露光部と未露光部の現像溶解度差のバランスが良好であり、且つ現像時ににおけるパターン底部の現像残渣 ( パターンエッジ部の残渣 ) が無いという観点から、p - クレゾールの o - キノンジアジドスルホン酸エステル、4 , 4 ' - [ 1 - [ 4 - [ 1 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 - メチルエチル ] フェニル ] エチリデン ] ビスフェノールの o - キノンジアジドスルホン酸エステル、3 , 4 , 5 - トリヒドロキシ安息香酸メチルの o - キノンジアジドスルホン酸エステル、2 , 3 , 4 - トリヒドロキシベンゾフェノンの o - キノンジアジドスルホン酸エステル、又は 2 , 3 , 4 , 4 ' - テトラヒドロキシベンゾフェノンの o - キノンジアジドスルホン酸エステルなどが望ましく、これら化合物をそれぞれ単独で用いても、又、これら化合物から任意に選ばれる二種以上のものを混合して用いてもよい。

【 0 0 8 9 】

本発明に用いる ( B ) 成分の光酸発生剤の含有量は、( A ) 成分の 1 0 0 質量部に基づいて 0 . 0 1 乃至 1 0 0 質量部である。本発明のポジ型感光性樹脂組成物から得られる塗膜において、露光部と未露光部の現像液溶解度差のバランスが良好となる点、さらには、該塗膜の感度並びに該塗膜から得られる硬化膜の機械特性の観点から、( B ) 成分の光酸発生剤の含有量は特に 5 0 質量部以下が望ましく、3 0 質量部以下であることがより望ましい。

【 0 0 9 0 】

< ( C ) 成分 >

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いる ( C ) 溶剤としては、( A ) 成分 ( 式 ( 1 ) で表される構造単位を有するポリイミド前駆体又はそれから得られるポリイミド ) の溶解

10

20

30

40

50

性が高い点、(B)成分(光酸発生剤)並びに後述する他の成分との相溶性が良好である点、及びポジ型感光性樹脂組成物において取扱いが容易となる点、さらには低公害系有機溶媒である点から、炭素原子を4個以上有するアルコール又はアルキルエステルが望ましい。

#### 【0091】

このうち代表的な溶媒としてブチルセロソルブ、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メチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、メトキシメチルペンタノール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトール、ブチルカルビトールアセテート、エチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジブロピレングリコールモノアセテートモノメチルエーテル、ジブロピレングリコールモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノアセテートモノエチルエーテル、ジブロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジブロピレングリコールモノアセテートモノプロピルエーテル、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸ヘキシル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸メチルエチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル又はブチルブチレートが挙げられる。これらの溶剤は2種類以上の混合溶剤であってもかまわない。

#### 【0092】

特にポジ型感光性樹脂組成物において最も取扱いが容易である観点から、ブチルセロソルブ、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メチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン及び、乳酸ブチルからなる群から選択される一種又は二種以上の混合物を用いるが望ましい。また、ポジ型感光性樹脂組成物の保存安定性の観点から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メチルエーテルアセテート、ジブロピレングリコールモノメチルエーテル、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトンからなる群から選択される一種又は二種以上の混合物が望ましく、感光特性の観点から、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メチルエーテルアセテート、2-ヒドロキシイソ酪酸メチル、 $\gamma$ -ブチロラクトンからなる群から選択される一種又は二種以上の混合物が望ましい。

#### 【0093】

また、上記の溶剤の他に、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、ジペンテン、エチルアミルケトン、メチルニルケトン、メチルエチルケトン、メチルイソアミルケトン、メチルイソプロピルケトン、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、トリプロピレングリコールメチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、ジイソブチレン、アミルアセテート、ブチルエーテル、ジイソブチルケトン、メチルシクロヘキセン、プロピルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジオキサン、*N,N*-ジメチルアセトアミド、*N,N*-ジメチルホルムアミド、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N*-ビニルピロリドン、ジメチルスルホキシド、*N*-メチルピロリドン、*n*-ヘキサン、*n*-ペンタン、*n*-オクタン、2-メトキシエタノール、ジエチルエーテル、シクロヘキサノン、3-エトキシプロピオン酸、3-メトキシプロピオン酸又はジグライム等の溶剤を混合して用いても良い。但し、これらその他の溶剤は従来のポジ型感光性樹脂組成物に使用される(低公害系有機溶剤ではない)観点から、これらの溶剤の使用量は少ないほどよく、全体の溶剤比で好ま

しくは 5 質量 % 以下、より好ましくは 1 質量 % 以下である。

【0094】

< (D) 成分 >

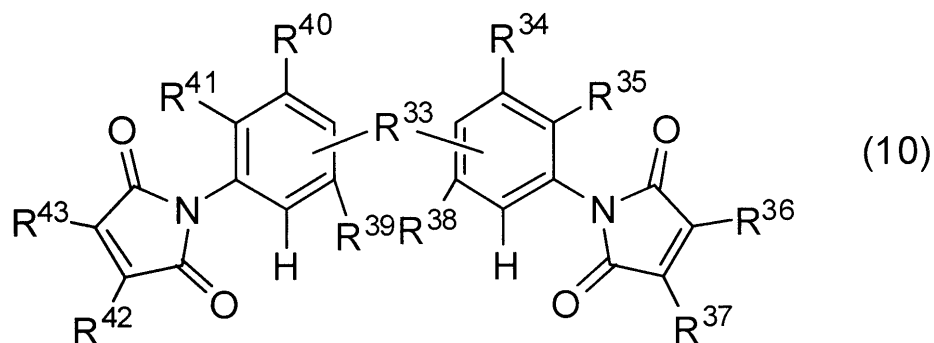
本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(D)成分としてマレイミド化合物を含有することができる。(D)成分のマレイミド化合物は、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて得られる塗膜の現像工程において、アルカリ現像液に可溶な化合物であれば、特に限定されない。(D)成分のマレイミド化合物としては、マレイミド部位が芳香環に直結し、隣接する芳香族炭素に水素原子が直結していれば、構造は特に限定されない。

【0095】

上述の、マレイミド部位が芳香環に直結し、隣接する芳香族炭素に水素原子が直結している構造を有するマレイミド化合物としては、下記式(10)で表される化合物を挙げる  
ことができる。

【0096】

【化22】



10

20

【0097】

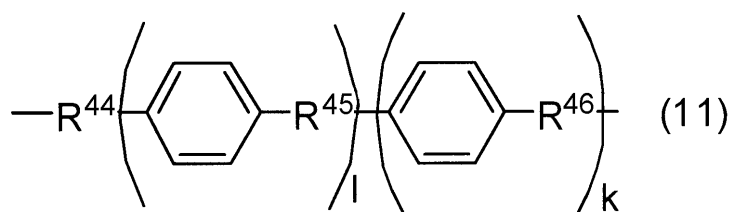
上記式(10)中、R<sup>33</sup>は2価の基を表し、R<sup>34</sup>乃至R<sup>43</sup>は、それぞれ独立して水素原子又は炭素原子数1乃至12の有機基を表す。

【0098】

中でも、前記式(10)中、R<sup>33</sup>が下記式(11)で表される構造を有するマレイミド化合物を(D)成分として用いることが望ましい。

【0099】

【化23】



30

【0100】

上記式(11)中、lとkはそれぞれ独立して0又は1を表し、R<sup>44</sup>乃至R<sup>46</sup>はそれぞれ独立して、炭素原子数1乃至12の有機基、酸素原子、硫黄原子、又は窒素原子を有する2価の基を表す。

40

特に、前記式(11)中、lとkが1であり、R<sup>44</sup>とR<sup>46</sup>が酸素原子であり、R<sup>45</sup>がメチルメチレン基を表すことが望ましい。

【0101】

上記式(10)で表される(D)成分のマレイミド化合物の具体例として、2,2-ビス(3-アミノ-4-マレイミド)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジマレイミドジフェニルエーテル、3,4'-ジマレイミドジフェニルエーテル、3,3'-ジマレイミドジフェニルエーテル、4,4'-ジマレイミドジフェニルスルフィド、4,4'-ジマレイミドジフェニルメタン、3,4'-ジマレイミドジフェニルメタン、3,3'-ジマレイミドジフェニルメタン、4,4'-メチレン-ビス(2-メチルマレイミド)、4,4'

50

、3'-ジマレイミドジフェニルスルホン、3,3'-ジマレイミドジフェニルスルホン、1,4'-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、1,3'-ビス(4-マレイミドフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[3-(3-マレイミドフェノキシ)フェニル]スルホン、2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどの化合物が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、上記化合物の中でも、入手が容易である点から4,4'-ジマレイミドジフェニルメタン及び2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンが望ましく、さらに感光特性の観点から、2,2'-ビス[4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル]プロパンであることがより好ましい。

本発明における(D)成分のマレイミド化合物は、2種類以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0102】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物における(D)成分のマレイミド化合物の含有量は、特に限定されないが(A)成分のポリイミド前駆体100質量部に基いて5乃至100質量部が望ましく、5乃至20質量部であることがより望ましい。

#### 【0103】

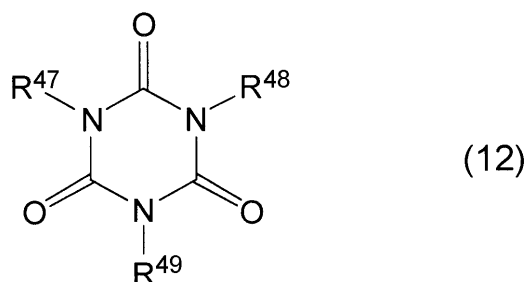
<(E)成分>

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(E)成分として更にイソシアヌル化合物を含有することができる。(E)成分のイソシアヌル化合物は、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて得られる塗膜の現像工程において、アルカリ現像液に可溶性化合物であれば、特に限定されない。

具体的には下記式(12)で表される化合物を挙げることができる。

#### 【0104】

#### 【化24】



#### 【0105】

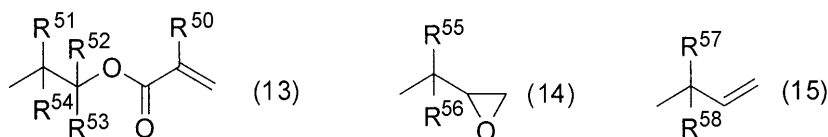
上記式中、 $R^{47}$ 乃至 $R^{49}$ はそれぞれ独立して、エポキシ基、オキセタン基、ウレタン基、アリル基、アクリル基の構造を含む有機基を表す。

#### 【0106】

特に、上記式(12)において、 $R^{47}$ 乃至 $R^{49}$ が下記式(13)乃至式(15)で表される何れかの基であることが好ましい。

#### 【0107】

#### 【化25】



#### 【0108】

上記式中、 $R^{50}$ 乃至 $R^{58}$ は、それぞれ独立して、水素原子、炭素原子数1乃至10のア

ルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基、スルホ基、 $W^4$ で置換されていてもよいフェニル基、 $W^4$ で置換されていてもよいナフチル基、 $W^4$ で置換されていてもよいチエニル基又は $W^4$ で置換されていてもよいフリル基を表す。

$W^4$ は、炭素原子数 1 乃至 10 のアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のハロアルキル基、炭素原子数 1 乃至 10 のアルコキシ基、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、ニトロ基、ホルミル基、シアノ基、カルボキシ基、ホスホ基又はスルホ基を表す。

#### 【0109】

上記式(12)で表される(E)成分のイソシアヌル化合物の具体例としては、ジアリルグリシジルイソシアヌル酸、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸、トリグリシジルイソシアヌル酸等のイソシアヌルエポキシ化合物や、A-9300、A-9300-C1(新中村化学工業(株)製)のエトキシ化イソシアヌルトリアクリレート等が挙げられる。なお、上記化合物の中でも入手の溶解性と感光特性から、ジアリルグリシジルイソシアヌル酸、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸、A-9300及びA-9300-C1が好ましく、保存安定性の観点から、モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸、A-9300及びA-9300-C1がより好ましい。

本発明における(E)成分のイソシアヌル化合物は、2種類以上組み合わせて使用することができる。

#### 【0110】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物における(E)成分のイソシアヌル化合物の含有量は、特に限定されないが(A)成分のポリイミド前駆体100質量部に基づいて3乃至100質量部が望ましく、感光特性の観点から5乃至50質量部であることがより望ましい。

#### 【0111】

<その他添加剤>

更に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、本発明の効果を損なわない限りにおいて、必要に応じて、界面活性剤、レオロジー調整剤、シランカップリング剤等の接着補助剤、顔料、染料、保存安定剤、消泡剤、又は多価フェノール、多価カルボン酸等の溶解促進剤等を含有することができる。

#### 【0112】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物その塗布性を向上させるという目的で使用され得る界面活性剤としては、フッ素系界面活性剤、シリコン系界面活性剤、ノニオン系界面活性剤などが挙げられる。この種の界面活性剤としては、例えば、住友スリーエム(株)製、大日本インキ化学工業(株)製或いは旭硝子(株)製等の市販品を用いることができる。これら市販品は、容易に入手することができるので、好都合である。その具体的な例としては、エフトップEF301、EF303、EF352((株)ジェムコ製)、メガファックF171、F173、R-30(大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム(株)製)、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106(旭硝子(株)製)、FTX-206D、FTX-212D、FTX-218、FTX-220D、FTX-230D、FTX-240D、FTX-212P、FTX-220P、FTX-228P及びFTX-240G等フタージェントシリーズ((株)ネオス製)等のフッ素系界面活性剤が挙げられる。

上記界面活性剤は、一種単独で、又は二種以上の組合せで使用することができる。

また界面活性剤が使用される場合、その含有量は、ポジ型感光性樹脂組成物100質量%中に通常0.1~1.0質量%であり、保存安定性の観点から、好ましくは0.5~1.0質量%である。界面活性剤の使用量が1.0質量%を超えると、ワニス(ポジ型感光性樹脂組成物)に気泡が混在しやすくなり、また、上記塗布性の改善効果が鈍くなり、経済的でなくなる。

#### 【0113】

<ポジ型感光性樹脂組成物>

10

20

30

40

50

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(A)成分のポリイミド、(B)成分の光酸発生剤及び(C)溶剤を含有し、それぞれ所望により、(D)成分のマレイミド化合物、(E)成分のイソシアヌル化合物及び界面活性剤などのその他添加剤のうち一種以上を更に含有することができる組成物である。

【0114】

中でも、本発明のポジ型感光性樹脂組成物の好ましい例は、以下のとおりである。

[1]：(A)成分100質量部に基いて、0.01乃至100質量部の(B)成分を含有し、これら成分が(C)溶剤に溶解したポジ型感光性樹脂組成物。

[2]：上記[1]の組成物に、更に(D)成分を(A)成分100質量部に基いて5乃至100質量部含有するポジ型感光性樹脂組成物。

[3]：上記[2]の組成物に、更に(E)成分を(A)成分100質量部に基いて3乃至100質量部含有するポジ型感光性樹脂組成物。

【0115】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物における固形分の割合は、各成分が均一に溶剤に溶解している限り、特に限定されるものではないが、一般には固形分濃度1乃至50質量%の範囲から任意に選択した濃度のポジ型感光性樹脂組成物の溶液を為すことにより、容易に塗膜を形成することができる。ここで、固形分とは、ポジ型感光性樹脂組成物の全成分から(C)溶剤を除いたものをいう。

【0116】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物の調製方法は特に限定されない。この種の組成物は、通常、溶液の形態にて使用されるので、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は一般に(A)成分、(B)成分、及び、所望により(D)成分及び(E)成分を(C)溶剤に溶解し、均一な溶液とする方法、あるいはこの調製法の適当な段階においてその他添加剤をさらに添加して混合する方法が挙げられる。

【0117】

また本発明のポジ型感光性樹脂組成物の調製にあたっては、(A)成分の製造時、すなわち、テトラカルボン酸及びその誘導体から選ばれる成分とジアミン成分とを有機溶媒中で重合反応させ、イミド化して得られた反応溶液をそのまま用いることもできる。なおこのとき使用する有機溶媒としては前述の(C)溶剤に記載する溶剤が挙げられる。そしてこの場合、この(A)成分の反応溶液に前記と同様に(B)成分などを入れて均一な溶液とする際、濃度調製を目的としてさらに(C)溶剤を追加投入してもよく、このとき、(A)成分の製造時に用いた有機溶媒と、濃度調整のために用いられる(C)溶剤とは同一であってもよいし、異なっても良い。

【0118】

また、複数種の有機溶媒を用いる場合は、初めに複数種の有機溶媒を混合して用いるだけでなく、複数種の有機溶媒を任意に分けて添加することもできる。

而して、調製されたポジ型感光性樹脂組成物の溶液は、孔径が0.2μm程度のフィルタなどを用いて濾過した後、使用することが好ましい。

【0119】

<塗膜及び硬化膜>

一般に、スピンコート、浸漬、印刷等の公知の方法により、例えば、本発明のポジ型感光性樹脂組成物をITO基板、シリコンウェハー、ガラス板、セラミックス基板、或いは酸化膜又は窒化膜などを有する基材上に塗布し、その後、温度60乃至160、望ましくは70乃至130で予備乾燥することにより、本発明のポジ型感光性樹脂組成物からなる塗膜を形成することができる。

【0120】

塗膜の形成後、例えば紫外線等により、所定のパターンを有するマスクを用いて塗膜を露光し、アルカリ現像液で現像することにより、露光部が洗浄除去され、これにより端面がシャープ(鮮明)なレリーフパターンが基板上に形成される。

【0121】

ここで用いられるアルカリ現像液としては、アルカリ性水溶液であれば特に限定されず、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、コリンなどの水酸化四級アンモニウムの水溶液、エタノールアミン、プロピルアミン、エチレンジアミンなどのアミン水溶液などが挙げられる。

上記のアルカリ現像液の濃度は一般に 10 質量%以下であり、工業的には 0.1 乃至 3.0 質量%のアルカリ性水溶液が使用される。また、アルカリ現像液は、アルコール類又は界面活性剤などを含有することもでき、これらはそれぞれ、0.05 乃至 10 質量%程度含有することが望ましい。

#### 【0122】

現像工程においては、アルカリ現像液の温度を任意に選択することができるが、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いる場合は、露光部の溶解性が高いため、室温で容易にアルカリ現像液による現像を行うことができる。

#### 【0123】

かくして得られたレリーフパターンを有する基板を温度 180 乃至 400 で熱処理（焼成）することにより、吸水性が低く、故に電気特性に優れ、且つ耐熱性及び耐薬品性も良好である、レリーフパターンを有する硬化膜を得ることができる。

#### 【0124】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物から得られる硬化膜は、斯かる優れた効果を有しているため、電気・電子デバイス、半導体装置及びディスプレイ装置等に用いることができる。特に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物から得られる硬化膜は、有機 EL 素子（LED（Light-Emitting Diode）素子の一種）の信頼性が高いという特徴的な効果を有するので、発光素子の損傷が大きな問題となっている有機 EL 素子の絶縁膜及び隔壁材として、或いは、半導体パッケージにおいて銅配線のイオンマイグレーションが絶縁膜の吸水性により大きく影響されるところのバッファークコートにおいて、大変有用である。

#### 【0125】

以下に実施例を挙げ、本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【実施例】

#### 【0126】

##### [ 実施例で用いる略記号 ]

以下の実施例で用いる略記号の意味は、次のとおりである。

##### < ジアミン成分 >

B A H F : 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

B A T F : 2, 2' - ビス ( 3 - アミノ - 4 - トルイル ) ヘキサフルオロプロパン

O D A : 4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル

D D M : 4, 4' - ジアミノジフェニルメタン

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

D B A : 1, 3 - ジアミノ - 5 - カルボキシベンゼン

T F M B : 2, 2' - ビス ( トリフルオロメチル ) ベンジジン

##### < テトラカルボン酸成分 >

D S D A : 3, 3' - 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸無水物

6 F D A : 4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物

P M D A : ピロメリット酸無水物

O D P A : 3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物

##### < 末端封止剤 >

P A : 無水フタル酸

T M A : トリメリット酸無水物

## &lt; 溶剤 &gt;

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

P G M E : プロピレングリコールモノメチルエーテル

H B M : 2 - ヒドロキシイソ酪酸メチル

N M P : N - メチルピロリドン

 $\gamma$  - B L :  $\gamma$  - ブチロラクトン

## &lt; 光酸発生剤 &gt;

P 2 0 0 : 東洋合成工業 (株) 製 P - 2 0 0 (商品名) 4 , 4 ' - [ 1 - [ 4 - [ 1 - ( 4 - ヒドロキシフェニル ) - 1 メチルエチル ] フェニル ] エチリデン ] ビスフェノール 1 モルと 1 , 2 - ナフトキノン - 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド 2 モルとの縮合反応によって合成される感光剤

10

## &lt; マレイミド化合物 &gt;

B M I - 8 0 : 2 , 2 ' - ビス[ 4 - ( 4 - マレイミドフェノキシ ) フェニル ] プロパン

B M I - 2 3 0 0 : フェニルメタンマレイイミドオリゴマー、大和化成工業 (株) 製

## &lt; イソシアヌル化合物 &gt;

T E P I C : トリス - ( 2 , 3 - エポキシプロピル ) - イソシアヌレート、日産化学工業 (株) 製、商品名テピック

D A M E I C A : ジアリルグリシジルイソシアヌル酸

M A D E I C A : モノアリルジグリシジルイソシアヌル酸

A - 9 3 0 0 : エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、新中村化学工業 (株) 製

20

A - 9 3 0 0 - C 1 : エトキシ化イソシアヌル酸トリアクリレート、新中村化学工業 (株) 製

## &lt; 界面活性剤 &gt;

メガファック R - 3 0 : 大日本インキ化学工業 (株) 製

フタージェント ( F T X ) 2 1 2 D : (株) ネオス製

## 【 0 1 2 7 】

## [ 数平均分子量及び重量平均分子量の測定 ]

以下の合成例に従い、ポリマーの重量平均分子量 (以下  $M_w$  と略す) と分子量分布は、日本分光 (株) 製 G P C 装置 ( S h o d e x (登録商標) カラム K F 8 0 3 L 及び K F 8 0 5 L ) を用い、溶出溶媒としてジメチルホルムアミドを流量 1 m l / 分でカラム中に (カラム温度 : 5 0 ) 流して溶離させるという条件で測定した。なお、 $M_w$  はポリスチレン換算値にて表される。

30

## 【 0 1 2 8 】

## [ イミド化率の測定 ]

イミド化率は、NMR 装置 ( J N M - L A シリーズ、日本電子 (株) 製 ) を用いて H - NMR を測定し、ポリマー骨格の芳香族のプロトン比とポリアミック酸の N H 部位のプロトン比から算出した。

## 【 0 1 2 9 】

## [ 合成例 ]

## &lt; ポリイミド溶液の製造 (合成例 1) &gt;

40

B A H F 6 9 . 6 g ( 0 . 1 8 8 モル ) 及び A P D S 5 . 2 1 g ( 0 . 0 0 2 1 モル ) を N M P 3 5 0 g に溶解させた後、D S D A 6 7 . 6 g ( 0 . 1 8 8 モル ) を加え、2 3 で 6 時間攪拌した後、酢酸を 1 5 0 g 加え、8 0 で 2 0 時間反応させた。その後、T M A 8 . 0 6 g ( 0 . 0 0 4 2 モル ) を加え、2 3 で 2 4 時間攪拌した。

得られたポリマーの  $M_w$  は 8 , 4 0 0 、分子量分布は 1 . 7 7 であった。

このポリマー溶液を約 6 倍量の 5 0 質量 % メタノール水溶液 ( 4 0 0 0 g ) に沈殿させ、沈殿物を減圧乾燥しポリイミド粉末を得た (収率 : 9 1 % 、イミド化率 : 9 2 % ) 。

該ポリマー粉末 5 0 g を P G M E A 1 0 0 g に溶解し、得られたポリマー溶液の 1 . 0 0 g をアルミカップに移し、ホットプレートで 2 時間加熱することで、該ポリマー溶液の固形分濃度を算出した (固形分濃度 : 3 2 . 5 質量 % ) 。

50

なお得られたポリマーはPGME、PGMEAに可溶であった。

【0130】

<ポリイミド溶液の製造(合成例2)>

BAHF 87.7 g (0.240モル)、APDS 6.61 g (0.006モル)、DSDA 47.7 g (0.133モル)及び6FDA 47.3 g (0.107モル)をPGME 1100 gに溶解し、濃度15質量%とした後、70 で24時間反応させた。その後、PA 7.89 g (0.053モル)を添加し、23 で24時間攪拌した。

得られたポリマーのMwは9,300、分子量分布1.63であった。

この、得られたポリマー溶液の1.00 gをアルミカップに移し、ホットプレートで2時間加熱することで、固形分の固形分濃度を算出した(固形分濃度:15.05質量%)。

得られたポリマー溶液50 gを8倍量(400 g)の50質量%メタノール水溶液に沈殿させ、沈殿物を減圧乾燥しポリイミド粉末を得た(収率:93%、イミド化率:78%)。

なお得られたポリマーはPGMEに可溶であった。

【0131】

<ポリイミド溶液の製造(合成例3)>

BAHF 138.7 g (0.378モル)、APDS 5.23 g (0.0021モル)、ODA 4.21 g (0.0021モル)、をNMP 700 gに溶解した後、DSDA 135.7 g (0.379モル)及びTMA 16.2 g (0.084モル)を加え、23 で6時間攪拌した後、酢酸を150 g加え、80 で20時間反応させた。

得られたポリマーのMwは10,100、分子量分布は1.88であった。

このポリマー溶液を合成例1と同様に沈殿乾燥を行い、ポリイミド粉末を得た(収率:90%、イミド化率:90%)。

該このポリマー粉末50 gをHBM 100 gに溶解し、得られたポリマー溶液の1.00 gをアルミカップに移し、ホットプレートで2時間加熱することで、該ポリマー溶液固形分濃度を算出した(固形分濃度:33.1質量%)。

なお得られたポリマーはHBMに可溶であった。

【0132】

<各種ポリアミド酸溶液の製造(合成例4乃至7)>

各種ジアミンと酸二無水物をPGME中に濃度15質量%になるように溶解し、合成例2と同様の方法を用いてポリマーを合成した。このとき用いたジアミン、酸二無水物、溶媒の使用量、得られたポリマーのMwと分子量分布、得られたポリマー溶液の固形分濃度、並びにイミド化率を表1に示した。

なお得られたポリマーはPGMEに可溶であった。

【0133】

<ポリアミド酸溶液の製造(合成例8)>

各種ジアミンを溶解させたNMPに酸二無水物を添加し、4時間反応させ、ポリマーを合成した。その後、反応溶液50 gを純水1000 mlに投入し、沈殿物をろ過後、減圧乾燥しポリアミド酸を得た。このとき用いたジアミン、酸二無水物、溶媒の使用量、得られたポリマーのMwと分子量分布、固形分濃度、並びにイミド化率を表1に示した。得られたポリマーはPGME又はPGMEAのいずれにも不溶であったため、反応溶液をそのまま後出のポジ型感光性樹脂組成物の調製に用いた。

なお、合成例1と同様に、各種ジアミンを溶解させたPGME中でポリマーを合成した結果、反応後1時間でポリマーは析出した。

【0134】

10

20

30

40

【表 1】

表 1—ポリマー組成及び得られたポリマーの性状

|              |          | 合成例1 | 合成例2  | 合成例3  | 合成例4  | 合成例5  | 合成例6  | 合成例7  | 合成例8  |
|--------------|----------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 使用ポリアミド      |          | P1   | P2    | P3    | IIP1  | HP2   | HP3   | HP4   | HP5   |
| ジアミン成分       | BAHF (g) | 69.6 | 87.7  | 138.7 |       | 59.8  |       | 88.8  |       |
|              | BATF (g) |      |       |       |       |       | 68.0  |       |       |
|              | ODA (g)  |      |       | 4.21  |       |       |       |       | 21.6  |
|              | APDS (g) | 5.21 | 6.61  | 5.23  |       | 2.53  | 3.89  | 1.51  | 2.46  |
|              | DBA (g)  |      |       |       |       |       | 16.7  |       | 12.0  |
|              | TFMB (g) |      |       |       | 79.8  |       |       |       |       |
|              | DDM (g)  |      |       |       |       | 6.07  |       | 10.8  |       |
| テトラカルボン酸成分   | DSDA (g) | 67.6 | 47.7  | 135.7 |       |       |       | 60.6  |       |
|              | 6FDA (g) |      | 47.3  |       |       | 77.1  |       | 48.8  |       |
|              | PMDA (g) |      |       |       |       | 4.46  | 61.4  |       | 38.9  |
|              | ODPA (g) |      |       |       | 70.2  |       |       |       |       |
| 末端封止剤        | PA (g)   |      | 7.89  |       |       |       |       |       |       |
|              | TMA (g)  | 8.05 |       | 16.2  |       |       |       |       |       |
| 合成溶剤         | PGME (g) |      | 1110  |       | 850   | 850   | 850   | 850   |       |
|              | NMP (g)  | 350  |       | 700   |       |       |       |       | 425   |
| 重量平均分子量 (Mw) |          | 8400 | 9300  | 10100 | 12500 | 7900  | 8500  | 8800  | 9040  |
| 分子量分布        |          | 1.77 | 1.63  | 1.88  | 1.96  | 1.46  | 1.66  | 1.93  | 1.88  |
| 固形分濃度 (質量%)  |          | 32.5 | 15.05 | 33.1  | 15.52 | 15.91 | 15.52 | 15.00 | 15.00 |
| イミド化率 (%)    |          | 90   | 78    | 87    | 45    | 43    | 75    | 71    | 9     |

## 【0135】

[ ポジ型感光性樹脂組成物の製造：実施例 1 乃至 8、比較例 1 乃至 5 ]

次の表 2 及び表 3 に示す組成に従い、(A) 成分、(B) 成分、(C) 溶剤、(D) 成分、(E) 成分、並びにフッ素系界面活性剤（大日本インキ化学工業（株）製、メガファック R-30、又は（株）ネオス製、フタージェント（FTX）212D）0.0002 g を所定の割合で混合し、室温で 3 時間以上攪拌して均一な溶液とすることにより、各実施例及び各比較例のポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

## 【0136】

【表 2】

表 2－ポジ型感光性樹脂組成物の組成（１）

|       |      | 実施例1         | 実施例2         | 実施例3         | 実施例4         | 実施例5         | 実施例6         | 実施例7         | 実施例8         |
|-------|------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| (A)成分 | 種類   | P1           | P2           | P3           | P1           | P1           | P1           | P1           | P1           |
|       | 量(g) | 3.0          | 3.0          | 3.0          | 3.0          | 3.0          | 3.0          | 3.0          | 3.0          |
| (B)成分 | 種類   | P200         | P200         | P200         | P200         | P200         | P200         | P200         | P200         |
|       | 量(g) | 0.6          | 0.2          | 0.4          | 0.6          | 0.6          | 0.6          | 0.6          | 0.6          |
| (C)成分 | 種類   | PGMEA        | PGME         | HBM          | PGMEA        | PGMEA        | PGME         | PGMEA        | PGME         |
|       | 量(g) | 3.3          | 0.3          | 3.9          | 3.6          | 3.6          | 3.4          | 3.4          | 3.4          |
|       | 種類   | $\gamma$ -BL | $\gamma$ -BL | $\gamma$ -BL | $\gamma$ -BL | $\gamma$ -BL | $\gamma$ -BL | $\gamma$ -BL | $\gamma$ -BL |
|       | 量(g) | 1.3          | 1.8          | 1.5          | 2.5          | 2.5          | 2.4          | 2.4          | 2.4          |
| (D)成分 | 種類   | BMI80        | BMI80        | BMI80        | BMI80        | BMI80        |              |              |              |
|       | 量(g) | 0.2          | 0.2          | 0.2          | 0.1          | 0.1          |              |              |              |
|       | 種類   |              |              |              | BMI2300      | BMI2300      | BMI2300      | BMI2300      | BMI2300      |
|       | 量(g) |              |              |              | 0.6          | 0.6          | 0.6          | 0.6          | 0.6          |
| (E)成分 | 種類   |              |              |              | A-9300       | A-9300Cl     | TEPIC        | DAMEICA      | MADEICA      |
|       | 量(g) |              |              |              | 0.4          | 0.4          | 0.4          | 0.4          | 0.4          |
| 界面活性剤 | 種類   | FTX212D      | R-30         | FTX212D      | FTX212D      | FTX212D      | FTX212D      | FTX212D      | FTX212D      |
|       | 量(g) | 0.0002       | 0.0002       | 0.0002       | 0.0002       | 0.0002       | 0.0002       | 0.0002       | 0.0002       |

10

20

【0137】

【表 3】

表 3－ポジ型感光性樹脂組成物の組成（２）

|       |      | 比較例1   | 比較例2   | 比較例3   | 比較例4         | 比較例5   |
|-------|------|--------|--------|--------|--------------|--------|
| (A)成分 | 種類   | HP1    | HP2    | HP3    | HP4          | HP5    |
|       | 量(g) | 3.0    | 3.0    | 3.0    | 3.0          | 3.0    |
| (B)成分 | 種類   | P200   | P200   | P200   | P200         | P200   |
|       | 量(g) | 0.233  | 0.143  | 0.140  | 0.27         | 0.135  |
| (C)成分 | 種類   |        |        |        |              |        |
|       | 量(g) |        |        |        |              |        |
|       | 種類   |        |        |        | $\gamma$ -BL |        |
|       | 量(g) |        |        |        | 1.1          |        |
| (D)成分 | 種類   |        |        |        | BMI80        |        |
|       | 量(g) |        |        |        | 0.2          |        |
|       | 種類   |        |        |        |              |        |
|       | 量(g) |        |        |        |              |        |
| (E)成分 | 種類   |        |        |        |              |        |
|       | 量(g) |        |        |        |              |        |
| 界面活性剤 | 種類   | R-30   | R-30   | R-30   | R-30         | R-30   |
|       | 量(g) | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002 | 0.0002       | 0.0002 |

30

40

【0138】

[感光性特性評価：実施例1乃至8、比較例1乃至5]

得られた実施例1乃至8並びに比較例1乃至5の各ポジ型感光性樹脂組成物について、感光性特性を次の手法で評価した。得られた結果を表4に示す。

【0139】

50

## &lt; 1 . 熱処理（焼成）前膜厚 &gt;

ポジ型感光性樹脂組成物を段差 25 mm × 25 mm の I T O 基板（山容真空工業（株）製）上にスピンコーターを用いて塗布した後、温度 100 で 120 秒間ホットプレート上においてプリベークを行い、塗膜を形成した。なお膜厚は接触式膜厚測定器（（株）U L V A C 製 D e k t a k 3 S T ）を用いて測定した。

【0140】

## &lt; 2 . 現像後膜厚、解像度（線幅） &gt;

得られた塗膜に 1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 μm のライン / スペースのマスクを通してキヤノン（株）製紫外線照射装置 P L A - 501 により、紫外光を 11 秒間（70 mJ / cm<sup>2</sup>）照射した。露光後、23 の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（各実施例で使用した水溶液濃度は表 4 に記載）に 30 秒間浸漬して現像を行い、現像後の膜厚を測定した。

10

また、現像後の塗膜を光学顕微鏡で観察し、パターン剥離なくライン / スペースが形成された最小の線幅を解像度とした。

【0141】

## &lt; 3 . 熱処理（焼成）後膜厚 &gt;

< 2 . > で得られた現像後の塗膜を、230 で 30 分加熱した後、膜厚を測定した。

【0142】

【表 4】

表 4－感光特性評価結果

20

| No.  | 熱処理前<br>膜厚 (μm) | 現像液濃度<br>(23℃、質量%) | 現像後<br>膜厚 (μm) | 解像度<br>(μm) | 熱処理後<br>膜厚 (μm) |
|------|-----------------|--------------------|----------------|-------------|-----------------|
| 実施例1 | 1.2             | 2.4                | 1.1            | 3           | 1.0             |
| 実施例2 | 0.8             | 2.4                | 0.7            | 3           | 0.6             |
| 実施例3 | 1.2             | 2.4                | 1.1            | 3           | 1.0             |
| 実施例4 | 1.2             | 2.4                | 1.1            | 3           | 1.0             |
| 実施例5 | 1.2             | 2.4                | 1.0            | 4           | 0.9             |
| 実施例6 | 1.4             | 2.4                | 1.3            | 4           | 1.1             |
| 実施例7 | 1.2             | 2.4                | 1.0            | 4           | 1.0             |
| 実施例8 | 1.4             | 2.4                | 1.0            | 5           | 0.9             |
| 比較例1 | 0.9             | 2.4                | 1.0            | 5           | 0.9             |
| 比較例2 | 1.1             | 0.4                | 1.0            | 3           | 1.0             |
| 比較例3 | 1.0             | 0.2                | 1.0            | 10          | 0.9             |
| 比較例4 | 0.9             | 2.4                | 0.8            | 50          | 0.8             |
| 比較例5 | 2.2             | —                  | —              | —           | 1.9             |

30

【0143】

40

## &lt; 4 . 素子特性評価：実施例 1 乃至 8、比較例 1 乃至 5 &gt;

< 1 . > の手順にて得られた塗膜を、100 μm / 200 μm のライン / スペースのマスクを通してキヤノン（株）製紫外線照射装置 P L A - 501 により、紫外光を 11 秒間（70 mJ / cm<sup>2</sup>）照射した。露光後、23 の水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液（各実施例で使用した水溶液濃度は表 4 に記載）に 30 秒間浸漬して現像を行い、230 で 30 分加熱し、ポリイミドパターンを得た。

得られたポリイミドパターン（なお、比較例 5 は現像後にパターンが全て溶解したため、段差 I T O 基板上に塗布後、現像せずポリイミドフィルムを得た。）を U V オゾン洗浄装置（（株）テクノビジョン製）で 40 分間洗浄し、その後、N D - 1032（日産化学工業（株）製）をスピンコートで塗布し、ホットプレート上で 200 にて 1 時間熱処理

50

(焼成)し、厚さ30nmのフィルムを得た。その後、中央から15mm<sup>2</sup>四方を残して削り取り、真空条件下、素子成分として $\alpha$ -NPD、Alq3、FLi、Alの順に蒸着し、素子を作製した。蒸着成分は晶振動式成膜コントローラCRTM-6000(日本真空技術(株)製)で測定した。その後、素子に9Vの電流を通電し発光面を光学顕微鏡で観察した。素子成分、蒸着量、及び発光面の観察評価結果を表5に示した。

【0144】

【表5】

表5—素子特性評価結果

| 例    | ポリイミド | $\alpha$ -NPD<br>(nm) | Alq3<br>(nm) | FLi<br>(nm) | Al<br>(nm) | 発光面<br>の評価※ |
|------|-------|-----------------------|--------------|-------------|------------|-------------|
| 実施例1 | P1    | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ◎           |
| 実施例2 | P2    | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ◎           |
| 実施例3 | P3    | 35                    | 50           | 1.5         | 100        | ◎           |
| 実施例4 | P1    | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ◎           |
| 実施例5 | P1    | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ◎           |
| 実施例6 | P1    | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ◎           |
| 実施例7 | P1    | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ◎           |
| 実施例8 | P1    | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ◎           |
| 比較例1 | HP1   | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ×           |
| 比較例2 | HP2   | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ×           |
| 比較例3 | HP3   | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ×           |
| 比較例4 | HP4   | 35                    | 50           | 0.5         | 110        | ○           |
| 比較例5 | HP5   | 35                    | 50           | 0.5         | 100        | ×           |

※発光面の評価 ◎:エッジ部において鮮明な発光が見られる。

○:エッジ部と発光面の界面の一部に滲みが存在する。

△:エッジ部と発光面の界面の全体に滲みが存在する。

×:エッジ部と発光面の界面に影が存在する。

【0145】

[素子評価結果]

P1乃至P3を用いた素子では、ポリイミドパターンエッジ部も鮮明な発光が見られた。このことは、実施例1乃至8のポジ型感光性樹脂組成物を使用して得られる隔壁素子は、発光面へ悪影響を与えずに画素を作製することが可能であることを示すものであった。

一方、HP1乃至HP5を用いた素子では、ポリイミドパターンエッジ部と発光面の界面に影や滲みが存在し、発光不良がみられた。すなわちこれらのポリイミドを用いた比較例1乃至5のポジ型感光性樹脂組成物を素子作製に用いた場合、得られた素子が発光面不良を引き起こすことが懸念される結果となった。なお、HP4を用いた素子はエッジ部と発光面の界面の一部に滲みが存在するという結果ではあったが、表4に示す通り解像度が低いとする結果(50 $\mu$ m)であり、微細パターンの形成が要求される有機EL素子作製には不適であるとする結果となった。

## フロントページの続き

|                                |  |               |   |            |
|--------------------------------|--|---------------|---|------------|
| (51)Int.Cl.                    |  | F I           |   | テーマコード(参考) |
| <b>H 0 5 B 33/12 (2006.01)</b> |  | H 0 5 B 33/12 | B |            |
| <b>C 0 8 G 73/10 (2006.01)</b> |  | C 0 8 G 73/10 |   |            |

(74)代理人 100131266  
弁理士 ▲高▼ 昌宏

(74)代理人 100146237  
弁理士 森 則雄

(74)代理人 100153475  
弁理士 山田 清治

(72)発明者 江原 和也  
千葉県船橋市鈴身町 4 8 8 番地 6 日産化学工業株式会社電子材料研究所内

F ターム(参考) 2H025 AB14 AB16 AB17 AC01 AD03 BE01 CB25 CC03 CC17 CC20  
FA17 FA29  
3K107 AA01 BB01 CC21 CC23 CC28 CC35 CC45 DD90 DD91 DD97  
EE49  
4J043 PA04 PB14 PB23 QB15 QB26 QB31 RA34 SA06 SA43 SA44  
SA47 SA54 SA71 SB03 TA22 TA71 TB01 UA131 UA132 UB011  
UB061 UB121 UB302 UB351 VA022 VA061 VA062 XA16 XA19 XB02  
XB07 YA23 ZA22 ZB21 ZB22