

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号  
特許第7666332号  
(P7666332)

(45)発行日 令和7年4月22日(2025.4.22)

(24)登録日 令和7年4月14日(2025.4.14)

(51)国際特許分類 F I  
 C 0 8 G 73/10 (2006.01) C 0 8 G 73/10  
 C 0 8 F 290/14 (2006.01) C 0 8 F 290/14  
 G 0 3 F 7/027(2006.01) G 0 3 F 7/027 5 0 2  
 G 0 3 F 7/027 5 1 4

請求項の数 22 (全37頁)

(21)出願番号	特願2021-569793(P2021-569793)	(73)特許権者	000004466 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
(86)(22)出願日	令和2年12月15日(2020.12.15)	(74)代理人	110002620 弁理士法人大谷特許事務所
(86)国際出願番号	PCT/JP2020/046718	(72)発明者	宮原 大治 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
(87)国際公開番号	WO2021/140845	(72)発明者	佐藤 由実 岡山県倉敷市水島海岸通三丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内
(87)国際公開日	令和3年7月15日(2021.7.15)	審査官	藤井 明子
審査請求日	令和5年10月18日(2023.10.18)		
(31)優先権主張番号	特願2020-15111(P2020-15111)		
(32)優先日	令和2年1月8日(2020.1.8)		
(33)優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		

最終頁に続く

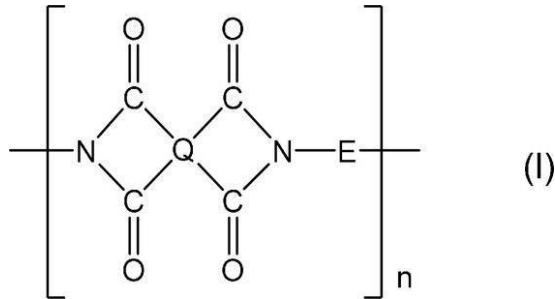
(54)【発明の名称】 ポリイミド樹脂、感光性樹脂組成物、樹脂膜及び電子装置

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

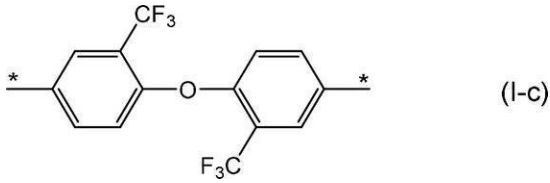
下記一般式(I)で示される構造を含む、変性ポリイミド樹脂。

【化1】



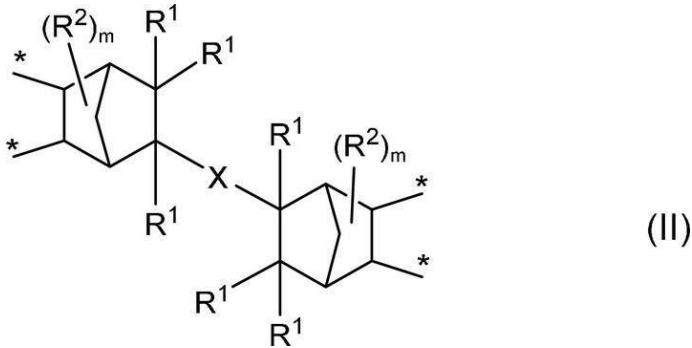
{一般式(I)中、Eは、以下の式(I-c)で表される基を含む。Qは以下一般式(II)で示される構造を60モル%以上含み、一般式(II)で示される構造以外にも、環状構造、非環状構造、又は環状構造と非環状構造とを有する炭素数4以上10以下の4価の基を含んでいてもよい。nは繰り返し単位数を示す。一般式(I)の末端は、下記式(III)若しくは式(IV)で示される基、又は水素原子のいずれかであって、末端の少なくとも一方は式(III)若しくは式(IV)で示される基である：

## 【化 2】



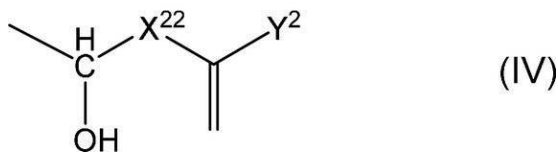
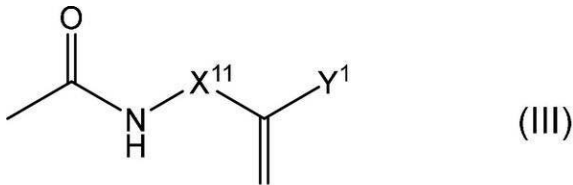
[ 式中、\* は結合手を示す。 ]

## 【化 3】



[ 一般式 ( I I ) 中、X は炭素数 6 ~ 30 の二価の芳香族炭化水素基からなる群から選択される 1 種を示す。X で表される二価の芳香族炭化水素基は置換基によって置換されていてもよく、上記炭素数は芳香環を形成する炭素数を示す。複数の R<sup>1</sup> はそれぞれ独立に、水素原子及び炭素数 1 ~ 10 のアルキル基よりなる群から選択される少なくとも 1 種を示す。複数の R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。m は 0 ~ 4 の整数を示す。\* は結合手を示す。 ]

## 【化 4】



[ 一般式 ( I I I ) 及び ( I V ) 中、X<sup>11</sup> 及び X<sup>22</sup> はそれぞれ独立に、炭素数 2 ~ 15 の基であり、エステル結合及び二重結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有してもよい。Y<sup>1</sup> 及び Y<sup>2</sup> はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。 ] }

## 【請求項 2】

前記変性ポリイミド樹脂の重量平均分子量が 70,000 以下である、請求項 1 に記載の変性ポリイミド樹脂。

## 【請求項 3】

前記変性ポリイミド樹脂の重量平均分子量が 5,000 以上である、請求項 1 又は 2 に記載の変性ポリイミド樹脂。

## 【請求項 4】

前記変性ポリイミド樹脂の波長 200 ~ 400 nm のいずれかにおける光線透過率が 50 % 以上である、請求項 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の変性ポリイミド樹脂。

## 【請求項 5】

10

20

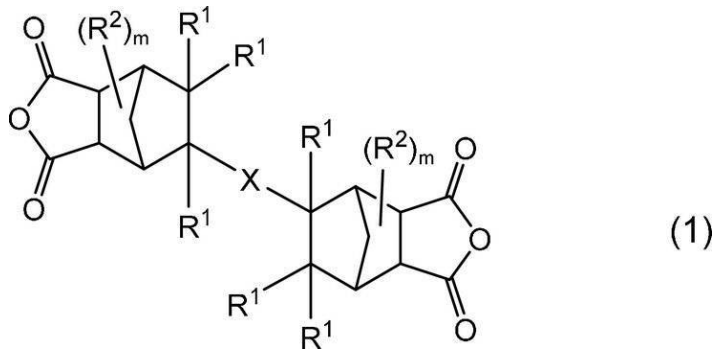
30

40

50

テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A と、ジアミン化合物に由来する構成単位 B とを含むポリイミド樹脂であって、前記構成単位 A が、下記式 (1) で表される化合物に由来する構成単位を 60 モル% 以上の比率で含み、前記構成単位 B が下記式 (2) で表される化合物に由来する構成単位を含む、感光性樹脂組成物用のポリイミド樹脂。

## 【化 5】

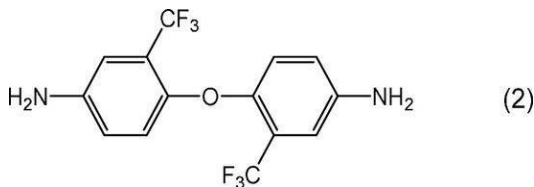


10

[ 一般式 (1) 中、X は炭素数 6 ~ 30 の二価の芳香族炭化水素基からなる群から選択される 1 種を示す。X で表される二価の芳香族炭化水素基は置換基によって置換されていてもよく、上記炭素数は芳香環を形成する炭素数を示す。複数の R<sup>1</sup> はそれぞれ独立に、水素原子及び炭素数 1 ~ 10 のアルキル基よりなる群から選択される少なくとも 1 種を示す。複数の R<sup>2</sup> はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。m は 0 ~ 4 の整数を示す。]

20

## 【化 6】

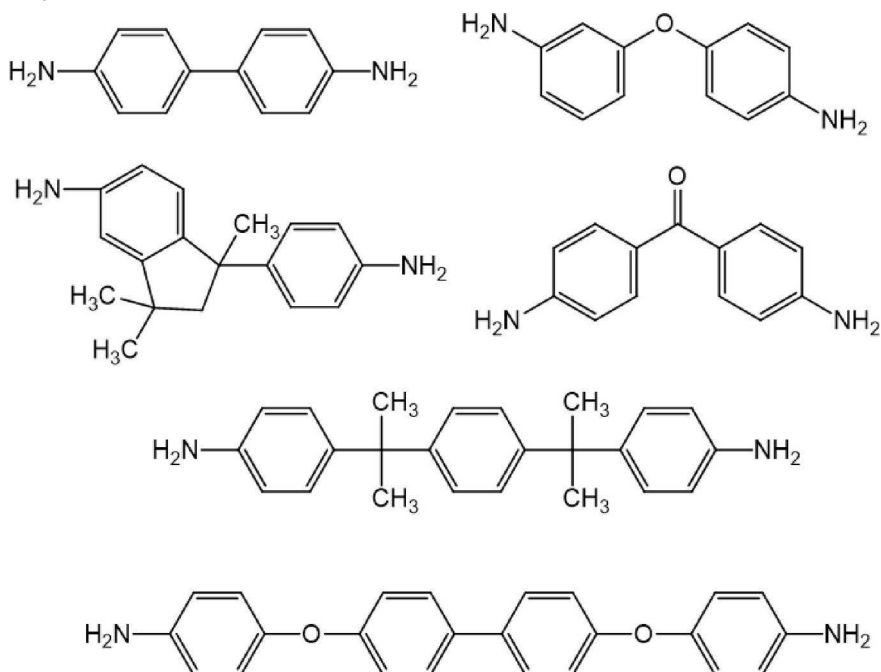


## 【請求項 6】

前記構成単位 B が、さらに、以下の式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物に由来する構成単位 B 1 を含む、請求項 5 に記載のポリイミド樹脂。

30

## 【化 7】



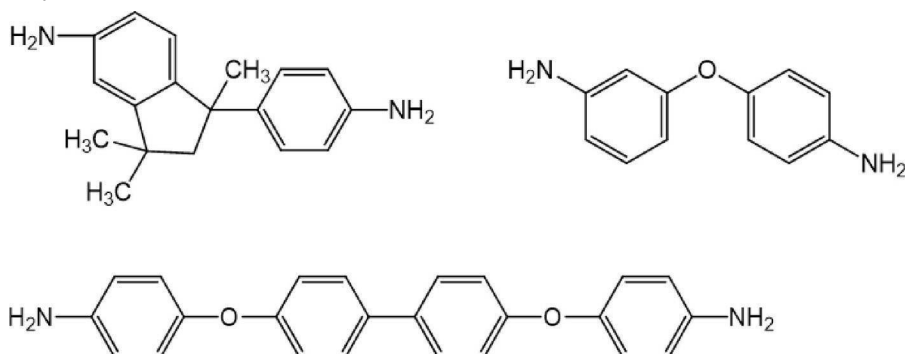
40

50

## 【請求項 7】

前記構成単位 B が、さらに、以下の式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物に由来する構成単位 B 2 を含む、請求項 5 又は 6 に記載のポリイミド樹脂。

## 【化 8】



10

## 【請求項 8】

前記構成単位 B として、前記式 (2) で表される化合物に由来する構成単位を 60 モル%以上含む、請求項 5 に記載のポリイミド樹脂。

## 【請求項 9】

前記構成単位 B として、前記式 (2) で表される化合物に由来する構成単位及び前記構成単位 B 1 の合計単位を 60 モル%以上含む、請求項 6 に記載のポリイミド樹脂。

20

## 【請求項 10】

前記構成単位 B として、前記式 (2) で表される化合物に由来する構成単位及び前記構成単位 B 2 の合計単位を 60 モル%以上含む、請求項 7 に記載のポリイミド樹脂。

## 【請求項 11】

重量平均分子量が 70,000 以下である、請求項 5 ~ 10 のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂。

## 【請求項 12】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の変性ポリイミド樹脂及び請求項 5 ~ 11 のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂から選択される少なくとも一種のポリイミド樹脂と、有機溶剤とを含む、ポリイミドワニス。

30

## 【請求項 13】

請求項 12 に記載のポリイミドワニスを成形加工して得られる、成形体。

## 【請求項 14】

膜状、フィルム状又はシート状である、請求項 13 に記載の成形体。

## 【請求項 15】

請求項 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の変性ポリイミド樹脂 (A) 及び請求項 5 ~ 11 のいずれか一項に記載のポリイミド樹脂から選択される少なくとも一種のポリイミド樹脂と、光重合開始剤、溶剤、及び光重合性化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種 (B) とを含む、感光性樹脂組成物。

40

## 【請求項 16】

前記光重合性化合物が多官能ラジカル重合性モノマーを含む、請求項 15 に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項 17】

増感剤をさらに含む、請求項 15 又は 16 に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項 18】

波長 365 nm 未満の波長をカットした高圧水銀灯の光を露光量 1,500 ~ 2,500 mJ/cm<sup>2</sup> の条件下で露光した後の未露光部の残膜率が 40% 以下である、請求項 15 ~ 17 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

## 【請求項 19】

50

絶縁膜形成用である、請求項 15 ~ 18 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 20】

請求項 15 ~ 19 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物又は前記感光性樹脂組成物の硬化物からなる、樹脂膜。

【請求項 21】

膜厚が 10 ~ 85  $\mu\text{m}$  である、請求項 20 に記載の樹脂膜。

【請求項 22】

請求項 21 に記載の樹脂膜を備える電子装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明は、ポリイミド樹脂、感光性樹脂組成物、樹脂膜及び電子装置に関する。

【背景技術】

【0002】

一般に、テトラカルボン酸二無水物とジアミンとの反応から得られるポリイミド樹脂は耐熱性、機械物性、電気特性、耐薬品性等に優れた性質を有しており、電気電子産業分野等に広く用いられている。しかし、芳香族ポリイミド樹脂の多くは有機溶媒への溶解性が悪いため、通常はポリイミド前駆体であるポリアミド酸溶液を塗布し、高温加熱により脱水閉環させることでポリイミドとしている。脱水閉環によるイミド化は、水の脱離及び蒸発を伴い、熱イミド化時の温度は 180 ~ 400 にも達するため、不具合が起こりやすく、加工性に難点があり、用途が限定されている。

20

【0003】

上記問題を解決する一つの方法として、有機溶剤可溶性のポリイミドを使用することが挙げられる。有機溶剤可溶性のポリイミドは、有機溶剤を揮発させるのみで加工が可能であり、多くの研究がなされているが、主に重合成分の工夫による。溶解性を向上させる方法の一つに、脂環式構造の導入が挙げられる。例えば、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸骨格を含むポリイミド樹脂が開示されている（特許文献 1、2 参照）。特許文献 1 は、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸骨格を含み、有機溶剤に対する溶解度も十分に大きいポリイミド樹脂を開示している。特許文献 2 には脂肪族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族テトラカルボン酸又はその誘導体とジアミン化合物とを溶媒中で重縮合する溶媒可溶性ポリイミドの製造方法が開示されている。他に、特定の脂環式テトラカルボン酸二無水物と脂環式ジアミン及び芳香族ジアミンとを共重合させた溶剤可溶性ポリイミドも開示されている（特許文献 3 参照）。一方、特許文献 4 は、特定の芳香族ジアミン 4, 4' - オキシピス [3 - (トリフルオロメチル) ベンゼンアミン] (6 F O D A) を含み、有機溶剤に対する溶解度も十分に大きいポリイミド樹脂を開示している。

30

【先行技術文献】

【特許文献】

【0004】

【文献】特開 2003 - 168800 号公報

40

【文献】特開 2005 - 15629 号公報

【文献】特開 2015 - 134842 号公報

【文献】中国特許出願公開第 102807675 号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

電子機器の半導体素子の表面保護膜及び層間絶縁膜、並びに回路基板の配線保護絶縁膜等には、耐熱性や絶縁性に優れた感光性のポリイミド系樹脂が広く使用されている。半導体集積回路等の絶縁材料には、近年の高密度化、高集積化の観点から、フォトリソグラフィにおいて従来以上のパターン現像性が求められており、露光部と未露光部の溶解性の差

50

を広げることが重要となり、ベースとなるポリアミド樹脂に高い溶剤溶解性が求められる。上記特許文献 1 ~ 4 のポリアミド樹脂では、溶剤溶解性が未だ不十分であり、さらなる工夫が必要である。

【 0 0 0 6 】

本発明は上記事情に鑑み、溶剤溶解性に優れたポリアミド樹脂、該ポリアミド樹脂を含む感光性樹脂組成物、その樹脂膜、及びその樹脂膜を含む電子装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 0 7 】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意検討を進めた結果、特定のテトラカルボン酸二酸無水物及び特定のジアミン化合物をポリアミド樹脂原料に用いることで、従来以上に溶剤溶解性に優れたポリアミド樹脂が得られることを見出だした。

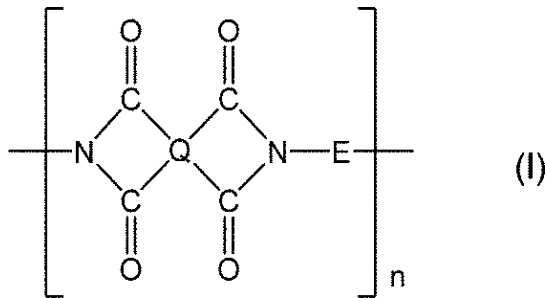
10

すなわち、本発明は以下のポリアミド樹脂、感光性樹脂組成物、樹脂膜及び電子装置を提供するものである。

【 0 0 0 8 】

[ 1 ] 下記一般式 ( I ) で示される構造を含む、変性ポリアミド樹脂。

【化 1】

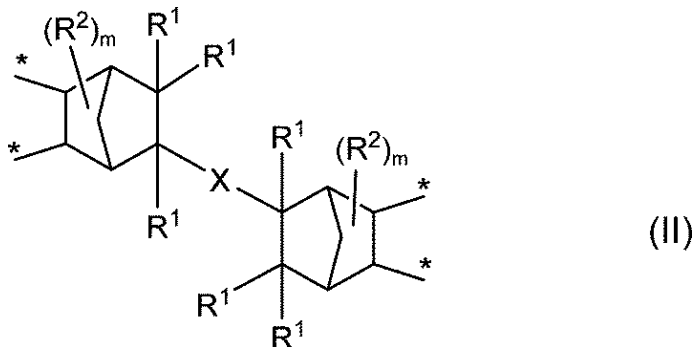


20

{一般式 ( I ) 中、E は、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びオルガノシロキサン基からなる群から選択される少なくとも 1 種の基を有し、炭素数 2 ~ 39 の 2 価の基である。Q は以下一般式 ( II ) で示される構造を 60 モル% 以上含み、一般式 ( II ) で示される構造以外にも、環状構造、非環状構造、又は環状構造と非環状構造とを有する炭素数 4 以上 10 以下の 4 価の基を含んでいてもよい。n は繰り返し単位数を示す。一般式 ( I ) の末端は、下記式 ( III ) 若しくは式 ( IV ) で示される基、又は水素原子のいずれかであって、末端の少なくとも一方は式 ( III ) 若しくは式 ( IV ) で示される基である：

30

【化 2】



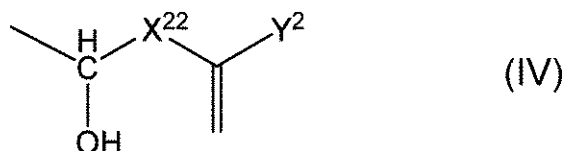
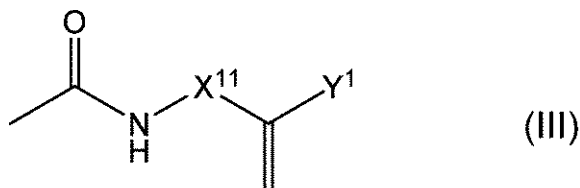
40

[一般式 ( II ) 中、X は単結合、及び炭素数 6 ~ 30 の二価の芳香族炭化水素基からなる群から選択される 1 種を示す。X で表される二価の芳香族炭化水素基は置換基によって置換されていてもよく、上記炭素数は芳香環を形成する炭素数を示す。X が単結合の場合、複数の R<sup>1</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基若しくはニトロ基を示すか、又は同一の炭素原子に結合する 2 つの R<sup>1</sup> 基によりメチリデン基 (= C

50

H<sub>2</sub>)を示す。Xが二価の芳香族炭化水素基の場合には、複数のR<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子及び炭素数1～10のアルキル基よりなる群から選択される少なくとも1種を示す。複数のR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。mは0～4の整数を示す。\*は結合手を示す。]

【化3】



[一般式(III)及び(IV)中、X<sup>11</sup>及びX<sup>22</sup>はそれぞれ独立に、炭素数2～15の基であり、エステル結合及び二重結合からなる群から選択される少なくとも1つの基を有してもよい。Y<sup>1</sup>及びY<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子またはメチル基である。]

[2]前記変性ポリアイミド樹脂の重量平均分子量が70,000以下である、上記[1]に記載の変性ポリアイミド樹脂。

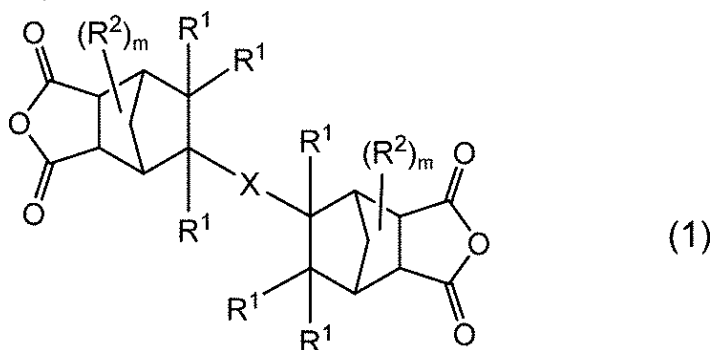
[3]前記変性ポリアイミド樹脂の重量平均分子量が5,000以上である、上記[1]又は[2]に記載の変性ポリアイミド樹脂。

[4]前記変性ポリアイミド樹脂の波長200～400nmのいずれかにおける光線透過率が50%以上である、上記[1]～[3]のいずれか1つに記載の変性ポリアイミド樹脂。

【0009】

[5]テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Aと、ジアミン化合物に由来する構成単位Bとを含むポリアイミド樹脂であって、前記構成単位Aが、下記式(1)で表される化合物に由来する構成単位を60モル%以上の比率で含む、感光性樹脂組成物用のポリアイミド樹脂。

【化4】



[一般式(1)中、Xは単結合、及び炭素数6～30の二価の芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種を示す。Xで表される二価の芳香族炭化水素基は置換基によって置換されていてもよく、上記炭素数は芳香環を形成する炭素数を示す。Xが単結合の場合、複数のR<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、水酸基若しくはニトロ基を示すか、又は同一の炭素原子に結合する2つのR<sup>1</sup>基によりメチリデン基(=C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)を示す。Xが二価の芳香族炭化水素基の場合には、複数のR<sup>1</sup>はそれぞれ独立に、水素原子及び炭素数1～10のアルキル基よりなる群から選択される少なくとも1種を示す。複数のR<sup>2</sup>はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数1～10のアルキル基を示す。mは0～4の整数を示す。]

10

20

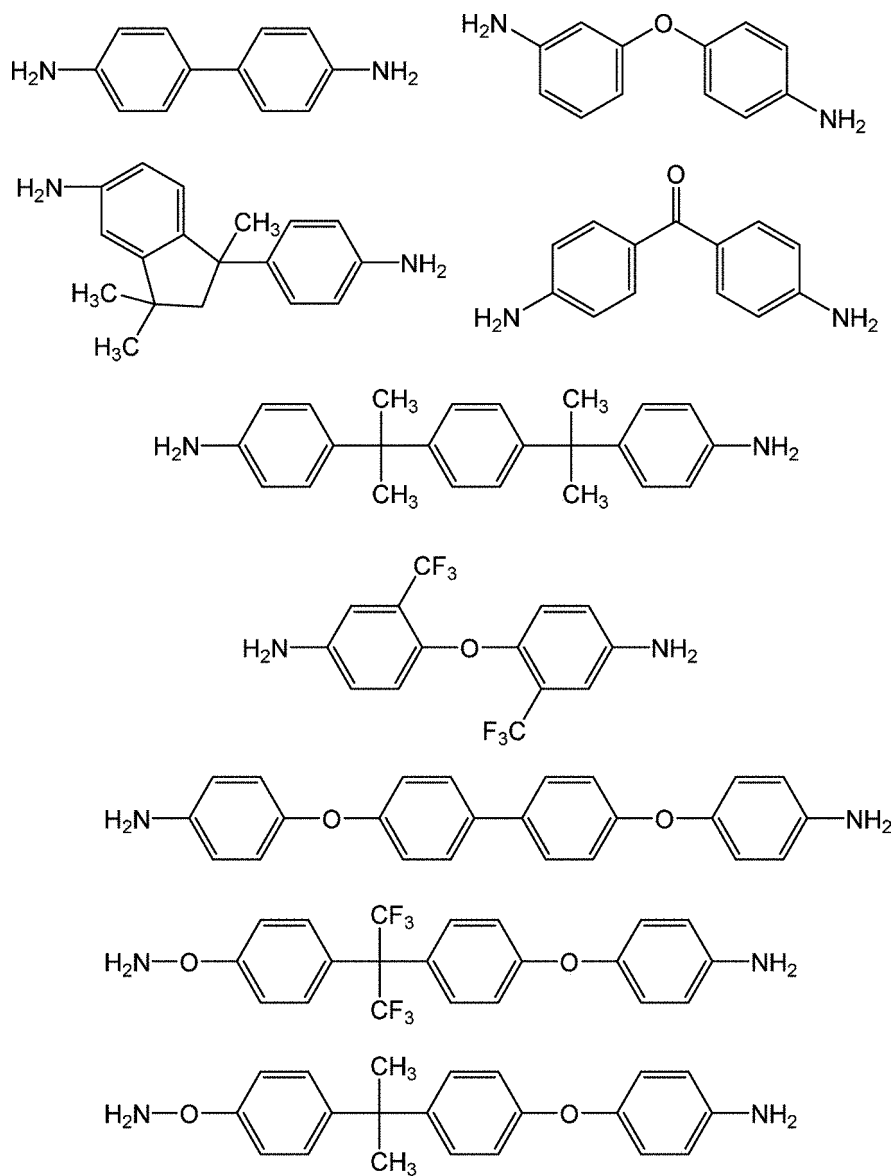
30

40

50

[ 6 ] 前記構成単位 B が、以下の式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物に由来する構成単位 B 1 を含む、上記 [ 5 ] に記載のポリイミド樹脂。

【化 5】



10

20

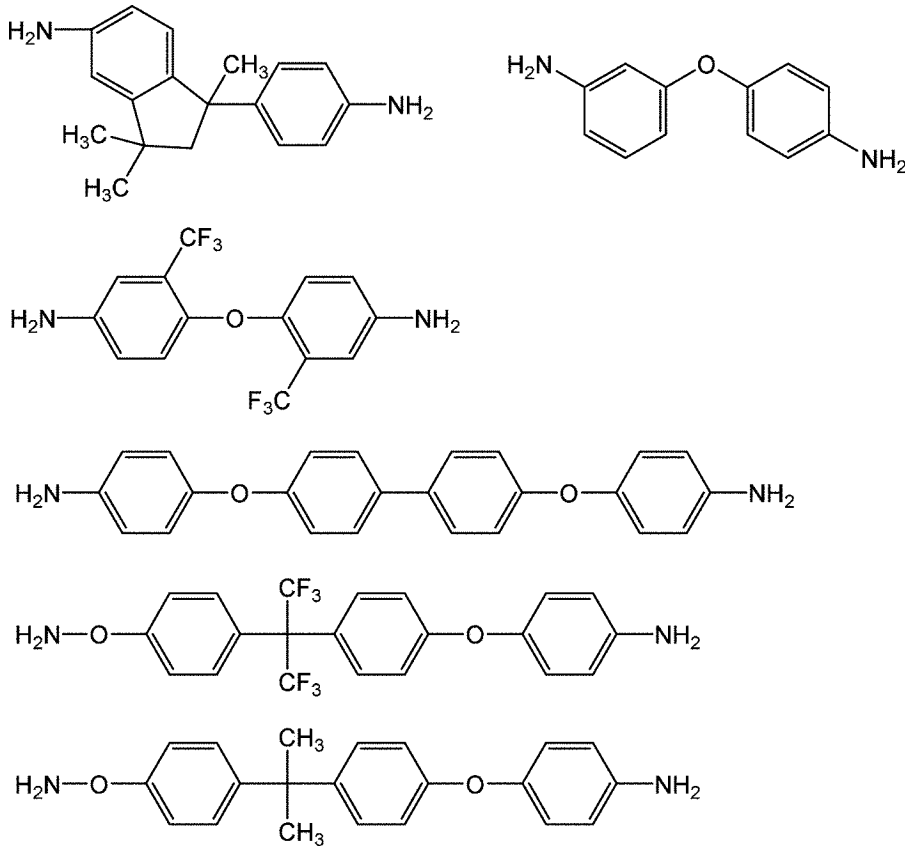
30

[ 7 ] 前記構成単位 B が、以下の式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種の化合物に由来する構成単位 B 2 を含む、上記 [ 5 ] 又は [ 6 ] に記載のポリイミド樹脂。

40

50

## 【化6】

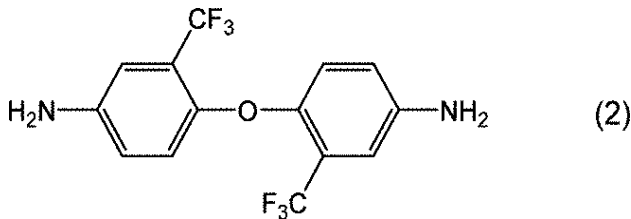


10

20

【8】前記構成単位B2が式(2)で表される化合物に由来する構成単位を含む、上記【7】に記載のポリイミド樹脂。

## 【化7】



30

【9】前記構成単位Bとして、前記構成単位B1又は前記構成単位B2を60モル%以上含む、上記【6】～【8】のいずれか1つに記載のポリイミド樹脂。

【10】重量平均分子量が70,000以下である、上記【5】～【9】のいずれか1つに記載のポリイミド樹脂。

## 【0010】

【11】上記【1】～【4】のいずれか1つに記載の変性ポリイミド樹脂及び上記【5】～【10】のいずれか1つに記載のポリイミド樹脂から選択される少なくとも一種のポリイミド樹脂と、有機溶剤とを含む、ポリイミドワニス。

40

【12】上記【11】に記載のポリイミドワニスを成形加工して得られる、成形体。

【13】膜状、フィルム状又はシート状である、上記【12】に記載の成形体。

【14】上記【1】～【4】のいずれか1つに記載の変性ポリイミド樹脂(A)及び上記【5】～【10】のいずれか1つに記載のポリイミド樹脂から選択される少なくとも一種のポリイミド樹脂と、光重合開始剤、溶剤、及び光重合性化合物からなる群から選択される少なくとも1種(B)とを含む、感光性樹脂組成物。

【15】前記光重合性化合物が多官能ラジカル重合性モノマーを含む、上記【14】に記載の感光性樹脂組成物。

50

[ 1 6 ] 増感剤をさらに含む、上記 [ 1 4 ] 又は [ 1 5 ] に記載の感光性樹脂組成物。

[ 1 7 ] 波長 3 6 5 n m 未満の波長をカットした高圧水銀灯の光を露光量 1 , 5 0 0 ~ 2 , 5 0 0 m J / c m <sup>2</sup> の条件下で露光した後の未露光部の残膜率が 4 0 % 以下である、上記 [ 1 4 ] ~ [ 1 6 ] のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

[ 1 8 ] 絶縁膜形成用である、上記 [ 1 4 ] ~ [ 1 7 ] のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物。

[ 1 9 ] 上記 [ 1 4 ] ~ [ 1 8 ] のいずれか 1 つに記載の感光性樹脂組成物又は前記感光性樹脂組成物の硬化物からなる、樹脂膜。

[ 2 0 ] 膜厚が 1 0 ~ 8 5 μ m である、上記 [ 1 9 ] に記載の樹脂膜。

[ 2 1 ] 上記 [ 2 0 ] に記載の樹脂膜を備える電子装置。

10

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、溶剤溶解性に優れたポリイミド樹脂、該ポリイミド樹脂を含む感光性樹脂組成物、その樹脂膜、及びその樹脂膜を含む電子装置を得ることができる。

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 2 】

本発明を実施するための形態（以下、単に「本実施形態」という。）について詳細に説明する。以下の本実施形態は、本発明を説明するための例示であり、本発明の内容を限定しない。本発明は、その要旨の範囲内で適宜に変形して実施できる。本明細書において、好ましいとされている規定は任意に採用することができ、好ましいもの同士の組み合わせはより好ましいといえる。本明細書において、「X X ~ Y Y」の記載は、「X X 以上 Y Y 以下」を意味する。

20

【 0 0 1 3 】

本明細書における「（メタ）アクリレート」とは、「アクリレート」及び「メタクリレート」の両方を意味する。他の類似用語（「（メタ）アクリル酸」、「（メタ）アクリロイル基」等）についても同様である。

【 0 0 1 4 】

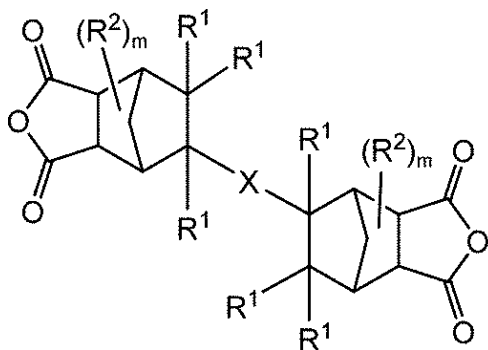
[ ポリイミド樹脂 ]

< 構成単位 A >

本実施形態のポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位 A と、ジアミン化合物に由来する構成単位 B とを含むポリイミド樹脂であって、上記構成単位 A が、下記式（ 1 ）で表される化合物に由来する構成単位を 6 0 モル % 以上の比率で含むことを特徴とする。

30

【化 8】



(1)

40

[ 一般式 ( 1 ) 中、X は単結合、及び炭素数 6 ~ 3 0 の二価の芳香族炭化水素基からなる群から選択される 1 種を示し、好ましくは炭素数 6 ~ 3 0 の二価の芳香族炭化水素基である。X で表される二価の芳香族炭化水素基は置換基によって置換されていてもよく、上記炭素数は芳香環を形成する炭素数を示す。X が単結合の場合、複数の R <sup>1</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 1 0 のアルキル基、水酸基若しくはニトロ基を示すか、又は同一の炭素原子に結合する 2 つの R <sup>1</sup> 基によりメチリデン基 ( = C H <sub>2</sub> ) を示す。X が二価

50

の芳香族炭化水素基の場合には、複数の  $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子及び炭素数 1 ~ 10 のアルキル基よりなる群から選択される少なくとも 1 種を示す。複数の  $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。m は 0 ~ 4 の整数を示す。]

【0015】

上記一般式(1)中、Xとして選択され得る炭素数6~30の二価の芳香族炭化水素基は、置換されていても無置換であってもよい。本明細書においては、「炭素数6~30」とは、芳香環を形成する炭素の数を示し、置換基を有している場合の置換基中の炭素数は含まない。二価の芳香族炭化水素基の炭素数が30を超えると、式(1)で表される化合物を原料としてポリイミド樹脂を形成した場合に着色する傾向にあるため好ましくない。透明性及び精製の容易さの観点からは、上記二価の芳香族炭化水素基の炭素数は、好ましくは6~18、より好ましくは6~12である。

10

【0016】

上記二価の芳香族炭化水素基は特に限定されず、例えば、ベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ピフェニル、ターフェニル、クオターフェニル、及びキンクフェニル等からなる群から選択される芳香族系化合物から2つの水素原子が脱離した芳香族炭化水素基、並びに該芳香族炭化水素基中の少なくとも1つの水素原子が置換基と置換した基(例えば、2,5-ジメチル-1,4-フェニレン基、2,3,5,6-テトラメチル-1,4-フェニレン基)等を適宜利用することができる。上記芳香族化合物から2つの水素原子が脱離する位置は特に制限されず、例えば、上記芳香族炭化水素基がフェニレン基である場合においてはオルト位、メタ位、パラ位のいずれの位置であってもよい。上記芳香族系化合物は置換基を有していてもよく、該芳香族系化合物に由来する二価の芳香族炭化水素基は該化合物に由来する置換基を有していてもよい。

20

【0017】

上記式(1)中のXにおける二価の芳香族炭化水素基が有し得る置換基は特に限定されない。例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。これら置換基の中でも、ポリイミド樹脂の溶剤溶解性がより優れ、高度な加工性が得られる観点から、炭素数が1~10のアルキル基又はアルコキシ基がより好ましい。該置換基の炭素数が10以下であれば、得られるポリイミド樹脂の溶剤溶解性に悪影響を与えないため好ましい。置換基として好適なアルキル基及びアルコキシ基の炭素数は、より優れた溶剤溶解性を有するポリイミド樹脂が得られる観点から、より好ましくは1~6、さらに好ましくは1~5、よりさらに好ましくは1~4、特に好ましくは1~3である。置換基として選択され得るアルキル基及びアルコキシ基はそれぞれ直鎖状であっても分岐鎖状であってもよい。

30

【0018】

式(1)中のXが単結合の場合、複数の  $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数1~10のアルキル基、水酸基若しくはニトロ基を示すか、又は同一の炭素原子に結合する2つの  $R^1$  基により形成されるメチリデン基(=CH<sub>2</sub>)を示す。Xが二価の芳香族炭化水素基の場合には、複数の  $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子及び炭素数1~10のアルキル基よりなる群から選択される少なくとも1種を示す。

【0019】

$R^1$  が示すアルキル基は、Xの種類によらず、炭素数が1~10のアルキル基であり、直鎖であっても分岐鎖状であってもよい。 $R^1$  が示すアルキル基の炭素数が10以下であれば、得られるポリイミド樹脂の溶剤溶解性に悪影響を与えない。高度な溶剤溶解性を有するポリイミド樹脂が得られる観点から、 $R^1$  が示すアルキル基の炭素数は、好ましくは1~6、より好ましくは1~5、さらに好ましくは1~4、特に好ましくは1~3である。

40

【0020】

上記式(1)中のXが単結合である場合には、上述した通り、上記式(1)中の複数の  $R^1$  のうち、同一の炭素原子に結合する2つの  $R^1$  基はメチリデン基(=CH<sub>2</sub>)を形成するように結合していてもよい。

【0021】

50

式(1)中の複数の $R^1$ は、Xの種類によらず、ポリイミドを製造した際に優れた溶剤溶解性が得られる、原料の入手が容易である、精製がより容易であるという観点から、それぞれ独立に、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基であることがより好ましく、水素原子、メチル基であることがさらに好ましい。式(1)中の複数の $R^1$ は、Xの種類によらず、それぞれ同一であっても異なってもよいが、精製の容易さ等の観点から、同一のものであることが好ましい。

【0022】

上記式(1)中の複数の $R^2$ として選択され得る炭素数1~10のアルキル基は、優れた溶剤溶解性を有するポリイミド樹脂が得られるという観点から、炭素数が好ましくは1~6、より好ましくは1~5、さらに好ましくは1~4、特に好ましくは1~3である。

10

【0023】

上記式(1)中の複数の $R^2$ は、ポリイミドを製造した際に優れた溶剤溶解性が得られる、原料の入手が容易である、及び精製がより容易であるという観点から、それぞれ独立して、水素原子、メチル基、エチル基、n-プロピル基、及びイソプロピル基から選択されることがより好ましく、水素原子又はメチル基であることが特に好ましい。式(1)中の複数の $R^2$ は、それぞれ同一であっても異なってもよいが、精製の容易さ等の観点から、同一であることが好ましい。

【0024】

本実施形態の一態様において、上記式(1)中の複数の $R^1$ 及び $R^2$ がいずれも水素原子であることが特に好ましい。式(1)中の複数の $R^1$ 及び $R^2$ がいずれも水素原子である場合に、当該化合物をモノマーとしたポリイミドを製造した際に、優れた溶剤溶解性が得られる傾向にある。

20

【0025】

上記式(1)で表され、かつ式中のXが単結合である化合物(テトラカルボン酸二無水物)としては、国際公開第2017/030019号に記載のテトラカルボン酸二無水物と同様のもの挙げることができる。上記式(1)で表され、かつ式中のXが前記二価の芳香族炭化水素基である化合物(テトラカルボン酸二無水物)としては、国際公開第2015/163314号に記載のテトラカルボン酸二無水物と同様のものを挙げることができる。

30

上記式(1)で表される化合物としては、Xが前記二価の芳香族炭化水素基であり、かつ、上記式(1)中の複数の $R^1$ 及び $R^2$ がいずれも水素原子である化合物が好ましく、Xがベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン、トリフェニレン、ピレン、クリセン、ピフェニル、ターフェニル、クオターフェニル、及びキンクフェニルからなる群から選択される芳香族系化合物から2つの水素原子が脱離した芳香族炭化水素基であり、かつ、上記式(1)中の複数の $R^1$ 及び $R^2$ がいずれも水素原子である化合物がより好ましく、Xがベンゼンから2つの水素原子が脱離した芳香族炭化水素基であり、かつ、上記式(1)中の複数の $R^1$ 及び $R^2$ がいずれも水素原子である化合物がさらに好ましく、Xがベンゼンのパラ位から2つの水素原子が脱離した芳香族炭化水素基(すなわち1,4-フェニレン基)であり、かつ、上記式(1)中の複数の $R^1$ 及び $R^2$ がいずれも水素原子である化合物が特に好ましい。

40

【0026】

本実施形態のポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Aとして、上記式(1)で表される化合物に由来する構成単位を60モル%以上の比率で含むことを要する。構成単位Aにおいて、式(1)で表される化合物に由来する構成単位の量が60モル%未満であると、得られるポリイミド樹脂の溶剤溶解性に劣る。

構成単位Aにおける、式(1)で表される化合物に由来する構成単位の比率は、より好ましくは70モル%以上、さらに好ましくは80モル%以上、よりさらに好ましくは95モル%以上、特に好ましくは100モル%である。

【0027】

50

構成単位 A に含まれる、式 ( 1 ) で表される化合物以外のテトラカルボン酸としては、任意のものを使用することができる。例えば、シクロヘキサンテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸エステル類、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸、シクロブタンテトラカルボン酸エステル類、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸エステル類、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物等が挙げられる。中でも、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物、シクロブタンテトラカルボン酸二無水物及びシクロペンタンテトラカルボン酸二無水物をより好ましくは挙げる事ができる。上記の中でも、シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物がさらに好ましい。上記した各種テトラカルボン酸成分は位置異性体を含む。

10

## 【 0 0 2 8 】

上記テトラカルボン酸成分のより好ましい具体例として、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサ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二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸メチルエステル、1, 2, 4, 5 - シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロペンタンテトラカルボン酸メチルエステル、3 - カルボキシメチル - 1, 2, 4 - シクロペンタントリカルボン酸、ビスシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタ - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸、ビスシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタ - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ [ 2 . 2 . 2 ] オクタ - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸メチルエステル、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸、ジシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物及びジシクロヘキシルテトラカルボン酸メチルエステル等が挙げられる。

20

これらの中でも、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサ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二無水物、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサンテトラカルボン酸メチルエステルは、ポリイミド樹脂を製造する際に高分子量化が容易で、フレキシブルなフィルムが得られ易い面で有利であるため、特に好ましい。

30

## 【 0 0 2 9 】

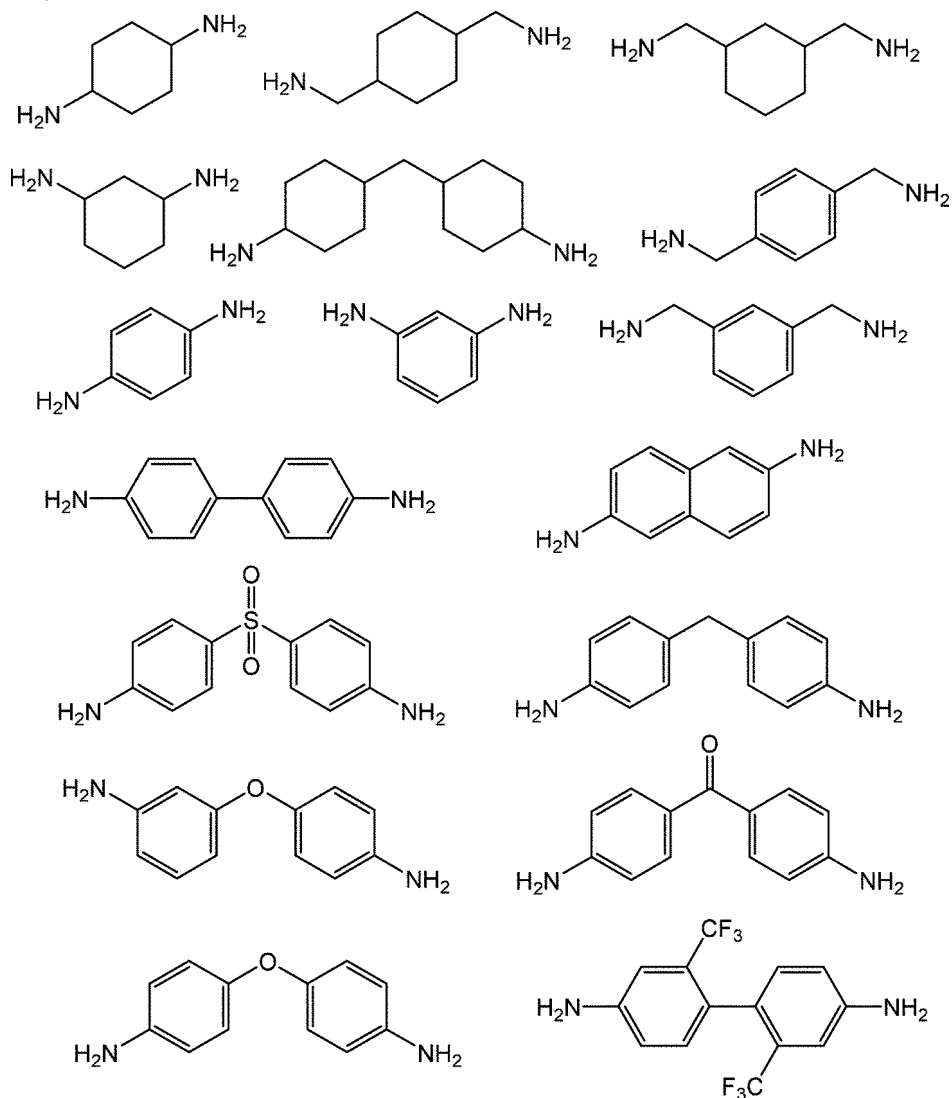
## &lt; 構成単位 B &gt;

構成単位 B はジアミン化合物に由来し、例えば、以下の式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも 1 種を挙げる事ができる。

40

50

## 【化 9】



10

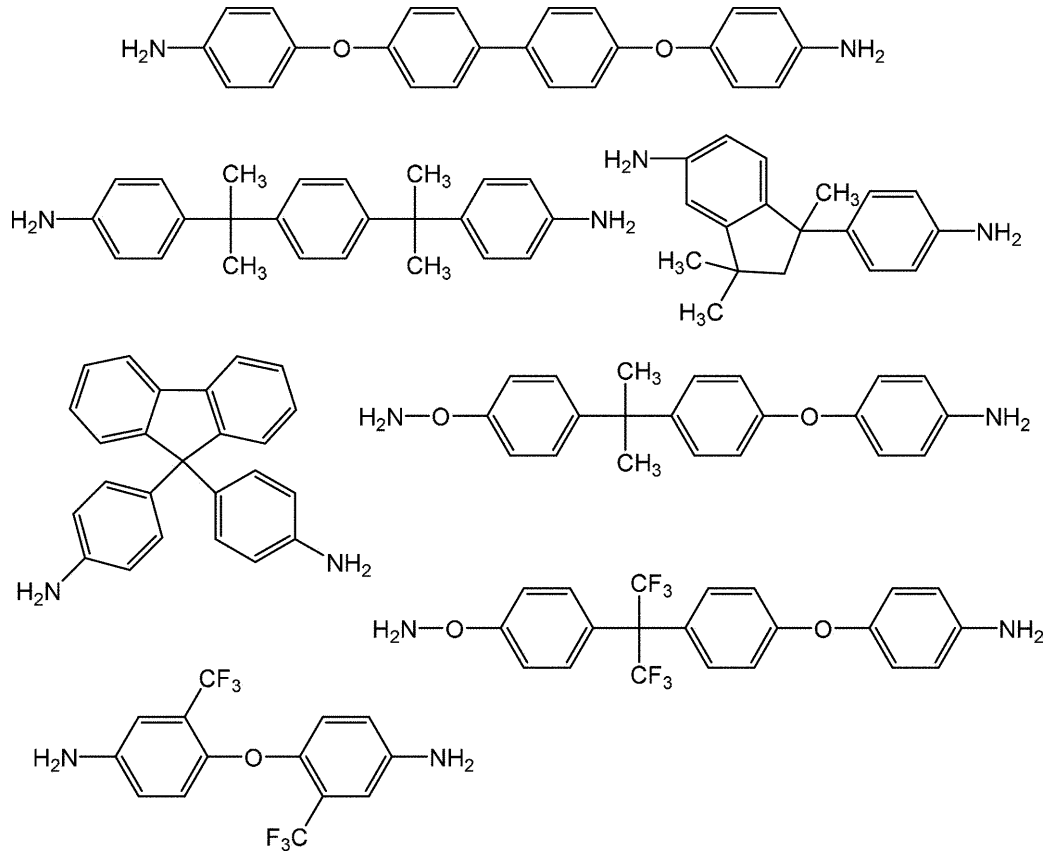
20

30

40

50

## 【化 1 0】



10

20

## 【0 0 3 0】

上記した中でも、以下の式で表される化合物からなる群から選択される少なくとも1種の化合物に由来する構成単位 B 1 を含むことがより好ましい。

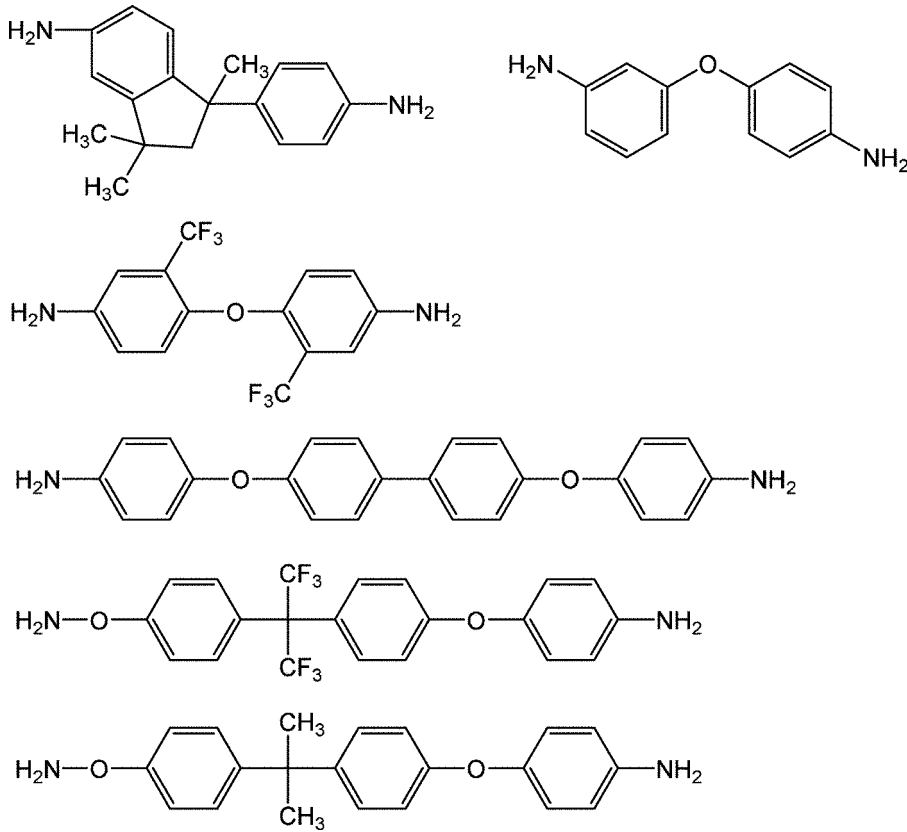
30

40

50



## 【化 1 2】



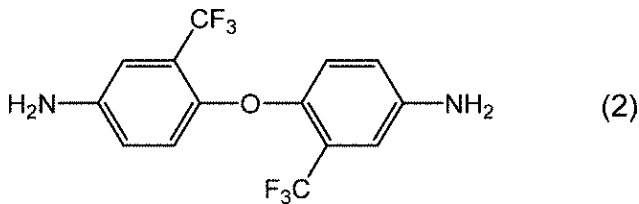
10

20

## 【0032】

中でも、上記構成単位 B 2 が、以下式 (2) で表される化合物に由来する構成単位を含む場合に、得られるポリイミド樹脂が溶剤溶解性により優れるため、好ましい。

## 【化 1 3】



30

## 【0033】

本実施形態のポリイミド樹脂は、ジアミンに由来する構成単位 B として、上記構成単位 B 1 又は構成単位 B 2 を 60 モル%以上の比率で含むことが好ましい。構成単位 B において、構成単位 B 1 又は構成単位 B 2 の比率が 60 モル%以上であれば、優れた溶剤溶解性を有するポリイミド樹脂を得ることができる。

構成単位 B における、上記構成単位 B 1 又は構成単位 B 2 の比率は、より好ましくは 70 モル%以上、さらに好ましくは 80 モル%以上、よりさらに好ましくは 95 モル%以上、特に好ましくは 100 モル%である。中でも、構成単位 B として構成単位 B 2 を含み、該構成単位 B 2 が式 (2) で表されるジアミンに由来する構成単位を上記比率で含むことが好ましい。

40

## 【0034】

ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、70,000 以下であることが好ましい。重量平均分子量が 70,000 以下であれば、より優れた溶剤溶解性を有するため、硬化膜形成に適する。重量平均分子量は、好ましくは 60,000 以下、より好ましくは 50,000 以下、さらに好ましくは 45,000 以下、よりさらに好ましくは 40,000 以下、よりさらに好ましくは 30,000 以下である。所望の機械物性を有する硬化膜を得ることができるため、ポリイミド樹脂の重量平均分子量が 5,000 以上であることが好まし

50

い。ポリイミド樹脂の重量平均分子量は、より好ましくは10,000以上、さらに好ましくは13,000以上、よりさらに好ましくは15,000以上である。ポリイミド樹脂の重量平均分子量が上記範囲にあることにより、溶剤溶解性と共に、例えば感光性樹脂組成物とした場合に、未露光部の残膜率が低く、優れた現像性を有する樹脂組成物を得ることができる。ここで、上記重量平均分子量は、GPC-光散乱法による絶対分子量測定から算出される重量平均分子量である。

#### 【0035】

<ポリイミド樹脂の製造方法>

本実施形態のポリイミド樹脂は、テトラカルボン酸二無水物に由来する構成単位Aと、ジアミン化合物に由来する構成単位Bとを含み、原料であるテトラカルボン酸二無水物及びジアミン化合物は上記した通りである。本実施形態のポリイミド樹脂は、上記テトラカルボン酸とジアミン成分とを反応させることにより得ることができる。本実施形態のポリイミド樹脂は、末端にアミノ基を有することができる。

10

#### 【0036】

テトラカルボン酸成分とジアミン成分とを反応させる際に使用する有機溶媒は特に限定されないが、例えば環状エーテル、環状ケトン、環状エステル、アミド及びウレアからなる群から選択される少なくとも1種を含む有機溶媒が好ましい。好適な溶媒の具体例としては、特に限定されないが、 $\gamma$ -ブチロラクトン、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、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、1,3-ジオキサラン、1,4-ジオキサソラン、テトラメチルウレア及びテトラヒドロフラン等の非プロトン性の極性有機溶媒からなる群から選択される少なくとも1種を挙げることができる。これらの中でも、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド及びN-メチル-2-ピロリドンからなる群から選択される1種以上であることがより好ましい。

20

#### 【0037】

テトラカルボン酸成分とジアミン成分を反応させる際に、イミド化触媒を使用することができる。イミド化触媒としては、3級アミン化合物が好ましく、具体的にはトリメチルアミン、トリエチルアミン(TEA)、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、N,N-ジメチルエタノールアミン、N,N-ジエチルエタノールアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルピロリジン、N-エチルピロリジン、N-メチルピペリジン、N-エチルピペリジン、イミダゾール、ピリジン、キノリン及びイソキノリンからなる群から選択される少なくとも1種を用いることができる。

30

#### 【0038】

反応温度は、例えば160~200の範囲であり、好ましくは170~190の範囲、より好ましくは180~190の範囲である。160以上であれば、イミド化及び高分子量化をより効果的に進行させることができる。200以下であれば、溶液粘度をより適切に保つことができ、反応容器の壁面に樹脂が焦げ付く等の不具合をより一層回避することができる。場合によってはトルエン、キシレン等の共沸脱水剤を用いてもよい。反応圧力は通常、常圧であるが、必要に応じて加圧下でも反応を行うことができる。反応温度の保持時間としては、少なくとも1時間以上が好ましく、より好ましくは3時間以上である。1時間以上であれば、イミド化及び高分子量化をより効果的に進めることができる。反応時間について上限は特にないが、例えば10時間以下の範囲で行うことができる。

40

#### 【0039】

本実施形態のポリイミド樹脂の製造において、テトラカルボン酸成分「Aモル」とジアミン成分「Bモル」とを、好ましくは0.80 A/B 0.99の範囲で反応させることが好ましく、0.85 A/B 0.95の範囲で反応させることがより好ましい。A/B 0.99とすることで、ポリイミドの末端をジアミン過剰にすることが可能であり、末端にアミノ基を有するポリイミド樹脂を得ることができ、かつ十分な溶剤溶解性を有

50

する分子量のポリイミド樹脂が得られる。0.80 A/Bであれば、十分な柔軟性を発現する分子量のポリイミド樹脂を得ることができる。

A/Bが1.0に近づくほど高分子量のポリイミド樹脂が得られるため、A/Bを適宜調整することで、目的の分子量のポリイミド樹脂を得ることができる。

#### 【0040】

##### <ポリイミドワニス>

本実施形態の一態様において、上記ポリイミド樹脂及び後述する変性ポリイミド樹脂から選択される少なくとも一種のポリイミド樹脂と、有機溶媒とを含む、ポリイミドワニスを提供する。ポリイミド樹脂は上記した通りである。変性ポリイミド樹脂については後述する。有機溶媒はポリイミド樹脂又は変性ポリイミド樹脂が溶解するものであればよく、特に限定されない。ポリイミド樹脂の製造に用いられる反応溶剤として上述した化合物を、単独又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

10

本実施形態のポリイミドワニスは、重合法により得られるポリイミド樹脂又は変性ポリイミド樹脂が反応溶剤に溶解したポリイミド溶液そのものであってもよいし、又は当該ポリイミド溶液に対してさらに溶剤を追加して希釈したものであってもよい。

#### 【0041】

本実施形態のポリイミド樹脂又は変性ポリイミド樹脂は優れた溶剤溶解性を有するため、室温で安定な高濃度のワニスを得ることができる。本実施形態のポリイミドワニスは、詳述したポリイミド樹脂を5~40質量%含むことが好ましく、10~30質量%含むことがより好ましい。ポリイミドワニスの粘度は1~200 Pa·sが好ましく、1~100 Pa·sがより好ましい。ポリイミドワニスの粘度は、E型粘度計を用いて25で測定された値である。

20

#### 【0042】

本実施形態のポリイミドワニスは、ポリイミドフィルムの要求特性を損なわない範囲で、無機フィラー、接着促進剤、剥離剤、難燃剤、紫外線安定剤、界面活性剤、レベリング剤、消泡剤、蛍光増白剤、架橋剤、重合開始剤、感光剤等の各種添加剤を含んでもよい。

ポリイミドワニスの製造方法は特に限定されず、公知の方法を適用することができる。

#### 【0043】

##### [成形体]

本実施形態の一態様によれば、上記ポリイミドワニスを成形加工して得られる成形体を提供する。当該成形体としては、具体的には、膜状、フィルム状又はシート状である成形体を提供することができる。

30

上記成形体は、光学的等方性、柔軟性及び耐薬品性に優れる。

上記成形体の製造方法には特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。例えば、本実施形態のポリイミドワニスを、ガラス板、金属板、プラスチック等の平滑な支持体上に塗布し、膜状、フィルム状、又はシート状に成形した後、該ワニス中に含まれる反応溶剤や希釈溶剤等の有機溶媒を加熱により除去する方法等が挙げられる。

#### 【0044】

塗布方法としては、スピンコート、スリットコート、ブレードコート等の公知の塗布方法が挙げられる。中でも、スリットコートが分子間配向を制御し耐薬品性が向上すること、作業性の観点から好ましい。

40

#### 【0045】

ワニス中に含まれる有機溶媒を加熱により除去する方法としては、150以下の温度で有機溶媒を蒸発させタックフリーにした後、用いた有機溶媒の沸点以上の温度(特に限定されないが、好ましくは200~500)で乾燥することが好ましい。また、空気雰囲気下又は窒素雰囲気下で乾燥することが好ましい。乾燥雰囲気の圧力は、減圧、常圧、加圧のいずれでもよい。

支持体上に製膜された、例えばポリイミドフィルムを支持体から剥離する方法は特に限定されないが、レーザーリフトオフ法や、剥離用犠牲層を使用する方法(支持体の表面に予め離形剤を塗布しておく方法)、剥離剤を添加する方法が挙げられる。

50

## 【0046】

本態様の膜状、フィルム状又はシート状の成形体の厚みは用途等に応じて適宜選択することができ、好ましくは1~250 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは5~100 $\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは8~80 $\mu\text{m}$ 、よりさらに好ましくは10~80 $\mu\text{m}$ の範囲である。厚みが1~250 $\mu\text{m}$ の範囲内にあると、自立膜としての実用的な使用が可能となる。

上記成形体の厚みは、ポリイミドワニスの固形分濃度や粘度を調整することにより、容易に制御することができる。

## 【0047】

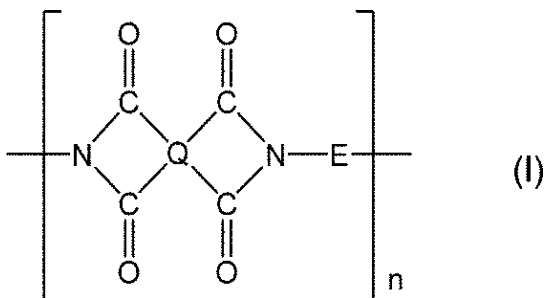
本態様における膜状、フィルム状又はシート状成形体は、カラーフィルター、フレキシブルディスプレイ、半導体部品、光学部材等の各種部材用のフィルムとして好適に用いられ、液晶ディスプレイやOLEDディスプレイ等の画像表示装置の基板として、特に好適に用いられる。

## 【0048】

[変性ポリイミド樹脂及び感光性樹脂組成物]

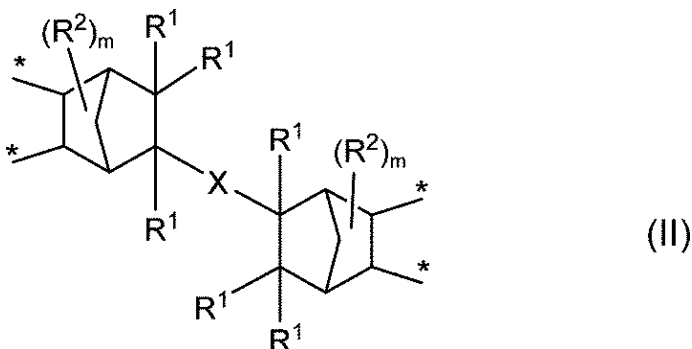
本実施形態は、下記一般式(I)で示される構造を含む変性ポリイミド樹脂、並びに該変性ポリイミド樹脂(A)及び前述した本実施形態のポリイミド樹脂から選択される少なくとも一種のポリイミド樹脂と、光重合開始剤、溶剤、及び光重合性化合物からなる群から選択される少なくとも一種(B)とを含む感光性樹脂組成物を提供する。

## 【化14】



{一般式(I)中、Eは、脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びオルガノシロキサン基からなる群から選択される少なくとも一種の基を有し、炭素数2~39の2価の基である。Qは以下一般式(II)で示される構造を60モル%含み、一般式(II)で示される構造以外にも、環状構造、非環状構造、又は環状構造と非環状構造とを有する炭素数4以上10以下の4価の基を含んでいてもよい。nは繰り返し単位数を示す。一般式(I)の末端は、下記式(III)若しくは式(IV)で示される基、又は水素原子のいずれかであって、末端の少なくとも一方は式(III)若しくは式(IV)で示される基である：

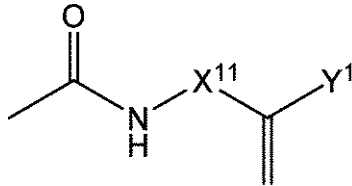
## 【化15】



[一般式(II)中、Xは単結合、及び、炭素数6~30の二価の芳香族炭化水素基からなる群から選択される1種を示す。Xで表される二価の芳香族炭化水素基は置換基によって置換されていてもよく、上記炭素数は芳香環を形成する炭素数を示す。Xが単結合の場合

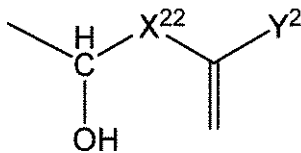
合、複数の  $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、水酸基若しくはニトロ基を示すか、又は同一の炭素原子に結合する 2 つの  $R^1$  基によりメチリデン基 (=  $CH_2$ ) を示す。X が二価の芳香族炭化水素基の場合には、複数の  $R^1$  はそれぞれ独立に、水素原子及び炭素数 1 ~ 10 のアルキル基よりなる群から選択される少なくとも 1 種を示す。複数の  $R^2$  はそれぞれ独立に、水素原子又は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基を示す。m は 0 ~ 4 の整数を示す。\* は結合手を示す。]

【化 16】



(III)

10



(IV)

[ 一般式 (III) 及び (IV) 中、 $X^{11}$  及び  $X^{22}$  はそれぞれ独立に、炭素数 2 ~ 15 の基であり、エステル結合及び二重結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有してもよい。 $Y^1$  及び  $Y^2$  はそれぞれ独立に、水素原子又はメチル基である。]

20

【0049】

一般式 (III) 中の X、 $R^1$ 、 $R^2$ 、m の具体例は、ポリイミド樹脂で詳述したものと同一のものを挙げる事ができ、好ましいものも同様である。好ましいものの組み合わせも等しく好ましい。

【0050】

本実施形態の変性ポリイミド樹脂は、一般式 (I) 中の Q が上記した通り、一般式 (III) で表される構成単位を 60 モル% 以上含むポリイミド樹脂 (A) を含むことを要する。一般式 (I) 中の Q が一般式 (III) で表される構成単位の比率が 60 モル% 未満であると、感光性樹脂組成物の溶剤溶解性に劣るため好ましくない。

30

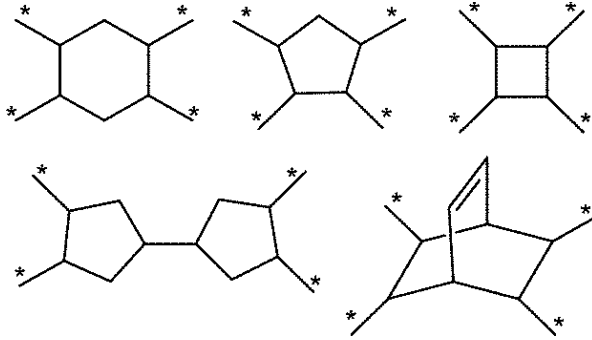
上記一般式 (III) で表される構成単位の比率は、より好ましくは 70 モル% 以上、さらに好ましくは 80 モル% 以上、よりさらに好ましくは 95 モル% 以上、特に好ましくは 100 モル% である。

【0051】

一般式 (III) 以外の Q としては少なくとも環状構造を有することが好ましく、ポリイミド樹脂に関して上述した通り、任意のテトラカルボン酸から誘導される構成単位を含むことができる。該環状構造としては、例えば、シクロヘキサン、シクロペンタン、シクロブタン、ピシクロペンタン及びこれらの立体異性体から 4 個の水素原子を除いて形成される 4 価の基等が挙げられる。好ましい例は上述した通りであり、例えば構成単位としては以下の構造を挙げる事ができる。下記の中でも、シクロヘキサンから 4 個の水素原子を除いて形成される 4 価の基が好ましい。

40

## 【化 1 7】



10

[ 式中、\* は結合手を示す。 ]

## 【 0 0 5 2】

一般式 ( I ) における E は脂肪族炭化水素基、脂環式炭化水素基、芳香族炭化水素基、及びオルガノシロキサン基からなる群から選択される少なくとも 1 種の基を有する、炭素数 2 ~ 3 9 の 2 価の基である。E の主鎖には - O -、- S O<sub>2</sub> -、- C O -、- C H<sub>2</sub> -、- C ( C H<sub>3</sub> )<sub>2</sub> -、- C<sub>2</sub> H<sub>4</sub> O -、及び - S - からなる群から選択される少なくとも 1 種の基が介在していてもよい。

## 【 0 0 5 3】

E は、より具体的には、シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタン、ジメチルシクロヘキサン、イソホロン、ノルボルナン及びこれらのアルキル置換体、並びにこれらのハロゲン置換体；ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ジフェニルスルホン、ベンゾフェノン及びこれらのアルキル置換体並びにこれらのハロゲン置換体；オルガノ ( ポリ ) シロキサン等の化合物から 2 個の水素原子を除いて形成される 2 価の基が挙げられる。E は環状構造を有することが好ましく、脂環式炭化水素基及び芳香環から選択される少なくとも一種を有することがより好ましい。E は芳香族炭化水素基として芳香環を有することがさらに好ましい。

20

## 【 0 0 5 4】

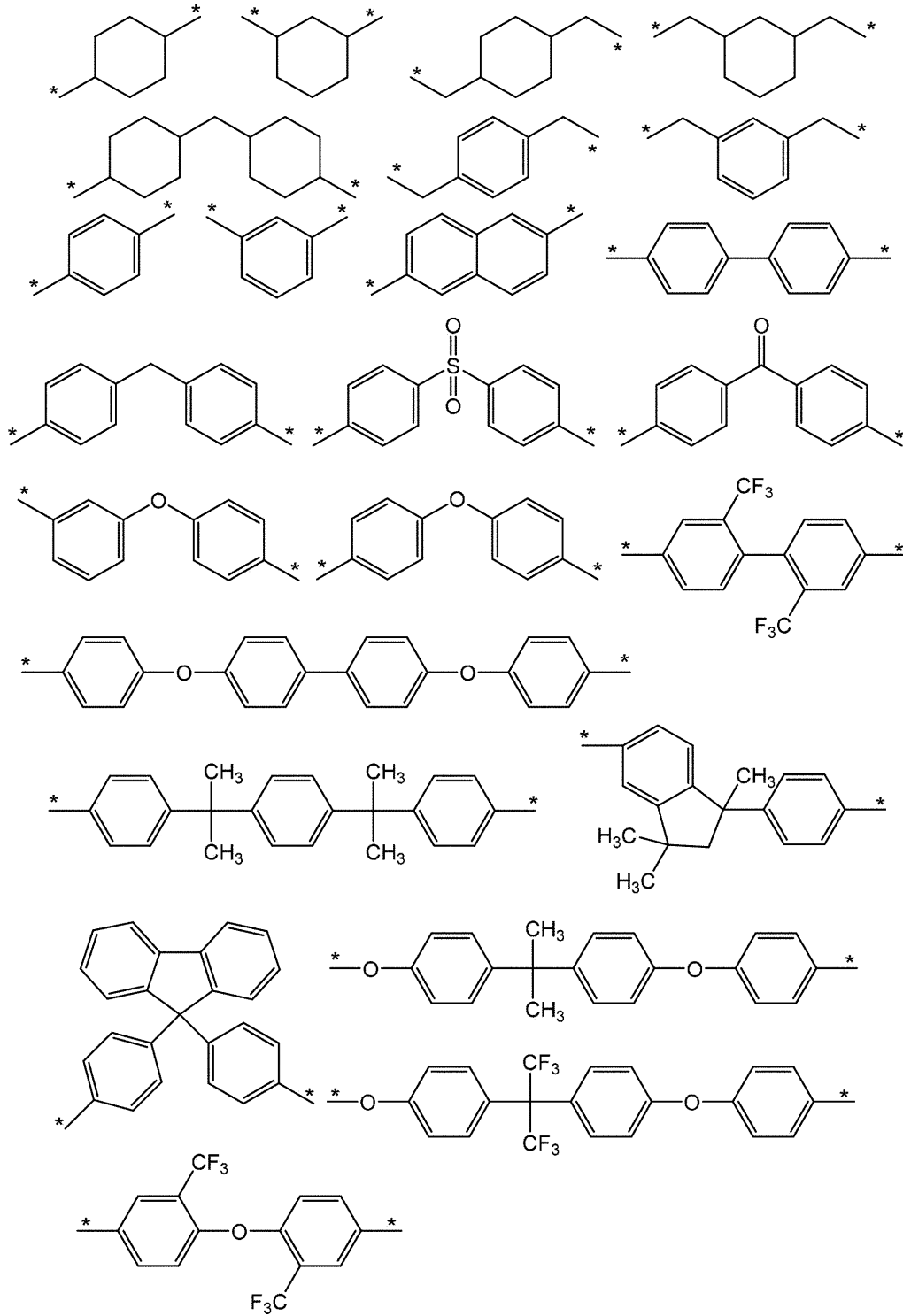
E が示す、炭素数 2 ~ 3 9 の 2 価の基をより具体的に以下に示す。

30

40

50

## 【化 1 8】



10

20

30

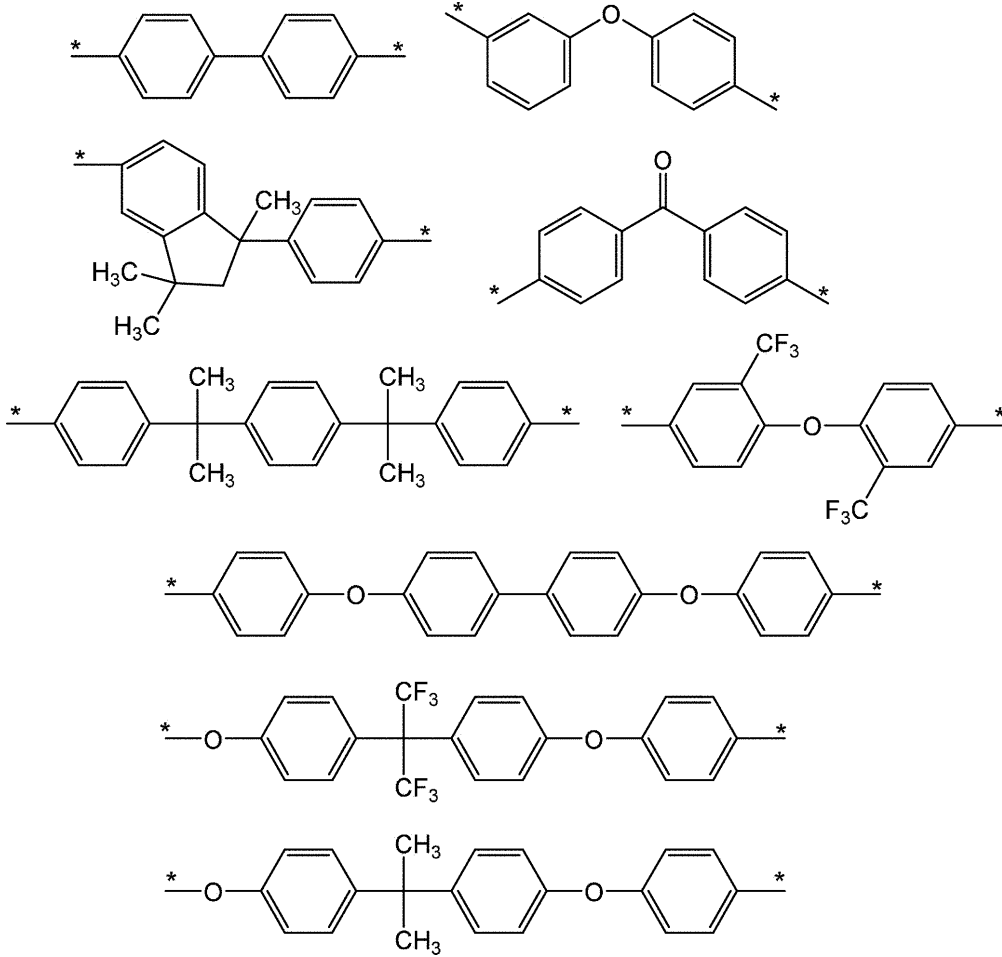
40

[ 式中、\* は結合手を示す。 ]

## 【 0 0 5 5 】

より具体的には、E が示す炭素数 2 ~ 39 の二価の基としては、以下に示される構造からなる群から選択される少なくとも 1 つの基 ( I - a ) が好ましくは挙げられる。

## 【化 19】



10

20

[ 式中、\* は結合手を示す。 ]

## 【 0 0 5 6 】

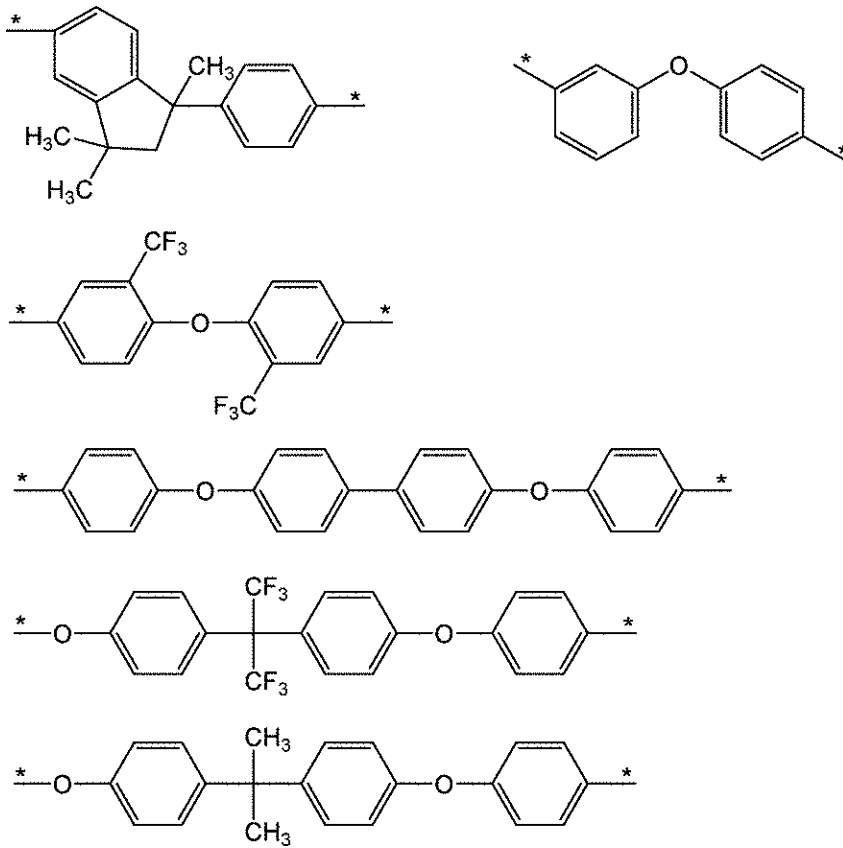
例示した E に相当する基として、以下に示される構造からなる群から選択される少なくとも 1 つの基 ( I - b ) を含むことがより好ましい。

30

40

50

## 【化 2 0】



10

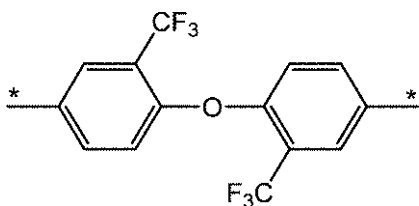
20

[ 式中、\* は結合手を示す。 ]

## 【 0 0 5 7】

一般式 ( I ) における E として、以下の式 ( I - c ) で表される基を有することが特に好ましい。

## 【化 2 1】



(I-c)

30

[ 式中、\* は結合手を示す。 ]

## 【 0 0 5 8】

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる変性ポリイミド樹脂は、一般式 ( I ) における E としての、上記 ( I - a )、( I - b ) 及び ( I - c ) から選択される少なくとも 1 つの構成単位の比率が 6 0 モル % 以上であることが、溶剤溶解性の面から好ましい。

40

一般式 ( I ) における E における上記 ( I - a )、( I - b ) 及び ( I - c ) から選択される少なくとも 1 つの構成単位の比率が、より好ましくは 7 0 モル % 以上、さらに好ましくは 8 0 モル % 以上、よりさらに好ましくは 9 5 モル % 以上、特に好ましくは 1 0 0 モル % である。中でも、式 ( I - c ) で表されるジアミンに由来する構成単位を上記比率で含むことが好ましい。

## 【 0 0 5 9】

式 ( I ) で表される構造単位の繰り返し単位数を示す n は、好ましくは 5 以上、より好ましくは 1 0 以上、さらに好ましくは 1 5 以上であり、そして、好ましくは 2 5 0 以下、より好ましくは 2 0 0 以下、さらに好ましくは 1 5 0 以下である。n が 1 5 以上であれば、所望の機械物性を有する硬化膜とすることができる。n が 2 5 0 以下であれば、十分な

50

溶剤溶解性を確保することができる。

【 0 0 6 0 】

本実施形態の変性ポリイミド樹脂 ( A ) は、上記一般式 ( I I I ) 若しくは一般式 ( I V ) で示される基、又は水素原子のいずれかを末端に有し、末端の少なくとも一方は一般式 ( I I I ) 若しくは一般式 ( I V ) で示される基である。変性ポリイミド樹脂 ( A ) は一方の末端が一般式 ( I I I ) 又は一般式 ( I V ) で示される構造を有していてもよいし、両末端が一般式 ( I I I ) 又は一般式 ( I V ) で示される構造を有していてもよい。

一般式 ( I I I ) 又は一般式 ( I V ) 中の  $X^{11}$  又は  $X^{22}$  で表される基は、炭素数 2 ~ 15 の基であり、エステル結合及び二重結合からなる群から選択される少なくとも 1 つの基を有してもよい。  $Y^1$  又は  $Y^2$  で示される基は、水素原子又はメチル基である。

10

【 0 0 6 1 】

上記一般式 ( I I I ) 又は一般式 ( I V ) で表される構造は、より具体的には、ポリイミド樹脂の末端アミンを、官能基含有化合物と反応させて得られる構造に該当する。かかる官能基含有化合物としては、イソシアネート基又はエポキシ基と、(メタ)アクリル基とを有する化合物が挙げられる。該化合物としては、例えば、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等が挙げられる。一般式 ( I I I ) 又は一般式 ( I V ) で表される構造は、当該化合物とアミン末端とが反応した構造を有し得る。

【 0 0 6 2 】

変性ポリイミド樹脂 ( A ) は、好ましくは 70,000 以下の重量平均分子量を有することが好ましい。重量平均分子量が 70,000 以下であれば、樹脂組成物の溶剤溶解性に悪影響を与えることがなく、硬化膜形成に適する。重量平均分子量は、より好ましくは 60,000 以下、さらに好ましくは 50,000 以下、よりさらに好ましくは 45,000 以下、よりさらに好ましくは 40,000 以下、特に好ましくは 30,000 以下である。所望の機械物性を有する硬化膜を得ることができるため、変性ポリイミド樹脂 ( A ) の重量平均分子量が 5,000 以上であることが好ましい。変性ポリイミド樹脂 ( A ) の重量平均分子量は、より好ましくは 10,000 以上、さらに好ましくは 13,000 以上、よりさらに好ましくは 15,000 以上である。変性ポリイミド樹脂 ( A ) の重量平均分子量が上記範囲にあることにより、未露光部の残膜率が低く、優れた現像性を有する樹脂組成物を得ることができる。ここで、上記重量平均分子量は、GPC-光散乱法による絶対分子量測定から算出される重量平均分子量である。

20

30

【 0 0 6 3 】

< 変性ポリイミド樹脂 ( A ) の調製方法 >

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる変性ポリイミド樹脂 ( A ) は、以下の工程 ( 1 ) 及び ( 2 ) を含む製造方法により得ることができる：

工程 ( 1 ) : テトラカルボン酸成分とジアミン成分を反応させ、末端にアミノ基を有するポリイミド樹脂を得る。

工程 ( 2 ) : 上記工程 ( 1 ) で得られた末端にアミノ基を有するポリイミド樹脂と、上記官能基含有化合物 ( イソシアネート基又はエポキシ基と、(メタ)アクリル基とを有する化合物 ) とを反応させる。

40

上記工程 ( 1 ) は、上述したポリイミド樹脂の製造方法と同一である。原料として用いるもの、好ましいもの、反応条件も同様である。

【 0 0 6 4 】

< 工程 ( 2 ) >

工程 ( 2 ) は、上記工程 ( 1 ) で得られたポリイミド樹脂の末端を変性する工程である。具体的には、上述した通り、ポリイミドと、上記官能基含有化合物 ( イソシアネート基又はエポキシ基と、(メタ)アクリル基とを有する化合物 ) とを反応させて、末端に(メタ)アクリル基を有する変性ポリイミド樹脂を得る。

ポリイミド樹脂の末端を変性する、官能基含有化合物は、イソシアネート基又はエポキ

50

シ基と、(メタ)アクリル基とを有する化合物であり、具体的には、2-イソシアナトエチルメタクリレート、2-イソシアナトエチルアクリレート、1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート及びアリルグリシジルエーテル等が挙げられる。これらの官能基含有化合物は、単独で用いても、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。官能基含有化合物は、末端にアミノ基を有するポリイミド樹脂に対して、0.1~30モル倍の割合で使用することが好ましい。工程(2)における反応温度は、30~100の範囲が好ましく、反応時間は1~5時間であることが好ましい。

#### 【0065】

ポリイミド樹脂のアミノ基末端と、官能基含有化合物のイソシアネート基又はエポキシ基とを反応させる際には、そのまま反応させてもよいし、必要に応じて触媒の存在下で反応させてもよい。該触媒としては、トリエチルアミン等のアミン化合物、トリフェニルホスフィン等の有機リン系化合物等が挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。反応時の副反応を抑制させるために重合禁止剤を使用してもよい。重合禁止剤としては、ヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、及びメチルヒドロキノン等が挙げられ、これらを単独で用いてもよいし、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

10

本実施形態に係る感光性樹脂組成物中のポリイミド樹脂の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分を100質量%としたとき、好ましくは30質量%以上、より好ましくは40質量%以上、更に好ましくは50質量%以上、更に好ましくは60質量%以上、更に好ましくは70質量%以上であり、そして好ましくは90質量%以下、より好ましくは80質量%以下である。

20

ここで、本実施形態において、感光性樹脂組成物の全固形分とは、当該感光性樹脂組成物を硬化した際に固形分として残る成分であり、例えば、溶剤等の加熱により揮発する成分は除かれる。一方で、液状成分でも、加熱硬化した際に樹脂膜に取り込まれる成分は全固形分に含まれる。

また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物中の変性ポリイミド樹脂(A)の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれるポリイミド樹脂の含有量を100質量部としたとき、好ましくは50質量部以上、より好ましくは70質量部以上、更に好ましくは80質量部以上、更に好ましくは90質量部以上、更に好ましくは100質量部であり、そして好ましくは100質量部以下である。

30

#### 【0066】

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる変性ポリイミド樹脂(A)は、波長200~400nmのいずれかにおける光線透過率が好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、さらに好ましくは60%以上、さらにより好ましくは70%以上、さらにより好ましくは80%以上、さらにより好ましくは90%以上である。また、本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる変性ポリイミド樹脂(A)は、波長365nmにおける光線透過率が好ましくは50%以上、より好ましくは55%以上、さらに好ましくは60%以上、さらにより好ましくは70%以上、さらにより好ましくは80%以上、さらにより好ましくは90%以上である。本実施形態において、変性ポリイミド樹脂(A)の光線透過率は、変性ポリイミド樹脂(A)を固形分濃度3質量%溶液とした際の光線透過率である。

40

本実施形態の感光性樹脂組成物に含まれる変性ポリイミド樹脂(A)は、上記波長で高い光線透過率を有すると共に、優れた溶剤溶解性を有する。そのため、該組成物に含まれる光重合開始剤が効果的に作用するため、硬化膜を効率よく得ることができる。加えて、特定構造と特定末端構造を有し、特定の分子量を有する変性ポリイミド樹脂(A)を用いることにより、後述する組成物から硬化膜を形成した際に、未露光部の残膜率が低く、優れた現像性を有すると共に、クラック等の発生を効果的に抑制することができる。

#### 【0067】

本実施形態における感光性樹脂組成物は、上記変性ポリイミド樹脂(A)及び前述した本実施形態のポリイミド樹脂から選択される少なくとも一種のポリイミド樹脂と、光重合

50

開始剤、溶剤、及び光重合性化合物からなる群から選択される少なくとも1種(B)を含む。本実施形態における感光性樹脂組成物は、増感剤をさらに含むことも好ましい。

【0068】

溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-2-ピロリドン、N-ベンジル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N-アセチル-ε-カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル及びε-ブチロラクトン等を挙げることができる。これらの溶剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

適切な溶剤を用いることで、本実施形態の感光性樹脂組成物を溶液(ワニス)状態で使用することができ、成膜する際に便利である。

10

【0069】

光重合性化合物としては、多官能ラジカル重合性モノマー、例えば2官能以上の(メタ)アクリルモノマーを用いることができる。

(メタ)アクリルモノマーとしては、例えば、トリシクロデカンジメタノールジアクリレート、トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート、ポリプロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリス-(2-アクリロキシエチル)イソシアヌレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート等が挙げられる。これら光重合性化合物は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

混合する光重合性化合物の構造により、感光性樹脂組成物の柔軟性等を制御することができる。これらの光重合性化合物は、末端に(メタ)アクリル基を有する変性ポリイミド樹脂を含む溶液中の固形分に対して、5~500質量部の割合で混合するのが好ましい。また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物中の光重合性化合物の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれるポリイミド樹脂の量を100質量部としたとき、好ましくは5質量部以上500質量部以下である。

【0070】

光重合開始剤は特に限定されず公知のものを使用することができる。例えば、2,2-ジメトキシ-1,2-ジフェニルエタン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニル-プロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-ヒドロキシ-1-{4-[4-(2-ヒドロキシ-2-メチル-プロピオニル)-ベンジル]フェニル}-2-メチル-プロパン-1-オン、2-メチル-1-(4-メチルチオフェニル)-2-モルホリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1,2-(ジメチルアミノ)-2-[4-メチルフェニル]メチル]-1-[4-(4-モルホリニル)フェニル]-1-ブタノン、2,4,6-トリメチルベンゾイル-ジフェニルホスフィンオキサイド及びビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド等を挙げることができる。これらの光重合開始剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

30

40

光重合開始剤は、末端に(メタ)アクリル基を有する変性ポリイミド樹脂(A)を含む溶液中の固形分に対して、0.1~10質量部の割合で混合するのが好ましい。また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物中の光重合開始剤の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれるポリイミド樹脂の量を100質量部としたとき、好ましくは0.1質量部以上10質量部以下である。

【0071】

増感剤は特に限定されず、公知のものを使用できる。例えば、アミノ基含有増感剤を挙げることができ、アミノ基及びフェニル基を同一分子内に有する化合物を好ましくは例示

50

できる。より具体的には、4, 4' - ジメチルアミノベンゾフェノン、4, 4' - ジエチルアミノベンゾフェノン、2 - アミノベンゾフェノン、4 - アミノベンゾフェノン、4, 4' - ジアミノベンゾフェノン、3, 3' - ジアミノベンゾフェノン、3, 4 - ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；2 - (p - ジメチルアミノフェニル) ベンゾオキサゾール、2 - (p - ジエチルアミノフェニル) ベンゾオキサゾール、2 - (p - ジメチルアミノフェニル) ベンゾ[4, 5]ベンゾオキサゾール、2 - (p - ジメチルアミノフェニル) ベンゾ[6, 7]ベンゾオキサゾール、2, 5 - ビス(p - ジエチルアミノフェニル) - 1, 3, 4 - オキサジアゾール、2 - (p - ジメチルアミノフェニル) ベンゾチアゾール、2 - (p - ジエチルアミノフェニル) ベンゾチアゾール、2 - (p - ジメチルアミノフェニル) ベンズイミダゾール、2 - (p - ジエチルアミノフェニル) ベンズイミダゾール、2, 5 - ビス(p - ジエチルアミノフェニル) - 1, 3, 4 - チアジアゾール、(p - ジメチルアミノフェニル) ピリジン、(p - ジエチルアミノフェニル) ピリジン、(p - ジメチルアミノフェニル) キノリン、(p - ジエチルアミノフェニル) キノリン、(p - ジメチルアミノフェニル) ピリミジン、(p - ジエチルアミノフェニル) ピリミジン等のp - ジアルキルアミノフェニル基含有化合物等を挙げることができる。これら増感剤は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせて用いてもよい。

10

増感剤は、末端に(メタ)アクリル基を有する変性ポリイミド樹脂(A)を含む溶液中の固形分に対して、0.001~10質量部の割合で混合するのが好ましい。また、本実施形態に係る感光性樹脂組成物中の増感剤の含有量は、感光性樹脂組成物に含まれるポリイミド樹脂の量を100質量部としたとき、好ましくは0.001質量部以上10質量部以下である。

20

#### 【0072】

本実施形態の感光性樹脂組成物は特に限定されないが、以下の通り調製することができる。

一般式(I)で示される構造を有し、一般式(III)又は(IV)で示される末端構造を有するポリイミド樹脂(A)及び前述した本実施形態のポリイミド樹脂から選択される少なくとも一種のポリイミド樹脂に、溶剤、光重合開始剤及び光重合性化合物からなる群から選択される少なくとも1種(B)を混合して感光性樹脂組成物を得る。必要に応じて、上記した通り、増感剤を混合してもよい。

本実施形態の感光性樹脂組成物は、特に絶縁膜形成に用いることが好適である。

30

#### 【0073】

##### [樹脂膜]

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、例えば、電子装置を製造する際に用いるフォトレジストや電子装置を構成する永久膜(硬化膜)等の樹脂膜を形成するために用いることができる。すなわち、本実施形態に係る樹脂膜は、感光性樹脂組成物又は感光性樹脂組成物の硬化物からなる。

上記フォトレジストは、例えば、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、必要に応じて溶剤を除去することにより得られた樹脂膜で構成される。

上記永久膜は、上記樹脂膜に対して露光及び現像を行い、所望の形状にパターンニングした後、熱処理等によって硬化させることにより得られた硬化膜で構成される。

40

永久膜は、例えば、表面保護膜、層間絶縁膜等の絶縁膜として好適に用いることができる。

本実施形態における樹脂膜を得る場合には、上記感光性樹脂組成物を含む溶液を基材上に塗布する。

基材上に塗布する方法は特に限定されず、具体的には、インクジェット法、スピンコート法、キャスト法、マイクログラビア法、グラビアコート法、バーコート法、ロールコート法、ワイヤバーコート法、ディップコート法、スプレーコート法、スクリーン印刷法、フレキソ印刷法、ダイコート法等を挙げることができる。

#### 【0074】

基材上に塗布する際、本実施形態の感光性樹脂組成物の固形分濃度を、5~50質量%

50

の範囲になるように調整することが好ましい。塗布の際に用いる溶媒としては、溶解性の観点から非プロトン性極性溶媒が望ましい。具体的には、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - アセチル - 2 - ピロリドン、N - ベンジル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N - アセチル - - カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、 - ブチロラクトン等を好適な例として挙げることができる。これらの溶媒は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。塗布性をより改善するために、トルエン、キシレン、ジエチルケトン、メトキシベンゼン、シクロペンタノン等の溶媒をポリマーの溶解性に悪影響を及ぼさない範囲で混合してもよい。

10

## 【 0 0 7 5 】

上記基材としては、例えば、ガラス、シリコンウェハー、金属箔、プラスチックフィルムが挙げられる。上記基材の中でも、シリコンウェハー、銅箔が好適に使用される。

上記基材上に塗布された本実施形態の感光性樹脂組成物に、所定のパターンをフォトリソグラフィを介して、光（通常は紫外線を用いる）を照射する。照射後、現像液により未露光部を溶解除去して、所望のレリーフパターンを得ることができる。

紫外線照射量は、積算照射量が  $500 \sim 8,000 \text{ mJ/cm}^2$  であることが好ましい。

## 【 0 0 7 6 】

本実施形態の感光性樹脂組成物を用いた樹脂パターン形成方法では、現像液として、有機溶剤を用いることが好ましい。現像液は本実施形態に係る感光性樹脂組成物を溶解させるものであれば特に限定されない。具体的には、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - アセチル - 2 - ピロリドン、N - ベンジル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルホルムアミド、N , N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、N - アセチル - - カプロラクタム、ジメチルイミダゾリジノン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、 - ブチロラクトン等が好適な例として挙げられる。これらの現像液は単独で用いてもよいし、2種以上を組み合わせ用いてもよい。

20

## 【 0 0 7 7 】

次いで、現像によって形成したレリーフパターンをリンス液により洗浄して、現像溶剤を除去する。リンス液としては、現像液との混和性のよいメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールや、水等が好適な例として挙げられる。

30

上述する処理によって得られたレリーフパターンを、 $80 \sim 250$  の範囲から選ばれる温度で加熱処理し、溶剤を乾燥し、本実施形態の感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜を得ることができる。本実施形態によれば、優れた現像性、すなわち露光部は十分に硬化すると共に、感光性樹脂組成物に含まれる変性ポリイミド樹脂の高い溶剤溶解性に起因して未露光部は十分に除去される樹脂組成物を用いるため、得られるレリーフパターンを高解像度で得ることができる。

## 【 0 0 7 8 】

本実施形態に係る感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜は、具体的には、波長  $365 \text{ nm}$  未満の波長をカットした高圧水銀灯の光を露光量（積算照射量）（ $365 \text{ nm}$  の照度から算出） $1,500 \sim 2,500 \text{ mJ/cm}^2$  の条件下で露光した後の未露光部残膜率が好ましくは  $40\%$  以下、より好ましくは  $30\%$  以下、さらに好ましくは  $10\%$  以下である。上記露光光源は特に限定されないが、例えば高圧水銀灯を用いることができ、 $365 \text{ nm}$  において上記露光量となるように露光する。

40

## 【 0 0 7 9 】

本明細書において「未露光部残膜率」とは、以下の定義から算出される値を示す。測定方法の詳細は、実施例にて詳述する。

$$\text{未露光部残膜率}(\%) = [\text{未露光部の現像後の質量} / \text{未露光部の現像前の質量}] \times 100$$

本実施形態に係る感光性樹脂組成物を硬化してなる硬化膜は、露光部残膜率が好ましく

50

は70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは85%以上である。

#### 【0080】

本明細書において「露光部残膜率」とは、以下の定義から算出される値である。測定方法の詳細は、実施例にて詳述する。

$$\text{露光部残膜率}(\%) = [\text{露光部の現像後の質量} / \text{露光部の現像前の質量}] \times 100$$

#### 【0081】

本実施形態により得られる硬化膜の膜厚は、10～85μmであることが好ましい。膜厚が上記範囲にあると、優れた絶縁性膜として用いることができる。膜厚が厚くなる（すなわち、基材に塗布する感光性樹脂組成物量が増える）ほど、特にポリイミド樹脂の溶剤溶解性に問題を生じることが多い。しかしながら、本実施形態によれば、特定構造と特定末端構造とを有し、特定の分子量範囲を有するポリイミド樹脂（変性ポリイミド樹脂）を用いることにより、かかる場面においても、優れた溶解剤性と透明性とを両立させることができる。

10

従って、本実施形態の硬化膜は、例えば、高い電圧の印加が想定される絶縁性膜用途において好適に用いることができる。特定構造及び特定末端構造を有し、かつ特定の分子量を有する変性ポリイミド樹脂（A）を含む、本実施形態の感光性樹脂組成物から得られる硬化膜は、クラック等の発生を効果的に抑制することができ、物性に優れる。

#### 【0082】

##### [用途]

本実施形態の感光性樹脂組成物及び硬化膜は、種々の用途に使用することができる。例えば、電子機器の半導体素子の表面保護膜及び層間絶縁膜、並びに回路基板の配線保護絶縁膜、特に高密度化、高集積化された上記用途に好適に用いることができる。

20

表面保護膜は、電子部品や電子装置の表面あるいは配線基板の配線の表面に形成され、当該表面を保護するための絶縁膜を指し、その種類は特に限定されない。このような表面保護膜としては、例えば、半導体素子上に設けられるパッシベーション膜もしくはバッファークコート層、又はフレキシブル基板上に設けられるカバーコートが挙げられる。

層間絶縁膜は、多層構造中に設けられる絶縁膜を指し、その種類は特に限定されない。層間膜としては、例えば、半導体素子の多層配線構造を構成する層間絶縁膜、配線基板を構成するビルドアップ層もしくはコア層等の半導体装置用途において用いられるものが挙げられる。また、層間膜としては、例えば、表示装置における薄膜トランジスタを覆う平坦化膜、液晶配向膜、液晶表示装置のカラーフィルタ基板上に設けられる突起、もしくは有機EL素子の陰極を形成するための隔壁等の表示装置用途において用いられるものも挙げられる。

30

#### 【0083】

##### [電子装置]

本実施形態に係る電子装置は、本実施形態に係る樹脂膜を備える。

本実施形態に係る電子装置は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物により形成される樹脂膜を備えるものであれば特に限定されないが、例えば、本実施形態に係る樹脂膜を平坦化膜やマイクロレンズとして有する表示装置；本実施形態に係る樹脂膜を層間絶縁膜として用いた多層配線構造を備える半導体装置；本実施形態に係る樹脂膜を半導体素子や配線基板の表面保護膜として用いた半導体装置；本実施形態に係る樹脂膜を配線基板を構成するビルドアップ層もしくはコア層として用いた半導体装置等が挙げられる。これらの中でも、本実施形態に係る電子装置としては半導体装置が好ましい。

40

本実施形態に係る電子装置は、本実施形態に係る樹脂膜を使用する以外は、公知の情報に基づいて製造することができる。

本実施形態に係る電子装置は、現像性に優れた樹脂膜を備えるため、良好なパターンニング形状を備え、絶縁破壊等が起こり難く、信頼性に優れている。

#### 【0084】

本実施形態によれば、加熱工程が不要であり、透明性が高く、溶剤溶解性に優れるため現像性に優れたポリイミド樹脂、該ポリイミド樹脂を含む感光性樹脂組成物、その樹脂膜

50

、及びその樹脂膜を含む電子装置を得ることができる。当該樹脂組成物は硬化収縮性が低いため、得られる硬化膜のクラック等の発生を効果的に抑制することができる。

【実施例】

【0085】

以下、実施例及び比較例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されない。

本実施例及び比較例で採用した評価方法は以下の通りである。

【0086】

(1) 重量平均分子量

GPC分析により、重量平均分子量(Mw)を求めた。分析に用いた装置および分析条件は下記の通りである。

装置：Viscotek TDMax (Malvern Panalytical Ltd.社製)

カラム：T6000M x 2 (Malvern Panalytical Ltd.社製)

溶離液：20mM 臭化リチウム添加ジメチルホルムアミド

流速：1.0ml/min

カラム温度：40

検出器：RI (屈折率検出器)、RALS (光散乱検出器)、LALS (光散乱検出器)

【0087】

(2) 膜減率

スピンコーターでシリコンウェハー上に、後述する合成例1~3でそれぞれ得られたワニスを塗布した後、100℃で60分間加熱し、溶媒を除去した。この時点(上記条件で溶媒を除去した時点)のワニスの質量を、浸漬前質量とした。現像液の - プチロラクトンに2分間浸漬させた後、リンス液としてメタノールを用いて洗浄し、空気流通下にて、質量変化がなくなるまで溶媒を除去した。該溶媒除去後にシリコンウェハー上に残った膜の質量を浸漬後質量とし、下記の式により膜減率を求めた。この数値が高いほど、溶解性に優れる。

膜減率(%) = [(浸漬前質量 - 浸漬後質量) / 浸漬前質量] x 100

【0088】

(3) 未露光部の残膜率(%)

以下に記載する実施例及び比較例にて、ポリイミド樹脂を含む感光性樹脂組成物を含むワニスを調製する。スピンコーターでシリコンウェハー上に、各実施例及び比較例でそれぞれ得られたワニスを塗布した後、100℃で60分間加熱し、溶媒を除去した。この時点(上記条件で溶媒を除去した時点)のワニスの質量を、未露光部の現像前質量とした。現像液の - プチロラクトンに5分間浸漬させた後、リンス液としてメタノールを用いて洗浄し、空気流通下にて、質量変化がなくなるまで溶媒を除去した。該溶媒除去後にシリコンウェハー上に残った膜の質量を未露光部の現像後質量とし、下記の式により未露光部残膜率を求めた。

未露光部残膜率(%) = [未露光部の現像後の質量 / 未露光部の現像前の質量] x 100

【0089】

(4) 露光部の残膜率(%)

以下に記載する実施例及び比較例にて、ポリイミド樹脂を含む感光性樹脂組成物を含むワニスを調製する。スピンコーターでシリコンウェハー上に、各実施例及び比較例でそれぞれ得られたワニスを塗布した後、100℃で60分間加熱し溶媒を除去した。この時点(上記条件で溶媒を除去した時点)のワニスの質量を露光部の現像前質量とした。UV照射を行い、現像液の - プチロラクトンに5分間浸漬させた後、リンス液としてメタノールを用いて洗浄し、空気流通下にて質量変化がなくなるまで溶媒を除去した。該溶媒除去後にシリコンウェハー上に残った膜の質量を露光部の現像後質量とし、下記の式により残膜率を求めた。

露光部残膜率(%) = [露光部の現像後の質量 / 露光部の現像前の質量] x 100

【0090】

10

20

30

40

50

上記(3)及び(4)の現像時に使用した装置および条件は下記のとおりとした。

紫外線照射装置：ECS-1511U (アイグラフィックス株式会社製)

照度：670～700 mW/cm<sup>2</sup>

積算照射量：2,400 mJ/cm<sup>2</sup>

現像液： - ブチロラクトン

現像時間：5分間

リンス液：メタノール

シリコンウェハー：4インチシリコンウェハー (株式会社アドバンテック製)

【0091】

(5) 光線透過率

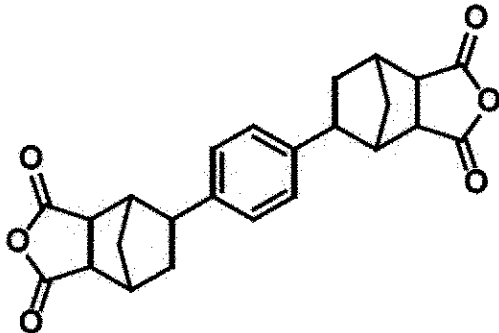
合成例で得られた変性ポリイミド樹脂を - ブチロラクトンに溶解し、固形分濃度3質量%のポリイミド樹脂溶液を得た。次いで、このポリイミド樹脂溶液の波長365 nmにおける光線透過率を株式会社日立製作所製の分光光度計「製品名：U3900H」及び光路長10 mmのセルを用いて測定した。

【0092】

実施例1

窒素導入管、攪拌装置、温度計、冷却器を備えた500 mlの5つ口フラスコに、窒素導入下、4,4'-オキシビス[3-(トリフルオロメチル)ベンゼンアミン] (以下、6 FODA) を38.7103 g (0.115 mol)、下記式で表される5,5'-(1,4-フェニレン)ビス(ヘキサヒドロ-4,7-メタノイソベンゾフラン-1,3-ジオン) (以下、BzDA) を44.6270 g (0.109 mol)、 - ブチロラクトン (以下、GBL) 102.15 g を投入し、攪拌しながら90 °Cまで加熱した。ここに、トリエチルアミン (以下、TEA) を1.106 g (0.011 mol) を加え、190 °Cで5時間反応させた後、GBL 82.87 g で希釈し、固形分濃度30質量%のポリイミドワニス249.6 g を得た。GPCでの測定の結果、本合成例で得られたポリイミドの重量平均分子量は20,113、GBL 2分間浸漬後の膜減率は83%であった。結果を表1に示す。

【化22】



【0093】

比較例1

窒素導入管、攪拌装置、温度計、冷却器を備えた500 mlの5つ口フラスコに、窒素導入下、6 FODA を117.7875 g (0.350 mol)、1,2,4,5-シクロヘキサントラカルボン酸二無水物 (以下、HPMDA) を74.5592 g (0.333 mol)、GBL 235.11 g を投入し、攪拌しながら90 °Cまで加熱した。ここに、TEA を1.690 g (0.017 mol) 加え、190 °Cで5時間反応させた後、GBL 184.99 g で希釈し、固形分濃度30質量%のポリイミドワニス585.1 g を得た。GPCでの測定の結果、本合成例で得られたポリイミドの重量平均分子量は23,077、GBL 2分間浸漬後の膜減率は40%であった。結果を表1に示す。

【0094】

比較例2

窒素導入管、攪拌装置、温度計、冷却器を備えた500mlの5つ口フラスコに、窒素導入下、1,4-ビス[2-(4-アミノフェニル)-2-プロピル]ベンゼン(以下、Bis-AP)を90.401g(0.26mol)、1-(4-アミノフェニル)-2,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-1H-インデン-5-アミン(以下、TMDA)を29.959g(0.11mol)、HPMDAを82.943g(0.37mol)、GBL249.0gを投入し、攪拌しながら90℃まで加熱した。ここに、TEAを18.72g(0.19mol)、トリエチレンジアミン(以下、TEDA)を0.083g(0.74mmol)加え、190℃で5時間反応させた後、DMAc512.3gで希釈し、固形分濃度20質量%のポリイミドワニス952gを得た。GPCでの測定の結果、本合成例で得られたポリイミドの重量平均分子量は75,600であった。GBL2分間浸漬後の膜状態はほぼ変わらず、溶解性に劣ることを確認した。結果を表1に示す。

10

【0095】

## 比較例3

Bis-AP量を76.4579g(0.221mol)、HPMDA量を94.1895g(0.420mol)、TEA量を2.129g(0.022mol)、TEDA量を0.000g(0.00mmol)、DMAc量を666.09gに変えたこと、TMDAに代えて2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(以下、BAPP)90.8831g(0.221mol)を用いたこと以外は、比較例2と同様の方法にて、固形分濃度20質量%のポリイミドワニス1207gを得た。GPCでの測定の結果、本比較例で得られたポリイミドの重量平均分子量は25,082であった。GBL2分間浸漬後の膜減率は15%であった。結果を表1に示す。

20

【0096】

## 比較例4

6FODA量を41.0665g(0.122mol)、酸二無水物としてCpODAを45.8347g(0.116mol)を用いたこと、TEA量を0.586g(0.006mol)、GBL量を106.24g、希釈用GBL量を86.55gに変えたこと以外は、実施例1と同様の方法にて、固形分濃度30質量%のポリイミドワニス261gを得た。GPCでの測定の結果、本合成例で得られたポリイミドの重量平均分子量は28,408、GBL2分間浸漬後の膜減率は9%であった。結果を表1に示す。

30

【0097】

【表1】

表1

ポリイミド樹脂 (末端未変性)	単位	実施例	比較例			
		1	1	2	3	4
Mw		20,113	23,077	75,600	25,082	28,408
膜減率	%	83	40	—*	15	9

\*膜状態ほぼ変わらず、溶解性に劣ることを確認

【0098】

## 実施例2

攪拌装置、温度計、冷却器を備えた500mlの4つ口フラスコに、実施例1で得られたポリイミドワニス100.13g、2-イソシアナトエチルアクリレート(昭和電工株式会社製、カレンズAOI)3.00gを入れ、50℃で5時間反応させた。その後、反応液を水中に滴下してポリイミドを析出させ、70℃で一晩乾燥させ、変性ポリイミド樹脂を得た。また、得られた変性ポリイミド樹脂の波長365nmにおける光線透過率は93.1%であった。この変性ポリイミド樹脂4.6gをGBL7.0gに溶解させ、ビスコート802(大阪有機化学工業株式会社製、tri-PE-A)1.16g、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン(BASF社製、IRGACURE(Omnirad)184)0.069g、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフ

50

インオキサイド（BASF社製、IRGACURE（Omnicure）819）0.162gを加え、溶解するまで攪拌し、感光性樹脂組成物（感光性樹脂ワニス）を得た。この感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上に塗布し、100℃で60分間乾燥させた。続いてGBLに5分間浸漬させ、メタノールでリンスし、空気流通下で質量変化がなくなるまで溶媒を除去し、未露光部残膜率を算出した。このときの未露光部残膜率は0%であった。感光性樹脂組成物をシリコンウェハー上に塗布し、100℃で60分間乾燥させた後、アイグラフィックス株式会社製 アイミニグランテージ（ECS-1511U）を使用し、光源には高圧水銀灯（波長365nm未満の波長をカットした高圧水銀灯の光）を用い、露光波長365nmにおける露光量（積算照射量）（365nmの照度から算出）1,500~2,500mJ/cm<sup>2</sup>の条件下で露光して硬化膜を形成させ、続いてGBLに5分間浸漬させ、メタノールでリンスし、空気流通下で質量変化がなくなるまで溶媒を除去し、露光部残膜率を算出した。このときの露光部残膜率は100%であった。結果を表2に示す。

【0099】

比較例5~7

下記表に示す配合としたこと以外は、上記実施例2と同様に感光性樹脂組成物を調製し、その特性を評価した。結果を表2に併せて示す。

【0100】

【表2】

表2

	単位	比較例			
		実施例 2	5	6	7
原料ポリイミド (末端未変性)		実施例1	比較例2	比較例3	比較例4
感光性基導入(末端変性)					
ポリイミド	g	100.13	180	181.27	202.05
AOI	g	3.00	1.37	3.41	3.04
BEI <sup>*1</sup>	g				
MEHQ	g		0.01		
硬化膜評価					
末端変性ポリイミド樹脂(A)	g	4.6	3.0	1.5	1.3
GBL	g	7.0	10.0	2.8	3.1
TMP-TA	g		0.75		
tri-PE-A <sup>*2</sup>		1.16		0.38	0.33
diPE-HA <sup>*3</sup>	g				
IRGACURE 184	g	0.069	0.045	0.022	0.020
IRGACURE 819	g	0.162	0.105	0.053	0.046
未露光部残膜率	%	0	52	56	71
露光部残膜率	%	100	100	96	100

\*1:1,1-ビス(アクリロイルオキシメチル)エチルイソシアネート(昭和電工株式会社製, カレンズBEI)

\*2:トリペンタエリスリトールアクリレート、モノ及びジペンタエリスリトールアクリレート、ポリペンタエリスリトールアクリレートの混合物(大阪有機化学工業株式会社製, tri-PE-A)

\*3:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

【0101】

比較例と比べて、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を含む硬化膜は優れた現像性を有することが分かる。なお、処方上架橋剤の違いはあるものの、本願実施例及び比較例は全面露光をして残膜率を測定しているため、かかる相違は結果に影響を与えないことを付記する。

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、優れた溶剤溶解性を有するポリイミド樹脂を含むため、短時間でパターンニング処理をすることができる等の利点を有する。

10

20

30

40

50

## フロントページの続き

- (56)参考文献 国際公開第2017/030019(WO,A1)  
中国特許出願公開第102807675(CN,A)  
特開平11-052572(JP,A)  
特開2014-024894(JP,A)  
特開2000-147768(JP,A)  
特開2007-108761(JP,A)  
国際公開第2015/163314(WO,A1)  
特開2017-066354(JP,A)
- (58)調査した分野 (Int.Cl., DB名)  
C08G 73/00 - 73/26  
C08L 1/00 - 101/14  
C08K 3/00 - 13/08  
C08F 290/14  
G03F 7/027  
CAplus/REGISTRY(STN)