

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局

(43) 国際公開日  
2022年9月29日(29.09.2022)



(10) 国際公開番号

WO 2022/202907 A1

(51) 国際特許分類:

C08K 5/3472 (2006.01) C08L 79/08 (2006.01)  
C08L 45/00 (2006.01) G03F 7/004 (2006.01)  
C08L 61/06 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)  
C08L 101/00 (2006.01) G03F 7/037 (2006.01)  
C08L 79/04 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)

MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ,  
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,  
QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,  
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,  
US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2022/013565

(22) 国際出願日: 2022年3月23日(23.03.2022)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願 2021-054154 2021年3月26日(26.03.2021) JP

(71) 出願人: 住友ベークライト株式会社(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.) [JP/JP];  
〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告(条約第21条(3))

(72) 発明者: 田中 裕馬(TANAKA Yuma); 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 川崎 律也(KAWASAKI Ritsuya); 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水 進治(HAYAMI Shinji); 〒1410031 東京都品川区西五反田7丁目9番2号 KDX五反田ビル9階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY,

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, RESIN FILM, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、樹脂膜および電子装置

(57) Abstract: The photosensitive resin composition characteristically comprises (A) at least one resin selected from the group consisting of polyimide resins and their precursors, polybenzoxazole resins and their precursors, polyamide resins, novolac resins, and cycloolefin resins, and (C) a compound having a five-membered nitrogenous heterocyclic group and at least one reactive group selected from the group consisting of the epoxy group and (meth)acryloyl group.

(57) 要約: ポリイミド樹脂およびその前駆体、ポリベンゾオキサゾール樹脂およびその前駆体、ポリアミド樹脂、ノボラック樹脂、ならびにシクロオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも一種以上の樹脂(A)と、エポキシ基および(メタ)アクリロイル基からなる群より選択される少なくとも一種以上の反応性基、および5員環の含窒素複素環基を有する化合物(C)と、を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。



WO 2022/202907 A1

## 明 細 書

**発明の名称**：感光性樹脂組成物、樹脂膜および電子装置

### 技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、樹脂膜および電子装置に関する。

### 背景技術

[0002] 電気・電子分野においては、絶縁層などの硬化膜を形成するために、ポリアミド樹脂および／またはポリイミド樹脂を含む感光性樹脂組成物が用いられることがある。そのため、ポリアミド樹脂および／またはポリイミド樹脂を含む感光性樹脂組成物がこれまで検討されてきている。

[0003] 一例として、特許文献1には、約20,000ダルトン～約70,000ダルトンの範囲の重量平均分子量を有する少なくとも1種の完全イミド化ポリイミドポリマー；少なくとも1種の溶解度スイッチング化合物；少なくとも1種の光開始剤；および少なくとも1種の溶剤を含み、シクロペンタノンを実像剤として使用した場合に約0.15 $\mu$ m/秒を超える溶解速度を示すフィルムを形成することができる感光性組成物が記載されている。

[0004] 特許文献2、3、4などにも、ポリアミド樹脂および／またはポリイミド樹脂を含む感光性樹脂組成物が記載されている。

### 先行技術文献

#### 特許文献

[0005] 特許文献1：国際公開第2016/172092号

特許文献2：国際公開第2007/047384号

特許文献3：特開2018-070829号公報

特許文献4：特開2017-181741号公報

### 発明の概要

#### 発明が解決しようとする課題

[0006] 感光性樹脂組成物を用いて電子デバイス中に硬化膜を形成する場合、まず、感光性樹脂組成物を基材上に塗布して膜を形成し、その膜を露光や現像に

よりパターニングする。そして、そのパターニングされた膜を熱処理することで、硬化膜を形成する。

上記のような硬化膜の形成においては、感光性樹脂組成物と基材との密着性が高いことが好ましい。特に、近年では段差を有する基材上に平坦な硬化膜を形成することが求められているため、感光性樹脂組成物と基材との密着性向上がより一層求められる。

[0007] 本発明はこのような事情に鑑みてなされたものである。本発明は、基材との密着が良好な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは、以下に提供される発明を完成させ、上記課題を解決した。

[0009] 本発明によれば、

ポリイミド樹脂およびその前駆体、ポリベンゾオキサゾール樹脂およびその前駆体、ポリアミド樹脂、ノボラック樹脂、ならびにシクロオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも一種以上の樹脂（A）と、

エポキシ基および（メタ）アクリロイル基からなる群より選択される少なくとも一種以上の反応性基、および5員環の含窒素複素環基を有する化合物（C）と、

を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物が提供される。

[0010] また、本発明によれば、

上記の感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂膜が提供される。

[0011] また、本発明によれば、

上記の樹脂膜を備える電子装置が提供される。

### 発明の効果

[0012] 本発明によれば、基材との密着性が良好な感光性樹脂組成物が提供される。

## 発明を実施するための形態

[0013] 本明細書中、数値範囲の説明における「X～Y」との表記は、特に断らない限り、X以上Y以下のことを表す。例えば、「1～5質量%」とは「1質量%以上5質量%以下」を意味する。

本明細書における基（原子団）の表記において、置換か無置換かを記していない表記は、置換基を有しないものと置換基を有するものの両方を包含するものである。例えば「アルキル基」とは、置換基を有しないアルキル基（無置換アルキル基）のみならず、置換基を有するアルキル基（置換アルキル基）をも包含するものである。

本明細書における「（メタ）アクリル」との表記は、アクリルとメタクリルの両方を包含する概念を表す。「（メタ）アクリレート」等の類似の表記についても同様である。

本明細書における「有機基」の語は、特に断りが無い限り、有機化合物から1つ以上の水素原子を除いた原子団のことを意味する。例えば、「1価の有機基」とは、任意の有機化合物から1つの水素原子を除いた原子団のことを表す。

本明細書における「電子装置」の語は、半導体チップ、半導体素子、プリント配線基板、電気回路ディスプレイ装置、情報通信端末、発光ダイオード、物理電池、化学電池など、電子工学の技術が適用された素子、デバイス、最終製品等を包含する意味で用いられる。

[0014] [感光性樹脂組成物]

本実施形態の感光性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂およびその前駆体、ポリベンゾオキサゾール樹脂およびその前駆体、ポリアミド樹脂、ノボラック樹脂、ならびにシクロオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも一種以上の樹脂（A）と、エポキシ基および（メタ）アクリロイル基からなる群より選択される少なくとも一種以上の反応性基、および5員環の含窒素複素環基を有する化合物（C）と、を含有する。

[0015] 電子デバイス中の硬化膜には、基材との密着性が求められる。本実施形態

の感光性樹脂組成物から形成される硬化膜は、金属製の基材との密着性が良好である。

詳細は不明であるが、化合物（C）が有する含窒素複素環と基材表面との相互作用が、硬化膜と基材との密着性が向上に寄与するものと考えられる。さらに、化合物（C）が、エポキシ基および（メタ）アクリロイル基から選択される反応性基を有することで、化合物（C）と樹脂組成物に含まれる他の成分が反応したり、化合物（C）どうしで重合したりするようになり、化合物（C）が樹脂組成物と密接に絡み合うようになる。このことが硬化膜と基材との密着性をより一層向上させるものと考えられる。

[0016] 上記のような事項から、本実施形態の感光性樹脂組成物は、電子装置における絶縁層の形成に好ましく用いられる。

[0017] 本実施形態の感光性樹脂組成物が含むことができる成分や、本実施形態の感光性樹脂組成物の性状、物性などについて説明を続ける。

[0018] <樹脂（A）>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、ポリイミド樹脂およびその前駆体、ポリベンゾオキサゾール樹脂およびその前駆体、ポリアミド樹脂、ノボラック樹脂、ならびにシクロオレフィン樹脂から成る群より選択される1種以上の樹脂（A）を含有する。

[0019] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、樹脂（A）を1種のみ含んでもよいし、2種以上含んでもよい。

[0020] 本実施形態の感光性樹脂組成物における樹脂（A）の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分中、好適には1質量%以上、より好適には5質量%以上、さらに好適には10質量%以上である。ある程度多量の樹脂（A）を用いることで、適度な厚さの樹脂膜を形成しやすくなる。また、樹脂（A）の上限値は特に限定されないが、通常は60質量%以下、好適には50質量%以下である。

[0021] （ポリイミド樹脂）

加熱による収縮を抑えることができるという観点から、本実施形態の感光

性樹脂組成物は、樹脂（A）としてポリイミド樹脂を含むことが好ましい。

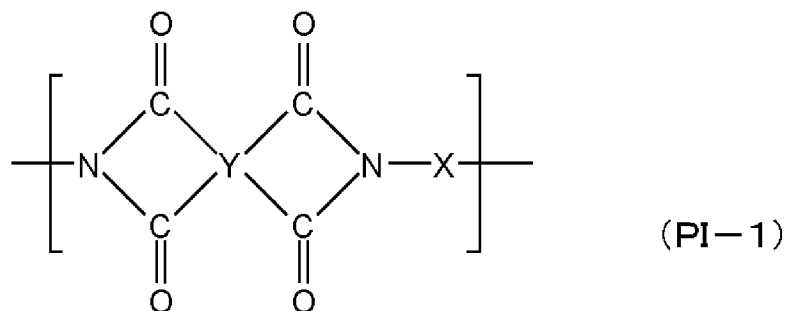
[0022] ポリイミド樹脂を用いる場合、1のみのポリイミド樹脂を用いてもよいし、2以上のポリイミド樹脂を併用してもよい。

[0023] ポリイミド樹脂中に含まれるイミド環基のモル数をIMとし、ポリイミド樹脂に含まれるアミド基のモル数をAMとしたとき、 $\{IM / (IM + AM)\} \times 100$  (%) で表されるイミド環化率は、好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上、さらに好ましくは98%以上である。要するに、ポリイミド樹脂は、アミド構造が無いまたは少なく、イミド環構造が多い樹脂であることが好ましい。このようなポリイミド樹脂を用いることで、閉環反応による脱水が起こらないため、加熱による収縮（硬化収縮）を一層抑えることができる。これにより、電子デバイスの信頼性の一層の向上や、硬化膜の平坦性の一層の向上などを図ることができる。

イミド環化率は、一例として、NMRスペクトルにおける、アミド基に対応するピークの面積やイミド環基に対応するピークの面積などから知ることができる。別の例として、イミド環化率は、赤外吸収スペクトルにおける、アミド基に対応するピークの面積やイミド環基に対応するピークの面積などから知ることができる。

[0024] ポリイミド樹脂は、下記一般式（PI-1）で表される構造単位を含むことが好ましい。

[0025] [化1]



[0026] 一般式（PI-1）中、  
Xは2価の有機基であり、

Yは4価の有機基であり、

XおよびYの少なくとも一方は、フッ素原子含有基である。

[0027] Xの2価の有機基および/またはYの4価の有機基は、芳香環構造を含むことが好ましく、ベンゼン環構造を含むことがより好ましい。これにより耐熱性が一層高まる傾向がある。

有機溶剤溶解性の観点では、XおよびYの両方が、フッ素原子含有基であることが好ましい。

Xの2価の有機基および/またはYの4価の有機基は、好ましくは、2～6個のベンゼン環が、単結合または2価の連結基を介して結合した構造を有する。ここでの2価の連結基としては、アルキレン基、フッ化アルキレン基、エーテル基などを挙げることができる。アルキレン基およびフッ化アルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

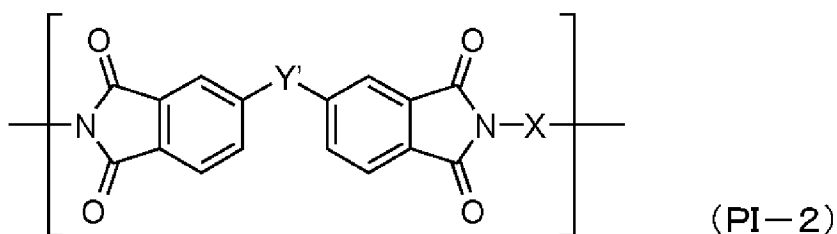
Xの2価の有機基の炭素数は、例えば6～30である。

Yの4価の有機基の炭素数は、例えば6～20である。

一般式(P I - 1)中の2つのイミド環は、それぞれ、5員環であることが好ましい。

[0028] ポリイミド樹脂は、下記一般式(P I - 2)で表される構造単位を含むことがより好ましい。

[0029] [化2]



[0030] 一般式(P I - 2)中、

Xは、一般式(P I - 1)におけるXと同義であり、

Y'は、単結合またはアルキレン基を表す。

[0031] Xの具体的態様については、一般式(P I - 1)において説明したものと

同様である。

Y'のアルキレン基は、直鎖状でも分岐状でもよい。Y'のアルキレン基の水素原子の一部または全部は、フッ素原子で置換されていることが好ましい。Y'のアルキレン基の炭素数は、例えば1～6、好ましくは1～4、さらに好ましくは1～3である。

[0032] ポリイミド樹脂は、ポリイミド樹脂前駆体を閉環反応させることにより得ることができる。ポリイミド前駆体としては、ポリアミド樹脂を用いることができる。

[0033] ポリイミド樹脂および／またはポリイミド樹脂前駆体の重量平均分子量は、例えば5000～100000、好ましくは7000～75000、より好ましくは10000～50000である。ポリイミド樹脂および／またはポリイミド樹脂前駆体の重量平均分子量がある程度大きいことにより、例えば硬化膜の十分な耐熱性を得ることができる。また、ポリイミド樹脂および／またはポリイミド樹脂前駆体の重量平均分子量が大きすぎないことにより、ポリイミド樹脂および／またはポリイミド樹脂前駆体を有機溶剤に溶解させやすくなる。

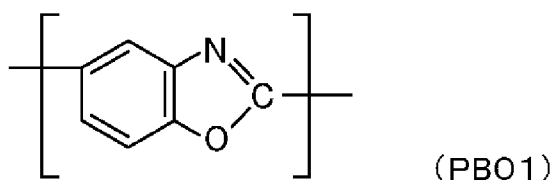
重量平均分子量は、通常、ポリスチレンを標準物質として用いたゲルパーミアクションクロマトグラフィー（GPC）法により求めることができる。

[0034] （ポリベンゾオキサゾール樹脂）

ポリベンゾオキサゾール樹脂は、下記一般式（PBO1）で表される構造単位を含むことが好ましい。

[0035] ポリベンゾオキサゾール樹脂を用いる場合、1のみのベンゾオキサゾール樹脂を用いてもよいし、2以上のポリベンゾオキサゾール樹脂を併用してもよい。

[0036] [化3]





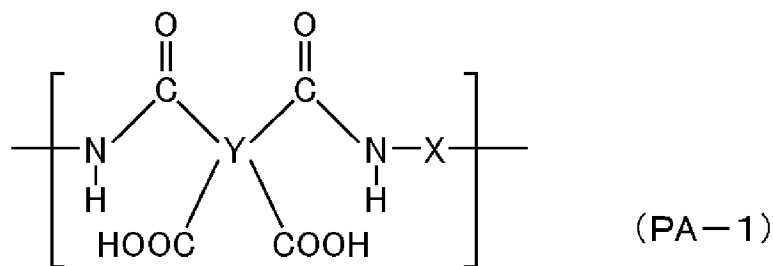
[0037] ポリベンゾオキサゾール樹脂は、ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体を閉環反応させることにより得ることができる。ポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体としては、ポリアミド樹脂を用いることができる。

[0038] (ポリアミド樹脂)

ポリアミド樹脂は、下記一般式 (PA-1) で表される構造単位を含むことが好ましい。

[0039] ポリアミド樹脂を用いる場合、1のみのポリアミド樹脂を用いてもよいし、2以上のポリアミド樹脂を併用してもよい。

[0040] [化4]



[0041] 一般式 (PA-1) において、Xは2価の有機基であり、Yは4価の有機基であり、XおよびYの少なくとも一方は、好ましくは、フッ素原子含有基である。有機溶剤溶解性の観点では、一般式 (PA-1) において、XおよびYの両方が、フッ素原子含有基であることが好ましい。

[0042] 一般式 (PA-1) において、Xの2価の有機基および/またはYの4価の有機基は、芳香環構造を含むことが好ましく、ベンゼン環構造を含むことがより好ましい。これにより耐熱性が一層高まる傾向がある。ここでのベンゼン環は、フッ素原子、フッ化アルキル基 (好ましくはトリフルオロメチル基) などのフッ素原子含有基で置換されていてもよいし、その他の基で置換されていてもよい。

一般式 (PA-1) におけるXの2価の有機基および/またはYの4価の有機基は、好ましくは、2~6個のベンゼン環が、単結合または2価の連結基を介して結合した構造を有する。ここでの2価の連結基としては、アルキレン基、フッ化アルキレン基、エーテル基などを挙げることができる。アル

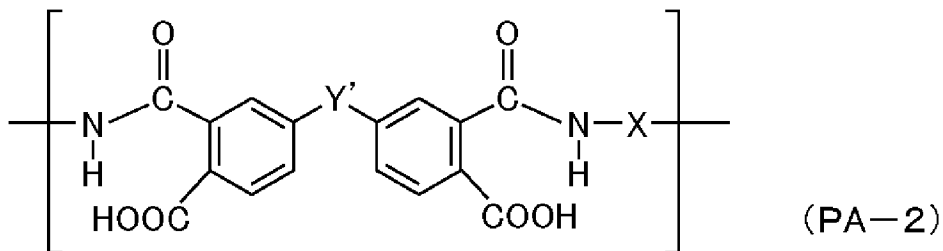
キレン基およびフッ化アルキレン基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

一般式 (PA-1) において、X の 2 価の有機基の炭素数は、例えば 6 ~ 30 である。

一般式 (PA-1) において、Y の 4 価の有機基の炭素数は、例えば 6 ~ 20 である。

[0043] ポリアミド樹脂は、下記一般式 (PA-2) で表される構造単位を含むことがより好ましい。

[0044] [化5]



[0045] 一般式 (PA-2) 中、

X は、一般式 (PA-1) における X と同義であり、

Y' は、単結合またはアルキレン基を表す。

[0046] 前述の通り、ポリアミド樹脂は、ポリイミド樹脂前駆体またはポリベンゾオキサゾール樹脂前駆体として用いることも可能である。

[0047] (ノボラック樹脂)

ノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを、無触媒または酸性触媒等の存在下で反応させて得られる樹脂であれば、用途に合わせて適宜選択することができる。たとえば、ランダムノボラック型やハイオルソノボラック型のものも用いることができる。

[0048] ノボラック樹脂を用いる場合、1 のみのノボラック樹脂を用いてもよいし、2 以上のノボラック樹脂を併用してもよい。

[0049] なお、このノボラック樹脂は、通常、フェノール類に対するアルデヒド類のモル比 (アルデヒド類 / フェノール類) を 0.5 ~ 1.0 に制御した上で、

反応させて得ることができる。

[0050] ノボラック樹脂を調製する際に用いられるフェノール類の具体例としては、たとえば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、キシレノール、アルキルフェノール類、カテコール、レゾルシン等が挙げられる。なお、これらのフェノール類は単独、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

[0051] また、ノボラック樹脂を調製する際に用いられるアルデヒド類としては、たとえば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド等のアルデヒド化合物、およびこれらのアルデヒド化合物の発生源となる物質、あるいはこれらのアルデヒド化合物の溶液等を用いることができる。なお、これらのアルデヒド類は単独、あるいは2種以上を混合して使用してもよい。

[0052] (シクロオレフィン樹脂)

シクロオレフィン樹脂としては、シクロオレフィン構造を有する樹脂全般を適宜用いることができる。

[0053] シクロオレフィン樹脂を用いる場合、1のみのシクロオレフィン樹脂を用いてもよいし、2以上のシクロオレフィン樹脂を併用してもよい。

[0054] 例えば、ノルボルネンおよびノルボルネン誘導体からなる群より選択される1種または2種以上を重合または共重合させた重合反応物または共重合反応物を用いることができる。

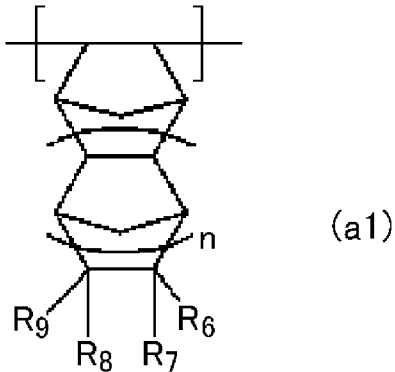
シクロオレフィン系樹脂は、好ましくは、以下に説明するシクロオレフィン構造を有するモノマーに由来する構造単位を含む。また、さらに好ましくは、以下に説明する環状酸無水物構造を有するモノマーに由来する構造単位を含む。

[0055] シクロオレフィン構造を有するモノマーに由来する構造単位としては、下記一般式(a1)で示される、ノルボルネン系モノマー由来の構造単位が、好ましく挙げられる。

一般式(a1)中、 $R_6$ 、 $R_7$ 、 $R_8$ および $R_9$ はそれぞれ独立して水素、ハロ

ゲン原子、または炭素数 1～30 の有機基であり、 $n$  は 0、1 または 2 である。

[0056] [化6]



[0057] 一般式 (a1) 中の  $R_6 \sim R_9$  は、例えば、それぞれ独立して、水素、ハロゲン原子、または炭素数 1～30 の有機基であることができる。

$R_6 \sim R_9$  は、好ましくは、それぞれ独立して水素、ハロゲン原子、または炭素数 1～10 の有機基であり、より好ましくは、それぞれ独立して水素、ハロゲン原子、または炭素数 1～3 の有機基であり、さらに好ましくは、それぞれ独立して水素、ハロゲン原子、または炭素数 1 の有機基である。

$R_6 \sim R_9$  を構成する有機基（例えば炭素数 1～30 の有機基）は、その構造中に O、N、S、P および Si から選択される 1 以上の原子を含んでもよい。また、 $R_6 \sim R_9$  のうち、任意の 2 つが互いに結合して、アルキリデン基、単環又は多環構造を形成してもよい。

[0058] <化合物 (C)>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、エポキシ基および（メタ）アクリロイル基からなる群より選択される少なくとも一種以上の反応性基、および 5 員環の含窒素複素環基を有する化合物 (C) を含有する。

[0059] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、化合物 (C) を 1 種のみ含んでもよいし、2 種以上含んでもよい。

[0060] 化合物 (C) が、5 員環の含窒素複素環基を有することにより、感光性樹脂組成物と基材との密着性が向上する傾向がある。詳細は不明であるが、化

合物（C）が有する含窒素複素環と基材表面との相互作用が、硬化膜と基材との密着性向上に寄与するものと考えられる。

さらに、化合物（C）が、エポキシ基および（メタ）アクリロイル基から選択される反応性基を有することで、化合物（C）と樹脂組成物に含まれる他の成分が反応したり、化合物（C）どうしで重合したりするようになり、化合物（C）が樹脂組成物と密接に絡み合うようになる。このことが硬化膜と基材との密着性をより一層向上させるものと考えられる。

[0061] 尚、化合物（C）が有する5員環の含窒素複素環基は、金属の中でも特に銅との親和性が高いため、本実施形態の感光性樹脂組成物は、銅めっきされた基材など、基材表面に銅が存在する基材との密着性が特に優れる傾向にある。

[0062] 化合物（C）は、5員環の含窒素複素環基として、トリアゾール基およびテトラゾール基からなる群より選択される少なくとも一種以上の基を有する化合物であることが好ましい。

[0063] トリアゾール基は、5員環に3つの窒素原子を含む複素環基である。窒素原子の位置が異なる2種の異性体があり、それぞれ1, 2, 3-トリアゾール基、1, 2, 4-トリアゾール基と呼ばれる。また、テトラゾール基は、5員環に4つの窒素原子を含む複素環基である。

[0064] トリアゾール基およびテトラゾール基は、イミダゾール基等の他の含窒素複素環基と比較して塩基性が弱く、これらを5員環の含窒素複素環基として採用することは、感光性樹脂組成物の保存性向上の観点から有利である。

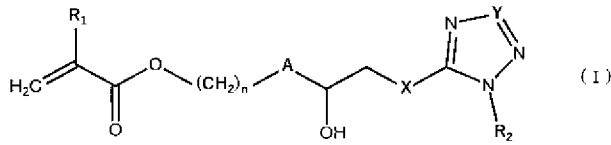
[0065] 化合物（C）は、分子末端に上記反応性基を有する化合物であることが好ましい。

[0066] 分子末端に上記反応性基を有することにより、化合物（C）と樹脂（A）との反応性が向上する傾向がある。

[0067] 化合物（C）は、一般式（1）で表される化合物を含むことが好ましい。

[0068]

[化7]



[0069] 一般式 (1) において、

$R_1$  は、水素原子またはメチル基であり、

$R_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数 1～20 である置換もしくは非置換のアルキル基、炭素原子数 3～15 である置換もしくは非置換のシクロアルキル基、または炭素原子数 6～20 である置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基であり、

X は、 $-S-$  または  $-NH-$  であり、

Y は、 $-CH=$  または  $-N=$  であり、

A は、 $-O-(CH_2)_m-$  または単結合であり、m は 1～10 の正の整数であり、

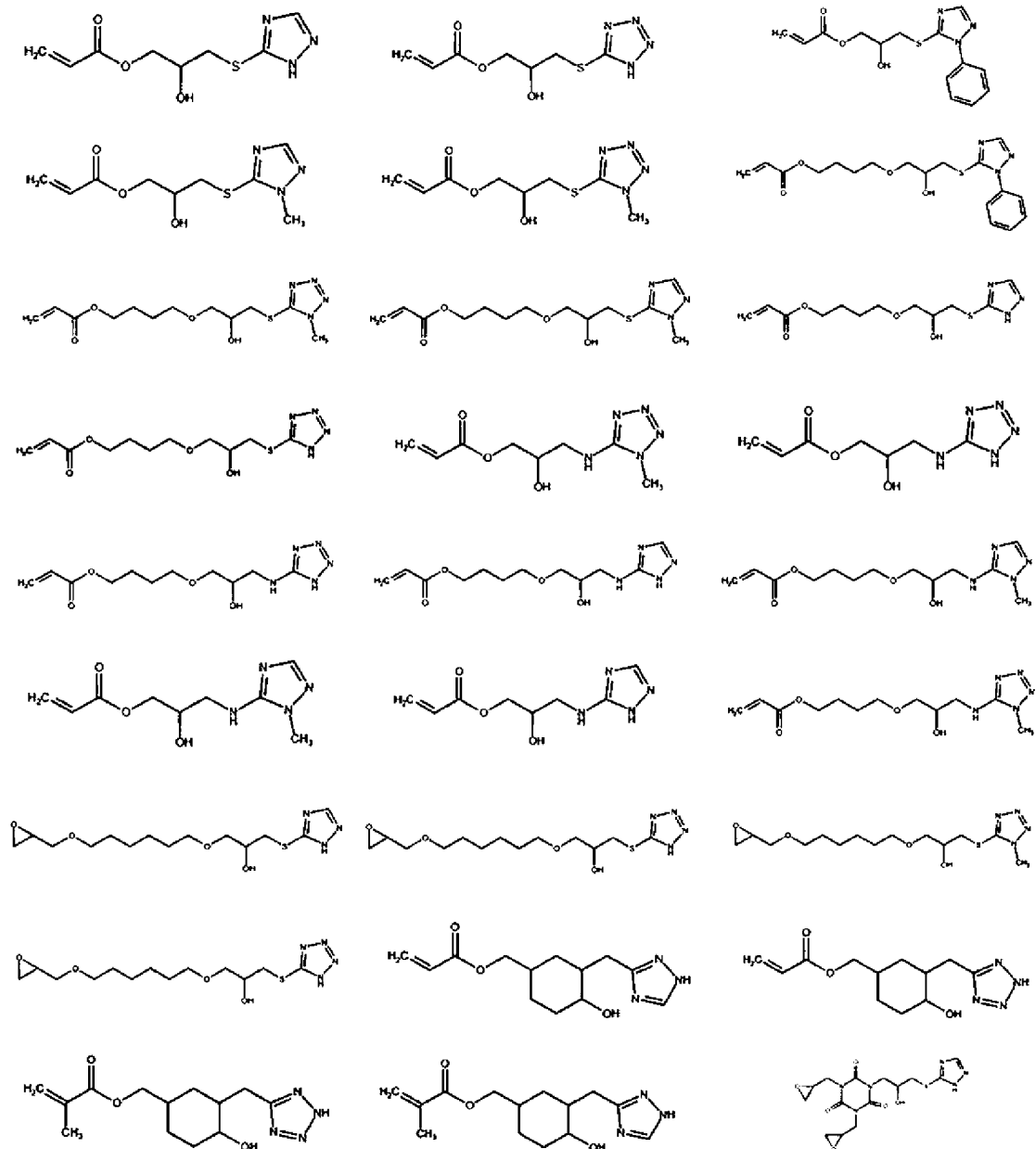
n は 1～10 の正の整数である。

[0070] 一般式 (1) において、X は、 $-S-$  であることが好ましい。[0071] 一般式 (1) において、X が  $-NH-$  であると、感光性樹脂組成物の塩基性が増大し、感光性樹脂組成物の保存性に悪影響を与えるおそれがあるためである。

[0072] 化合物 (C) の具体例としては、以下を挙げることができる。もちろん化合物 (C) はこれらのみに限定されない。

[0073]

[化8]



[0074] 化合物 (C) の含有量は、樹脂 (A) 100質量部に対して、例えば0.1質量部以上であり、好ましくは0.5質量部以上、より好ましくは1質量部以上である。化合物 (C) の含有量が0.1質量部以上であることにより、感光性樹脂組成物と基材との密着性が十分に向上する。

また、化合物 (C) の含有量は、樹脂 (A) 100質量部に対して、例えば30質量部以下であり、好ましくは20質量部以下、より好ましくは10質量部以下である。化合物 (C) の含有量が30質量部以下であることによ

り、感光性樹脂組成物における樹脂（A）の比率が維持され、感光性樹脂組成物から形成される樹脂膜が十分な強度を有するようになる。

[0075] <その他の添加剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、上述した樹脂（A）および化合物（C）以外の添加剤を任意で含有することができる。

[0076] （多官能（メタ）アクリル化合物）

本実施形態の感光性樹脂組成物は、好ましくは多官能（メタ）アクリル化合物を含む。

多官能（メタ）アクリル化合物とは、（メタ）アクリロイル基の個数が2以上である樹脂のことを指す。多官能（メタ）アクリル化合物は、重合により、樹脂（A）の骨格を「包む」ようなネットワーク構造を形成するものと考えられる。このような複雑に絡み合った構造が形成されることにより、樹脂膜の性能が良化すると推測される。

[0077] （メタ）アクリロイル基の個数に上限は特に無いが、原料入手の容易性などから、例えば11程度である。

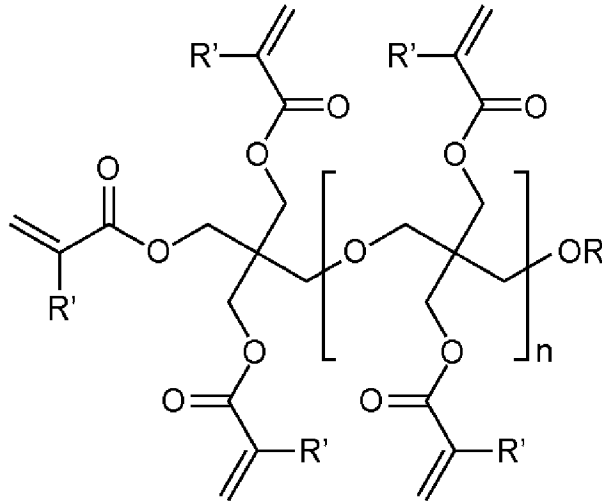
[0078] 大まかな傾向として、（メタ）アクリロイル基の個数が多い場合、硬化膜の耐薬品性が高まる傾向がある。一方、（メタ）アクリロイル基の個数が少ない場合、硬化膜の引張り伸びなどの機械物性が良好となる傾向がある。

[0079] 多官能（メタ）アクリル化合物としては、一例として、以下一般式で表される多官能（メタ）アクリル化合物を用いることができる。以下一般式において、R'は水素原子またはメチル基、nは0～3、Rは水素原子または（メタ）アクリロイル基である。

[0080]



[化9]



[0081] 多官能（メタ）アクリル化合物の具体例としては、以下を挙げるができる。もちろん、多官能（メタ）アクリル化合物はこれらのみ限定されない。

[0082] エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のポリオールポリアクリレート類、ビスフェノールAジグリシジルエーテルのジ（メタ）アクリレート、ヘキサジオールジグリシジルエーテルのジ（メタ）アクリレート等のエポキシアクリレート類、ポリイソシナネートとヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等の水酸基含有（メタ）アクリレートの反応によって得られるウレタン（メタ）アクリレートなど。

[0083] アロニックスM-400、アロニックスM-460、アロニックスM-402、アロニックスM-510、アロニックスM-520（東亜合成株式会社製）、KAYARAD T-1420、KAYARAD DPHA、KAYARAD DPCA20、KAYARAD DPCA30、KAYARAD DPCA60、KAYARAD DPCA120（日本化薬株式会社製）

）、ビスコート#230、ビスコート#300、ビスコート#802、ビスコート#2500、ビスコート#1000、ビスコート#1080（大阪有機化学工業株式会社製）、NKエステルA-BPE-10、NKエステルA-GLY-9E、NKエステルA-9550、NKエステルA-DPH（新中村化学工業株式会社製）などの市販品。

[0084] 多官能（メタ）アクリレート化合物を用いる場合、樹脂（A）100質量部に対する多官能（メタ）アクリレート化合物の量は、好ましくは1～150質量部、より好ましくは20～120質量部、さらに好ましくは50～100質量部である。

[0085] 前述のように、本実施形態の感光性樹脂組成物においては、硬化により、樹脂（A）と多官能（メタ）アクリレートとの「絡み合い構造」が形成されると考えられるが、樹脂（A）に対する多官能（メタ）アクリレート化合物の使用量を適切に調整することで、樹脂（A）と多官能（メタ）アクリレート化合物が適度に絡み合い、また、絡み合いに関与しない余分な成分が少なくなると考えられる。そして、性能が一層良化すると考えられる。

[0086] 感光性樹脂組成物が多官能（メタ）アクリル化合物を含む場合、1のみの多官能（メタ）アクリレート化合物を含んでもよいし、2以上の多官能（メタ）アクリレート化合物を含んでもよい。後者の場合、官能基数が異なる多官能（メタ）アクリレート化合物を併用することが好ましい。官能基数が異なる多官能（メタ）アクリレート化合物を併用することで、より複雑な「絡み合い構造」ができ、硬化膜の特性が一層向上すると考えられる。

ちなみに、市販の多官能（メタ）アクリレート化合物の中には、官能基数が異なる多官能（メタ）アクリレート化合物の混合物もある。

[0087] また、樹脂（A）と多官能（メタ）アクリル化合物とを併用する場合、硬化のメカニズムとして、多官能（メタ）アクリル化合物の重合反応を採用することができる。この重合反応は、原理的に脱水を伴わないので、加熱による収縮が小さいという点でも、樹脂（A）と多官能（メタ）アクリル化合物との併用は有利である。

## [0088] (感光剤)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、好ましくは感光剤を含む。

感光剤は、光により活性種を発生して感光性樹脂組成物を硬化させることが可能なものである限り、特に限定されない。

[0089] 感光剤は、好ましくは光ラジカル発生剤を含む。光ラジカル発生剤は、特に、多官能（メタ）アクリレート化合物を重合させるのに効果的である。

[0090] 用いることができる光ラジカル発生剤は特に限定されず、公知のものを適宜用いることができる。

例えば、2，2-ジエトキシアセトフェノン、2，2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、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-モルフォリノプロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、2-(ジメチルアミノ)-2-[4-(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-ブタノン等のアルキルフェノン系化合物；ベンゾフェノン、4，4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン、2-カルボキシベンゾフェノン等のベンゾフェノン系化合物；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等のベンゾイン系化合物；チオキサントン、2-エチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2，4-ジメチルチオキサントン、2，4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；2-(4-メトキシフェニル)-4，6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-4，6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-エトキシナフチル)

−4, 6−ビス(トリクロロメチル)−s−トリアジン、2−(4−エトキシカルボキニルナフチル)−4, 6−ビス(トリクロロメチル)−s−トリアジン等のハロメチル化トリアジン系化合物；2−トリクロロメチル−5−(2′−ベンゾフリル)−1, 3, 4−オキサジアゾール、2−トリクロロメチル−5−[β−(2′−ベンゾフリル)ビニル]−1, 3, 4−オキサジアゾール、4−オキサジアゾール、2−トリクロロメチル−5−フリル−1, 3, 4−オキサジアゾール等のハロメチル化オキサジアゾール系化合物；2, 2′−ビス(2−クロロフェニル)−4, 4′, 5, 5′−テトラフェニル−1, 2′−ビイミダゾール、2, 2′−ビス(2, 4−ジクロロフェニル)−4, 4′, 5, 5′−テトラフェニル−1, 2′−ビイミダゾール、2, 2′−ビス(2, 4, 6−トリクロロフェニル)−4, 4′, 5, 5′−テトラフェニル−1, 2′−ビイミダゾール等のビイミダゾール系化合物；1, 2−オクタジオン、1−[4−(フェニルチオ)フェニル]−2−(O−ベンゾイルオキシム)、エタノン、1−[9−エチル−6−(2−メチルベンゾイル)−9H−カルバゾール−3−イル]−, 1−(O−アセチルオキシム)等のオキシムエステル系化合物；ビス(η5−2, 4−シクロペンタジエン−1−イル)−ビス(2, 6−ジフルオロ−3−(1H−ピロール−1−イル)−フェニル)チタニウム等のチタノセン系化合物；p−ジメチルアミノ安息香酸、p−ジエチルアミノ安息香酸等の安息香酸エステル系化合物；9−フェニルアクリジン等のアクリジン系化合物；等を挙げることができる。これらの中でも、特にオキシムエステル系化合物を好ましく用いることができる。

[0091] 感光剤を用いる場合、1のみの感光剤を用いてもよいし、2以上の感光剤を用いてもよい。

感光剤の含有量は、多官能(メタ)アクリレート化合物100質量部に対して、例えば1~30質量部であり、好ましくは5~20質量部である。

[0092] (熱ラジカル開始剤)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、熱ラジカル開始剤を含んでもよい。

感光性樹脂組成物が添加剤として多官能（メタ）アクリル化合物を含有する場合、熱ラジカル開始剤を用いることにより、多官能（メタ）アクリル化合物の重合反応が促進され、硬化膜の耐熱性をより高める、かつ／または、硬化膜の耐薬品性（有機溶剤などに対する耐性）を高めることができる。

[0093] 熱ラジカル開始剤は、好ましくは、有機過酸化物を含む。有機過酸化物としては、オクタノイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ステアロイルパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、シュウ酸パーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)ヘキサン、1-シクロヘキシル-1-メチルエチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ヘキシルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ2-エチルヘキサノエート、m-トルイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンパーオキシド、アセチルパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド、ジ-t-ブチルパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、ジクミルパーオキシド、t-ブチルパーベンゾエート、パラクロロベンゾイルパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシド、などを挙げるることができる。

[0094] 熱ラジカル開始剤を用いる場合、1のみの熱ラジカル開始剤を用いてもよいし、2以上の熱ラジカル開始剤を用いてもよい。

熱ラジカル開始剤を用いる場合、その量は、多官能（メタ）アクリル化合物100質量部に対して、好ましくは0.1~30質量部、より好ましくは1~20質量部である。

[0095] (エポキシ樹脂)

[0096] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、エポキシ樹脂を含んでもよい。エポキシ樹脂は、樹脂(A)と結合を形成すると考えられ、このようにして形成された結合により、硬化膜の機械物性（引張り伸びなど）を高めることが可能である。

[0097] エポキシ樹脂の具体例としては、以下を挙げるることができる。もちろん、

エポキシ樹脂はこれらのみ限定されない。

ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールE型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールM型エポキシ樹脂（4，4′-（1，3-フェニレンジイソプリジエン）ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールP型エポキシ樹脂（4，4′-（1，4-フェニレンジイソプリジエン）ビスフェノール型エポキシ樹脂）、ビスフェノールZ型エポキシ樹脂（4，4′-シクロヘキシジエンビスフェノール型エポキシ樹脂）、テトラメチルビスフェノールF型エポキシ樹脂などのビスフェノール型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、テトラフェノール基エタン型ノボラック型エポキシ樹脂、縮合環芳香族炭化水素構造を有するノボラック型エポキシ樹脂などのノボラック型エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂などのアラルキル型エポキシ樹脂；ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフタレンジオール型エポキシ樹脂、2～4官能エポキシ型ナフタレン樹脂、ビナフチル型エポキシ樹脂、ナフタレンアラルキル型エポキシ樹脂などのナフタレン骨格を有するエポキシ樹脂；アントラセン型エポキシ樹脂；フェノキシ型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂；ノルボルネン型エポキシ樹脂；アダマンタン型エポキシ樹脂；フルオレン型エポキシ樹脂、リン含有エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ピキシレノール型エポキシ樹脂、トリヒドロキシフェニルメタン型エポキシ樹脂、スチルベン型エポキシ樹脂、テトラフェニロールエタン型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレートなどの複素環式エポキシ樹脂；N，N，N′，N′-テトラグリシジルメタキシレンジアミン、N，N，N′，N′-テトラグリシジルビスアミノメチルシクロヘキサン、N，N-ジグリシジルアニリンなどのグリシジルアミン類

や、グリシジル（メタ）アクリレートとエチレン性不飽和二重結合を有する化合物との共重合体；ブタジエン構造を有するエポキシ樹脂；ビスフェノールのジグリシジルエーテル化物；ナフタレンジオールのジグリシジルエーテル化物；フェノール類のグリシジルエーテル化物など。

[0098] エポキシ樹脂を添加剤として用いる場合、その量は、樹脂（A）100質量部に対して、例えば0.5～100質量部、好ましくは1～50質量部、さらに好ましくは3～20質量部である。

[0099] 添加剤としてエポキシ樹脂を用いる場合、1のみのエポキシ樹脂を用いてもよいし、2以上のエポキシ樹脂を併用してもよい。

[0100] （硬化触媒）

本実施形態の感光性樹脂組成物は、硬化触媒を含んでもよい。

感光性樹脂組成物が添加剤としてエポキシ樹脂を含有する場合、硬化触媒を用いることにより、エポキシ樹脂の重合反応が促進され、例えば硬化膜の引張り伸び率を一層向上させることができる。

[0101] 硬化触媒としては、エポキシ樹脂の硬化触媒（しばしば、硬化促進剤とも呼ばれる）として知られている化合物を挙げることができる。例えば、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7等のジアザビシクロアルケンおよびその誘導体；トリブチルアミン、ベンジルジメチルアミン等のアミン系化合物；2-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物；トリフェニルホスフィン、メチルジフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類；テトラフェニルホスホニウム・テトラフェニルボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラ安息香酸ボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフトイックアシッドボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフトイルオキシボレート、テトラフェニルホスホニウム・テトラナフチルオキシボレート、テトラフェニルホスホニウム・4,4'-スルフォニルジフェノレート等のテトラ置換ホスホニウム塩；ベンゾキノンとアダクトしたトリフェニルホスフィン等が挙げられる。なかでも、有機ホスフィン類が好ましく挙げられる。

[0102] 硬化触媒を用いる場合、その量は、エポキシ樹脂100質量部に対して、例えば1～80質量部、好ましくは5～50質量部、より好ましくは5～30質量部である。

[0103] (シランカップリング剤)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、シランカップリング剤を含んでもよい。

シランカップリング剤を用いることにより、感光性樹脂組成物により形成される樹脂膜と、基材との密着性をより高めることができる。

[0104] シランカップリング剤としては、例えば、アミノ基含有シランカップリング剤、エポキシ基含有シランカップリング剤、(メタ)アクリロイル基含有シランカップリング剤、メルカプト基含有シランカップリング剤、ビニル基含有シランカップリング剤、ウレイド基含有シランカップリング剤、スルフィド基含有シランカップリング剤、環状無水物構造を有するシランカップリング剤、などのシランカップリング剤を用いることができる。

[0105] 本実施形態においては、樹脂(A)としてポリイミド樹脂が用いられる場合、環状無水物構造を有するシランカップリング剤が好ましく用いられる。詳細は不明だが、環状無水物構造は、ポリイミドの主鎖、側鎖および/または末端と反応しやすく、そのために特に良好な密着性向上効果が得られると推測される。

[0106] シランカップリング剤が用いられる場合、単独で用いられてもよいし、2種以上のシランカップリング剤が併用されてもよい。

[0107] シランカップリング剤が用いられる場合、その使用量は、樹脂(A)の使用量を100質量部としたとき、例えば0.1～20質量部、好ましくは0.3～15質量部、より好ましくは0.4～12質量部、さらに好ましくは0.5～10質量部である。

[0108] (界面活性剤)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、界面活性剤を含んでもよい。

界面活性剤を含むことにより、感光性樹脂組成物の塗布性や、感光性樹脂



組成物により形成される樹脂膜の平坦性が一層高められる。

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、アルキル系界面活性剤、アクリル系界面活性剤などが挙げられる。

別観点として、界面活性剤は、非イオン性であることが好ましい。非イオン性の界面活性剤の使用は、例えば、組成物中の他成分との非意図的な反応を抑え、組成物の保存安定性を高める点で好ましい。

[0109] 界面活性剤は、フッ素原子およびケイ素原子の少なくともいずれかを含む界面活性剤を含むことが好ましい。これにより、均一な樹脂膜を得られること（塗布性の向上）や、現像性の向上に加え、接着強度の向上にも寄与する。このような界面活性剤としては、例えば、フッ素原子およびケイ素原子の少なくともいずれかを含むノニオン系界面活性剤であることが好ましい。界面活性剤として使用可能な市販品としては、例えば、D I C株式会社製の「メガファック（登録商標）」シリーズの、F-251、F-253、F-281、F-430、F-477、F-551、F-552、F-553、F-554、F-555、F-556、F-557、F-558、F-559、F-560、F-561、F-562、F-563、F-565、F-568、F-569、F-570、F-572、F-574、F-575、F-576、R-40、R-40-LM、R-41、R-94等の、フッ素を含有するオリゴマー構造の界面活性剤、株式会社ネオス製のフタージェント250、フタージェント251等のフッ素含有ノニオン系界面活性剤、ワッカー・ケミー社製のS I L F O A M（登録商標）シリーズ（例えばSD 100 TS、SD 670、SD 850、SD 860、SD 882）等のシリコン系界面活性剤が挙げられる。

また、スリーエム社製のFC4430やFC4432なども、好ましい界面活性剤として挙げることができる。

[0110] 界面活性剤が用いられる場合、単独で用いられてもよいし、2種以上の界面活性剤を併用してもよい。

[0111] 本実施形態の感光性樹脂組成物が界面活性剤を含む場合、その量は、樹脂

(A) の含有量を 100 質量部としたとき、例えば 0.001 ~ 1 質量部、好ましくは 0.005 ~ 0.5 質量部である。

[0112] (水)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、水を含んでもよい。

水の存在により、例えば、シランカップリング剤の加水分解反応が進行しやすくなり、基材と硬化膜との密着性がより高まる傾向がある。

[0113] 本実施形態の感光性樹脂組成物が水を含む場合、その量は、感光性樹脂組成物の全固形分（不揮発成分）100 質量部に対して、好ましくは 0.1 ~ 5 質量部、より好ましくは 0.2 ~ 3 質量部、さらに好ましくは 0.5 ~ 2 質量部である。

[0114] 感光性樹脂組成物の水分量は、カールフィッシャー法により定量することができる。

[0115] (溶剤／組成物の性状)

本実施形態の感光性樹脂組成物は、好ましくは溶剤を含む。これにより、基材（特に、段差を有する基材）に対して塗布法により感光性樹脂膜を容易に形成することができる。

溶剤は、通常、有機溶剤を含む。上述の各成分を溶解または分散可能で、かつ、各構成成分と実質的に化学反応しないものである限り、有機溶剤は特に限定されない。

[0116] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、トルエン、プロピレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセテート、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、ベンジルアルコール、プロピレンカーボネート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールメチル-n-プロピルエーテル、酢酸ブチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチ

ル、乳酸ブチル等が挙げられる。これらは単独で用いても、複数組み合わせ  
て用いてもよい。

[0117] 本実施形態の感光性樹脂組成物が溶剤を含む場合、本実施形態の感光性樹脂組成物は、通常、ワニス状である。本実施形態の感光性樹脂組成物がワニス状であることにより、塗布による均一な膜形成を行うことができる。また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、ワニス状であり且つ少なくとも樹脂（A）が溶剤に溶解していることが好ましい。

[0118] 感光性樹脂組成物中の不揮発成分を「全固形分」とすると、溶剤を用いる場合は、感光性樹脂組成物中の全固形分の濃度が、好ましくは10～50質量%、より好ましくは20～45質量%となるように用いられる。この範囲とすることで、各成分を十分に溶解または分散させることができる。また、良好な塗布性を担保することができ、ひいてはスピコート時の平坦性の良化にもつながる。さらに、不揮発成分の含有量を調整することにより、感光性樹脂組成物の粘度を適切に制御できる。

[0119] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、上記の成分に加えて、必要に応じて、上記の成分以外の成分を含んでもよい。そのような成分としては、例えば、酸化防止剤、シリカ等の充填材、増感剤、フィルム化剤等が挙げられる。

[0120] [樹脂膜]

本実施形態の樹脂膜は、上記の感光性樹脂組成物の硬化物から成る。

[0121] 例えば、電子装置の基材上に上記の感光性樹脂組成物を塗布し、硬化させ、樹脂膜を形成させることができる。

[0122] [電子装置]

本実施形態の電子装置は、上記の樹脂膜を備える。

[0123] 本実施形態の電子装置は、下記の製造工程により製造することができる。

[0124] 本実施形態の電子装置の製造工程は、

基材上に、上述の感光性樹脂組成物を用いて感光性樹脂膜を形成する膜形成工程と、

感光性樹脂膜を露光する露光工程と、

露光された感光性樹脂膜を現像する現像工程と、  
を含む。

また、本実施形態の電子装置の製造方法は、上述の現像工程の後に、露光された感光性樹脂膜を加熱して硬化させる熱硬化工程を含むことが好ましい。これにより、耐熱性が良好な硬化膜を得ることができる。

[0125] 膜形成工程は、通常、基材上に感光性樹脂組成物を塗布することで行われる。膜形成工程は、スピンドーター、バーコーター、スプレー装置、インクジェット装置等を用いて行うことができる。

次の露光工程の前に、塗布された感光性樹脂組成物中の溶剤を乾燥させるなどの目的で、適切な加熱を行うことが好ましい。この際の加熱は、例えば80～150℃の温度で、1～60分間加熱することで行う。

乾燥後の感光性樹脂膜の厚みは、最終的に得ようとする電子デバイスの構造に応じて適宜変わるが、例えば1～100μm程度、具体的には1～50μm程度である。

[0126] 露光工程における露光量は、特に限定されない。100～2000mJ/cm<sup>2</sup>が好ましく、200～1000mJ/cm<sup>2</sup>がより好ましい。

露光に用いられる光源は特に限定されず、感光性樹脂組成物中の感光剤が反応する波長の光（例えばg線やi線）を発する光源であればよい。典型的には高圧水銀灯が用いられる。

必要に応じて、露光後ベークを施してもよい。露光後ベークの温度は、特に限定されない。好ましくは50～150℃、より好ましくは50～130℃、さらに好ましくは55～120℃、特に好ましくは60～110℃である。また、露光後ベークの時間は、好ましくは1～30分間、より好ましくは1～20分間、さらに好ましくは1～15分間である。

露光工程においては、フォトマスクを用いることができる。これにより、感光性樹脂組成物を用いて所望の「パターン」を形成することができる。

[0127] 現像工程における現像液としては、例えば、有機系現像液、水溶性現像液等が挙げられる。本実施形態においては、現像液は、有機溶剤を含有するこ

とが好ましい。より具体的には、現像液は、有機溶剤を主成分とする現像液（成分の95質量%以上が有機溶剤である現像液）であることが好ましい。有機溶剤を含有する現像液で現像することにより、アルカリ現像液（水系）で現像する場合よりも、現像液によるパターンの膨潤を抑えること等が可能になる。つまり、よりファインなパターンを得やすい。

[0128] 現像液に使用可能な有機溶剤として具体的には、シクロペンタノンなどのケトン系溶剤、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）や酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル系溶剤、等が挙げられる。

現像液としては、有機溶剤のみからなり、不可避免的に含まれる不純物以外は含まない有機溶剤現像液を使用してもよい。不可避免的に含まれる不純物としては、金属元素や水分があるが、電子デバイスの汚染防止などの観点からは不可避免的に含まれる不純物は少ないに越したことは無い。

[0129] 現像液を感光性樹脂膜に接触させる方法は特に限定されない。一般的に知られている、浸漬法、パドル法、スプレー法などを適宜適用することができる。

[0130] 現像工程の時間は、通常5～300秒程度、好ましくは10～120秒程度の範囲で、樹脂膜の膜厚や形成されるパターンの形状などにに基づき適宜調整される。

[0131] 熱硬化工程の条件は特に限定されないが、例えば160～250℃程度の加熱温度で、30～240分程度とすることができる。

[0132] 以上、本発明の実施形態について述べたが、これらは本発明の例示であり、上記以外の様々な構成を採用することができる。また、本発明は上述の実施形態に限定されるものではなく、本発明の目的を達成できる範囲での変形、改良等は本発明に含まれる。

## 実施例

[0133] 本発明の実施態様を、実施例および比較例に基づき詳細に説明する。念のため述べておくと、本発明は実施例のみに限定されない。

## [0134] [各原料の合成]

## ＜樹脂（A-1）の合成＞

攪拌機および冷却管を備えた3Lのセパラブルフラスコに、2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン304.2g（0.95モル）、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物310.22g（1.00モル）及びガンマブチロラクトン（GBL）1434gを加えて窒素雰囲気下で室温にて16時間反応し重合反応を行った。続いてオイルバスにて反応液温度を180℃まで上げ3時間反応を行ったのち室温まで冷却してポリイミド樹脂溶液を作成した。

続いて、反応液をイソプロパノール／水＝4／7の混合溶液に攪拌しながら滴下し、樹脂固体を析出させた。得られた固体を荒濾過したのち、更にイソプロパノール／水＝4／7で洗浄してポリイミドの白色固体を得た。得られた白色固体を200℃にて真空乾燥し、樹脂（A-1）を得た。

樹脂（A-1）のGPC測定による重量平均分子量（Mw）は50,000であった。

## [0135] ＜樹脂（A-2）の合成＞

2Lのセパラブルフラスコに、GBL428g、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物155.11gおよび2-ヒドロキシエチルメタクリレート130.14gを入れ、室温でフラスコ内の成分を攪拌し完全に溶解させた。続いて室温下で攪拌しながらピリジン79.1gを加えて、更に室温で16時間攪拌した。

[0136] 上記のようにして得られた溶液を氷冷下で冷却攪拌しながら、その溶液に、ジシクロヘキシルカルボジイミド206.3gをGBL206gに溶解した溶液を30分かけて加えた。続いて4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル120.1gおよびGBL240gを加え、更に室温で2時間攪拌を続けた。

反応終了後、エタノール30gを加えて1時間攪拌した。その後、GBL400gを加え更に攪拌し、生じた沈殿物をろ過により取り除いた。これに

よりポリアミド酸エステルの反応液を得た。

得られた反応液を、室温下で、大量の30質量%メタノール水溶液に攪拌しながら滴下し、樹脂を沈殿させた。得られた沈殿物を濾取し、真空乾燥することにより、樹脂(A-2)を得た。

[0137] <化合物(C-1)の合成>

攪拌装置付きのセパラブルフラスコに、メタクリル酸グリシジル142.15g(1.00mol)、GBL589gを仕込み、室温で攪拌溶解した。更に攪拌しながら5-メルカプト-1-メチルテトラゾール110.3g(0.95mol)を添加した。次いでオイルバスにて溶液を60℃まで加熱し、更に60℃で6時間反応を行い、化合物(C-1)の30%GBL溶液を得た。

[0138] <化合物(C-2)の合成>

攪拌装置付きのセパラブルフラスコに、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル200.23g(1.00mol)、GBL691gを仕込み、室温で攪拌溶解した。更に攪拌しながら3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール96.07g(0.95mol)を添加した。次いでオイルバスにて溶液を60℃まで加熱し、更に60℃で6時間反応を行い、化合物(C-2)の30%GBL溶液を得た。

[0139] <化合物(C-3)の合成>

攪拌装置付きのセパラブルフラスコに、アクリル酸(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチル182.22g(1.00mol)、GBL820gを仕込み、室温で攪拌溶解した。更に攪拌しながら5-メルカプト-1-フェニル-1H-テトラゾール169.30g(0.95mol)を添加した。次いでオイルバスにて溶液を60℃まで加熱し、更に60℃で6時間反応を行い、化合物(C-3)の30%GBL溶液を得た。

[0140] <化合物(C-4)の合成>

攪拌装置付きのセパラブルフラスコに、2-[4-(2,3-エポキシプロポキシ)フェニル]-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-エポ

キシプロポキシ]フェニル)エチル]フェニル]プロパン592.00g (1.00mol)、GBL1580gを仕込み、室温で攪拌溶解した。更に攪拌しながら5-アミノ-1H-テトラゾール85.07g (1.00mol)を添加した。次いでオイルバスにて溶液を60℃まで加熱し、更に60℃で6時間反応を行い、化合物(C-4)の30%GBL溶液を得た。

[0141] <硬化触媒(H-1)の合成>

攪拌装置付きのセパラブルフラスコに、4,4'-ビスフェノールS37.5g (0.15mol)、メタノール100mLを仕込み、室温で攪拌溶解し、更に攪拌しながら予め50mLのメタノールに水酸化ナトリウム4.0g (0.1mol)を溶解した溶液を添加した。次いで予め150mLのメタノールにテトラフェニルホスホニウムブロマイド41.9g (0.1mol)を溶解した溶液を加えた。しばらく攪拌を継続し、300mLのメタノールを追加した後、フラスコ内の溶液を大量の水に攪拌しながら滴下し、白色沈殿を得た。沈殿を濾過、乾燥し白色結晶の硬化触媒(H-1)を得た。

[0142] [感光性樹脂組成物の調製]

後掲の表1に従い各原料を配合し、室温下で原料が完全に溶解するまで攪拌し、溶液を得た。その後、その溶液を孔径0.2μmのナイロンフィルターで濾過した。このようにして、ワニス状の感光性樹脂組成物を得た。

[0143] 表1における各成分の原料の詳細は下記のとおりである。

[0144] 樹脂(A)

(A-1) 上記で合成した樹脂(イミド環構造含有ポリイミド樹脂)

(A-2) 上記で合成した樹脂(ポリアミド酸エステル樹脂)

[0145] 化合物(C)

(C-1) 上記で合成した化合物(メタクリレート基とテトラゾール基を有する化合物)

(C-2) 上記で合成した化合物(アクリレート基とトリアゾール基を有する化合物)

(C-3) 上記で合成した化合物(アクリレート基とテトラゾール基を有



する化合物)

(C-4) 上記で合成した化合物 (エポキシ基とテトラゾール環を有する化合物)

[0146] 多官能 (メタ) アクリル化合物

(D-1) ビスコート # 802 (大阪有機工業 (株) 製、多官能アクリル化合物)

(D-2) A-9550 (新中村化学 (株) 製、多官能アクリル化合物)

(D-3) ビスコート # 300 (大阪有機工業 (株) 製、多官能アクリル化合物)

(D-4) ビスコート # 230 (大阪有機工業 (株) 製、多官能アクリル化合物)

[0147] 感光剤

(E-1) Irugacure OXE02 (BASF社製、オキシムエステル型光ラジカル発生剤)

[0148] 熱ラジカル開始剤

(F-1) パーカドックスBC (化薬ヌーリオン (株) 製)

[0149] エポキシ樹脂

(G-1) EXA-830CRP (DIC (株)、エポキシ樹脂)

[0150] 硬化触媒

(H-1) 上記で合成した硬化触媒 (ホスホニウム塩)

[0151] シランカップリング剤

(J-1) X-12-967C (信越化学工業 (株) 製)

(J-2) KBM-503 (信越化学工業 (株) 製)

[0152] 界面活性剤

(K-1) FC4432 (3M社製、フッ素系)

[0153] 溶剤

(L-1) 乳酸エチル (EL)

(L-2) ガンマーブチロラクトン (GBL)

[0154] 水

(M-1) イオン交換水

[0155] [密着性：テープテスト]

<テープテスト用基板の作成>

感光性樹脂組成物を、表面に3000Åのメッキ銅層を有した12インチシリコンウェハ上に、乾燥後の膜厚が10μmとなるようにスピコートにて塗布し、続いて120℃で3分間加熱することで、感光性樹脂膜を得た。

得られた感光性樹脂膜に、i線ステッパーにて、フォトマスクを介さずに300mJ/cm<sup>2</sup>の露光を行った。その後、露光された樹脂膜をシリコンウェハごとスプレー現像機にて、シクロペンタノンおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて、現像した。続いて、スピンドライにて風乾し、120℃で2分間、ホットプレート上で乾燥を行った。さらにその後、窒素雰囲気下、200℃で90分間熱処理した。以上により、テープテスト用基板を得た。

[0156] <テープテスト>

テープテスト用基板の作成にて得られた基板上のフィルムに、カッターを用いて1mm×1mmのパターンを100個作成した。次いで、かかるパターンの表面に対し、剥離強度が3.0mN/10mmのセロテープ（登録商標）を貼り付けた後に、セロテープ（登録商標）を垂直に剥がした。次いで、剥離したパターンの数を数えた。なお、本評価においては、パターンの剥離数が少ないほど銅への密着性が良好であると評価した。

[0157] [密着性：90度ピール強度]

<90度ピール強度評価用基板の作成>

感光性樹脂組成物を、表面に3000Åのメッキ銅層を有した12インチシリコンウェハ上に、乾燥後の膜厚が10μmとなるようにスピコートにて塗布し、続いて120℃で3分間加熱することで、感光性樹脂膜を得た。

得られた感光性樹脂膜に、i線ステッパーにて、幅6.5mm、長さ50mmの範囲が露光されるようにフォトマスクを介して、300mJ/cm<sup>2</sup>の

露光を行った。その後、露光された樹脂膜をシリコンウェハごとスプレー現像機にて、シクロペンタノンおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて、現像した。続いて、スピンドライにて風乾後、120℃で2分間、ホットプレート上で乾燥を行った。さらにその後、窒素雰囲気下、200℃で90分間熱処理し、硬化膜を得た。

続いて、得られた幅6.5mm、長さ50mmの硬化膜が残るようにシリコンウェハをカットし、硬化膜の端部(5mm)をCuエッチング液に23℃で24時間浸漬後、水洗・乾燥し、端部のフィルムが剥離した90度ピール強度評価用基板を得た。

[0158] <90度ピール強度>

90度ピール強度評価用基板の作成にて得られた基板について、90度ピール強度測定装置(島津製作所(株)製、AUTOGRAPH AG-Plus)にセットし、剥離速度20mm/分にて1cm剥離を行い、剥離強度の平均値を評価した。90度ピール強度の単位はN/cmである。90度ピール強度は信頼性の面から高い方が好ましい。

[0159] [耐熱性：ガラス転移温度]

<ガラス転移温度測定用試験片の作成>

上記<90度ピール強度評価用基板の作成>と同様の方法で得られた感光性樹脂膜に、i線ステッパーにて幅5mm、長さ50mmの範囲が露光されるようにフォトマスクを介して300mJ/cm<sup>2</sup>の露光を行った。その後、露光された樹脂膜をシリコンウェハごとスプレー現像機にて、シクロペンタノンおよびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて、現像した。続いて、スピンドライにて風乾後、120℃で、2分間ホットプレート上で乾燥を行った。さらにその後、窒素雰囲気下、200℃で90分間熱処理し、硬化膜を得た。

得られた硬化物を2質量%フッ酸水溶液中に浸漬することで基板より剥離し、水洗後、60℃で10時間乾燥して、試験片(50mm×5mm×10μm厚)を得た。

## [0160] &lt;ガラス転移温度の測定&gt;

熱機械分析装置（セイコーインスツルメンツ社製、TMA/SS6000）を用いて、得られた試験片を、10℃/分の昇温速度で300℃まで加熱し、得られた試験片の熱膨張率を測定した。

次いで、得られた測定結果に基づき、熱膨張率の変曲点から硬化物のガラス転移温度（T<sub>g</sub>）を算出した。T<sub>g</sub>の単位は、℃である。熱膨張率に変曲点が観察されなかったものについては、T<sub>g</sub>>300℃として評価した。

## [0161] [引張り伸び率]

まず、上記<ガラス転移温度（T<sub>g</sub>）の測定>と同様にして試験片を作成した。

得られた試験片について、引張試験機（オリエンテック社製、テンシロンRTC-1210A）を用い、23℃雰囲気下、JIS K 7161に準拠した方法で引張試験を実施し、試験片の引張伸び率を測定した。引張試験における延伸速度は、5mm/分とした。引張伸び率の単位は、%である。

## [0162] [パターンニング性]

感光性樹脂組成物を、表面に3000Åのメッキ銅層を有した12インチシリコンウェハ上に、乾燥後の膜厚が5μmとなるようにスピコートし、ホットプレートにて100℃で3分間乾燥し、感光性樹脂膜を得た。この感光性樹脂膜に、凸版印刷社製マスク（テストチャートNo. 1：幅0.5～50μmの残しパターンおよび抜きパターンが描かれている）を通して、i線ステッパー（ニコン社製、NSR-4425i）を用いて、露光量を変化させながらi線を照射した。

スプレー現像機にて、シクロペンタノンを用いて2500回転で30秒、続いてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを用いて2500回転で10秒現像した。更に2500回転で10秒スピンドライにて風乾後、ホットプレート上120℃で2分間の乾燥を行った。さらにその後、窒素雰囲気下、200℃で90分間熱処理し、パターン付きの硬化膜を得た。

得られたパターンについて観察し、7μmφのビアホールが開口したもの

を◎（とても良い）、 $10\mu\text{m}$ 中のビアホールが開口したものを○（良い）、 $10\mu\text{m}$ のビアホールが開口しなかったものを×（悪い）として評価した。

[0163] [常温粘度変化率]

配合直後の感光性樹脂組成物の粘度を、E型粘度計（TVE-25L）にて測定した。この時の粘度をAとした。その後、感光性樹脂組成物のワニス<sup>2</sup>を $23^\circ\text{C}$ にて7日間保管を行い、再度粘度を測定した。この時の粘度をBとした。

粘度Aおよび粘度Bを下記式に代入して、粘度変化率を算出した。粘度変化率が5%以下のものを◎（とても良い）、5%超え10%以下のものを○（良い）、10%を超えたものを×（悪い）として評価した。粘度変化率は、安定した膜厚を得るために、低いほうが好ましい。

$$\text{粘度変化率 [\%]} = \{ (\text{粘度A} - \text{粘度B}) / \text{粘度A} \} \times 100$$

[0164] [熱サイクル試験]

<熱サイクル試験用サンプルの作製>

酸化膜付きの12インチシリコンウェハ上に、幅 $5\mu\text{m}$ ／ピッチ $5\mu\text{m}$ 、高さ $5\mu\text{m}$ の櫛歯型のCu配線を形成したCu配線基板を作製した。

感光性樹脂組成物を、上記Cu配線基板上に、スピンコートによって、乾燥後の膜厚（配線がない部分の厚み）が $10\mu\text{m}$ になるように塗布し、 $120^\circ\text{C}$ で3分乾燥して感光性樹脂膜を形成した。

得られた感光性樹脂膜に、i線ステッパーを用いて、フォトマスクを介さずに $300\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光を行った。その後スプレー現像機にてシクロペンタノンを用いて2500回転で30秒、続いてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートにて2500回転で10秒現像した。更に2500回転で10秒スピンドライにて風乾後、ホットプレート上 $120^\circ\text{C}$ で2分間の乾燥を行った。さらにその後、窒素雰囲気下、 $200^\circ\text{C}$ で90分間熱処理し、熱サイクル試験用サンプルを得た。

[0165] <熱サイクル試験>

熱サイクル試験用サンプルの作製にて得られた試験サンプルを温度サイクル試験装置（TCT装置）（エスペック製、TSA-72EH-W）にセットし、-60℃から200℃への昇温およびその後の-60℃への降温を1サイクルとして、200サイクルの処理を行った。

続いて、FIB（集束イオンビーム）処理にて、Cu配線部の断面を出し、SEMにて観察した。各実施例および比較例において、それぞれ、合計10か所の配線と樹脂膜の界面を観察した。

10か所すべてで剥離が観察されなかった場合を○（良い）、1か所でも剥離が観察されたものを×（悪い）と評価した。

[0166] [表1]

表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	比較例1
配合組成 [質量部]	樹脂(A)	100	100	100	100	100	100
	(A-1)	---	---	---	---	---	---
	(A-2)	5	---	---	---	---	100
	(C-1)	---	---	---	---	---	---
	(C-2)	---	5	---	---	2	10
	(C-3)	---	---	5	---	---	---
	(C-4)	---	---	---	5	---	---
	(D-1)	40	40	40	40	40	40
	(D-2)	20	20	20	20	20	20
	(D-3)	10	10	10	10	10	10
	(D-4)	10	10	10	10	10	10
	感光剤	10	10	10	10	10	10
	熱安定剤	10	10	10	10	10	10
	硬化剤	10	10	10	10	10	10
硬化触媒	3	3	3	3	3	3	
シランカップリング剤	2	2	2	2	2	2	
(J-1)	5	5	5	5	5	5	
(J-2)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
界面活性剤	263	263	263	263	263	263	
(L-1)	263	263	263	263	263	263	
(L-2)	263	263	263	263	263	263	
水	2	2	2	2	2	2	
(M-1)	0	0	0	0	0	0	
密着性:テープテスト	1.4	1.5	1.3	1.6	1.1	1.1	<0.1
密着性:90度ピール強度	230	230	230	240	230	220	210
耐熱性:ガラス転移温度	50	60	60	50	50	60	50
引張伸び率	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
バターン/グ性	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
常温粘度変化率	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗	⊗
熱サイクル試験	○	○	○	○	○	○	×

[0167] 表1に示されるとおり、実施例1～7の感光性樹脂組成物は、比較例1と比較して、テープテスト、90°ピール強度および熱サイクル試験の結果がいずれも優れていた。これらの評価結果により、実施例1～7の感光性樹脂

組成物は、基板との密着性に優れることが理解される。

[0168] この出願は、2021年3月26日に出願された日本出願特願2021-054154号を基礎とする優先権を主張し、その開示の全てをここに取り込む。

## 請求の範囲

[請求項1] ポリイミド樹脂およびその前駆体、ポリベンゾオキサゾール樹脂およびその前駆体、ポリアミド樹脂、ノボラック樹脂、ならびにシクロオレフィン樹脂からなる群より選択される少なくとも一種以上の樹脂 (A) と、

エポキシ基および(メタ)アクリロイル基からなる群より選択される少なくとも一種以上の反応性基、および5員環の含窒素複素環基を有する化合物 (C) と、

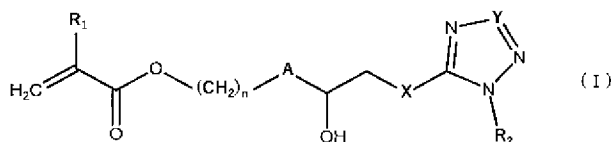
を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

[請求項2] 前記化合物 (C) が、前記5員環の含窒素複素環基として、トリアゾール基およびテトラゾール基からなる群より選択される少なくとも一種以上の基を有する化合物である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項3] 前記化合物 (C) が、分子末端に前記反応性基を有する化合物である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項4] 前記化合物 (C) として、下記一般式 (I) で表される化合物を含む、請求項1～3の何れか一項に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



前記一般式 (I) において、

$R_1$  は、水素原子またはメチル基であり、

$R_2$  は、水素原子、ハロゲン原子、炭素原子数1～20である置換もしくは非置換のアルキル基、炭素原子数3～15である置換もしくは非置換のシクロアルキル基、または炭素原子数6～20である置換もしくは非置換の芳香族炭化水素基であり、



Xは、 $-S-$ または $-NH-$ であり、

Yは、 $-CH=$ または $-N=$ であり、

Aは、 $-O-(CH_2)_m-$ または単結合であり、Aにおけるmは1～10の正の整数であり、

nは1～10の正の整数である。

- [請求項5] 前記一般式(1)において、Xが $-S-$ である、請求項4に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] さらに、多官能(メタ)アクリル化合物を含む、請求項1～5のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] さらに、感光剤を含む、請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 請求項1～7の何れか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる樹脂膜。
- [請求項9] 請求項8に記載の樹脂膜を備える電子装置。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/013565

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<p><i>C08K 5/3472</i>(2006.01)i; <i>C08L 45/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 61/06</i>(2006.01)i; <i>C08L 101/00</i>(2006.01)i; <i>C08L 79/04</i>(2006.01)i; <i>C08L 79/08</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/004</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/027</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/037</i>(2006.01)i; <i>G03F 7/038</i>(2006.01)i  FI: G03F7/027 502; G03F7/004 501; G03F7/037; G03F7/038 504; C08L101/00; C08K5/3472; C08L79/04 B; C08L79/08; C08L61/06; C08L45/00</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08K5/3472; C08L45/00; C08L61/06; C08L101/00; C08L79/04; C08L79/08; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/037; G03F7/038		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2006-119513 A (KANEKA CORP.) 11 May 2006 (2006-05-11) claims, examples	1, 3, 6-9
A		2, 4-5
X	JP 2020-091464 A (ASAHI KASEI CORP.) 11 June 2020 (2020-06-11) claims, examples	1, 3, 6-9
A		2, 4-5
X	JP 2018-005186 A (ASAHI KASEI CORP.) 11 January 2018 (2018-01-11) claims, examples	1-3, 6-9
A		4-5
A	JP 2002-258485 A (ASAHI KASEI CORP.) 11 September 2002 (2002-09-11) claims, examples	1-9
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>03 June 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>14 June 2022</b>
Name and mailing address of the ISA/JP <b>Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan</b>		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/JP2022/013565**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2006-119513 A	11 May 2006	(Family: none)	
JP 2020-091464 A	11 June 2020	TW 201945439 A	
JP 2018-005186 A	11 January 2018	(Family: none)	
JP 2002-258485 A	11 September 2002	(Family: none)	

<p>A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08K 5/3472(2006.01)i; C08L 45/00(2006.01)i; C08L 61/06(2006.01)i; C08L 101/00(2006.01)i;                  C08L 79/04(2006.01)i; C08L 79/08(2006.01)i; G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/027(2006.01)i;                  G03F 7/037(2006.01)i; G03F 7/038(2006.01)i                  FI: G03F7/027 502; G03F7/004 501; G03F7/037; G03F7/038 504; C08L101/00; C08K5/3472; C08L79/04 B;                  C08L79/08; C08L61/06; C08L45/00</p>																										
<p>B. 調査を行った分野</p> <p>調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））</p> <p>C08K5/3472; C08L45/00; C08L61/06; C08L101/00; C08L79/04; C08L79/08; G03F7/004; G03F7/027; G03F7/037;                  G03F7/038</p> <p>最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの</p> <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2022年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2022年</td> </tr> </table> <p>国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）</p> <p>CAplus/REGISTRY (STN)</p>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																
日本国実用新案公報	1922 - 1996年																									
日本国公開実用新案公報	1971 - 2022年																									
日本国実用新案登録公報	1996 - 2022年																									
日本国登録実用新案公報	1994 - 2022年																									
<p>C. 関連すると認められる文献</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>引用文献の カテゴリー*</th> <th>引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th>関連する 請求項の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2006-119513 A (株式会社カネカ) 11.05.2006 (2006 - 05 - 11) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1, 3, 6-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2, 4-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2020-091464 A (旭化成株式会社) 11.06.2020 (2020 - 06 - 11) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1, 3, 6-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>2, 4-5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>JP 2018-005186 A (旭化成株式会社) 11.01.2018 (2018 - 01 - 11) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-3, 6-9</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td></td> <td>4-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-258485 A (旭化成株式会社) 11.09.2002 (2002 - 09 - 11) 特許請求の範囲, 実施例</td> <td>1-9</td> </tr> </tbody> </table>			引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	X	JP 2006-119513 A (株式会社カネカ) 11.05.2006 (2006 - 05 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1, 3, 6-9	A		2, 4-5	X	JP 2020-091464 A (旭化成株式会社) 11.06.2020 (2020 - 06 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1, 3, 6-9	A		2, 4-5	X	JP 2018-005186 A (旭化成株式会社) 11.01.2018 (2018 - 01 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1-3, 6-9	A		4-5	A	JP 2002-258485 A (旭化成株式会社) 11.09.2002 (2002 - 09 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1-9
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号																								
X	JP 2006-119513 A (株式会社カネカ) 11.05.2006 (2006 - 05 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1, 3, 6-9																								
A		2, 4-5																								
X	JP 2020-091464 A (旭化成株式会社) 11.06.2020 (2020 - 06 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1, 3, 6-9																								
A		2, 4-5																								
X	JP 2018-005186 A (旭化成株式会社) 11.01.2018 (2018 - 01 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1-3, 6-9																								
A		4-5																								
A	JP 2002-258485 A (旭化成株式会社) 11.09.2002 (2002 - 09 - 11) 特許請求の範囲, 実施例	1-9																								
<p><input type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。</p>																										
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&amp;” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献													
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの																									
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの																									
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの																									
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献																									
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献																										
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献																										
<p>国際調査を完了した日</p> <p>03.06.2022</p>	<p>国際調査報告の発送日</p> <p>14.06.2022</p>																									
<p>名称及びあて先</p> <p>日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号</p>	<p>権限のある職員（特許庁審査官）</p> <p>高橋 純平 2C 5706</p> <p>電話番号 03-3581-1101 内線 3221</p>																									

国際調査報告  
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/013565

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2006-119513 A	11.05.2006	(ファミリーなし)	
JP 2020-091464 A	11.06.2020	TW 201945439 A	
JP 2018-005186 A	11.01.2018	(ファミリーなし)	
JP 2002-258485 A	11.09.2002	(ファミリーなし)	