

明 細 書

発明の名称：樹脂組成物、硬化物、電子部品および表示装置

技術分野

[0001]

本発明は、可溶性樹脂、有機塩および溶剤を含有する樹脂組成物、当該樹脂組成物を硬化した硬化物、当該硬化物を具備する電子部品ならびに当該硬化物を具備する表示装置に関する。

背景技術

[0002] 電子部品の表面保護膜や層間絶縁膜には、耐熱性や電気絶縁性及び機械特性に優れたポリイミド系材料やポリベンゾオキサゾール系材料などが広く使用されている。電子部品の製造工程において、金属層を絶縁膜上に形成する場合があるが、両者の密着性が不十分であると界面で剥離が生じ、電子部品の信頼性に劣る。よって、絶縁膜に用いられる材料は金属層との密着性に優れる事が求められ、開発段階の評価においては金属基板との密着性に優れる事が求められる。

[0003] この課題に対して、塩基性含窒素化合物やチオール誘導体の添加物を含む樹脂組成物（特許文献1～3参照）が開示されている。

[0004] また、電子部品の高集積化に必要な微細加工の要求を満たすため、絶縁膜には感光剤を含有する事でフォトリソグラフィ法を用いてパターン加工可能とした樹脂組成物が用いられる場合があり、その場合は数 μm ～十数 μm 程度の微細パターン加工性を有する樹脂組成物が好適に用いられる。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2007-39486号公報

特許文献2：特開2003-5369号公報

特許文献3：国際公開第2014/115233号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献 1 と特許文献 3 に記載の樹脂組成物は、室温で保存した際に樹脂の反応が促進されて粘度が上昇するため、特許文献 2 に記載の樹脂組成物は、樹脂と添加物の相溶性に劣るため、いずれも保存安定性に課題があった。

[0007] そこで本発明は、基板密着性に優れ、かつ保存安定性に優れる樹脂組成物を提供することを課題とする。

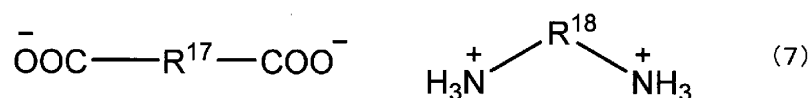
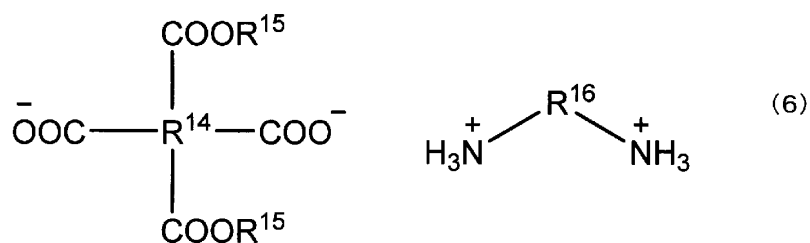
課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するため、本発明は以下の構成を有する。すなわち、

[1] (A) 可溶性樹脂、(B) 有機塩および(C) 溶剤を含有する樹脂組成物であって、前記(B) 有機塩がカルボキシ基を有する有機化合物と、アミノ基を有する有機化合物から形成される有機塩であって、前記(A) 可溶性樹脂 100 質量部に対して、前記(B) 有機塩が 0.01～10 質量部である樹脂組成物。

[2] 前記(B) 有機塩が、式(6)または式(7)で表される構造を有する有機塩を含有する[1]に記載の樹脂組成物。

[0009] [化1]



[0010] (式(6)中、 R^{14} は炭素数4～40の4価の有機基を表す。 R^{15} は水素原子または炭素数1～10の1価の有機基を表す。 R^{16} は炭素数1～40の2価の有機基を表す。)

(式(7)中、 R^{17} は炭素数1～40の2価の有機基を表す。ただし R^{17} はカルボキシ基とカルボン酸エステル基を含まない。 R^{18} は炭素数1～40の

2価の有機基を表す。)

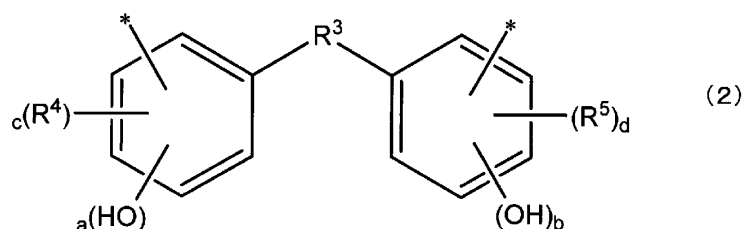
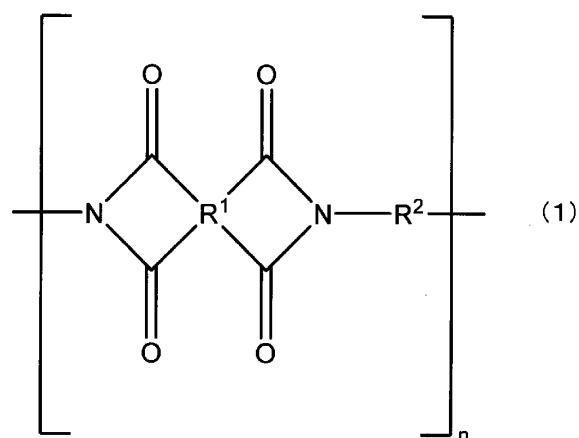
[3] 前記(A)可溶性樹脂が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの可溶性樹脂を含有する[1]または[2]に記載の樹脂組成物。

[4] さらに(D)感光剤を含有する[1]～[3]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[5] 前記(A)可溶性樹脂が、
式(1)で表される構造を有するポリイミド、
式(3)で表される構造を有するポリベンゾオキサゾール、
式(4)で表される構造を有し、式(4)中のgが2であるポリイミド前駆体、
式(4)で表される構造を有し、式(4)中のgが0であるポリベンゾオキサゾール前駆体、
およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの可溶性樹脂を含有する、[1]～[4]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0011]

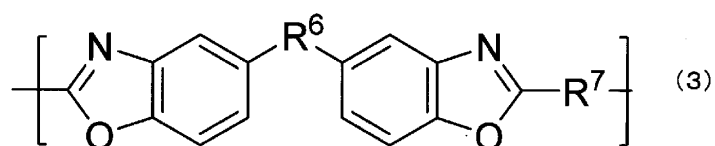
[化2]



[0012] (式(1)中、 R^1 は炭素数4～40の4価の有機基を表す。 R^2 は式(2)で表される構造を表す。)

(式(2)中、 R^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ で表され、 R^4 および R^5 は炭素数1～20の1価の有機基を表す。 a および b は、それぞれ独立に、1～4の整数を表し、 c および d は、それぞれ独立に、0～1の整数を表す。 $*$ は化学結合を表す。)

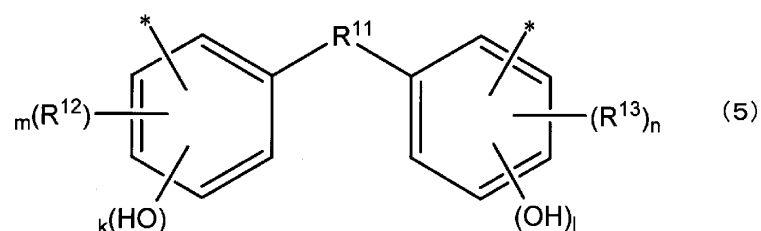
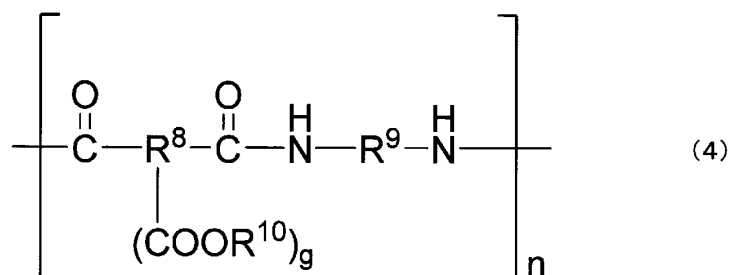
[0013] [化3]



[0014] (式(3)中、 R^6 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ で表される。 R^7 は炭素数4～40の2価の有機基を表す。)

[0015]

[化4]

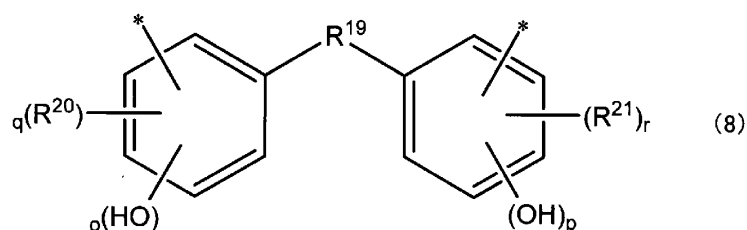


[0016] (式(4)中、 R^8 は炭素数4～40の2～4価の有機基を表す。 R^9 は式(5)で表される構造を表す。 R^{10} は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。 g は、0または2を表す。)

(式(5)中、 R^{11} は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ で表され、 R^{12} および R^{13} は炭素数1～20の1価の有機基を表す。 k および l は、それぞれ独立に、1～4の整数を表し、 m および n は、それぞれ独立に、0～1の整数を表す。 $*$ は化学結合を表す。)

[6] 前記式(6)中の R^{16} 、および前記式(7)中の R^{18} が、式(8)で表される構造である[1]～[5]のいずれかに記載の樹脂組成物。

[0017] [化5]



[0018] (式(8)中、 R^{19} は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ で表され、 R^{20} および R^{21} は炭素数1～20の1価の有機基を表す。 o お

よび p は、それぞれ独立に、1～4の整数を表し、 q および r は、それぞれ独立に、0～1の整数を表す。 $*$ は化学結合を表す。)

[7] 前記式(8)中の R^{19} が、 $-C(CF_3)_2-$ である[6]に記載の樹脂組成物、である。

[8] [1]～[7]のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

[9] [8]に記載の硬化物を具備する電子部品。

[10] [8]に記載の硬化物を具備する表示装置。

発明の効果

[0019] 本発明は、基板密着性に優れ、かつ保存安定性に優れる樹脂組成物を提供する。さらに感光剤を含有する状態では、微細パターン加工性を有する樹脂組成物を提供する。

発明を実施するための形態

[0020] 以下、本発明を詳細に説明する。

[0021] <(A)可溶性樹脂>

本発明の樹脂組成物は、(A)可溶性樹脂を含有する。本発明における可溶性樹脂とは、有機溶媒またはアルカリ水溶液100gに対して、25℃において0.1g以上溶解する樹脂を指す。

[0022] 有機溶媒としては、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジオキサン、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エチルエーテル、アセトン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチル、酢酸プロピル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、3-メチル-3-メトキシブタノール、トルエン、キシレン、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-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、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N,N'-ジメチルプロピレン尿素、1,3-ジメチルイソブチルアミ

ド、メトキシー-N, N-ジメチルプロピオンアミド、ブトキシー-N, N-ジメチルプロピオンアミド等が挙げられる。

[0023] アルカリ水溶液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TM AH)、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン等の水溶液が挙げられる。

[0024] (A) 可溶性樹脂としては、ポリイミド、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリアミド、ポリアミドイミド、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリウレア、ポリエステル、ポリシロキサン等が挙げられる。また、これらの樹脂を2種類以上含有してもよい。これらの中でも、耐熱性、強度、基板密着性に優れる点から、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの可溶性樹脂を含むことが好ましい。

[0025] ポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールは、主鎖構造内にイミド環またはオキサゾール環の環状構造を有する樹脂である。またそれらの前駆体であるポリイミド前駆体およびポリベンゾオキサゾール前駆体は、脱水閉環することでイミド環またはベンゾオキサゾール環構造を形成する樹脂である。

[0026] ポリイミドは、テトラカルボン酸や対応するテトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリド等と、ジアミンや対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミン等を反応させることで得られ、テトラカルボン酸に由来する有機基とジアミンに由来する有機基を有する。例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させて得られる、ポリイミド前駆体の1つであるポリアミド酸を、加熱処理により脱水閉環することで得られる。この加熱処理時には、m-キシレン等の水と共沸する溶媒を加えてもよい。或いは、カルボン酸無水物やジシクロヘキシルカルボジイ

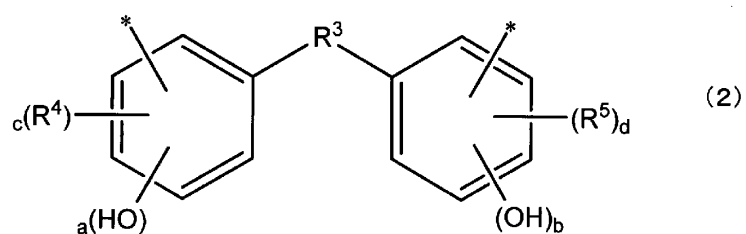
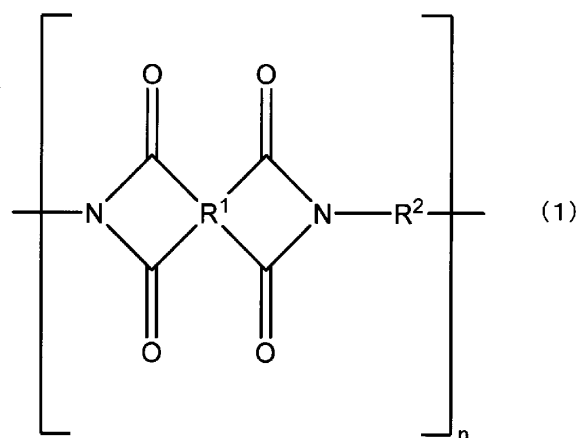
ミド等の脱水縮合剤やトリエチルアミンなどの塩基等の閉環触媒を加えて、化学熱処理により脱水閉環することで得られる。或いは、弱酸性のカルボン酸化合物を加えて、100℃以下の低温で加熱処理により脱水閉環することで得られる。

[0027] ポリベンゾオキサゾールは、ビスアミノフェノール化合物と、ジカルボン酸や対応するジカルボン酸クロリド、ジカルボン酸活性エステル等を反応させることで得られ、ジカルボン酸に由来する有機基とビスアミノフェノールに由来する有機基を有する。例えば、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を反応させて得られる、ポリベンゾオキサゾール前駆体の1つであるポリヒドロキシアミドを、加熱処理により脱水閉環することで得られる。或いは、無水リン酸、塩基、カルボジイミド化合物等を加えて、化学処理により脱水閉環することで得られる。

[0028] (A) 可溶性樹脂は、式(1)で表される構造を有するポリイミド、式(3)で表される構造を有するポリベンゾオキサゾール、式(4)で表される構造を有し、式(4)中のgが2であるポリイミド前駆体、式(4)で表される構造を有し、式(4)中のgが0であるポリベンゾオキサゾール前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの可溶性樹脂を含有することが好ましい。式(1)で表される構造を有するポリイミド、式(3)で表される構造を有するポリベンゾオキサゾール、式(4)で表される構造を有し、式(4)中のgが2であるポリイミド前駆体、式(4)で表される構造を有し、式(4)中のgが0であるポリベンゾオキサゾール前駆体、およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの可溶性樹脂を含有することで、樹脂組成物の耐熱性、強度、基板密着性に優れ、現像液であるアルカリ水溶液への溶解速度が大きくなり、樹脂組成物塗膜の硬化部の現像液に対する溶解速度と未硬化部の現像液に対する溶解速度の差（以下、溶解コントラスト）が大きくなり、微細パターン加工性が得られる。

[0029]

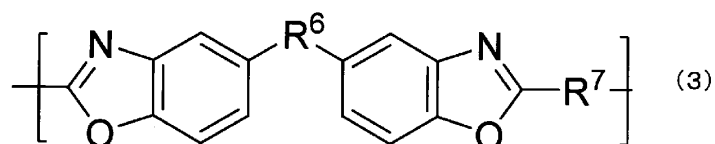
[化6]



[0030] (式(1)中、 R^1 は炭素数4～40の4価の有機基を表す。 R^2 は式(2)で表される構造を表す。)

(式(2)中、 R^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ で表され、 R^4 および R^5 は炭素数1～20の1価の有機基を表す。 a および b は、それぞれ独立に、1～4の整数を表し、 c および d は、それぞれ独立に、0～1の整数を表す。 $*$ は化学結合を表す。)

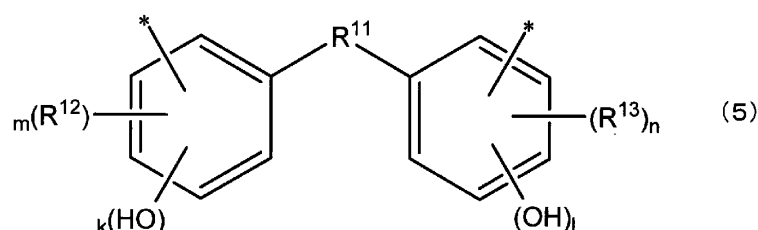
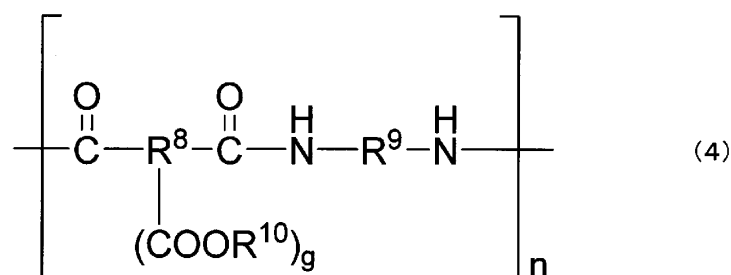
[0031] [化7]



[0032] (式(3)中、 R^6 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ で表される。 R^7 は炭素数4～40の2価の有機基を表す。)

[0033]

[化8]



[0034] (式(4)中、 R^8 は炭素数4～40の2～4価の有機基を表す。 R^9 は式(5)で表される構造を表す。 R^{10} は水素原子または炭素数1～20の1価の有機基を表す。 g は、0または2を表す。)

(式(5)中、 R^{11} は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ で表され、 R^{12} および R^{13} は炭素数1～20の1価の有機基を表す。 k および l は、それぞれ独立に、1～4の整数を表し、 m および n は、それぞれ独立に、0～1の整数を表す。 $*$ は化学結合を表す。)

式(1)中の R^1 は炭素数4～40の4価のカルボン酸またはその誘導体由来する有機基であり、テトラカルボン酸二無水物に由来する有機基であることが好ましい。テトラカルボン酸二無水物としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2'-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物

、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス{4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物などの芳香族テトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、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-シクロペン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二無水物、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-ジカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシ-2-シクロペンタン酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-4-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-7-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-スピロ-2"-ノルボルナン-5, 5", 6, 6"-テトラカルボン酸二無水物、ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロヘキサノン-6'-スピロ-2"-ノルボルナン-5, 5", 6, 6"-テトラカルボン酸二無水物や、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基

やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物等が挙げられる。また、これらのテトラカルボン酸二無水物を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0035] 式(1)中の R^2 は式(2)で表される構造であり、式(2)で表される構造を有するジアミンとしては、ビス(3-アミノ-4-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)メチレン、ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、N, N'-ビス(3-アミノベンゾイル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-4, 4'-ジアミノ-3, 3-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス(3-アミノベンゾイル)-3, 3'-ジアミノ-4, 4-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-3, 3'-ジアミノ-4, 4-ジヒドロキシビフェニル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ビフェノール、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、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や、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~10の

アルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子等で置換した化合物等が挙げられる。また、これらの式(2)で表される構造を有するジアミンを2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0036] 式(3)中の R^6 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ で表される。

[0037] 式(3)中の R^7 は炭素数4~40の2価の有機基を表す。式(3)中の R^7 は炭素数4~40の2価のカルボン酸またはその誘導体に由来する有機基であり、ジカルボン酸に由来する有機基であることが好ましい。

[0038] ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、3,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノン-2,4'-ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4,4'-ジカルボン酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、3,3'-ジカルボキシジフェニルメタン、3,4'-ジカルボキシジフェニルメタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン、3,3'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、3,4'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、4,4'-ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、3,3'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4,4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3,3'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3,3'-ジカルボキシジフェニルケトン、3,4'-ジカルボキシジフェニルケトン、4,4'-ジカルボキシジフェニルケトン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3,4'-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(3,4'-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン

、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼンや、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物等が挙げられる。また、これらのジカルボン酸を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0039] 式(4)中の R^8 は炭素数4~40の2~4価の有機基を表す。式(4)中の R^8 は、 g が0の場合、炭素数4~40の2価のカルボン酸またはその誘導体に由来する有機基であり、ジカルボン酸に由来する有機基であることが好ましい。

[0040] ジカルボン酸としては、式(3)中の R^7 と同様のものが挙げられる。

[0041] 式(4)中の R^8 は、 g が2の場合、炭素数4~40の4価のカルボン酸またはその誘導体に由来する有機基であり、テトラカルボン酸二無水物に由来する有機基であることが好ましい。

[0042] テトラカルボン酸二無水物としては、式(1)中の R^1 と同様のものが挙げられる。

[0043] 式(4)中の R^9 は式(5)で表される構造であり、式(5)で表される構造を有するジアミンとしては、式(2)で表される構造と同様のものが挙げられる。

[0044] (A)可溶性樹脂は、末端がモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸のいずれか一以上で封止されていることが好ましい。末端がモノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸のいずれか一以上で封止されていることで、樹脂組成物の保存安定性が優れる。

[0045] モノアミンで末端を封止する場合のモノアミン量は、全アミン成分に対して0.1~60モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは5~50モル%である。5モル%以上であることで保存安定性が優れ、50モル%以下であることで十分な重量平均分子量が得られる点で好ましい。

[0046] モノアミンとしては、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノール等が挙げられる。これらのモノアミンを2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0047] 酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸で末端を封止する場合の各化合物量は、全酸成分に対して0.1～60モル%の範囲であることが好ましく、より好ましくは5～50モル%である。5モル%以上であることで保存安定性が優れ、50モル%以下であることで十分な重量平均分子量が得られる点で好ましい。

[0048] 酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物などの酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、等のモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシ基が酸クロリド化したモノ酸クロ

リド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類の1つのカルボキシ基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物等が挙げられる。これらの酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0049] (A) 可溶性樹脂は、重量平均分子量が1,000以上200,000以下であることが好ましく、5,000以上100,000以下であることがより好ましく、10,000以上50,000以下であることがさらに好ましい。重量平均分子量が前記範囲であることで、微細パターン加工性、耐熱性、強度を得られる。重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法（GPC法）によって測定され、ポリスチレン換算で算出される。

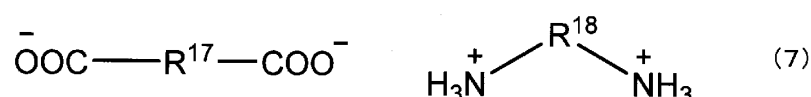
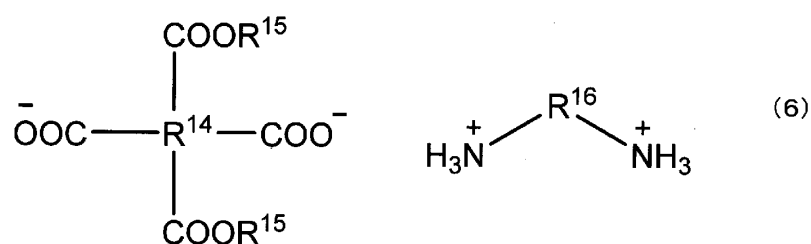
[0050] < (B) 有機塩 >

本発明の樹脂組成物は、(B) 有機塩を含有する。本発明における有機塩とは、酸性官能基を有する有機化合物と塩基性官能基を有する有機化合物から形成される塩を指す。酸性官能基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基、フェノール性水酸基等が挙げられる。塩基性官能基としては、アミノ基、具体的には、第一級アミノ基、第二級アミノ基等が挙げられる。

[0051] (B) 有機塩は、式(6)または式(7)で表される構造を有する有機塩を含有することが好ましい。(B) 有機塩が式(6)または式(7)で表される構造を有する有機塩を含有することで、樹脂組成物と、Si基板、SiO₂基板、SiN基板、Al基板、Cu基板、Ti基板、ITO基板等に例示される基板との密着性を一層向上することができる。

[0052]

[化9]



[0053] (式(6)中、 R^{14} は炭素数4～40の4価の有機基を表す。 R^{15} は水素原子または炭素数1～10の1価の有機基を表す。 R^{16} は炭素数1～40の2価の有機基を表す。)

(式(7)中、 R^{17} は炭素数1～40の2価の有機基を表す。ただし R^{17} はカルボキシ基とカルボン酸エステル基を含まない。 R^{18} は炭素数1～40の2価の有機基を表す。)

式(6)中の R^{14} は炭素数4～40の4価のカルボン酸またはその誘導体由来する有機基であり、テトラカルボン酸に由来する有機基であることが好ましい。

[0054] テトラカルボン酸としては、ピロメリット酸、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸、2,2',3,3'-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、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン、4,4'-オキシジフタル酸、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、9,9-ビス(3,4-ジカルボキシフェ

ニル)フルオレン酸、9, 9-ビス {4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどの芳香族テトラカルボン酸、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホ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、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、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-4-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-7-メチル-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロペンタノン-5'-スピロ-2"-ノルボルナン-5, 5", 6, 6"-テトラカルボン酸、ノルボルナン-2-スピロ-2'-シクロヘキサノン-6'-スピロ-2"-ノルボルナン-5, 5", 6, 6"-テトラカルボン酸や、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子等で置換した化合物等が挙げられる。また、これらのテトラカルボン酸を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0055] 式(6)中のR¹⁶は炭素数1~40の2価のジアミンまたはその誘導体に由来する有機基であり、ジアミンから2つのアミノ基を除いた2価の有機基であることが好ましい。

[0056] ジアミンとしては、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4,

4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 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スルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル等の芳香族ジアミンや、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子等で置換した化合物、ビス(3-アミノ-4-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)メチレン、ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフ

エニル] フルオレン、N、N' -ビス (3 -アミノベンゾイル) -2, 5 -ジアミノ-1, 4 -ジヒドロキシベンゼン、N、N' -ビス (4 -アミノベンゾイル) -2, 5 -ジアミノ-1, 4 -ジヒドロキシベンゼン、N、N' -ビス (4 -アミノベンゾイル) -4, 4' -ジアミノ-3, 3' -ジヒドロキシビフェニル、N、N' -ビス (3 -アミノベンゾイル) -3, 3' -ジアミノ-4, 4 -ジヒドロキシビフェニル、N、N' -ビス (4 -アミノベンゾイル) -3, 3' -ジアミノ-4, 4 -ジヒドロキシビフェニル、3, 3' -ジアミノ-4, 4' -ビフェノール、ビス (3 -アミノ-4 -ヒドロキシフェニル) メタン、1, 1 -ビス (3 -アミノ-4 -ヒドロキシフェニル) エタン、2, 2 -ビス (3 -アミノ-4 -ヒドロキシフェニル) プロパン、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や、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子等で置換した化合物等が挙げられる。

[0057] 式 (7) 中の R¹⁷ は炭素数 1 ~ 40 の 2 価の有機基を表す。式 (7) 中の R¹⁷ は炭素数 1 ~ 40 の 2 価のカルボン酸またはその誘導体に由来する有機基であり、ジカルボン酸に由来する有機基であることが好ましい。

[0058] ジカルボン酸としては、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、2, 2' -ビフェニルジカルボン酸、3, 4' -ビフェニルジカルボン酸、4, 4' -ビフェニルジカルボン酸、ベンゾフェノン-2, 4' -ジカルボン酸、ベンゾフェノン-4, 4' -ジカルボン酸、2, 2 -ビス (4 -カルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、3, 3' -ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 4' -ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4' -ジカルボキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジカルボキシジフェニルメタン、3, 4' -ジカルボキシジフェニルメタン、4, 4' -ジカルボキシジフェニルメタン、3, 3' -ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、3, 4' -ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、4, 4' -ジカルボキシジフェニルジフルオロメタン、3, 3' -ジカルボキシジフェニルスルホン、3,

4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、3, 3'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルフィド、3, 3'-ジカルボキシジフェニルケトン、3, 4'-ジカルボキシジフェニルケトン、4, 4'-ジカルボキシジフェニルケトン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3, 4'-ジカルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(3-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3, 4'-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼンや、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数1~10のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物等が挙げられる。また、これらのジカルボン酸を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

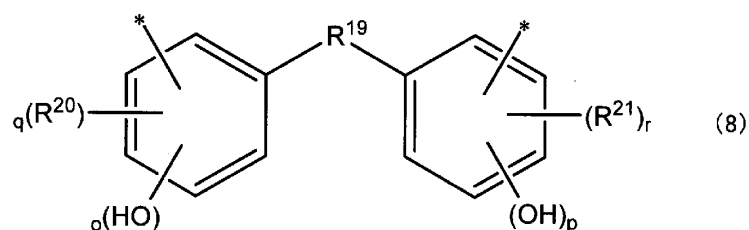
[0059] 式(7)中の R^{18} は炭素数1~40の2価のジアミンまたはその誘導体由来する有機基であり、ジアミンから2つのアミノ基を除いた2価の有機基であることが好ましい。

[0060] ジアミンとしては、式(6)中の R^{16} と同様のものが挙げられる。

[0061] 式(6)中の R^{16} 、式(7)中の R^{18} は、式(8)で表される構造であることが好ましい。式(8)で表される構造であることで、現像液であるアルカリ水溶液への溶解速度が大きくなり、樹脂組成物塗膜の硬化部と未硬化部の溶解コントラストが大きくなり、微細パターン加工性が得られやすくなる。

[0062]

[化10]



[0063] (式(8)中、 R^{19} は単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ で表され、 R^{20} および R^{21} は炭素数1～20の1価の有機基を表す。 o および p は、それぞれ独立に、1～4の整数を表し、 q および r は、それぞれ独立に、0～1の整数を表す。 $*$ は化学結合を表す。)

式(8)で表される構造を有するジアミンとしては、ビス(3-アミノ-4-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)メチレン、ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、2, 2'-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]プロパン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、9, 9-ビス[N-(3-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、9, 9-ビス[N-(4-アミノベンゾイル)-3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル]フルオレン、N, N'-ビス(3-アミノベンゾイル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-2, 5-ジアミノ-1, 4-ジヒドロキシベンゼン、N, N'-ビス(4-アミノベンゾイル)-4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス(3-アミノベンゾイル)-3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシビフェニル、N, N'-ビス

ス（４－アミノベンゾイル）－３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシ
ビフェニル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ビフェノール、ビス（３－ア
ミノ－４－ヒドロキシフェニル）メタン、１，１－ビス（３－アミノ－４－
ヒドロキシフェニル）エタン、２，２－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシ
フェニル）プロパン、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や、これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一
部を、炭素数１～１０のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子等
で置換した化合物等が挙げられる。

[0064] 式（８）中の R^{19} は、 $-C(CF_3)_2-$ であることがより好ましい。 R^{19}
が $-C(CF_3)_2-$ であることで、 R^{19} が単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$
である場合と比べて現像液であるアルカリ水溶液への溶解速度がより大き
くなり、樹脂組成物塗膜の硬化部と未硬化部の溶解コントラストがより大き
くなり、より微細パターン加工性が得られやすくなる。

[0065] 式（８）中の R^{19} が $-C(CF_3)_2-$ であるジアミンとしては、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や、
これらの芳香族環や炭化水素の水素原子の一部を、炭素数１～１０のアルキ
ル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子等で置換した化合物等が挙げられ
る。

[0066] （Ｂ）有機塩の含有量は、（Ａ）可溶性樹脂１００質量部に対して、０．
０１質量部以上１０質量部以下とするものであり、０．０５質量部以上１質
量部以下が好ましい。（Ｂ）有機塩の含有量が０．０１質量部に満たないと
、微細パターン加工性と基板密着性に劣る。（Ｂ）有機塩の含有量が１０質
量部を超えると、保存安定性に劣る。

[0067] （Ｂ）有機塩のうち式（６）で表される構造を有する有機塩は、例えば等
モルの前記テトラカルボン酸とジアミンを溶媒中で攪拌することで得られ、
式（７）で表される構造を有する有機塩は、例えば等モルの前記ジカルボン
酸とジアミンを溶媒中で攪拌することで得られる。

[0068] 溶媒としては、＜（Ａ）可溶性樹脂＞の項で例示した有機溶媒または水等

が挙げられ、反応収率の観点から水であることがより好ましい。反応温度は0℃以上150℃以下である事が好ましく、10℃以上120℃以下であることがより好ましく、30℃以上80℃以下であることが特に好ましい。反応温度が前記好ましい範囲であることで、テトラカルボン酸とジアミンが十分に反応して（B）有機塩のうち式（6）で表される構造を有する有機塩が得られ、過反応を抑制することができる。また、ジカルボン酸とジアミンが十分に反応して（B）有機塩のうち式（7）で表される構造を有する有機塩が得られ、過反応を抑制することができる。反応時間は0.5時間以上30時間以下であることが好ましく、1時間以上20時間以下であることがより好ましく、2時間以上10時間以下であることが特に好ましい。反応時間が前記好ましい範囲であることで、テトラカルボン酸とジアミンが十分に反応して（B）有機塩のうち式（6）で表される構造を有する有機塩が得られ、過反応を抑制することができる。また、ジカルボン酸とジアミンが十分に反応して（B）有機塩のうち式（7）で表される構造を有する有機塩が得られ、過反応を抑制することができる。

[0069] （B）有機塩のうち式（6）で表される構造を有する有機塩を得る第二の形態として、水中で前記テトラカルボン酸の誘導体であるテトラカルボン酸無水物を攪拌して加水分解し、その後に等モルの前記ジアミンを加えて攪拌する方法が挙げられる。加水分解の反応温度は0℃以上150℃以下であることが好ましく、10℃以上120℃以下であることがより好ましく、30℃以上80℃以下であることが特に好ましい。反応温度が前記好ましい範囲であることで、十分に加水分解が進行し、過反応を抑制することができる。反応時間は0.5時間以上30時間以下であることが好ましく、1時間以上20時間以下であることがより好ましく、2時間以上10時間以下であることが特に好ましい。反応温度が前記好ましい範囲であることで、十分に加水分解が進行し、過反応を抑制することができる。

[0070] <（C）溶剤>

本発明の樹脂組成物は、（C）溶剤を含有する。本発明における溶剤とは

、（Ａ）可溶性樹脂、（Ｂ）有機塩、（Ｄ）感光剤、その他成分を溶かすことができる成分を指す。

[0071] （Ｃ）溶剤の含有量は特に限定されないが、（Ａ）可溶性樹脂１００質量部に対して、１００質量部以上１０，０００質量部以下が好ましく、１００質量部以上５，０００質量部以下がより好ましく、１００質量部以上２，０００質量部以下がさらに好ましい。（Ｃ）溶剤の含有量が前記好ましい範囲であることで、塗布性と塗膜の平坦性に優れ、膜厚１μm以上の塗布膜を形成できる。

[0072] （Ｃ）溶剤の大気圧下における沸点は、５０℃以上２５０℃以下であることが好ましく、１００℃以上２１０℃以下であることがより好ましい。大気圧下における沸点が前記範囲であることで、樹脂組成物の塗布膜の乾燥工程において、塗布膜から溶剤を短時間で除去することができ、パターン付き基板の段差埋め込み性に優れる。大気圧下における沸点が前記範囲である溶剤としては、乳酸エチル（沸点１５４℃）、乳酸ブチル（沸点１８６℃）、ジプロピレングリコールジメチルエーテル（沸点１７１℃）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（沸点１６２℃）、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル（沸点１７６℃）、ジエチレングリコールジエチルエーテル（沸点１８９℃）、３－メトキシブチルアセテート（沸点１７１℃）、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート（沸点１６０℃）、γ－ブチロラクトン（沸点２０３℃）、Ｎ－メチル－２－ピロリドン（沸点２０４℃）、ジアセトンアルコール（沸点１６６℃）、Ｎ－シクロヘキシル－２－ピロリドン（沸点１５４℃）、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（沸点１５３℃）、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド（沸点１６５℃）、ジメチルスルホキシド（沸点１８９℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点１４６℃）、Ｎ，Ｎ－ジメチルイソ酪酸アミド（沸点１７５℃）、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２４℃）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（沸点１２０℃）などのアルキレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピルアセテート（沸点１０２℃）、ブチルアセテ-

ト（沸点 125℃）、イソブチル アセテート（沸点 118℃）、などのアルキルアセテート類、メチルイソブチルケトン（沸点 116℃）、メチルプロピルケトン（沸点 102℃）などのケトン類、ブチルアルコール（沸点 117℃）、イソブチルアルコール（沸点 108℃）などのアルコール類等が挙げられる。これらの大気圧下における沸点が 100℃以上 210℃以下である溶剤を 2 種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0073] (C) 溶剤の溶解度パラメータ (SP 値) は、7.0 以上 13.0 以下であることが好ましい。SP 値が前記範囲であることで、固形分析出を抑制でき、(A) 可溶性樹脂を溶解し易くなる。前記 SP 値は、12.5 以下であることがより好ましい。本発明において、溶解度パラメータ (SP 値) は、「コーティングの基礎科学」(65 ページ、原崎勇次著、槇書店) 記載の文献値を用いた。また、SP 値の記載の無いものは、同書籍 55 ページの *Feedors* による原子 および原子団の蒸発エネルギーとモル体積から計算で求めた値を用いた。SP 値が 7.0 以上 13.0 以下である溶剤として、乳酸エチル (SP 値 10.6、文献値)、乳酸ブチル (SP 値 9.7、文献値)、ジプロピレングリコールジメチルエーテル (SP 値 7.9、計算値)、ジエチレングリコールジメチルエーテル (SP 値 8.1、計算値)、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル (SP 値 8.1、計算値)、ジエチレングリコールジエチルエーテル (SP 値 8.2、計算値)、3-メトキシブチルアセテート (SP 値 8.7、計算値)、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート (SP 値 9.0、計算値)、 γ -ブチロラクトン (SP 値 12.8、文献値)、N-メチル-2-ピロリドン (SP 値 11.2、文献値)、ジアセトンアルコール (SP 値 10.2、文献値)、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン (SP 値 10.8、文献値)、N,N-ジメチルホルムアミド (SP 値 12.1、文献値)、N,N-ジメチルアセトアミド (SP 値 11.1、文献値)、ジメチルスルホキシド (SP 値 12.9、文献値)、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート (SP 値 8.7、計算値)、N,N-ジメチルイソ酪酸アミド (SP 値 9.9、計算値)、エ

チレングリコールモノメチルエーテル（ＳＰ値１０．８、計算値）、プロピレングリコールモノメチルエーテル（ＳＰ値１０．２、計算値）、プロピルアセテート（ＳＰ値８．７、計算値）、ブチルアセテート（ＳＰ値８．５、文献値）、イソブチルアセテート（ＳＰ値８．４、文献値）、メチルイソブチルケトン（ＳＰ値８．６、文献値）、メチルプロピルケトン（ＳＰ値８．９、計算値）、ブチルアルコール（ＳＰ値１１．３、文献値）、イソブチルアルコール（ＳＰ値１１．１、文献値）等が挙げられる。これらのＳＰ値が７．０以上１３．０以下である溶剤を２種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0074] <（Ｄ）感光剤>

本発明の樹脂組成物は、（Ｄ）感光剤を含有する。本発明における感光剤とは、露光により反応活性種を生じる成分を指し、（Ｄ－１）光酸発生剤や（Ｄ－２）光重合開始剤等が挙げられる。

[0075] （Ｄ－１）光酸発生剤は露光により酸を発生する成分であり、露光部のアルカリ水溶液に対する溶解速度が大きくなり、未露光部との溶解コントラストが生じることで、露光部が可溶化するポジ型のレリーフパターンが得られる。ポジ型は、特に高い解像度を求められる用途において、好ましく選択される。また、（Ｄ－１）光酸発生剤と後述する架橋剤を含有することで、露光部に発生した酸が架橋剤の架橋反応を進行させ、露光部が不溶化するネガ型のレリーフパターンが得られる。ネガ型は、特に高い露光感度および／または厚膜加工を求められる用途において、好ましく選択される。

[0076] （Ｄ－１）光酸発生剤としては、キノンジアジド化合物、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩等が挙げられる。

[0077] キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物とキノンジアジドのスルホニル基がエステル結合した化合物、ポリアミノ化合物とキノンジアジドのスルホニル基がスルホンアミド結合した化合物、ポリヒドロキシポリアミノ化合物とキノンジアジドのスルホニル基がエステル結合及び／或いはスルホンアミド結合した化合物等が挙げられる。

- [0078] キノンジアジド化合物のスルホニル基としては、4-ナフトキノンジアジドスルホニル基、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を有し、i線露光に適している。5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域に吸収を有し、g線露光に適している。本発明において、露光に用いる光の波長によって4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に4-ナフトキノンジアジドスルホニル基、5-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有するナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよく、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を含有してもよい。
- [0079] (D-1) 光酸発生剤のうち、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ヨードニウム塩は、露光により発生した酸を適度に安定化する点で好ましい。その中でも、配線腐食の観点からスルホニウム塩がより好ましい。
- [0080] スルホニウム塩を形成するカチオンとしては、トリフェニルスルホニウム、トリ-p-トリルスルホニウム、トリ-o-トリルスルホニウム、トリス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、1-ナフチルジフェニルスルホニウム、2-ナフチルジフェニルスルホニウム、トリス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、トリ-1-ナフチルスルホニウム、トリ-2-ナフチルスルホニウム、トリス(4-ヒドロキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウム、4-(p-トリルチオ)フェニルジ-p-トリルスルホニウム、4-(4-メトキシフェニルチオ)フェニルビス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルビス(4-フルオロフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルビス(4-メトキシフェニル)スルホニウム、4-(フェニルチオ)フェニルジ-p-トリルスルホニウム、[4-(4-ビフェニルチオ)

）フェニル〕－４－ビフェニルフェニルスルホニウム、〔４－（２－チオキサントニルチオ）フェニル〕ジフェニルスルホニウム、ビス〔４－（ジフェニルスルホニオ）フェニル〕スルフィド、ビス〔４－〔ビス〔４－（２－ヒドロキシエトキシ）フェニル〕スルホニオ〕フェニル〕スルフィド、ビス〔４－〔ビス（４－フルオロフェニル）スルホニオ〕フェニル〕スルフィド、ビス〔４－〔ビス（４－メチルフェニル）スルホニオ〕フェニル〕スルフィド、ビス〔４－〔ビス（４－メトキシフェニル）スルホニオ〕フェニル〕スルフィド、４－（４－ベンゾイル－２－クロロフェニルチオ）フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウム、４－（４－ベンゾイル－２－クロロフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム、４－（４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルビス（４－フルオロフェニル）スルホニウム、４－（４－ベンゾイルフェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウム、７－イソプロピル－９－オキソ－１０－チア－９，１０－ジヒドロアントラセン－２－イルジ－p－トリルスルホニウム、７－イソプロピル－９－オキソ－１０－チア－９，１０－ジヒドロアントラセン－２－イルジフェニルスルホニウム、２－〔（ジ－p－トリル）スルホニオ〕チオキサントン、２－〔（ジフェニル）スルホニオ〕チオキサントン、４－（９－オキソ－９H－チオキサンテン－２－イル）チオフェニル－９－オキソ－９H－チオキサンテン－２－イルフェニルスルホニウム、４－〔４－（４－tert－ブチルベンゾイル）フェニルチオ〕フェニルジ－p－トリルスルホニウム、４－〔４－（４－tert－ブチルベンゾイル）フェニルチオ〕フェニルジフェニルスルホニウム、４－〔４－（ベンゾイルフェニルチオ）〕フェニルジ－p－トリルスルホニウム、４－〔４－（ベンゾイルフェニルチオ）〕フェニルジフェニルスルホニウム、５－（４－メトキシフェニル）チアアンスレニウム、５－フェニルチアアンスレニウム、５－トリルチアアンスレニウム、５－（４－エトキシフェニル）チアアンスレニウム、５－（２，４，６－トリメチルフェニル）チアアンスレニウムなどのトリアリールスルホニウム；ジフェニルフェナシルスルホニウム、ジフェニル４－ニトロフェナシルスルホニウ

ム、ジフェニルベンジルスルホニウム、ジフェニルメチルスルホニウムなどのジアリールスルホニウム；フェニルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-アセトカルボニルオキシフェニルメチルベンジルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニル（2-ナフチルメチル）メチルスルホニウム、2-ナフチルメチルベンジルスルホニウム、2-ナフチルメチル（1-エトキシカルボニル）エチルスルホニウム、フェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-ヒドロキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-メトキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、4-アセトカルボニルオキシフェニルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルメチルフェナシルスルホニウム、2-ナフチルオクタデシルフェナシルスルホニウム、9-アントラセニルメチルフェナシルスルホニウムなどのモノアリールスルホニウム；ジメチルフェナシルスルホニウム、フェナシルテトラヒドロチオフェニウム、ジメチルベンジルスルホニウム、ベンジルテトラヒドロチオフェニウム、オクタデシルメチルフェナシルスルホニウム等が挙げられる。

- [0081] スルホニウム塩を形成するアニオンとしては、ボレートイオン、ホスフェートイオン、ガレートイオンからなる群より選ばれる少なくとも1つを含有することが好ましい。
- [0082] ボレートイオンとしては、ペンタフルオロフェニルボレート、トリフルオロフェニルボレート、テトラフルオロフェニルボレート、トリフルオロメチルフェニルボレート、ビス（トリフルオロメチル）フェニルボレート、ペンタフルオロエチルフェニルボレート、ビス（ペンタフルオロエチル）フェニルボレート、フルオロービス（トリフルオロメチル）フェニルボレート、フルオローペンタフルオロエチルフェニルボレート、フルオロービス（ペンタフルオロエチル）フェニルボレート等が挙げられる。
- [0083] ホスフェートイオンとしては、例えば、ヘキサフルオロホスフェート、トリス（ペンタフルオロエチル）トリフルオロホスフェート等が挙げられる。

- [0084] ガレートイオンとしては、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）ガレート、テトラキス（3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル）ガレート等が挙げられる。
- [0085] (D-1) 光酸発生剤の含有量は、(A) 可溶性樹脂 100 質量部に対して、0.01 質量部以上 50 質量部以下が好ましい。含有量が前記範囲であることで、感度が良好で、保存安定性に優れる点で好ましい。
- [0086] (D-2) 光重合開始剤は、露光により結合開裂及び／或いは反応し、ラジカルを発生する成分であり、(D-2) 光重合開始剤と後述するラジカル重合性化合物を含有することで、露光部でラジカル重合反応が進行し、露光部が不溶化するネガ型のレリーフパターンが得られる。ネガ型は、特に高い露光感度および／または厚膜加工を求められる用途において、好ましく選択される。
- [0087] (D-2) 光重合開始剤としては、ベンジルケタール系光重合開始剤、 α -ヒドロキシケトン系光重合開始剤、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤、アクリジン系光重合開始剤、チタノセン系光重合開始剤、ベンゾフェノン系光重合開始剤、アセトフェノン系光重合開始剤、芳香族ケトエステル系光重合開始剤、安息香酸エステル系光重合開始剤等が挙げられる。その中でも、感度の観点から、 α -アミノケトン系光重合開始剤、アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤、オキシムエステル系光重合開始剤が好ましい。
- [0088] α -アミノケトン系光重合開始剤としては、例えば、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)-ブタン-1-オン、2-ジメチルアミノ-2-(4-メチルベンジル)-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタン-1-オン、3, 6-ビス(2-メチル-2-モルホリノプロピオニル)-9-オクチル-9H-カルバゾール等が挙げられる。
- [0089] アシルホスフィンオキシド系光重合開始剤としては、例えば、2, 4, 6

ートリメチルベンゾイルージフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，４，６ートリメチルベンゾイル）ーフェニルホスフィンオキシド、ビス（２，６ージメトキシベンゾイル）ー（２，４，４ートリメチルペンチル）ホスフィンオキシド等が挙げられる。

[0090] オキシムエステル系光重合開始剤としては、例えば、１ーフェニルプロパンー１，２ージオンー２ー（Ｏーエトキシカルボニル）オキシム、１ーフェニルブタンー１，２ージオンー２ー（Ｏーメトキシカルボニル）オキシム、１，３ージフェニルプロパンー１，２，３ートリオンー２ー（Ｏーエトキシカルボニル）オキシム、１ー〔４ー（フェニルチオ）フェニル〕オクタンー１，２ージオンー２ー（Ｏーベンゾイル）オキシム、１ー〔４ー〔４ー（カルボキシフェニル）チオ〕フェニル〕プロパンー１，２ージオンー２ー（Ｏーアセチル）オキシム、１ー〔９ーエチルー６ー（２ーメチルベンゾイル）ー９Ｈーカルバゾールー３ーイル〕エタノンー１ー（Ｏーアセチル）オキシム、１ー〔９ーエチルー６ー〔２ーメチルー４ー〔１ー（２，２ージメチルー１，３ージオキソランー４ーイル）メチルオキシ〕ベンゾイル〕ー９Ｈーカルバゾールー３ーイル〕エタノンー１ー（Ｏーアセチル）オキシム、１ー（９ーエチルー６ーニトロー９Ｈーカルバゾールー３ーイル）ー１ー〔２ーメチルー４ー（１ーメトキシプロパンー２ーイルオキシ）フェニル〕メタノンー１ー（Ｏーアセチル）オキシム等が挙げられる。

[0091] （Ｄー２）光重合開始剤の含有量は、（Ａ）可溶性樹脂１００質量部に対して、１質量部以上２５質量部以下が好ましい。含有量が前記範囲であることで、感度が良好で、解像度に優れる点で好ましい。

[0092] （Ｄ）感光剤中の（Ｄー１）光酸発生剤と（Ｄー２）光重合開始剤はそれぞれ単独で用いてもよいし、組み合わせて用いてもよい。（Ｄ）感光剤の含有量は、（Ａ）可溶性樹脂１００質量部に対して、０．０１質量部以上５０質量部以下が好ましい。含有量が前記範囲であることで、感度が良好で、解像度と保存安定性に優れる点で好ましい。

[0093] ＜架橋剤＞

本発明の樹脂組成物は、さらに架橋剤を含有してもよい。本発明における架橋剤とは、(A)可溶性樹脂またはその他成分を架橋する成分を指し、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基、オキセタニル基等の官能基を少なくとも2つ有する化合物等が挙げられる。架橋剤を含有することで、(A)可溶性樹脂またはその他成分を架橋し、硬化膜の耐熱性、強度、耐薬品性を向上させることができる。また、架橋剤と前記(D-1)光酸発生剤を含有することで、露光部に発生した酸が架橋剤の架橋反応を進行させ、露光部が不溶化するネガ型のレリーフパターンが得られる。

[0094] アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物としては、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TrimL-P、TrimL-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOMTPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、“NIKALAC”（登録商標）MX-290、“NIKALAC”MX-280、“NIKALAC”MX-270、“NIKALAC”MX-279、“NIKALAC”MW-100LM、“NIKALAC”MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）等が挙げられる。これらのアルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0095] エポキシ基を少なくとも2つ有する化合物としては、“エポライト”（登録商標）40E、“エポライト”100E、“エポライト”200E、“エ

ポライト” 400E、“エポライト” 70P、“エポライト” 200P、“エポライト” 400P、“エポライト” 1500NP、“エポライト” 80MF、“エポライト” 4000、“エポライト” 3002（以上、共栄社化学（株）製）、“デナコール”（登録商標）EX-212L、“デナコール” EX-214L、“デナコール” EX-216L、“デナコール” EX-850L（以上、ナガセケムテックス（株）製）、GAN、GOT（以上、日本化薬（株）製）、“エピコート”（登録商標）828、“エピコート” 1002、“エピコート” 1750、“エピコート” 1007、YX8100-BH30、E1256、E4250、E4275（以上、ジャパンエポキシレジン（株）製）、“エピクロン”（登録商標）EXA-9583、HP4032（以上、DIC（株）製）、VG3101（三井化学（株）製）、“テピック”（登録商標）S、“テピック” G、“テピック” P（以上、日産化学工業（株）製）、“デナコール” EX-321L（ナガセケムテックス（株）製）、NC6000（日本化薬（株）製）、“エポトート”（登録商標）YH-434L（東都化成（株）製）、EPPN502H、NC3000（日本化薬（株）製）、“エピクロン”（登録商標）N695、HP7200（以上、DIC（株）製）等が挙げられる。これらのエポキシ基を少なくとも2つ有する化合物を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0096] オキセタニル基を少なくとも2つ有する化合物としては、エタナコールEHO、エタナコールOXB P、エタナコールOXT P、エタナコールOXMA（以上、宇部興産（株）製）等が挙げられる。これらのオキセタニル基を少なくとも2つ有する化合物を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0097] 架橋剤の含有量は、（A）可溶性樹脂100質量部に対して、5質量部以上100質量部以下が好ましく、10質量部以上90質量部以下がより好ましい。含有量が前記好ましい範囲であることで、耐薬品性が良好で、耐熱性と強度に優れる。

[0098] <ラジカル重合性化合物>

本発明の樹脂組成物は、さらにラジカル重合性化合物を含有してもよい。

本発明におけるラジカル重合性化合物とは、ラジカル機構で重合反応が進行する成分を指し、ラジカル重合性化合物と前記（D-2）光重合開始剤を含有することで、露光部でラジカル重合反応が進行し、露光部が不溶化するネガ型のレリーフパターンが得られる。

[0099] ラジカル重合性化合物としては、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、トリペンタエリスリトールヘプタ（メタ）アクリレート、トリペンタエリスリトールオクタ（メタ）アクリレート、2, 2-ビス〔4-（3-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ）フェニル〕プロパン、1, 3, 5-トリス（（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌル酸、1, 3-ビス（（メタ）アクリロキシエチル）イソシアヌル酸、9, 9-ビス〔4-（2-（メタ）アクリロキシエトキシ）フェニル〕フルオレン、9, 9-ビス〔4-（3-（メタ）アクリロキシプロポキシ）フェニル〕フルオレン、9, 9-ビス（4-（メタ）アクリロキシフェニル）フルオレンまたはそれらの酸変性体、エチレンオキシド変性体、プロピレンオキシド変性体等が挙げられる。これらのラジカル重合性化合物を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0100] ラジカル重合性化合物の含有量は、（A）可溶性樹脂100質量部に対して、10質量部以上90質量部以下が好ましく、20質量部以上80質量部以下がより好ましい。含有量が前記好ましい範囲であることで、感度が良好で、耐熱性と強度に優れる。

[0101] <溶解促進剤>

本発明の樹脂組成物は、さらに溶解促進剤を含有してもよい。本発明における溶解促進剤とは、前記樹脂組成物のアルカリ水溶液への溶解性を向上させる成分を指す。溶解促進剤を含有する事で、現像液であるアルカリ水溶液

への溶解速度が大きくなり、樹脂組成物塗膜の硬化部と未硬化部の溶解コントラストが大きくなり微細パターン加工性が得られやすくなる。

[0102] 溶解促進剤としては、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCRIPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTBP-CP、TekP-4HBPA（テトラキスP-DO-BPA）、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-PHBA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、BIR-OC、BIP-PCBIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）、1，4-ジヒドロキシナフタレン、1，5-ジヒドロキシナフタレン、1，6-ジヒドロキシナフタレン、1，7-ジヒドロキシナフタレン、2，3-ジヒドロキシナフタレン、2，6-ジヒドロキシナフタレン、2，7-ジヒドロキシナフタレン、2，4-ジヒドロキシキノリン、2，6-ジヒドロキシキノリン、2，3-ジヒドロキシキノキサリン、アントラセン-1，2，10-トリオール、アントラセン-1，8，9-トリオール、8-キノリノール等のフェノール化合物等が挙げられる。これらの溶解促進剤を2種類以上組み合わせ使用してもよい。

[0103] 溶解促進剤の含有量は、（A）可溶性樹脂100質量部に対して、1質量部以上20質量部以下が好ましい。含有量が前記好ましい範囲である事で、耐熱性が良好で、微細パターン加工性が得られる。

[0104] <密着改良剤>

本発明の樹脂組成物は、さらに密着改良剤を含有してもよい。本発明における密着改良剤とは、樹脂組成物皮膜と基板との密着性を高める成分を指す。

[0105] 基板としては、S i 基板、S i O₂基板、S i N基板、A l 基板、C u 基板、T i 基板、I T O基板等が挙げられる。

[0106] 密着改良剤としては、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、エポキシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシランなどのシランカップリング剤、チタンキレート剤、アルミキレート剤、芳香族アミン化合物とアルコキシ基含有ケイ素化合物を反応させて得られる化合物等が挙げられる。これらの密着改良剤を2種類以上組み合わせて使用してもよい。

[0107] 密着改良剤の含有量は、(C)溶剤を除く樹脂組成物全量100質量部に対して、0.1質量部以上10質量部以下が好ましい。

[0108] <界面活性剤>

本発明の樹脂組成物は、さらに界面活性剤を含有してもよい。本発明における界面活性剤とは、樹脂組成物と下地基板との濡れ性高める成分を指す。界面活性剤としては、東レ・ダウコーニング(株)のSHシリーズ、SDシリーズ、STシリーズ、ビックケミー・ジャパン(株)のBYKシリーズ、信越化学工業(株)のKPシリーズ、日油(株)のディスフォームシリーズ、DIC(株)の“メガファック(登録商標)”シリーズ、住友スリーエム(株)のフロラードシリーズ、旭硝子(株)の“サーフロン(登録商標)”シリーズ、“アサヒガード(登録商標)”シリーズ、オムノヴァ・ソリューション社のポリフォックスシリーズ等のフッ素系界面活性剤、共栄社化学(株)のポリフローシリーズ、楠本化成(株)の“ディスパロン(登録商標)”

シリーズ等のアクリル系及び／或いはメタクリル系の界面活性剤等が挙げられる。

[0109] 界面活性剤の含有量は、(C) 溶剤を除く樹脂組成物全量 100 質量部に対して、0.001 質量部以上 1 質量部以下が好ましい。

[0110] <硬化物>

本発明の硬化物は、前記樹脂組成物を硬化した硬化物であり、該樹脂組成物を光または熱で硬化してさえいれば、いかなる形態の硬化物であってもよい。光で硬化する方法としては、高圧水銀灯の 365 nm の i 線、405 nm の h 線、432 nm の g 線で 50 mJ 以上 3,000 mJ 以下露光して硬化する方法等が挙げられ、熱で硬化する方法としては、150℃以上 500℃以下で 5 分以上 5 時間以下加熱処理して硬化する方法等が挙げられる。

[0111] 前記硬化物の製造方法は、前記樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して基板上に樹脂膜を形成する工程と、該樹脂組成物被膜を露光する工程と、該樹脂組成物被膜の未露光部或いは未露光部を現像液で除去して現像する工程、現像後の樹脂組成物被膜を加熱処理して硬化する工程を含む。

[0112] 前記樹脂組成物を基板上に塗布し、乾燥して基板上に樹脂膜を形成する工程としては、該樹脂組成物を、スピンコーター、スプレーコーター、スクリーンコーター、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スリットダイコーター等で基板上に塗布し、50℃以上 150℃以下の範囲で 1 分以上 24 時間以下乾燥して樹脂組成物被膜を形成する工程等が挙げられる。

[0113] 該樹脂組成物被膜を露光する工程としては、所望のパターンを有するマスクを通して、高圧水銀灯の 365 nm の i 線、405 nm の h 線、432 nm の g 線で 50 mJ 以上、3,000 mJ 以下露光する工程等が挙げられる。前記工程によって露光された該樹脂組成物被膜は、露光後ベークを行ってもよい。露光後ベークは、硬化性と基板との密着性の観点から、50℃以上であることが好ましく、解像度の観点から、150℃以下であることが好ま

しい。

[0114] 該樹脂組成物被膜の未露光部或いは未露光部を現像液で除去して現像する工程としては、現像液を該樹脂組成物被膜面にスプレーする、現像液を該樹脂組成物被膜面に液盛りする、現像液中に該樹脂組成物被膜に浸漬する、あるいは浸漬して超音波をかける等の工程が挙げられる。現像時間、現像ステップ、現像液の温度等の現像条件は、未露光部或いは露光部が除去されパターン形成が可能な条件であればよい。現像後はリンス処理をすることが好ましい。リンス処理は、水、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等を加えたもの、或いはこれらを２種類以上組み合わせたもので行うことが好ましい。

[0115] 現像後の樹脂組成物被膜を加熱処理して硬化する工程としては、 150°C 以上 500°C 以下で５分以上５時間以下加熱処理して硬化物とする工程等が挙げられる。前記加熱処理は、温度を選択して段階的に昇温する方法や、ある温度範囲を選択して連続的に昇温する方法を選択することができる。前者としては、 130°C 、 200°C で各３０分ずつ熱処理する方法が挙げられる。後者としては、室温から 400°C まで、２時間かけて昇温する方法等が挙げられる。

[0116] <電子部品>

本発明の電子部品は、前記硬化物を具備する。前記硬化物は、前記電子部品を構成する絶縁膜、保護膜等として使用することができる。

[0117] 電子部品としては、トランジスタ、ダイオード、集積回路（ＩＣ）、メモリ等の半導体を有する能動部品、抵抗、キャパシタ、インダクタ等の受動部品が挙げられる。電子部品内の硬化物の具体例としては、半導体のパッシベーション膜、半導体素子、ＴＦＴ（Thin Film Transistor）等の表面保護膜、２～１０層の高密度実装用多層配線における再配線間の層間絶縁膜等の層間絶縁膜、タッチパネルディスプレイの絶縁膜、保護膜、有機電界発光素子の絶縁層等の用途に好適に用いられるが、これらの他

にも様々な構造をとることができる。

[0118] <表示装置>

本発明の表示装置は、前記硬化物を具備する。前記硬化物は、前記表示装置を構成する平坦化層、画素分割層として使用することができる。

[0119] 表示装置としては、基板上に平坦化層、第1電極、画素分割層、有機EL層、および第2電極を有し、平坦化層および／または画素分割層が本発明の硬化物を含む有機EL表示装置が挙げられる。アクティブマトリックス型の表示装置を例に挙げると、ガラスや樹脂フィルムなどの基板上に、TFT（薄膜トランジスタ）と、TFTの側方部に位置しTFTと接続された配線とを有し、その上に凹凸を覆うようにして平坦化層を有し、さらに平坦化層上に表示素子が設けられている。表示素子と配線とは、平坦化層に形成されたコンタクトホールを介して接続される。本発明の感光性樹脂組成物を硬化した硬化物は平坦化性とパターン寸法安定性に優れるため、平坦化層に好ましく用いられる。特に、近年、有機EL表示装置のフレキシブル化が主流になっており、前述の駆動回路を有する基板が樹脂フィルムからなる有機EL表示装置であってもよい。

実施例

[0120] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。まず、各実施例および比較例における評価方法について説明する。

(1) (D-2) 光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物の微細パターン加工性の評価

(D-2) 光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物を銅基板上にスピンコーター（ミカサ（株）製1H-360S）を用いて塗布し、ホットプレート（大日本スクリーン（株）製SCW-636）を用いて100℃において3分間加熱乾燥して10μmの塗膜を形成した。この塗膜を形成した銅基板をライナー（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、L/S=30μm/30μmのパターン、20μm/20μmのパターン、15μm/15

μm のパターンを有するフォトマスクを介して、超高圧水銀灯を光源として $200\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。露光量は 365 nm の照度を測定し算出した。その後 120°C で1分間加熱し、自動現像機（滝沢産業（株）製AD-1200）を用いて、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液を現像液として、45秒2パドルで現像し純水で30秒リンスした。その後、パターン加工部をFPD顕微鏡（オリンパス（株）製MX61）を用いて観察し、加工可能であった最小のパターンサイズを調べ、以下の基準に基づき、微細パターン加工性を評価した。ここで加工可能とは、現像後のパターンの開口寸法がフォトマスクのパターンの寸法の95%以上であることをいう。A、Bを合格、Cを不合格とした。

A：最小のパターンサイズが $15\text{ }\mu\text{m}$

B：最小のパターンサイズが $20\text{ }\mu\text{m}$

C：最小のパターンサイズが $30\text{ }\mu\text{m}$ 。

（2）（D-1）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物の微細パターン加工性の評価

（D-1）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物を銅基板上にスピンコーター（ミカサ（株）製1H-360S）を用いて塗布し、ホットプレート（大日本スクリーン（株）製SCW-636）を用いて 100°C において3分間加熱乾燥して $10\text{ }\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜を形成した銅基板をライナー（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、 $L/S=15\text{ }\mu\text{m}/15\text{ }\mu\text{m}$ のパターン、 $10\text{ }\mu\text{m}/10\text{ }\mu\text{m}$ のパターン、 $5\text{ }\mu\text{m}/5\text{ }\mu\text{m}$ のパターンを有するフォトマスクを介して、超高圧水銀灯を光源として $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。露光量は 365 nm の照度を測定し算出した。その後、自動現像機（滝沢産業（株）製AD-1200）を用いて、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液を現像液として、45秒2パドルで現像し純水で30秒リンスした。その後、パターン加工部をFPD顕微鏡（オリンパス（株）製MX61）を用いて観察し、加工可能であった最小のパターンサイズを調べ、以下の基準に基づき、微細パター

ン加工性を評価した。ここで加工可能とは、現像後のパターンの開口寸法がフォトマスクのパターンの寸法の95%以上であることをいう。A、Bを合格、Cを不合格とした。

A：最小のパターンサイズが $5\mu\text{m}$

B：最小のパターンサイズが $10\mu\text{m}$

C：最小のパターンサイズが $15\mu\text{m}$ 。

(3) (D-1) 光酸発生剤を含むネガ型樹脂組成物の微細パターン加工性の評価

(D-1) 光酸発生剤を含むネガ型樹脂組成物を銅基板上にスピンコーター(ミカサ(株)製1H-360S)を用いて塗布し、ホットプレート(大日本スクリーン(株)製SCW-636)を用いて 120°C において3分間加熱乾燥して $15\mu\text{m}$ の塗膜を形成した。この塗膜を形成した銅基板をアライナー(キヤノン(株)製PLA-501F)を用いて、 $L/S=15\mu\text{m}/15\mu\text{m}$ のパターン、 $10\mu\text{m}/10\mu\text{m}$ のパターン、 $5\mu\text{m}/5\mu\text{m}$ のパターンを有するフォトマスクを介して、超高圧水銀灯を光源として $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光した。露光量は 365nm の照度を測定し算出した。その後 100°C で3分間加熱し、自動現像機(滝沢産業(株)製AD-1200)を用いて、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液を現像液として、30秒2パドルで現像し純水で30秒リンスした。その後、パターン加工部をFPD顕微鏡(オリンパス(株)製MX61)を用いて観察し、加工可能であった最小のパターンサイズを調べ、以下の基準に基づき、微細パターン加工性を評価した。ここで加工可能とは、現像後のパターンの開口寸法がフォトマスクのパターンの寸法の95%以上であることをいう。A~Cを合格、Dを不合格とした。

A：最小のパターンサイズが $5\mu\text{m}$

B：最小のパターンサイズが $10\mu\text{m}$

C：最小のパターンサイズが $15\mu\text{m}$

D： $15\mu\text{m}$ のパターンサイズが加工不可能。

(4) 非感光樹脂組成物の基板密着性の評価

非感光樹脂組成物を銅基板上にスピコーター（ミカサ（株）製1H-360S）を用いて塗布し、ホットプレート（大日本スクリーン（株）製SCW-636）を用いて100℃において3分間加熱乾燥して10 μ mの塗膜を形成した。この塗膜を形成した銅基板を、イナートオープン（光洋サーモシステム（株）製CLH-21CD-S）を用いて、酸素濃度20ppm以下において3.5℃/分の昇温速度で280℃まで昇温後、1時間加熱処理を行った。得られた硬化膜に、JIS K5400-8.5規格のクロスカット法に準じて、片刃を用いて2mm間隔で10行10列のクロスカットを施し、セロハン粘着テープで剥離試験を行い、以下の基準で基板密着性を評価した。A、Bを合格、C、D、Eを不合格とした。

A：試験後の基板に密着している硬化膜の格子数が100

B：試験後の基板に密着している硬化膜の格子数が80以上100未満

C：試験後の基板に密着している硬化膜の格子数が50以上80未満

D：試験後の基板に密着している硬化膜の格子数が20以上50未満

E：試験後の基板に密着している硬化膜の格子数が20未満

(5) (D-2) 光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物の基板密着性の評価

(D-2) 光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物を銅基板上にスピコーター（ミカサ（株）製1H-360S）を用いて塗布し、ホットプレート（大日本スクリーン（株）製SCW-636）を用いて100℃において3分間加熱乾燥して10 μ mの塗膜を形成した。この塗膜を形成した銅基板をライナー（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、100 μ m×100 μ mの正方パターンを有するフォトマスクを介して、超高圧水銀灯を光源として200mJ/cm²で露光した。露光量は365nmの照度を測定し算出した。その後120℃で1分間加熱し、自動現像機（滝沢産業（株）製AD-1200）を用いて、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液を現像液として、45秒2パドルで現像し純水で30秒リンスした。その後、イナートオープン（光洋サーモシステム（株）製

CLH-21CD-S)を用いて、酸素濃度20ppm以下において3.5℃/分の昇温速度で280℃まで昇温後、1時間加熱処理を行った。得られた硬化膜のパターンのシエア強度を、ダイシエアテスター(ノードソン(株)製Dage-シリーズ4000)を用いて、150μm幅のツール、銅基板から1μmの高さ、15μm/秒の速度の条件で測定した。10回測定した平均値をシエア強度として、以下の基準に基づき、基板密着性を評価した。A、Bを合格、Cを不合格とした。

A:シエア強度が300mN以上

B:シエア強度が250mN以上300mN未満

C:シエア強度が250mN未満。

(6)(D-1)光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物の基板密着性の評価

(D-1)光酸発生剤を含むポジ樹脂組成物を銅基板上にスピンコーター(ミカサ(株)製1H-360S)を用いて塗布し、ホットプレート(大日本スクリーン(株)製SCW-636)を用いて100℃において3分間加熱乾燥して10μmの塗膜を形成した。この塗膜を形成した銅基板をアライナー(キャノン(株)製PLA-501F)を用いて、100μm×100μmの正方パターンを有するフォトマスクを介して、超高圧水銀灯を光源として800mJ/cm²で露光した。露光量は365nmの照度を測定し算出した。その後、自動現像機(滝沢産業(株)製AD-1200)を用いて、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液を現像液として、45秒2パドルで現像し純水で30秒リンスした。その後、イナートオープン(光洋サーモシステム(株)製CLH-21CD-S)を用いて、酸素濃度20ppm以下において3.5℃/分の昇温速度で280℃まで昇温後、1時間加熱処理を行った。得られた硬化膜のパターンのシエア強度を、ダイシエアテスター(ノードソン(株)製Dage-シリーズ4000)を用いて、150μm幅のツール、銅基板から1μmの高さ、15μm/秒の速度の条件で測定した。10回測定した平均値をシエア強度として、以下の基準に基づき、基板密着性を評価した。A、Bを合格、Cを不合格

とした。

A：シエア強度が300mN以上

B：シエア強度が250mN以上300mN未満

C：シエア強度が250mN未満。

(7) (D-1) 光酸発生剤を含むネガ型樹脂組成物の基板密着性の評価

(D-1) 光酸発生剤を含むネガ型樹脂組成物を銅基板上にスピンコーター（ミカサ（株）製1H-360S）を用いて塗布し、ホットプレート（大日本スクリーン（株）製SCW-636）を用いて120℃において3分間加熱乾燥して15μmの塗膜を形成した。この塗膜を形成した銅基板をアライナー（キャノン（株）製PLA-501F）を用いて、100μm×100μmの正方パターンを有するフォトマスクを介して、超高圧水銀灯を光源として500mJ/cm²で露光した。露光量は365nmの照度を測定し算出した。その後100℃で1分間加熱し、自動現像機（滝沢産業（株）製ADD-1200）を用いて、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液を現像液として、30秒2パドルで現像し純水で30秒リンスした。その後、イナートオープン（光洋サーモシステム（株）製CLH-21CD-S）を用いて、酸素濃度20ppm以下において3.5℃/分の昇温速度で200℃まで昇温後、1時間加熱処理を行った。得られた硬化膜のパターンのシエア強度を、ダイシエアテスター（ノードソン（株）製Dage-シリーズ4000）を用いて、150μm幅のツール、銅基板から1μmの高さ、15μm/秒の速度の条件で測定した。10回測定した平均値をシエア強度として、以下の基準に基づき、基板密着性を評価した。

A、Bを合格、Cを不合格とした。

A：シエア強度が200mN以上

B：シエア強度が150mN以上200mN未満

C：シエア強度が150mN未満。

(8) 保存安定性の評価

樹脂組成物を調製した後、12～24時間経過後にE型粘度計（東機産業

(株)製TVE-25)を用いて25℃における粘度を測定し、その値を V_1 とした。その後樹脂組成物を密封し室温(23℃)で4週間保存した後に粘度を測定し、その値を V_2 とした。粘度上昇率(%)を $(V_2 - V_1) / V_1 \times 100$ として、以下の基準に基づき、保存安定性を評価した。A、B、Cを合格、Dを不合格とした。

A：粘度上昇率が3%未満

B：粘度上昇率が3%以上5%未満

C：粘度上昇率が5%以上20%未満

D：粘度上昇率が20%以上。

[合成例1 ポリヒドロキシスチレン(P1)の合成]

テトラヒドロフラン500mLおよび開始剤としてsec-ブチルリチウム0.01モルを加えた混合溶液に、p-tert-ブトキシスチレンとスチレンをモル比3:1の割合で合計20gを添加し、120℃で3時間攪拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1モルを添加して行った。次にポリマーを精製するために反応混合物をメタノール中に注ぎ、沈降した重合体を乾燥させたところ白色重合体を得られた。さらに、アセトン400mLに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎポリマーを沈降させ、p-tert-ブトキシスチレンを脱保護してヒドロキシスチレンに変換し、洗浄乾燥したところ、精製されたp-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体(P1)を得られた。

[合成例2 ポリイミド前駆体(P2)の合成]

乾燥窒素気流下、フラスコに4,4'-オキシジフタル酸無水物(以下、ODPA)(21.72g、0.070モル)とγ-ブチロラクトン(以下、GBL)をGBLに溶解させた。続いて、3-アミノフェノール(以下、MAP)(1.53g、0.014モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン(以下、SiDA)(0.87g、0.0035モル)、2,2-ビス(3-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン(19.72g、0.059モル)を加えて、60℃で4時間攪拌した。

反応溶液を放冷した後、水 2.5 L に投入して生じた白色沈殿を濾過、水で 3 回洗浄した後、80℃で 24 時間真空乾燥してポリイミド前駆体 (P2) を得た。

[合成例 3 ポリイミド前駆体 (P3) の合成]

2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン (19.72 g、0.059 モル) を 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 (以下、BAHF) (21.55 g、0.059 モル) に変更した事以外は合成例 2 と同様にして、ポリイミド前駆体 (P3) を得た。

[合成例 4 ポリイミド (P4) の合成]

合成例 3 で得られた反応溶液を、さらに 200℃まで昇温して 4 時間攪拌した。反応溶液を放冷した後、水 2.5 L に投入して生じた白色沈殿を濾過、水で 3 回洗浄した後、80℃で 24 時間真空乾燥してポリイミド (P4) を得た。

[合成例 5 ポリイミド (P5) の合成]

乾燥窒素気流下、4-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフラン-3-イル)-1, 2, 3, 4-テトラヒドロナフタレン-1, 2-ジカルボン酸二無水物 (以下、TDA-100) (30.03 g、0.1 モル) を GBL 100 g に添加し、60℃で攪拌溶解した。続いて、MAP (0.55 g、0.005 モル)、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン (30.1 g、0.09 モル) を加えて、60℃で 1 時間攪拌し、続いて 200℃まで昇温し 4 時間攪拌した。続いて、放冷した反応溶液水 3 L に投入して沈殿させ、この沈殿をろ過で集めて、水で 3 回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で 5 時間乾燥し、ポリイミド (P5) を得た。

[合成例 6 ポリイミド (P6) の合成]

2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン (30.08 g、0.09 モル) を BAHF (32.96 g、0.09 モル) に変更したこと以外は合成例 5 と同様にして、ポリイミド (P6) を得た。

[合成例7 ポリイミド前駆体 (P7) の合成]

乾燥窒素気流下、ODPA (31.02 g、0.10 mol) をGBL 200 g に溶解させた。ここにBAHF (32.96 g、0.09 mol: 全てのアミンおよびその誘導体に対して90 mol%) を加えて、20℃で1時間攪拌し、続いて50℃で2時間攪拌した。続いて、MAP (1.09 g、0.01 mol: 全てのアミンおよびその誘導体に対して10 mol%) を加えて、50℃で2時間攪拌した。その後、N, N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール (21.5 g、0.18 mol) をGBL 200 g で希釈した溶液を少量ずつ添加し、さらに50℃で3時間攪拌した。続いて、放冷した反応溶液を水3 L に投入して沈殿させ、この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥し、ポリイミド前駆体 (P7) を得た。

[合成例8 ポリベンゾオキサゾール前駆体 (P8) の合成]

乾燥窒素気流下、1, 1' - (4, 4' - オキシベンゾイル) ジイミダゾール (以下、PBOM) (22.93 g、0.100 mol) をNMP 234.67 g に60℃で溶解させた。ここに、MAP (1.09 g、0.010 mol) をNMP 5 g とともに加え、85℃で15分間反応させた。その後、6FAP (32.55 g、0.105 mol) をNMP 20 g とともに加えて、85℃で3時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、溶液を水3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体 (P8) の粉末を得た。

[合成例9 ポリベンゾオキサゾール (P9) の合成]

合成例8で得られた反応溶液を、さらに200℃まで昇温して4時間攪拌した。反応溶液を放冷した後、水2.5 L に投入して生じた白色沈殿を濾過、水で3回洗浄した後、80℃で24時間真空乾燥してポリベンゾオキサゾール (P9) を得た。

[合成例10 有機塩 (M1) の合成]

乾燥窒素気流下、フラスコにODPA（6.20g、0.020モル）とイオン交換水200gを加えて80℃で攪拌してODPAを加水分解した。続いて2, 2-ビス（3-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン（6.68g、0.020モル）を加えて、80℃で1時間攪拌した。生じた黄白色沈殿を濾過、水で3回洗浄した後、80℃で24時間真空乾燥して有機塩（M1）を得た。

[合成例11 有機塩（M2）の合成]

2, 2-ビス（3-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン（6.68g、0.020モル）をBAHF（7.33g、0.020モル）に変更したこと以外は合成例10と同様にして、有機塩（M2）を得た。

[0121] 以下、実施例および比較例で用いた化合物の名称を示す。

[合成例12 有機塩（M3）の合成]

2, 2-ビス（3-アミノフェニル）ヘキサフルオロプロパン（6.68g、0.020モル）を2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン（5.17g、0.020モル）に変更したこと以外は合成例10と同様にして、有機塩（M3）を得た。

[合成例13 有機塩（M4）の合成]

ODPA（6.20g、0.02モル）をTDA-100（6.01g、0.02モル）に変更したこと以外は合成例10と同様にして、有機塩（M4）を得た。

[合成例14 有機塩（M5）の合成]

ODPA（6.20g、0.02モル）をTDA-100（6.01g、0.02モル）に変更したこと以外は合成例11と同様にして、有機塩（M5）を得た。

[合成例15 有機塩（M6）の合成]

ODPA（6.20g、0.02モル）をTDA-100（6.01g、0.02モル）に変更したこと以外は合成例12と同様にして、有機塩（M6）を得た。

[合成例 16 有機塩 (M7) の合成]

ODPA (6.20 g、0.02 モル) を 4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル (5.16 g、0.02 モル) に変更したこと以外は合成例 10 と同様にして、有機塩 (M7) を得た。

[合成例 17 有機塩 (M8) の合成]

ODPA (6.20 g、0.02 モル) を 4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル (5.16 g、0.02 モル) に変更したこと以外は合成例 11 と同様にして、有機塩 (M8) を得た。

[合成例 18 有機塩 (M9) の合成]

ODPA (6.20 g、0.02 モル) を 4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル (5.16 g、0.02 モル) に変更したこと以外は合成例 12 と同様にして、有機塩 (M9) を得た。

[合成例 19 有機塩 (M10) の合成]

ODPA (6.20 g、0.020 モル) を無水フタル酸 (2.96 g、0.020 モル) に、2, 2-ビス (3-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン (6.68 g、0.020 モル) をアニリン (1.86、0.020 モル) に変更したこと以外は合成例 10 と同様にして、有機塩 (M10) を得た。

以下、実施例および比較例で用いた化合物の名称を示す。

< (C) 溶剤 >

GBL : γ -ブチロラクトン

EL : 乳酸エチル

< (D-1) 光酸発生剤 >

HA5-170 : HA5-170 (東洋合成 (株) 製)

CPI-310FG : CPI-310FG (サンアプロ (株) 製)

< (D-2) 光重合開始剤 >

OXE02 : "Irgacure" (登録商標) OXE02 (BASF ジャパン (株) 製)

<ラジカル重合性化合物>

DCP-A：ライトアクリレートDCP-A（共栄社化学（株）製）

BP-6EM：ライトエステルBP-6EM（共栄社化学（株）製）

MOI-BP：カレンズMOI-BP（昭和電工（株）製）

<架橋剤>

MW-100LM：“NIKALAC”（登録商標）MW-100LM（三和ケミカル（株）製）

MX-270：“NIKALAC”（登録商標）MX-270（三和ケミカル（株）製）

TEPIC-VL：TEPIC-VL（日産化学工業（株）製）

<密着改良剤>

KBM403（信越化学工業（株）製）

<界面活性剤>

PF77：ポリフロー No. 77（共栄社化学（株）製）

[実施例1]

ポリヒドロキシスチレン（P1）を3.5g、有機塩（M1）を0.0175g、GBLを2.1g、ELを3.1g混合し、保留粒子径1 μ mのフィルターを用いて加圧濾過して非感光樹脂組成物を調製した。上記（4）、（8）の評価方法に従い、非感光樹脂組成物の基板密着性、保存安定性を評価した。

[実施例2～19]

（A）可溶性樹脂、（B）有機塩および（C）溶剤を表1に記載の通りとし、実施例1と同様に非感光樹脂組成物を調製し、上記（4）、（8）の評価方法に従い、非感光樹脂組成物の基板密着性、保存安定性を評価した。

[比較例1～5]

（A）可溶性樹脂、（B）有機塩および（C）溶剤を表1に記載の通りとし、実施例1と同様に非感光樹脂組成物を調製し、上記（4）、（8）の評価方法に従い、非感光樹脂組成物の基板密着性、保存安定性を評価した。

[0122] [表1]

【表1】

	(A)可溶性樹脂	(B)有機塩	(C)溶剤	(A)可溶性樹脂100質量部 に対する(B)有機塩の量 (質量部)
実施例1	P1 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例2	P2 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例3	P3 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例4	P4 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例5	P4 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例6	P4 (3.5)	M2 (0.035)	GBL(2.1) EL(2.6)	1
実施例7	P4 (3.5)	M2 (0.00175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.05
実施例8	P4 (3.5)	M2 (0.175)	GBL(2.1) EL(2.6)	5
実施例9	P4 (3.5)	M2 (0.35)	GBL(2.1) EL(2.6)	10
実施例10	P4 (17.5)	M2 (0.00175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.01
実施例11	P4 (3.5)	M3 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例12	P7 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例13	P4 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例14	P8 (3.5)	M7 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例15	P8 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例16	P9 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例17	P9 (3.5)	M9 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例18	P9 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
実施例19	P1 (3.5)	M10 (0.0175)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.5
比較例1	P1 (3.5)	—	GBL(2.1) EL(2.6)	0
比較例2	P1 (3.5)	M1 (0.042)	GBL(2.1) EL(2.6)	12
比較例3	P1 (3.5)	M1 (0.000875)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.005
比較例4	P1 (3.5)	M7 (0.042)	GBL(2.1) EL(2.6)	12
比較例5	P1 (3.5)	M7 (0.000875)	GBL(2.1) EL(2.6)	0.005

注) 表中、括弧内の数値は、添加量[単位:g]を表す。

[0123] 実施例1～実施例19、比較例1～比較例5の評価結果を表2に示す。

[0124]

[表2]

【表2】

	基板密着性		保存安定性	
	試験後の基板に密着している 硬化膜の格子数(個)	判定	粘度上昇率(%)	判定
実施例1	92	B 合	4	B 合
実施例2	100	A 合	8	C 合
実施例3	100	A 合	8	C 合
実施例4	100	A 合	3	B 合
実施例5	100	A 合	4	B 合
実施例6	100	A 合	6	C 合
実施例7	95	B 合	2	A 合
実施例8	100	A 合	10	C 合
実施例9	100	A 合	16	C 合
実施例10	88	B 合	1	A 合
実施例11	100	A 合	4	B 合
実施例12	100	A 合	6	C 合
実施例13	100	A 合	4	B 合
実施例14	100	A 合	8	C 合
実施例15	100	A 合	3	B 合
実施例16	100	A 合	4	B 合
実施例17	100	A 合	3	B 合
実施例18	100	A 合	4	B 合
実施例19	85	B 合	4	B 合
比較例1	30	D 否	0	A 合
比較例2	98	B 合	25	D 否
比較例3	55	C 否	0	A 合
比較例4	95	B 合	24	D 否
比較例5	40	C 否	1	A 合

[0125] [実施例20]

黄色灯下にて、ポリヒドロキシスチレン(P1)を3.5g、有機塩(M1)を0.0175g、OXE02を0.5g、DCP-Aを0.5g、BP-6EMを1.5g、MOI-BPを0.5g、MW-100LMを1.0g、MX-270を0.5g、KBM403を0.25g、PF77を0.003g、GBLを2.1g、ELを3.1g混合し、保留粒子径1 μ mのフィルターを用いて加圧濾過してネガ型樹脂組成物を調製した。上記(1)、(5)、(8)の評価方法に従い、(D-2)光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[実施例21]～[実施例40]

(A)可溶性樹脂、(B)有機塩、(C)溶剤、(D)感光剤、その他成分を表3-1および表3-2に記載の通りとし、実施例20と同様に(D-2)光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物を調製し、上記(1)、(5)、(8)の評価方法に従い、(D-2)光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[比較例 6] ～ [比較例 10]

(A) 可溶性樹脂、(B) 有機塩、(C) 溶剤、(D) 感光剤、その他成分を表 3-2 に記載の通りとし、実施例 20 と同様に (D-2) 光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物を調製し、上記 (1)、(5)、(8) の評価方法に従い、(D-2) 光重合開始剤を含むネガ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[0126]

[表3-1]

【表3-1】

	(A)可溶性樹脂	(B)有機塩	(C)溶剤	(D-2)光重合開始剤	重合性モノマー	架橋剤	密着改良剤	界面活性剤	(A)可溶性樹脂100質量部に に対する(B)有機塩の量 (質量部)
実施例20	P1 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例21	P2 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例22	P3 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例23	P4 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例24	P4 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例25	P4 (3.5)	M2 (0.035)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	1
実施例26	P4 (3.5)	M2 (0.00175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.05
実施例27	P4 (3.5)	M2 (0.175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	5
実施例28	P4 (3.5)	M2 (0.35)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (2.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	10
実施例29	P4 (17.5)	M2 (0.00175)	GBL(10.5) EL(15.5)	OXE02 (2.5)	DOP-A(2.5) BP-6EM(7.5) MOI-BP(2.5)	MW-100LM(2.5) MX-270(2.5)	KBM403 (1.25)	PF77 (0.015)	0.01
実施例30	P4 (3.5)	M3 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例31	P7 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例32	P4 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DOP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOI-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5

注) 表中、括弧内の数値は、添加量[単位: g]を表す。

[0127]

[表3-2]

【表3-2】

	(A)可溶性樹脂	(B)有機塩	(C)溶剤	(D-2)光重合開始剤	重合性モノマー	架橋剤	密着改良剤	界面活性剤	(A)可溶性樹脂100質量部に対する(B)有機塩の量(質量部)
実施例33	P8 (3.5)	M7 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例34	P8 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例35	P8 (3.5)	M9 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例36	P9 (3.5)	M7 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例37	P9 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例38	P9 (3.5)	M9 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例39	P9 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
実施例40	P1 (3.5)	M10 (0.0175)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0.5
比較例6	P1 (3.5)	—	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	0
比較例7	P1 (3.5)	M1 (0.42)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	12
比較例8	P1 (17.5)	M1 (0.000875)	GBL(10.5) EL(15.5)	OXE02 (2.5)	DCP-A(2.5) BP-6EM(7.5) MOL-BP(2.5)	MW-100LM(2.5) MX-270(2.5)	KBM403 (1.25)	PF77 (0.015)	0.005
比較例9	P1 (3.5)	M7 (0.42)	GBL(2.1) EL(3.1)	OXE02 (0.5)	DCP-A(0.5) BP-6EM(1.5) MOL-BP(0.5)	MW-100LM(0.5) MX-270(0.5)	KBM403 (0.25)	PF77 (0.003)	12
比較例10	P1 (17.5)	M7 (0.000875)	GBL(10.5) EL(15.5)	OXE02 (2.5)	DCP-A(2.5) BP-6EM(7.5) MOL-BP(2.5)	MW-100LM(2.5) MX-270(2.5)	KBM403 (1.25)	PF77 (0.015)	0.005

注 表中、括弧内の数値は、添加量[単位:g]を表す。

[0128] 実施例20～40、比較例6～10の評価結果を表4に示す。

[0129]

[表4]

【表4】

	(1)微細パターン加工性		(2)基板密着性			(3)保存安定性		
	最小パターンサイズ (μm)	判定	シエラ強度 (mN)	判定		粘度上昇率 (%)	判定	
実施例20	30 μm	C 合	266	B 合		4	B 合	
実施例21	30 μm	C 合	300	A 合		10	C 合	
実施例22	20 μm	B 合	310	A 合		0	C 合	
実施例23	20 μm	B 合	314	A 合		4	B 合	
実施例24	15 μm	A 合	325	A 合		4	B 合	
実施例25	15 μm	A 合	350	A 合		7	C 合	
実施例26	20 μm	B 合	270	B 合		3	B 合	
実施例27	15 μm	A 合	370	A 合		9	C 合	
実施例28	20 μm	B 合	400	A 合		15	C 合	
実施例29	20 μm	B 合	260	B 合		2	A 合	
実施例30	20 μm	B 合	310	A 合		4	B 合	
実施例31	15 μm	A 合	320	A 合		5	C 合	
実施例32	15 μm	A 合	325	A 合		0	B 合	
実施例33	20 μm	B 合	305	A 合		6	C 合	
実施例34	15 μm	A 合	305	A 合		5	C 合	
実施例35	20 μm	B 合	325	A 合		5	C 合	
実施例36	20 μm	B 合	315	A 合		4	B 合	
実施例37	15 μm	A 合	310	A 合		4	B 合	
実施例38	20 μm	B 合	330	A 合		4	B 合	
実施例39	15 μm	A 合	310	A 合		4	B 合	
実施例40	30 μm	C 合	255	B 合		0	B 合	
比較例6	30 μm	C 合	224	C 否		0	A 合	
比較例7	30 μm が加工不可能	D 否	408	A 合		22	D 否	
比較例8	30 μm	C 合	230	C 否		1	A 合	
比較例9	30 μm が加工不可能	D 否	400	A 合		25	D 否	
比較例10	30 μm	C 合	240	C 否		0	A 合	

[0130] [実施例4 1]

黄色灯下にて、ポリヒドロキシスチレン (P1) を3.5 g、有機塩 (M1) を0.0175 g、HA5-170を0.4 g、Tris P-PAを0.17 g、MX-270を0.34 g、KBM1403を0.33 g、GBLを4.3 g、ELを2.4 g混合し、保留粒子径1 μm のフィルターを用

いて加圧濾過して（D－1）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物を調製した。上記（2）、（6）、（8）の評価方法に従い、（D－1）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[実施例42～61]

（A）可溶性樹脂、（B）有機塩、（C）溶剤、（D）感光剤、その他成分を表5－1および表5－2に記載の通りとし、実施例41と同様に（D－1）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物を調製し、上記（2）、（6）、（8）の評価方法に従い、（D－1）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[比較例11～15]

（A）可溶性樹脂、（B）有機塩、（C）溶剤、（D）感光剤、その他成分を表5－2に記載の通りとし、実施例41と同様に（D－1）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物を調製し、上記（2）、（6）、（8）の評価方法に従い、（D－1）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[0131]

[表5-1]

【表5-1】

	(A)可溶性樹脂	(B)有機塩	(C)溶剤	(D-1)光酸発生剤	架橋剤	溶解促進剤	密着改良剤	(A)可溶性樹脂100質量部 に対する(B)有機塩の量 (質量部)
実施例41	P1 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例42	P2 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例43	P3 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例44	P4 (3.5)	M1 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例45	P4 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例46	P4 (3.5)	M2 (0.035)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	1
実施例47	P4 (3.5)	M2 (0.00175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.05
実施例48	P4 (3.5)	M2 (0.175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	5
実施例49	P4 (3.5)	M2 (0.35)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	10
実施例50	P4 (17.5)	M2 (0.00175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.01
実施例51	P4 (3.5)	M3 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5

※表中、括弧内の数値は、添加量[単位:g]を表す。

[0132]

[表5-2]

【表5-2】

	(A)可溶性樹脂	(B)有機塩	(C)溶剤	(D-1)光酸発生剤	架橋剤	溶解促進剤	密着改良剤	(A)可溶性樹脂100質量部 に対する(B)有機塩の量 (質量部)
実施例53	P7 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例53	P4 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例54	P8 (3.5)	M7 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例55	P8 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例56	P8 (3.5)	M9 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例57	P9 (3.5)	M7 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例58	P9 (3.5)	M8 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例59	P9 (3.5)	M9 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例60	P9 (3.5)	M2 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
実施例61	P1 (3.5)	M10 (0.0175)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.5
比較例11	P1 (3.5)	—	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0
比較例12	P1 (3.5)	M1 (0.42)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	12
比較例13	P1 (17.5)	M1 (0.000875)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.005
比較例14	P1 (3.5)	M7 (0.42)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	12
比較例15	P1 (17.5)	M7 (0.000875)	GBL(4.3) EL(2.4)	HA5-170 (0.4)	MX-270 (0.34)	TrisP-PA (0.17)	KBM1403 (0.33)	0.005

※ 表中、括弧内の数値は、添加量[単位: g]を表す。

[0133] 実施例4 1～6 1、比較例1 1～1 5の評価結果を表6に示す。

[0134]

[表6]

【表6】

	(1)微細パターン加工性			(2)基板密着性			(3)保存安定性		
	最小パターンサイズ (μm)	判定		シエラ強度 (mN)	判定		粘度上昇率 (%)	判定	
実施例41	15 μm	C	否	254	B	合	4%	B	合
実施例42	15 μm	C	否	305	A	合	8%	C	合
実施例43	10 μm	B	合	300	A	合	8%	C	合
実施例44	10 μm	B	合	310	A	合	4%	B	合
実施例45	5 μm	A	合	313	A	合	4%	B	合
実施例46	5 μm	A	合	340	A	合	5%	C	合
実施例47	10 μm	B	合	270	B	合	3%	B	合
実施例48	5 μm	A	合	365	A	合	8%	C	合
実施例49	10 μm	B	合	380	A	合	16%	C	合
実施例50	10 μm	B	合	260	B	合	2%	A	合
実施例51	10 μm	B	合	325	A	合	4%	B	合
実施例52	5 μm	A	合	310	A	合	6%	C	合
実施例53	5 μm	A	合	313	A	合	4%	B	合
実施例54	10 μm	B	合	305	A	合	5%	C	合
実施例55	5 μm	A	合	315	A	合	5%	C	合
実施例56	10 μm	B	合	330	A	合	6%	C	合
実施例57	10 μm	B	合	305	A	合	4%	B	合
実施例58	5 μm	A	合	320	A	合	4%	B	合
実施例59	10 μm	B	合	320	A	合	4%	B	合
実施例60	5 μm	A	合	320	A	合	4%	B	合
実施例61	15 μm	C	合	250	B	合	4%	B	合
比較例11	15 μm	C	合	230	C	否	0%	A	合
比較例12	15 μm が加工不可能	D	否	393	A	合	21%	D	否
比較例13	15 μm	C	合	225	C	否	2%	A	合
比較例14	15 μm が加工不可能	D	否	400	A	合	30%	D	否
比較例15	15 μm	C	合	240	C	否	2%	A	合

[0135] [実施例62]

黄色灯下にて、ポリヒドロキシスチレン (P1) を2.35 g、有機塩 (M1) を0.0118 g、CPI-310FGを0.17 g、TEPIC-VLを3.0 g、KBM403を0.20 g、GBLを10 g混合し、保留粒子径1 μm のフィルターを用いて加圧濾過して (D-1) 光酸発生剤を含

むネガ型樹脂組成物を調製した。上記（３）、（７）、（８）の評価方法に従い、（Ｄ－１）光酸発生剤を含むネガ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[実施例 63～68]

（Ａ）可溶性樹脂、（Ｂ）有機塩、（Ｃ）溶剤、（Ｄ）感光剤、その他成分を表 7 に記載の通りとし、実施例 62 と同様に（Ｄ－１）光酸発生剤を含むネガ型樹脂組成物を調製し、上記（３）、（７）、（８）の評価方法に従い、（Ｄ－１）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[比較例 16～18]

（Ａ）可溶性樹脂、（Ｂ）有機塩、（Ｃ）溶剤、（Ｄ）感光剤、その他成分を表 7 に記載の通りとし、実施例 62 と同様に（Ｄ－１）光酸発生剤を含むネガ型樹脂組成物を調製し、上記（３）、（７）、（８）の評価方法に従い、（Ｄ－１）光酸発生剤を含むポジ型樹脂組成物の微細パターン加工性、基板密着性、保存安定性を評価した。

[0136]

[表7]

【表7】

	(A)可溶性樹脂	(B)有機塩	(C)溶剤	(D-1)光酸発生剤	架橋剤	密着改良剤	(A)可溶性樹脂100質量部 に対する(B)有機塩の量 (質量部)
実施例62	P1 (2.35)	M4 (0.0118)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0.5
実施例63	P5 (2.35)	M4 (0.0118)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0.5
実施例64	P6 (2.35)	M4 (0.0118)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0.5
実施例65	P6 (2.35)	M5 (0.0118)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0.5
実施例66	P6 (2.35)	M6 (0.0118)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0.5
実施例67	P6 (2.35)	M8 (0.0118)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0.5
実施例68	P1 (2.35)	M10 (0.0118)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0.5
比較例16	P1 (2.35)	—	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0
比較例17	P1 (2.35)	M4 (0.282)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	12
比較例18	P1 (2.35)	M4 (0.00012)	GBL(10)	CPI-310FG (0.17)	TEPIC-VL (3.0)	KBM403 (0.2)	0.005

注 表中、括弧内の数値は、添加量[単位:g]を表す。

[0137] 実施例62～68、比較例16～18の評価結果を表8に示す。

[0138]

[表8]

【表8】

	(1)微細パターン加工性		(2)基板密着性			(3)保存安定性		
	最小パターンサイズ (μm)	判定	シエラ強度 (mN)	判定		粘度上昇率 (%)	判定	
実施例62	15 μm	C 合	160	B 合		4%	B 合	
実施例63	15 μm	C 合	220	A 合		4%	B 合	
実施例64	10 μm	B 合	235	A 合		3%	B 合	
実施例65	5 μm	A 合	220	A 合		4%	B 合	
実施例66	10 μm	B 合	205	A 合		4%	B 合	
実施例67	5 μm	A 合	220	A 合		4%	B 合	
実施例68	15 μm	C 合	155	B 合		4%	B 合	
比較例16	15 μm	C 合	135	C 否		1%	A 合	
比較例17	15 μm が加工不可能	D 否	280	A 合		24%	C 合	
比較例18	15 μm	C 合	145	C 否		2%	A 合	

産業上の利用可能性

[0139] 本発明の樹脂組成物を硬化させた硬化物は、電子部品を構成する絶縁膜、保護膜や、表示装置を構成する平坦化層、画素分割層として使用することができる。電子部品としては、トランジスタ、ダイオード、集積回路（IC）、メモリ等の半導体を有する能動部品、抵抗、キャパシタ、インダクタ等の受動部品が挙げられる。より具体的には、半導体のパッシベーション膜、半導体素子、TFT（Thin Film Transistor）等の表面保護膜、2～10層の高密度実装用多層配線における再配線間の層間絶縁膜等の層間絶縁膜、タッチパネルディスプレイの絶縁膜、保護膜、有機電界発光素子の絶縁層等の用途に好適に用いられるが、これらの他にも様々な構造をとることができる。表示装置としては、基板上に平坦化層、第1電極、画素分割層、有機EL層、および第2電極を有し、平坦化層および／または画素分割層が本発明の硬化物を含む有機EL表示装置が挙げられる。アクティブマトリックス型の表示装置を例に挙げると、ガラスや樹脂フィルムなどの基板上に、TFT（薄膜トランジスタ）と、TFTの側方部に位置しTFTと接続された配線とを有し、その上に凹凸を覆うようにして平坦化層を有し、さらに平坦化層上に表示素子が設けられている。表示素子と配線とは、平

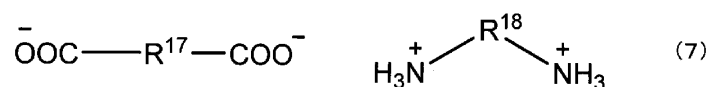
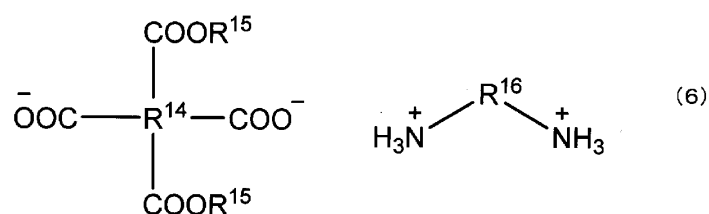
坦化層に形成されたコンタクトホールを介して接続される。

請求の範囲

[請求項1] (A) 可溶性樹脂、(B) 有機塩および(C) 溶剤を含有する樹脂組成物であって、前記(B) 有機塩がカルボキシ基を有する有機化合物と、アミノ基を有する有機化合物から形成される有機塩であって、前記(A) 可溶性樹脂100質量部に対して、前記(B) 有機塩が0.01～10質量部である樹脂組成物。

[請求項2] 前記(B) 有機塩が、式(6)または式(7)で表される構造を有する有機塩を含有する請求項1に記載の樹脂組成物。

[化1]



(式(6)中、 R^{14} は炭素数4～40の4価の有機基を表す。 R^{15} は水素原子または炭素数1～10の1価の有機基を表す。 R^{16} は炭素数1～40の2価の有機基を表す。)

(式(7)中、 R^{17} は炭素数1～40の2価の有機基を表す。ただし R^{17} はカルボキシ基とカルボン酸エステル基を含まない。 R^{18} は炭素数1～40の2価の有機基を表す。)

[請求項3] 前記(A) 可溶性樹脂が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、これらの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1つの可溶性樹脂を含有する請求項1または2に記載の樹脂組成物。

[請求項4] さらに(D) 感光剤を含有する請求項1～3のいずれかに記載の樹脂組成物。

[請求項5]

前記（A）可溶性樹脂が、

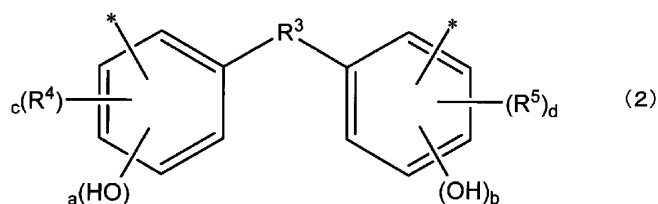
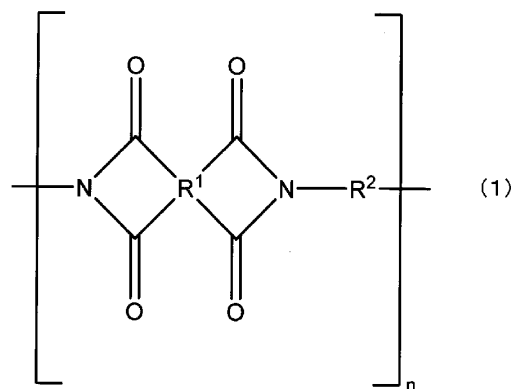
式（1）で表される構造を有するポリイミド、

式（3）で表される構造を有するポリベンゾオキサゾール、

式（4）で表される構造を有し、式（4）中の g が 2 であるポリイミド前駆体、式（4）で表される構造を有し、式（4）中の g が 0 であるポリベンゾオキサゾール前駆体、

およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの可溶性樹脂を含有する、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化2]

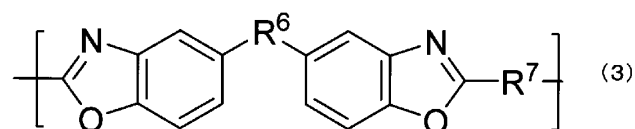


（式（1）中、 R^1 は炭素数 4 ～ 40 の 4 価の有機基を表す。 R^2 は式（2）で表される構造を表す。）

（式（2）中、 R^3 は単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ で表され、 R^4 および R^5 は炭素数 1 ～ 20 の 1 価の有機基を表す。 a および b は、それぞれ独立に、1 ～ 4 の整数を表し、 c および d は、それぞれ独立に、0 ～ 1 の整数を表す。 $*$ は化学結合を表

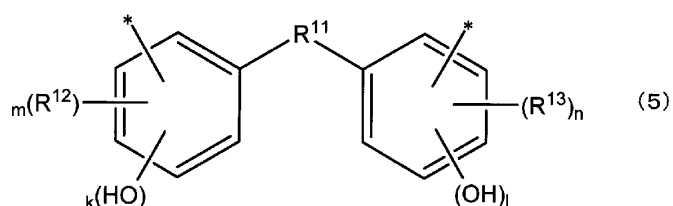
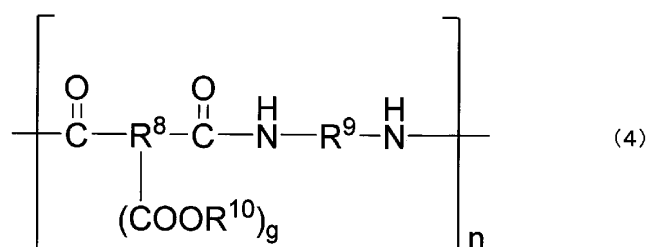
す。)

[化3]



(式(3)中、 R^6 は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ で表される。 R^7 は炭素数4~40の2価の有機基を表す。)

[化4]



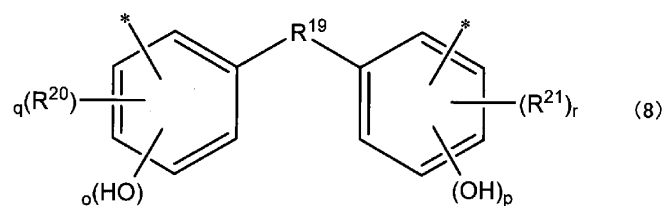
(式(4)中、 R^8 は炭素数4~40の2~4価の有機基を表す。 R^9 は式(5)で表される構造を表す。 R^{10} は水素原子または炭素数1~20の1価の有機基を表す。 g は、0または2を表す。)

(式(5)中、 R^{11} は単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ で表され、 R^{12} および R^{13} は炭素数1~20の1価の有機基を表す。 k および l は、それぞれ独立に、1~4の整数を表し、 m および n は、それぞれ独立に、0~1の整数を表す。 $*$ は化学結合を表す。)

[請求項6]

前記式(6)中の R^{16} 、および前記式(7)中の R^{18} が、式(8)で表される構造である請求項1~5のいずれかに記載の樹脂組成物。

[化5]



(式(8)中、 R^{19} は単結合、 $-O-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ で表され、 R^{20} および R^{21} は炭素数1～20の1価の有機基を表す。 o および p は、それぞれ独立に、1～4の整数を表し、 q および r は、それぞれ独立に、0～1の整数を表す。 $*$ は化学結合を表す。)

[請求項7] 前記式(8)中の R^{19} が、 $-C(CF_3)_2-$ である請求項6に記載の樹脂組成物。

[請求項8] 請求項1～7のいずれかに記載の樹脂組成物を硬化した硬化物。

[請求項9] 請求項8に記載の硬化物を具備する電子部品。

[請求項10] 請求項8に記載の硬化物を具備する表示装置。