

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、硬化物、表示装置、および電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、硬化物、表示装置、および電子部品に関する。

背景技術

[0002] 従来、有機ＥＬ表示装置のバンク層やＴＦＴ基板の平坦化層、半導体素子の表面保護膜や、電子部品の層間絶縁膜には、耐熱性や電気絶縁性、機械特性等に優れ、フォトリソグラフィーによるパターン形成が可能な、感光性ポリイミドおよび／または感光性ポリベンゾオキサゾールが広く使用されており、これまでに数多くの提案がされている（例えば、特許文献１、２参照）。

[0003] ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂の塗膜を熱的に脱水閉環させて耐熱性、機械特性に優れた薄膜を得る場合、通常３５０℃前後の高温焼成を必要とする。なお、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂の塗膜を熱的に脱水閉環させて耐熱性、機械特性に優れた薄膜を得る際の操作を焼成（キュア）、塗膜の変化を硬化、と呼ぶことがある。ところが、近年用いられているメモリデバイスや、半導体パッケージ作製時に用いるモールド樹脂などは高温プロセスに弱いという観点、および半導体パッケージ信頼性の観点から、表面保護膜や層間絶縁膜には２５０℃以下での焼成で硬化可能であり、さらに高い機械特性、耐薬品性、密着性を有するポリイミド系樹脂、ポリベンゾオキサゾール系樹脂、ポリアミドイミド系樹脂が求められている。

[0004] また、有機ＥＬ表示装置に対する高信頼化要求は年々厳しくなっており、平坦化層用材料および絶縁層用材料に対しても、光照射などの加速条件での信頼性試験後でも高い発光特性を維持できる材料が求められている。

[0005] 従来の感光性ポリイミドおよび／または感光性ポリベンゾオキサゾールに用いられる、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、およびそれらいずれかの前駆体は、樹脂構造にトリフルオロメチル基等のフッ素含有基を有するものが一般的に用いられているが、キュア時やドライエッチング時に生じるフッ素含有残渣が開口部の電極に付着し、電極の接触抵抗を高くする課題があった。これに対し、フッ素非含有有機絶縁膜を用いる方法（例えば特許文献3参照）や、主鎖に特定構造の構造を導入した、フッ素非含有ポリイミド前駆体を用いて、電極の汚染抑制と高感度化を両立する方法（例えば特許文献4参照）が開示されている。

[0006] 一方で、例えば、硬化膜の断面を電子線マイクロアナライザで測定した際に得られる硫黄と炭素のモル比S／Cが特定の範囲となるような感光性樹脂組成物を用いることで、長期信頼性に優れた有機EL表示装置を提供する方法（例えば特許文献5参照）や、分子中にハロゲン原子を含まない特定構造の樹脂を用いることで、高感度であり、かつ、γ-ブチロラクトン溶媒に可溶な感光性樹脂組成物を提供する方法（例えば特許文献6参照）が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0007] 特許文献1：特開2002-91343号公報
特許文献2：特開2002-116715号公報
特許文献3：特開2009-177113号公報
特許文献4：特開2003-76007号公報
特許文献5：国際公開第2016/047483号
特許文献6：国際公開第2009/081950号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0008] しかしながら、従来のトリフルオロメチル基等のフッ素含有基をもたない

ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、およびそれらいずれかの前駆体は、有機溶媒に対する溶解性が乏しく、N-メチル-2-ピロリドンやγ-ブチロラクトンといった、一部の非プロトン性極性溶媒には溶けても、フォトリソグラフィ工程のシンナーに広く用いられているプロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性が不足する課題があった。特許文献3、4に開示されている樹脂は、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性に課題があった。

[0009] 特許文献5にはフッ素含有基を含むポリイミド前駆体を含む感光性樹脂組成物に関する開示があるが、筆者らが検討したところ、キュア後に開口部に汚染が見られるという課題があった。加えて、有機EL表示装置作成工程において、平坦化層の上部に画素分割層を形成する際に、発泡による異常が発生しやすいという課題があった。また、特許文献6に記載の感光性樹脂組成物を筆者らが検討したところ、プロピレングリコールモノメチルエーテルに対する溶解性に課題があった。加えて、特許文献6に記載の感光性樹脂組成物を用いて有機EL表示装置を作成し、信頼性評価を実施したところ、光照射などの加速条件での信頼性試験後における発光特性を維持することができないという課題があった。上述の通り、シンナー溶解性、キュア後の開口部汚染の抑制、積層時の発泡抑制、信頼性試験後の良好な発光特性の全てを満足する感光性樹脂組成物は知られていないのが実情である。

[0010] そこで本発明は、シンナー溶解性が良好であり、キュア後の開口部汚染の抑制、積層時の発泡抑制が可能であり、かつ、硬化物が信頼性試験後も良好な発光特性を有する感光性樹脂組成物、前記感光性樹脂組成物を硬化した硬化物、および前記感光性樹脂組成物の硬化物を具備した表示装置、電子部品を提供することを課題とする。

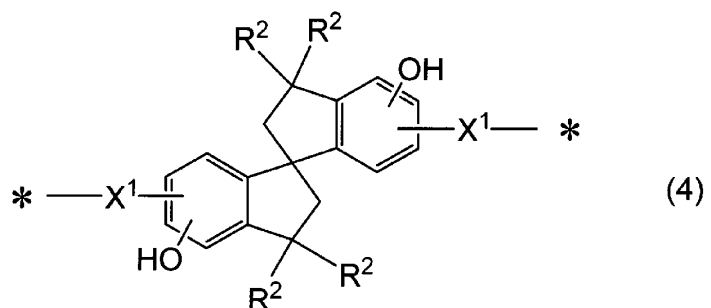
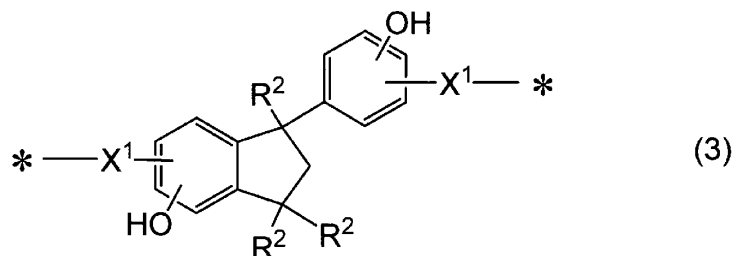
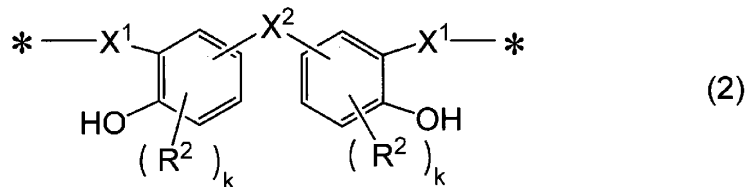
課題を解決するための手段

[0011] 上述した課題を解決するために、本発明は以下の構成を有する。

[1] 式(1)で表される構造単位、式(19)で表される構造単位、式(70)で表される構造単位のうち少なくとも1つを含む樹脂(A) (以下、

～20のアルキル基、またはエチレン性不飽和二重結合を有する炭素数2～20の1価の基を表す。＊は結合部を表す。)

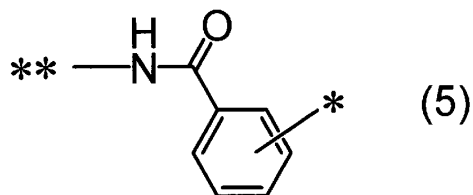
[0014] [化2]



[0015] (式(2)、(3)および(4)中、X¹は、それぞれ独立に、直接結合または、式(5)で表される2価の基であり、R²は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表し、X²は、式(6)または(7)で表される2価の基であり、kは、それぞれ独立に、0または1を表し、＊はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。)

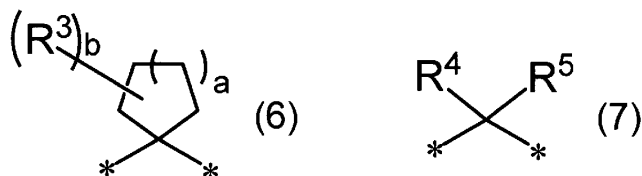
[0016]

[化3]



[0017] (式(5)中、*は窒素原子に結合する結合点を表す。**は芳香族環に結合する結合点を表す。)

[0018] [化4]



[0019] (式(6)および(7)中、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表し、 a は1または2を表し、 b は1～3の整数を表し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を表し、*は芳香族環に結合する結合点を表す。ただし、 R^4 と R^5 は同一の構造をとらない。)

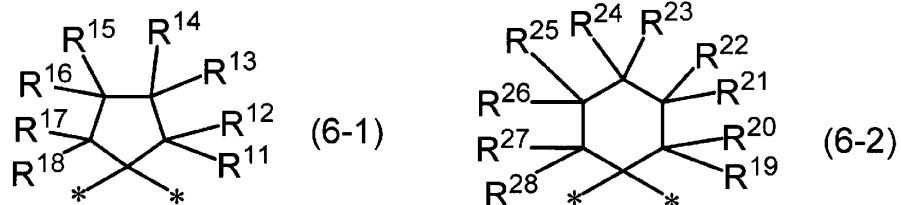
[2] 前記樹脂(A)が式(2)で表されるジアミン残基を含み、かつ、式(6)において、前記 R^3 の炭素数の合計が1以上5以下であり、かつ、式(7)において、前記 R^4 の炭素数と前記 R^5 の炭素数の合計が3以上10以下である、[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 前記樹脂(A)が式(2)で表されるジアミン残基を含み、かつ、式(6)において、 $a=1$ のときを式(6-1)とし、 $a=2$ のときを式(6-2)とした時に、条件1および条件2を満たし、かつ、式(7)において、前記 R^4 の炭素数と前記 R^5 の炭素数が異なる、[1]または[2]に記載の感光性樹脂組成物。

条件1：式(6-1)において、 $R^{11} \sim R^{14}$ の炭素数の合計と、 $R^{15} \sim R^{18}$ の炭素数の合計が異なる。

条件 2：式（6-2）において、 $R^{19} \sim R^{22}$ の炭素数の合計と、 $R^{25} \sim R^{28}$ の炭素数の合計が異なる。

[0020] [化5]

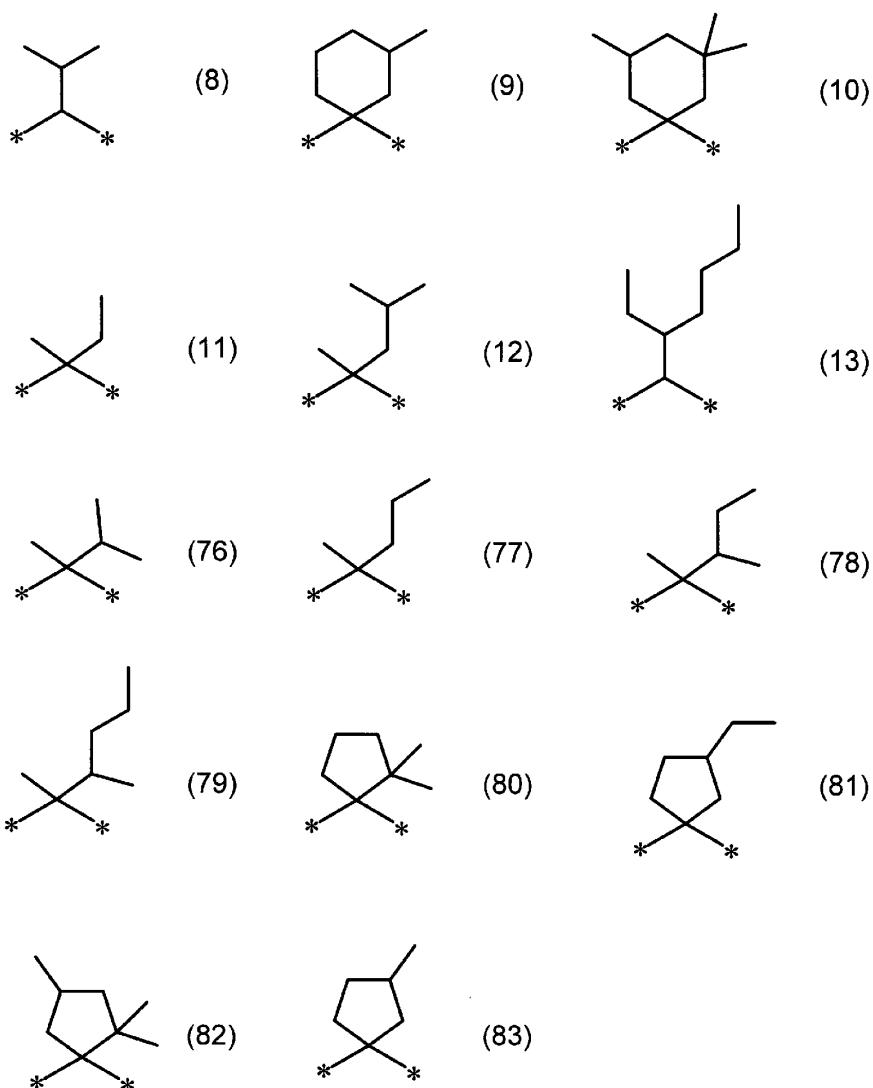


[0021]（式（6-1）および式（6-2）中、 $R^{11} \sim R^{28}$ はそれぞれ独立に水素原子または、炭素数 1～4 のアルキル基を表す。ただし、式（6-1）、式（6-2）共に、前記式（6）の条件を満たす。）

[4] 前記樹脂（A）が式（2）で表されるジアミン残基を含み、かつ、前記 X^2 が、式（8）～（13）、（76）～（83）のいずれかで表される 2 価の基である、[1]～[3]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[0022]

[化6]

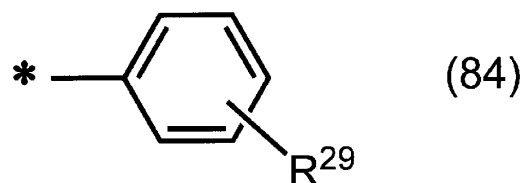


[0023] (式(8)～(13)、(76)～(83)中、*は芳香族環に結合する結合点を表す。)

[5] 前記、式(1)、式(19)および式(70)において、 Y^1 が、それぞれ独立に、ジフェニルエーテル構造を有する、炭素数8～40の酸二無水物残基を表す、[1]～[4]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[6] 前記樹脂(A)が、式(84)で示される構造を有する、[1]～[5]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[0024] [化7]



[0025] (式(84)中、 R^{29} は水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数2～5のアルケニル基、または炭素数2～5のアルキニル基を示す。*は窒素原子との結合部位を示す。)

[7] 前記樹脂(A)が、構造単位(a)および/または構造単位(b)を含み、かつ、前記樹脂(A)が、構造単位(c)および/または構造単位(d)を含み、

前記樹脂(A)は、構造単位(a)および構造単位(c)の少なくとも一方を含む、[1]～[6]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[0026] 構造単位(a)：式(1)、式(19)および式(70)中の、 Z^1 は式(2)で表され、式(2)中の2つある X^1 がともに直接結合である、式(1)、式(19)または式(70)で表される構造単位

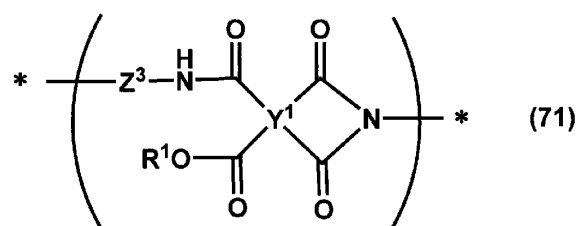
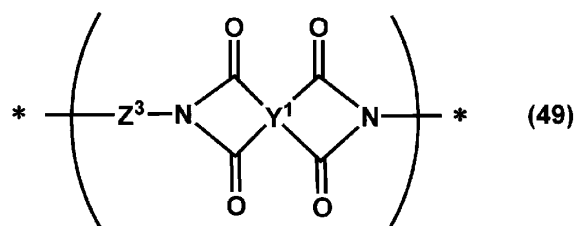
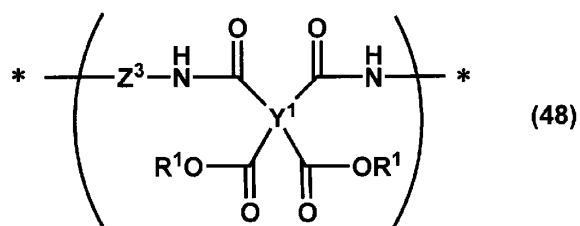
構造単位(b)：式(48)、式(49)および式(71)中、 Z^3 は式(45)で表され、式(45)中の2つある X^1 がともに直接結合である、式(48)、式(49)または式(71)で表される構造単位

構造単位(c)：式(1)、式(19)および式(70)中、 Z^1 は式(2)で表され、式(2)中の2つある X^1 のうち、少なくとも一方の X^1 が式(5)で表される2価の基である、式(1)、式(19)または式(70)で表される構造単位

構造単位(d)：、式(48)、式(49)および式(71)中、 Z^3 は式(45)で表され、式(45)中の2つある X^1 のうち、少なくとも一方の X^1 が式(5)で表される2価の基である、式(48)、式(49)または式(71)で表される構造単位

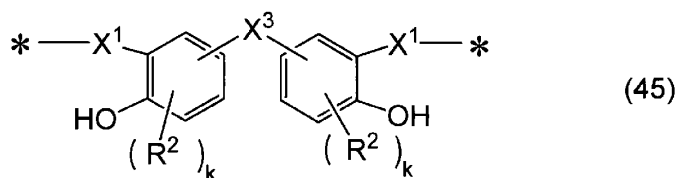
[0027]

[化8]



[0028] (式(48)、式(49)および式(71)において、Y¹およびR¹は、式(1)、式(19)および式(70)で説明したものと同一範囲のものである。Z³は、それぞれ独立に、式(45)で表されるジアミン残基を表す。＊は結合部を表す。)

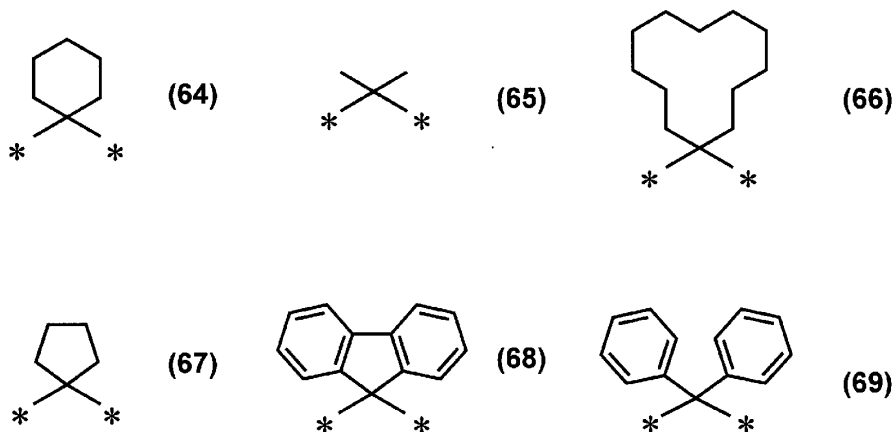
[0029] [化9]



[0030] (式(45)中、X¹は、それぞれ独立に、直接結合または、式(5)で表される2価の基であり、R²およびkは、式(2)で説明したものと同一範囲のものである。X³は、式(64)～(69)のいずれかで表される2価の有機

基を表す。＊はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。)

[0031] [化10]



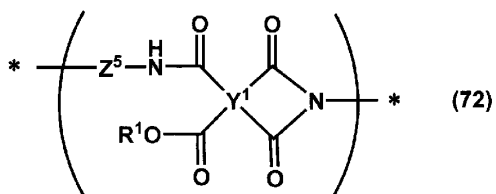
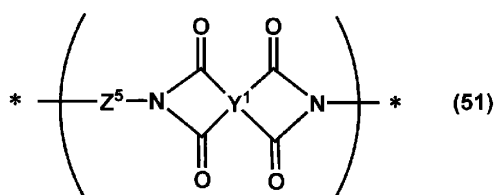
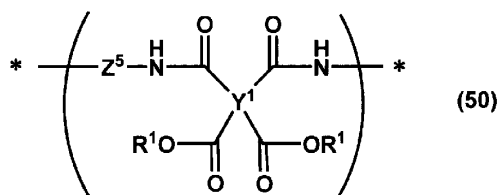
[0032] (＊は芳香族環に結合する結合点を表す。)

[8] 前記樹脂 (A) に含まれるポリイミドの構造単位の総量を 100 mol %とした場合、前記構造単位 (a) および前記構造単位 (b) の含有量の合計が 20～95 mol %であり、かつ、前記構造単位 (c) および前記構造単位 (d) の含有量の合計が 5 mol %～80 mol %である、[7] に記載の感光性樹脂組成物。

[9] 前記樹脂 (A) が、さらに式 (50) で表される構造単位、式 (51) で表される構造単位、式 (72) で表される構造単位のうち少なくとも 1 つを含む、[1] ～ [8] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

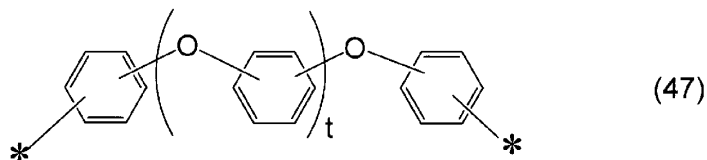
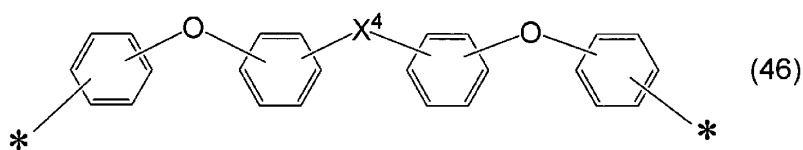
[0033]

[化11]



[0034] (式(50)、式(51)および式(72)において、 Y^1 および R^1 は、式(1)、式(19)および式(70))で説明したものと同一範囲のものである。 Z^5 は、それぞれ独立に、式(46)または、式(47)で表されるジアミン残基を表す。 $*$ は結合部を表す。)

[0035] [化12]



[0036] (式(46)および式(47)中、 X^4 は直接結合または $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ を表す。 t は0~2のいずれかの整数を表す。 $*$ はイミド構造、アミド構造、

アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。)

〔10〕前記樹脂(A)に含まれるポリイミドの構造単位の総量を100mol%とした場合、式(50)で表される構造単位、式(51)で表される構造単位、および式(72)で表される構造単位の含有量の合計が1~30mol%である、〔9〕に記載の感光性樹脂組成物。

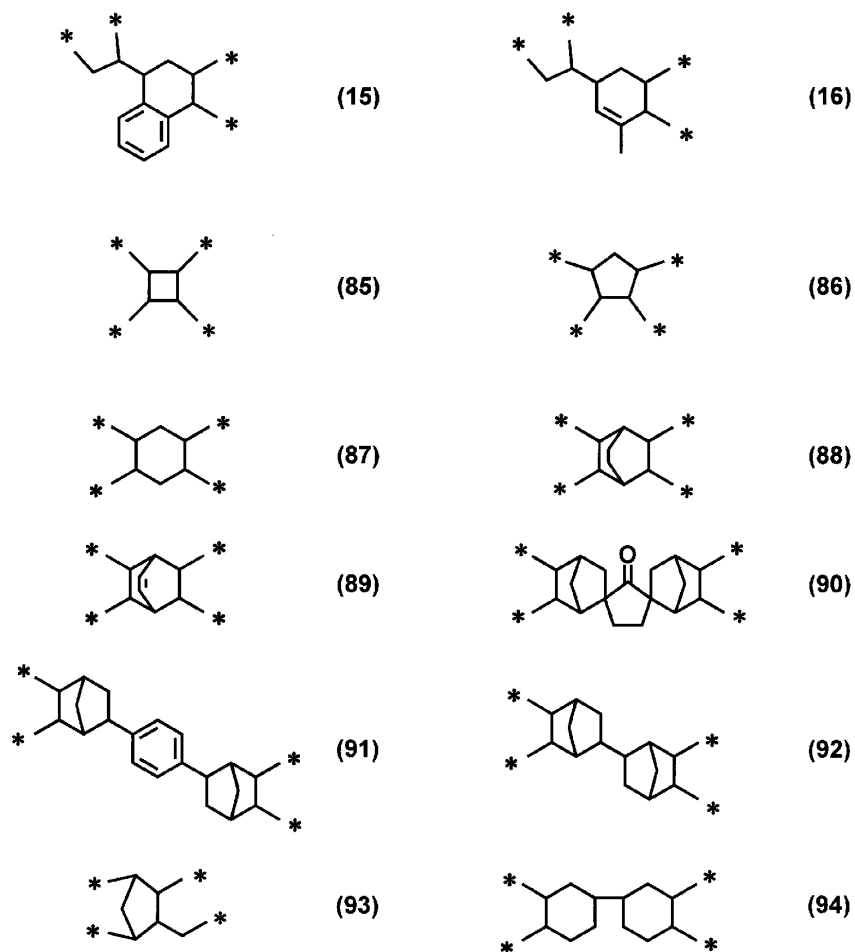
〔11〕前記樹脂(A)が脂環式構造を含む炭素数4~20の酸二無水物残基を含む、〔1〕~〔10〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔12〕前記樹脂(A)の酸二無水物残基の総量を100mol%とした場合、脂環式構造含む炭素数4~20の酸二無水物残基の含有量の合計が20~100mol%である、〔11〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔13〕前記樹脂(A)が、式(15)、(16)、(85)~(94)からなる群より選択される1種以上の酸二無水物残基を含有する、〔11〕または〔12〕に記載の感光性樹脂組成物。

[0037]

[化13]



[0038] (式(15)、(16)、(85)～(94)中、*はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。)

[14] 前記樹脂(A)のイミド環閉環率が50%以下である、[1]～[13]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[15] 前記樹脂(A)のエステル化率が10%以上100%以下である、[1]～[14]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[16] 前記溶剤(C)が、式(17)で表される溶剤および／または式(18)で表される溶剤(C1)を含有する、[1]～[15]のいずれかに

記載の感光性樹脂組成物。

[0039] [化14]



[0040] (式(17)および(18)中、 R^6 は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基を表し、

R^7 は、炭素数2～6のアルキル基を表す。)

[17] 前記溶剤(C)が、水酸基を有し、かつ大気圧における沸点が100℃以上200℃以下である溶剤(C2)を含む、[1]～[16]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[18] 前記感光性樹脂組成物が式(17)で表される溶剤および／または式(18)で表される溶剤(C1)(以下、溶剤(C1)と呼ぶ)および、水酸基を有し、かつ大気圧における沸点が100℃以上200℃以下である溶剤(C2)(以下、溶剤(C2)と呼ぶ)の両方を含み、前記感光性樹脂組成物中の、前記溶剤(C1)の含有量をX(質量)、前記溶剤(C2)の含有量をY(質量)としたときの含有量比、 Y/X が1以上、1000以下である、[1]～[17]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[19] [1]～[18]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を硬化した硬化物。

[20] [19]に記載の硬化物を具備する、表示装置。

[21] [19]に記載の硬化物を具備する、電子部品。

発明の効果

[0041] 本発明によれば、シンナー溶解性が良好であり、キュア後の開口部汚染の抑制、積層時の発泡抑制が可能であり、かつ、硬化物が信頼性試験後も良好な発光特性を有する感光性樹脂組成物、前記感光性樹脂組成物を硬化した硬

化物、および前記感光性樹脂組成物の硬化物を具備した表示装置、電子部品を得ることができる。

図面の簡単な説明

[0042] [図1]平坦性評価サンプルの断面図である。

[図2]実施例における、平坦化層と画素分割層を備えた有機EL表示装置の作製方法を示す概略図である。

発明を実施するための形態

[0043] 以下、本発明について詳細に説明する。

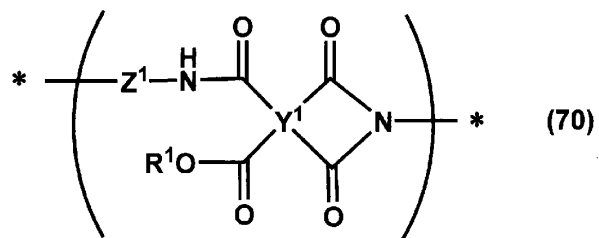
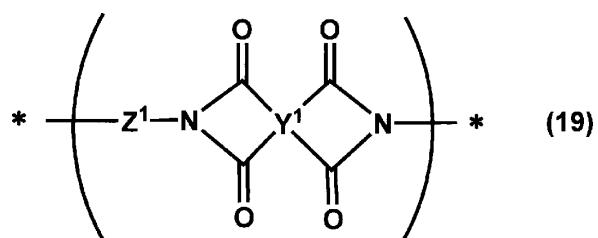
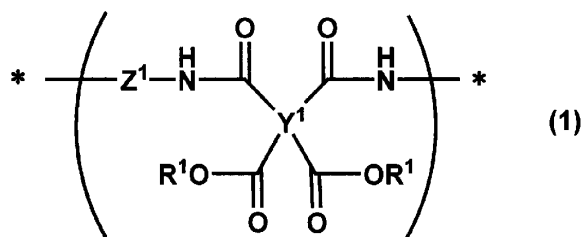
[0044] 本明細書中において「～」を用いて表される数値範囲は、「～」の前後に記載される数値を下限値および上限値として含む範囲を意味する。

[0045] また、本明細書において、ポリイミドは、硬化の操作後にイミド環を形成することが予定されているものであるので、イミド環に閉環する前の構造、すなわちアミド酸（あるいはアミック酸）やその酸のエステルの構造となっているものも含まれ、ポリベンゾオキサゾールは硬化の操作後にベンゾオキサゾール環を形成することが予定されているものであるので、オキサゾール環に閉環する前の構造、すなわちヒドロキシアミドの構造となっているものも含まれる。

[0046] 本発明の感光性樹脂組成物は式（１）で表される構造単位、式（１９）で表される構造単位、および式（７０）で表される構造単位のうち、少なくとも１つを含む樹脂（Ａ）（以下、樹脂（Ａ）と呼ぶ）を含有する。

[0047]

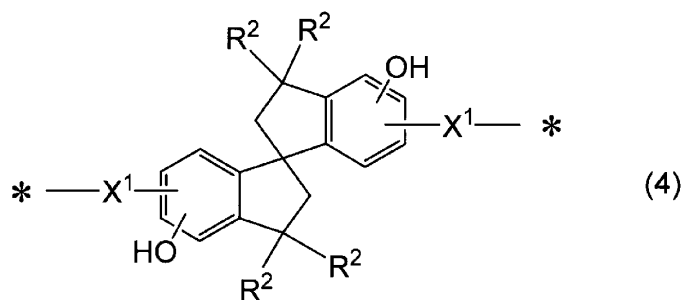
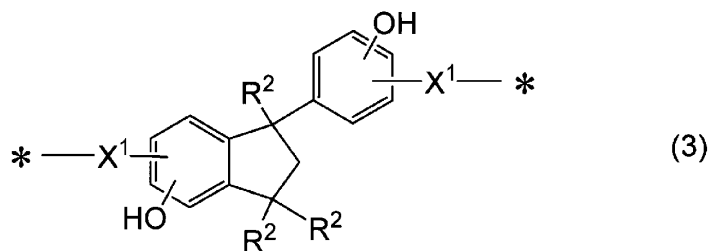
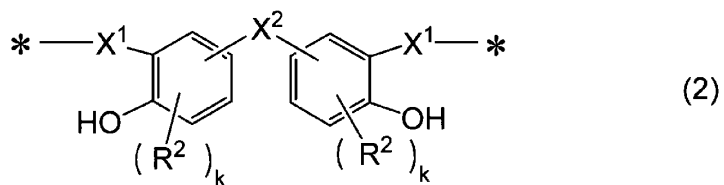
[化15]



[0048] 式(1)、式(19)および式(70)において、Y¹は、それぞれ独立に、炭素数2～20の脂肪族構造、炭素数4～40の脂環式構造、および炭素数6～40の芳香族構造のいずれかの構造を有する、炭素数2～40の酸二無水物残基を表す。Z¹は、それぞれ独立に、式(2)～(4)のいずれかで表されるジアミン残基を表す。R¹は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、またはエチレン性不飽和二重結合を有する炭素数2～20の1価の基を表す。＊は結合部を表す。

[0049]

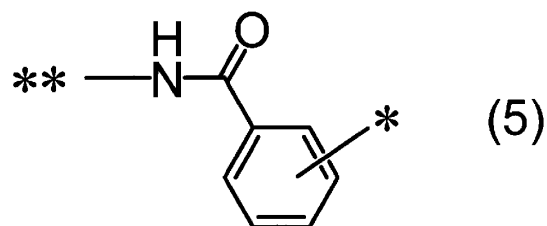
[化16]



[0050] 式(2)、(3)および(4)中、 X^1 は、それぞれ独立に、直接結合または、式(5)で表される2価の基であり、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表し、 X^2 は、式(6)または(7)で表される2価の基であり、 k は、それぞれ独立に、0または1を表し、*はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。

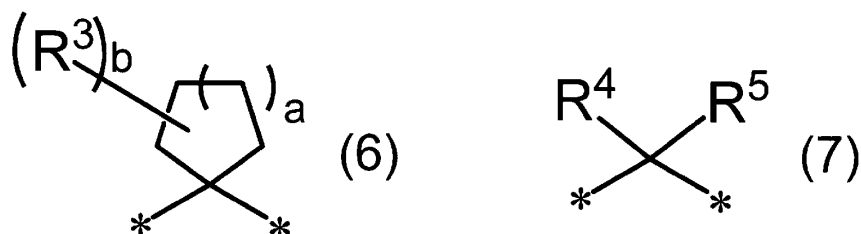
[0051]

[化17]



[0052] 式（５）中、＊は窒素原子に結合する結合点を表す。＊＊は芳香族環に結合する結合点を表す。

[0053] [化18]



[0054] 式（６）および（７）中、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数１～４のアルキル基を表し、 a は１または２を表し、 b は１～３の整数を表し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、炭素数１～１０の炭化水素基または水素原子を表し、＊は芳香族環に結合する結合点を表す。ただし、 R^4 と R^5 は同一の構造をとらない。

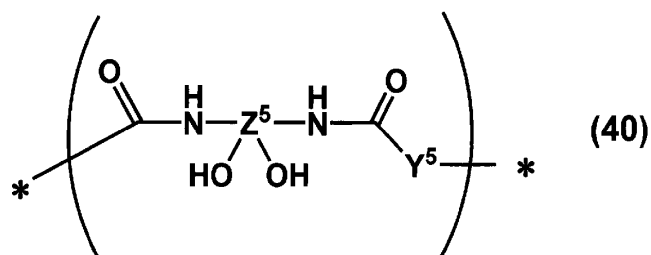
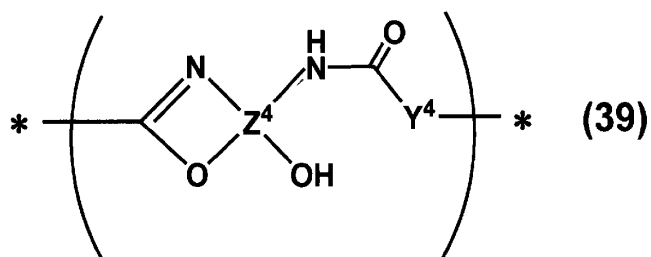
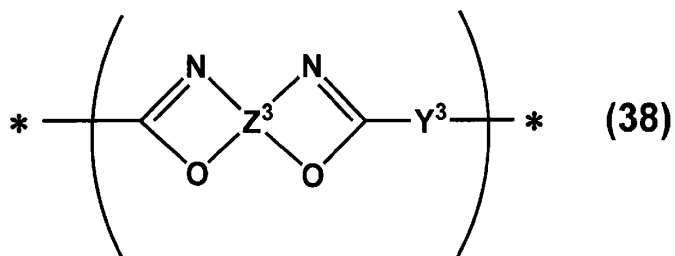
[0055] 式（１）、式（１９）、および式（７０）はいずれもポリイミドの構造単位であり、式（１）は構造単位中のアミド酸構造またはアミド酸エステル構造が閉環せず、全てがアミド酸構造またはアミド酸エステル構造となっている構造単位を示し、式（１９）で表される構造単位は、構造単位中のアミド酸構造またはアミド酸エステル構造の全部が閉環しイミド化した構造単位を示し、式（７０）で表される構造単位は構造単位中の１つのアミド酸構造またはアミド酸エステル構造が閉環せず、他方のアミド酸構造またはアミド酸エステル構造が閉環しイミド化した構造単位を示す。樹脂（Ａ）が式（１）、式（７０）の構造単位を有することで、シンナー溶解性が良好であり、か

つ、残渣の軽減が可能となる。また、樹脂（A）が式（19）の構造単位を有することで、感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の高温下におけるアウトガス量の低減や、積層時の発泡の抑制が可能となる。樹脂（A）中の、式（1）で表される構造単位、式（19）で表される構造単位、および式（70）で表される構造単位の数を、それぞれ p 、 q および r としたとき、 $p + q + r$ は1以上の整数であり、 $p \geq 1$ または $r \geq 1$ であることが好ましい。また、樹脂（A）を構成するポリイミドの構造単位の総数を100mol%とした場合、式（1）で表される構造単位、式（19）で表される構造単位と、式（70）で表される構造単位の合計が30～100mol%であることが好ましく、40～100mol%であることがより好ましく、50～100mol%であることがさらに好ましく、60～100mol%であることが特に好ましい。式（1）、式（19）、式（70）の構造単位の比率が上記範囲内であることにより、溶剤溶解性が良好で、キュア後の開口部汚染を抑制され、積層時の発泡抑制が可能な感光性樹脂組成物を得ることが可能となる。ここでいうポリイミドの構造単位とは、硬化の操作後にイミド環を形成することが予定されている構造単位を指す。イミド環に閉環する前の構造、すなわちアミド酸（あるいはアミック酸）やその酸のエステルの構造となっているものも含まれる。具体的には、本願において、ポリイミドの構造単位は式（73）、式（74）ならびに式（75）で表される。

[0056]

が好ましい。

[0059] [化20]



[0060] 式(38)、式(39)および式(40)中、 Y^3 、 Y^4 、 Y^5 はジカルボン酸残基を示し、 Z^3 、 Z^4 、 Z^5 はビスアミノフェノール残基を示す。ジカルボン酸残基は、ジカルボン酸化合物から2つのカルボキシル基を除いた残基である。ビスアミノフェノール残基は、ビスアミノフェノール化合物から、2つのアミノ基と2つの水酸基を除いた残基である。

[0061] 式(38)で表される構造単位は、構造単位中のヒドロキシアミド構造の全部が閉環しオキサゾール化した構造単位を示す。式(39)は構造単位中のヒドロキシアミド構造の一部が閉環してオキサゾール化し、一部がヒドロキシアミド構造となっている構造単位を示す。式(40)は構造単位中のヒドロキシアミド構造が閉環せず、全てがヒドロキシアミド構造となっている

構造単位を示す。

- [0062] 樹脂（A）がポリイミド以外の構造単位を有する場合、樹脂（A）に含まれる全ての構造単位の総量100mol%中、ポリイミドの構造単位の合計が50～100mol%であることが好ましく、65～100mol%であることがより好ましく、80～100mol%であることがさらに好ましい。上記比率でポリイミドの構造単位を含むことで、信頼性が良好で、耐熱性に優れる硬化物を得ることができる。
- [0063] 樹脂（A）のイミド環閉環率は90%以下であることが好ましく、より好ましくは80%以下、さらに好ましくは50%以下である。イミド環閉環率が上記範囲内であることにより、残渣の軽減できるとともに、アルカリ現像速度を好ましい範囲とすることができ、良好なパターン形状を得ることが可能である。特に、樹脂（A）のイミド環閉環率が50%以下である場合、樹脂（A）の溶剤溶解性が良好となり、保管中の樹脂（A）の凝集が抑制される。その結果、感光性樹脂組成物の保存安定性を向上できるため、好ましい。樹脂（A）のイミド環閉環率は、後述の方法により求められる。
- [0064] 樹脂（A）のエステル化率は10%以上100%以下であることが好ましく、より好ましくは20%以上98%以下、さらに好ましくは30%以上95%以下であり、特に好ましくは35%以上90%以下である。エステル化率が上記範囲内であることにより、残渣の軽減できるとともに、シンナー溶解性に優れる感光性樹脂組成物を得ることができる。樹脂（A）のエステル化率は、後述の方法により求められる。
- [0065] また、式（1）中のR¹は、それぞれ独立に、炭素数1～10のアルキル基、またはエチレン性不飽和二重結合を有する1価の有機基であることが好ましく、炭素数1～3のアルキル基、またはエチレン性不飽和二重結合を有する1価の有機基であることがより好ましい。R¹が炭素数1～10のアルキル基、またはエチレン性不飽和二重結合を有する1価の有機基であることにより、現像液への溶解性を好ましい範囲に調整することが可能なため、良好なパターン形状を得ることが可能となる。また、R¹がエチレン性不飽和二重結

合を有する1価の有機基である場合、前記に加えて、加熱硬化時の架橋反応進行により、破断伸度の向上、耐薬品性の向上が可能であるため、好ましい。前記アルキル基としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、*t*-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基等が挙げられ、エチレン性不飽和二重結合を有する1価の有機基としては、メタクリル酸2-ヒドロキシエチル（以下、HEMA）やアクリル酸2-ヒドロキシエチルから水酸基を除いた構造が挙げられる。

[0066] 式(1)、式(19)および式(70)において、 Y^1 は、それぞれ独立に、炭素数2～20の脂肪族構造、炭素数4～40の脂環式構造、および炭素数6～40の芳香族構造のいずれかの構造を有する、炭素数2～40の酸二無水物残基を表す。酸二無水物残基とは、酸二無水物化合物から2つの酸無水物構造を除いた残基を示す。

[0067] Y^1 の具体例として、1,2-ジメチル-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-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1,2,4,5-シクロヘキサント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-トリカルボキシー-2-シクロペンタン酢酸二無水物、ビスクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、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、3,5,6-トリカルボキシー-2-ノルボルナン酢酸二無水物、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、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の様な脂環式テトラカルボン酸二無水物の残基、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、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、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などの芳香族テトラカルボン酸二無水物の残基や、

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、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3'-オキシジフタル酸無水物、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、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(3-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(3-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン二酸無水物、9, 9-ビス[4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル]フルオレン二酸無水物、4, 4'-(1, 4-フェニレンジオキシ)ビスフタル酸無水物あるいはこれらの化合物の芳香族環をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、およびアミド基を有する酸二無水物などの芳香族酸二無水物の残基を挙げることができる。

[0068] なかでも、前記、式(1)、式(19)および式(70)において、Y¹が、それぞれ独立に、ジフェニルエーテル構造を有する、炭素数8~40の酸二無水物残基を表すことが好ましい。上記条件を満たすことで、感光性樹脂

組成物を硬化して得られる硬化物が信頼性試験後も良好な発光特性を有することが可能となる。ジフェニルエーテル構造を有する、炭素数8～40の酸二無水物残基であるY¹の具体例としては、例えば、4, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 4'-オキシジフタル酸無水物、3, 3'-オキシジフタル酸無水物、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)プロパン二無水物、4, 4'-(1, 4-フェニレンジオキシ)ビスフタル酸無水物などの残基が挙げられる。

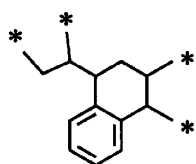
[0069] なかでも、前記樹脂(A)が脂環式構造を含む炭素数4～20の酸二無水物残基を含むことが好ましい。つまり、Y¹が脂環式構造含む炭素数4～20の酸二無水物残基であることが好ましい。Y¹が脂環式構造含む炭素数4～20の酸二無水物残基であることで、感度が良好で、可視光領域の着色の小さく、透過率の高い硬化物を得ることが可能な感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0070] また、前記樹脂(A)の酸二無水物残基の総量を100mol%とした場合、脂環式構造含む炭素数4～20の酸二無水物残基の含有量の合計が20～100mol%であることが好ましく、30～100mol%であることがより好ましい。

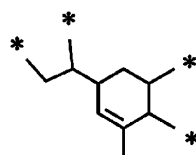
[0071] また、前記脂環式構造含む炭素数4～20の酸二無水物残基として、式(15)、(16)、(85)～(94)からなる群より選択される1種以上の酸二無水物残基を含有することが好ましい。なかでも、式(15)および/または式(16)で表される酸二無水物残基を含有することが好ましい。式(15)で表される酸二無水物残基は1, 3, 3a, 4, 5, 9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1, 2-c]フラン-1, 3-ジオンから2つの酸無水物構造を除いた残基であり、式(16)で表される酸二無水物残基は、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物から2つの酸無水物構造を除いた残基である。これらの酸無水物残基を含むことで、特にシンナー溶解性に優れ、残渣の少ない感光性樹脂

組成物を得ることができる。

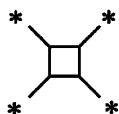
[0072] [化21]



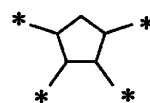
(15)



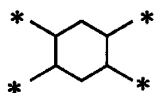
(16)



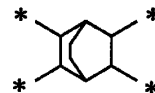
(85)



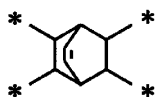
(86)



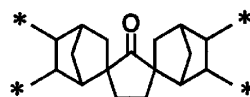
(87)



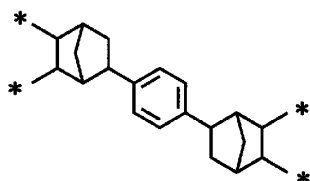
(88)



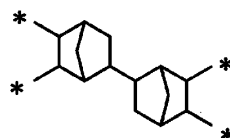
(89)



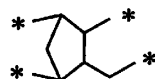
(90)



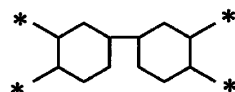
(91)



(92)



(93)



(94)

[0073] 式(15)、(16)、および(85)～(94)中、*はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。

[0074] 式(1)で表される構造単位、式(19)で表される構造単位、式(70)で表される構造単位のうち、少なくとも1つを含む樹脂(A)のジアミン残基の総量を100mol%とした場合、式(2)～(4)のいずれかで表されるジアミン残基の含有量の合計が30～100mol%である。すなわ

ち、式（１）、式（１９）および式（７０）において、 Z^1 は、それぞれ独立に、式（２）～（４）のいずれかで表されるジアミン残基を表す。ジアミン残基とは、ジアミン化合物から２つのアミノ基を除いた構造を示す。式（２）～（４）のいずれかで表されるジアミン残基は共にフェノール性の水酸基を有するため、アルカリ現像液に対する溶解性を付与することができ、現像残渣を低減できる。また、式（２）～（４）のいずれかで表されるジアミン残基を有することで、分子間パッキングが抑制され、シンナー溶解性を向上させることができる。加えて、フッ素を含まない構造であるため、キュア後の開口部汚染の抑制、積層時の発泡抑制が可能である。

[0075] 式（２）～（４）のいずれかで表されるジアミン残基を含むことでキュア後の開口部汚染が抑制でき、積層時の発泡が抑制できる詳細なメカニズムは不明であるが、上記効果が得られる原理について下記の通り推定する。例えば、国際公開第２０１６／０４７４８３号に記載されているフッ素含有ジアミンを用いたポリイミドを用いた場合、加熱硬化の工程においてヘキサフルオロイソプリピリデン基が熱分解してフッ素含有炭化水素基が開口部に付着して開口部汚染を引き起こすものと考えられる。一方で、式（２）～（４）のいずれかで表されるジアミン残基はいずれもフッ素を含まない構造であるため、フッ素含有炭化水素基起因で引き起こされる開口部汚染が起こらず、結果としてキュア後の開口部汚染が抑制されるものと考えられる。また、フッ素含有ジアミンを用いたポリイミドを用いた場合、フッ素は電子吸引基であるため、加熱硬化時においてイミド閉環反応の進行を抑制するものと考えられる。その結果、所定の加熱硬化工程においてイミド閉環反応が完了せず、膜中にアミド酸構造が残存すると考えられる。この残存したアミド酸構造は追加加熱の工程で徐々にイミド閉環して水を発生させるため、積層体形成時において発泡の原因、また、有機ＥＬ表示装置の信頼性低下を引き起こす原因となると考えられる。一方で、式（２）～（４）のいずれかで表されるジアミン残基は何れもフッ素を有さない構造であるため、加熱硬化工程において速やかにイミド閉環反応が進行し、加熱硬化工程後において膜中にアミ

ド酸構造が殆ど残存しない。その結果、発泡や信頼性低下が抑制されるものと推定される。

[0076] 式(2)、式(3)および式(4)において、 X^1 は、それぞれ独立に、直接結合または、式(5)で表される2価の基である。 X^1 が直接結合であることによって、樹脂(A)の水酸基濃度を高めることが可能であるため、現像後の残渣を軽減することが可能であるため好ましい。また、 X^1 が式(5)で表される2価の有機基であることによって、式(2)の構造中にベンゾオキサゾール前駆体であるヒドロキシアミドの構造が形成されるため、キュアの工程でヒドロキシアミドが閉環してオキサゾール環となり、吸水率の低い硬化物を得ることができるため好ましい。式(2)、式(3)および式(4)において、 R^2 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表す。なかでも、樹脂(A)の耐熱性を高めることができる点と、現像残渣の軽減が可能である点から、 R^2 はメチル基であることが好ましい。式(2)において、 X^2 は式(6)または(7)で表される2価の基であり、式(6)および(7)中、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表し、 a は1または2を表し、 b は1～3の整数を表し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を表す。ただし、 R^4 と R^5 は同一の構造をとらない。式(6)や式(7)で表されるような構造を含むことで、分子間パッキングが抑制されて、シンナー溶解性を高めることが可能である。中でも、感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐薬品性をより高めることが出来る点から、式(7)で表される構造を含むことが好ましい。 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基であるが、樹脂(A)の耐熱性を高めることが出来る点、および、現像残渣を軽減できる点から、メチル基であることが好ましい。 a が1または2を表し、 b が1～3の整数を表すことで、樹脂(A)の耐熱性と、シンナー溶解性を両立可能であるため、好ましい。 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を表すが、樹脂(A)の耐熱性を高めることが出来る点、現像残渣を軽減できる点から、 R^4 、 R^5 はそれぞれ独立に、炭素数1

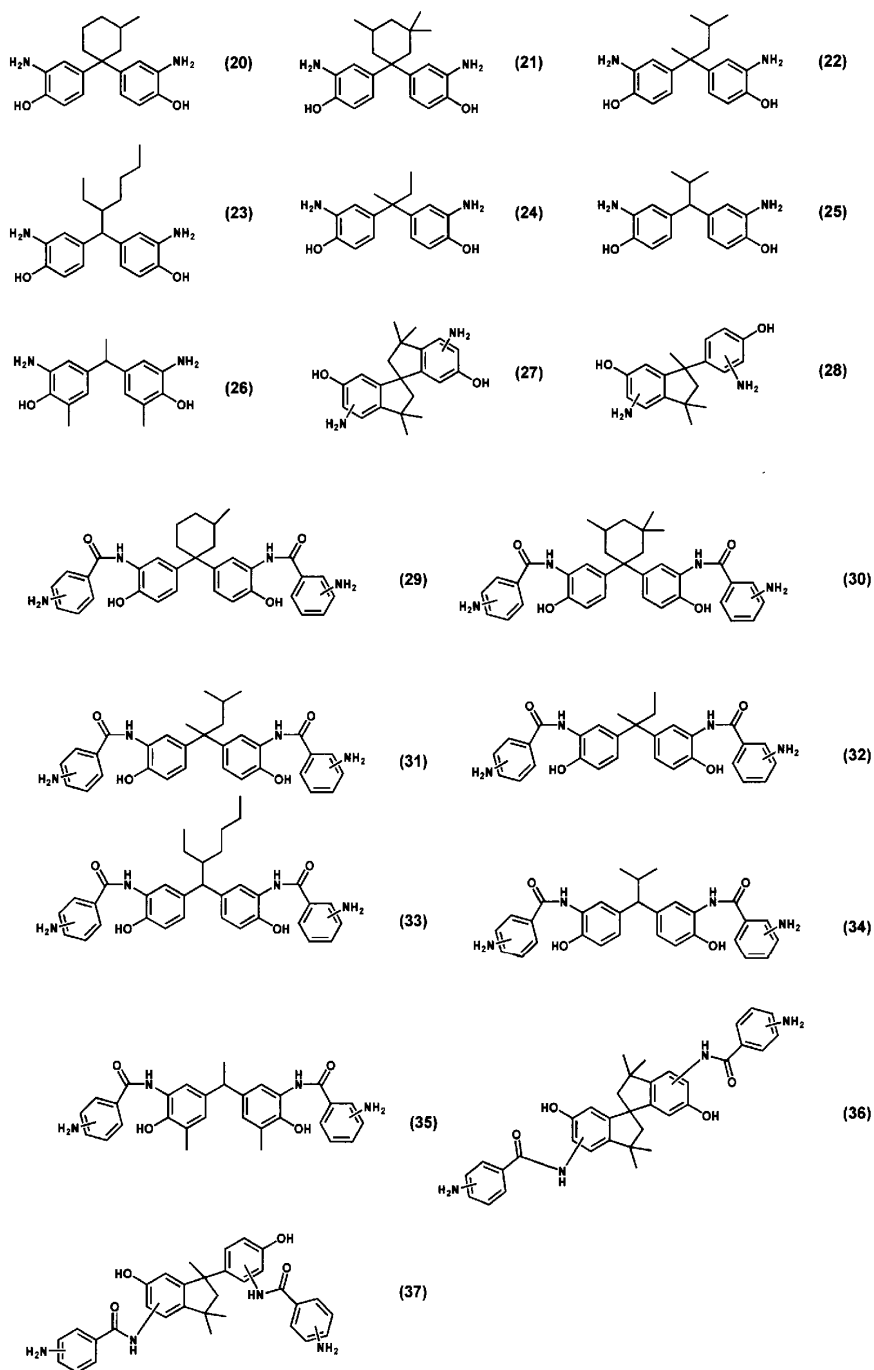
～10の飽和炭化水素基であることが好ましく、炭素数1～8の飽和炭化水素基であることがより好ましい。ただし、 R^4 と R^5 は同一の構造をとらない。ここで示す「同一の構造をとらない」とは、 R^4 と R^5 の関係が、組成式が異なる関係であるものに加えて、組成式が同じであるが原子間の結合状態が異なる構造異性体であるものも含む。 R^4 と R^5 が同一の構造をとらないことによって、樹脂(A)のシンナー溶解性を向上させることが可能である。式(2)において、 k は、それぞれ独立に、0または1を表す。 k が0であることにより、現像残渣の軽減が可能であるため好ましい。また、 $k=1$ であることで、シンナー溶解性が良好な感光性樹脂組成物を得ることができると共に、感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の誘電率を低減することが可能であるため好ましい。

[0077] 前記樹脂(A)のジアミン残基の総量を100mol%とした場合、式(2)～(4)のいずれかで表されるジアミン残基の含有量の合計は30～100mol%であり、好ましくは40～100mol%であり、より好ましくは50～100mol%であり、さらに好ましくは60～100mol%である。中でも、式(2)で表されるジアミン残基の含有量の合計が、上記範囲内であることが好ましい。式(2)～(4)のいずれかで表されるジアミン残基の含有量の合計が上記範囲内であることによって、現像残渣が少なく、感度が良好な感光性樹脂組成物を得ることが可能である。

[0078] 式(2)～(4)のいずれかで表されるジアミン残基の具体例として、例えば、式(20)～(37)で表されるジアミンの残基が挙げられる。

[0079]

[化22]



[0080] 中でも、前記樹脂（A）が式（2）で表されるジアミン残基を含み、かつ、式（6）において、前記R³の炭素数の合計が1以上5以下であり、かつ、

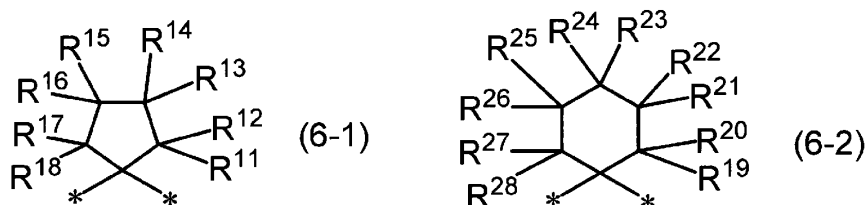
式（７）において、前記 R^4 の炭素数と前記 R^5 の炭素数の合計が３以上１０以下であることが好ましい。ここでいう、式（６）において、前記 R^3 の炭素数の合計が１以上５以下であり、とは、例えば、式（６）において R^3 が複数存在した場合に、複数ある R^3 のそれぞれの炭素数を足し合わせた合計が、１以上５以下である、ということの意味する。また、ここでいう、式（７）において、前記 R^4 の炭素数と前記 R^5 の炭素数の合計が３以上１０以下である、とは、 R^4 と R^5 の炭素数をそれぞれ数え上げ、それらを足し合わせた合計が３以上１０以下である、ということの意味する。前記 R^3 、 R^4 、 R^5 の炭素数が上記範囲内であることにより、現像残渣や感度を悪化させることなく、シンナー溶解性が良好な感光性樹脂組成物を得ることができるため好ましい。

[0081] 中でも、前記樹脂（Ａ）が式（２）で表されるジアミン残基を含み、かつ、式（６）において、 $a = 1$ のときを式（６－１）とし、 $a = 2$ のときを式（６－２）とした時に、条件１および条件２を満たし、かつ、式（７）において、前記 R^4 の炭素数と前記 R^5 の炭素数が異なることが好ましい。

条件１：式（６－１）において、 $R^{11} \sim R^{14}$ の炭素数の合計と、 $R^{15} \sim R^{18}$ の炭素数の合計が異なる。

条件２：式（６－２）において、 $R^{19} \sim R^{22}$ の炭素数の合計と、 $R^{23} \sim R^{28}$ の炭素数の合計が異なる。

[0082] [化23]

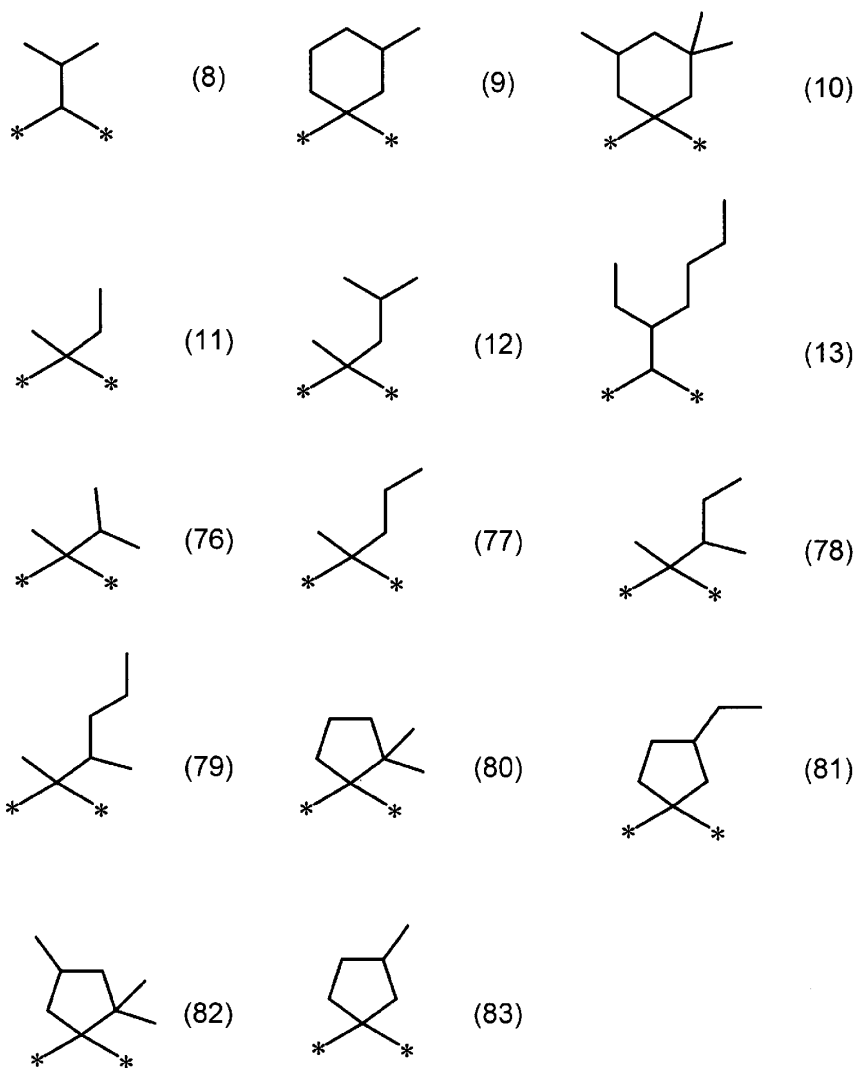


[0083] 式（６－１）および式（６－２）中、 $R^{11} \sim R^{28}$ はそれぞれ独立に水素原子または、炭素数１～４のアルキル基を表す。ただし、式（６－１）、式（６－２）共に、前記式（６）の条件を満たす。

[0084] 式(6)および式(7)が上記条件を満たすことにより、樹脂(A)同士のパッキングを抑制することが可能となり、シンナー溶解性が特に良好な感光性樹脂組成物を得ることができるため好ましい。

[0085] 中でも、前記樹脂（Ａ）が式（２）で表されるジアミン残基を含み、かつ、前記 X^2 が、式（８）～（１３）、（７６）～（８３）のいずれかで表される２価の基であることが好ましい。

[0086] [化24]



[0087] 式(8)～(13)、(76)～(83)中、*は芳香族環に結合する結合

点を表す。

[0088] 具体的には、式(1)、式(19)および式(70)において、Z¹が式(20)～(25)、式(29)～(34)のいずれかのジアミンの残基であることが好ましい。前記ジアミンの残基を含むことで、シンナー溶解性をより高めることが可能である。

[0089] また、前記樹脂(A)が式(2)で表されるジアミン残基を含み、かつ、k=1であることが好ましい。k=1であることで、シンナー溶解性が良好な感光性樹脂組成物を得ることができると共に、感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の誘電率を低減することが可能である。具体的には、式(1)、式(19)および式(70)において、Z¹が式(26)、式(35)のいずれかのジアミンの残基であることが好ましい。

[0090] また、前記樹脂(A)が式(2)で表されるジアミン残基を含み、かつ、前記式(2)におけるR²がメチル基であることが好ましい。R²がメチル基であることで、感度が良好であり、残渣が少ない感光性樹脂組成物を得ることが可能である。加えて、感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の誘電率を低減することが可能である。具体的には、式(1)、式(19)および式(70)において、Z¹が式(26)、式(35)のいずれかのジアミンの残基であることが好ましい。

[0091] また、樹脂(A)は、前述のジアミン残基に加えて他のジアミン残基を有してもよい。

[0092] 当該他のジアミン残基の具体例としては、例えば、脂肪族ジアミン残基や芳香族ジアミン残基が挙げられる。脂肪族ジアミン残基とは、芳香族環を有さないジアミンの残基を意味する。脂肪族ジアミン残基としては例えば、アルキレン基や、ポリエチレンエーテル基、ポリオキシプロピレン基、テトラメチレンエーテル基などのアルキレンエーテル基を含む脂肪族アルキルジアミン、脂環式ジアミン、シロキサン構造を有する脂肪族ジアミンなどの残基を挙げることができる。

[0093] 脂肪族アルキレンジアミン残基としては例えば、

テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、7-エチルヘキサデカンジアミン、7, 12-ジメチルオクタデカンジアミン、8, 13-ジメチルオクタデカンジアミン、8-メチルノナデカンジアミン、9-メチルノナデカンジアミン、7, 12-ジメチルオクタデカンジアミン-7, 11-エン、8, 13-ジメチルオクタデカンジアミン-8, 12-エン、ダイアミンH20（商品名、岡村製油（株）製）などのポリメチレンジアミン、ジェファーマンKH-511、ジェファーマンED-600、ジェファーマンED-900、ジェファーマンED-2003、ジェファーマンEDR-148、ジェファーマンEDR-176などのポリエチレンエーテル基を含有するジアミン、D-200、D-400、D-2000、D-4000、RP-409、RP-2009などのポリオキシプロピレンジアミン、RT-1000、HT-1100などのテトラメチレンエーテル基を含有するジアミン、HT-1000、HE-1000（以上商品名、HUNTSMAN（株）製）などのアミノ基含有アルキレンエーテルジアミン、「バーサミン」（登録商標）551」、「バーサミン」（登録商標）552（BASF（株）製）、「プリアミン」（登録商標）1073、「プリアミン」（登録商標）1074、「プリアミン」（登録商標）1075（Cargill社製）などのダイマージアミン、などの残基が挙げられる。

[0094] 脂環式ジアミン残基としては例えば、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミン、ノルボルナンジアミン、PRO-NBDA（商品名、三井化学ファイン（株）製）などの残基が挙げられる。

[0095] シロキサン構造を有する脂肪族ジアミン残基としては、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）、ビス（p-アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどの残基を挙げることができる。耐熱性を低下させない範囲でシロキサン構造を有する脂肪族の

基を共重合した場合、基板との接着性を向上させることができる。

[0096] また、その他の芳香族ジアミン残基としては例えば、

1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAHF)、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メチレン、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)ビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]プロパン(HB)、2, 2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]-1, 1, 1-トリフルオロエタン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、9, 9-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(AZ-FDA)、2, 2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(BAP)、などのジアミンの残基が挙げられる。なかでも、アルカリ現像液への溶解性の観点から、BAHF、BAP、AZ-FDA、2, 2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]プロパン(HB)、および、2, 2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパンなどのヒドロキシル基含有ジアミンの残基、

3-スルホン酸-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルなどのスルホン酸含有ジアミンの残基、

ジメルカプトフェニレンジアミンなどのチオール基含有ジアミンの残基、

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などの芳香族ジアミンの残基や、

これらの芳香族環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などで置換した化合物などの残基を挙げることができる。

[0097] これらのジアミン残基は、そのまま、あるいは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として使用できる。これらは単独で又は 2 種以上を組み合わせ使用される。

[0098] また、樹脂 (A) は、モノアミン、酸無水物、モノ酸クロリド、モノカルボン酸、モノ活性エステルなどの末端封止剤により末端が封止されていてもよい。前記樹脂の末端を末端封止剤により封止することで、前記樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解速度を好ましい範囲に容易に調整することができる。中でも、フェノール性水酸基や、架橋性基を有する末端封止剤を用いることが好ましい。フェノール性水酸基を有する末端封止剤を用いることで樹脂

にアルカリ可溶性が付与されるため残渣軽減が可能となる。また、架橋性基を有する末端封止剤を用いることで、加熱硬化の工程で架橋反応が進行するため、耐薬品性や破断伸度に優れる硬化膜を得ることが可能になる。

[0099] 前記モノアミンの具体例のうち、フェノール性水酸基を有するものとしては、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、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（以下、OAP）、3-アミノフェノール（以下、MAP）、4-アミノフェノール（以下、PAP）などが挙げられる。また、光架橋性基を有するものとしては、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、2-アミノスチレン、3-アミノスチレン、4-アミノスチレン、その他として、アニリン、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、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸などが挙げられる。これらを2種類以上用いてもよい。

[0100] 前記酸無水物、前記モノカルボン酸、前記モノ酸クロリド化合物、または前記モノ活性エステル化合物のうち、フェノール性水酸基を有するものとしては、3-ヒドロキシフタル酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、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などが挙げられる。また、光架橋性基を有するものとしては、無水

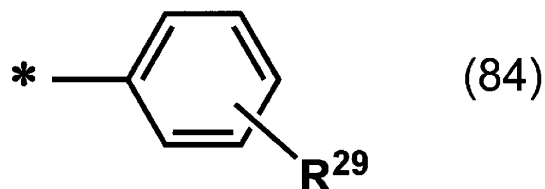
マレイン酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物（以下、NA）、イタコン酸無水物、イタコン酸、マレイン酸、アクリル酸、メタクリル酸、3-フェニルアクリル酸、クロトン酸、1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3,4,5,6-テトラヒドロフタル酸無水物、7-オキサビシクロ[2.2.1]ヘプタ-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物、3-メチル-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物などが挙げられる。その他のものとしては、無水酢酸、無水コハク酸、無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-カルボキシチオフエノール、4-カルボキシチオフエノール、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、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、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸、テレフタル酸、フタル酸、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、無水トリメリット酸、シクロヘキサン-1,2,4-トリカルボン酸-1,2-無水物などが挙げられる。また、上記モノカルボン酸類について、これらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物を用いても良く、上記ジカルボン酸類の一方のカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物を用いてもよく、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を用いてもよい。これらを2種類以上用いてもよい。

[0101] また、複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

[0102] なかでも、前記樹脂（A）が、式（84）で示される構造を有することが好ましい。

[0103]

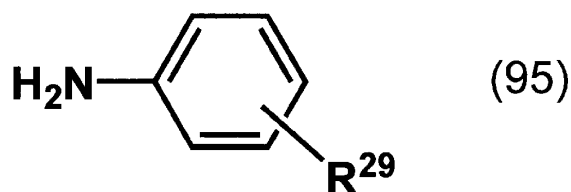
[化25]



[0104] 式(84)中、 R^{29} は水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数2～5のアルケニル基、または炭素数2～5のアルキニル基を示す。 $*$ は窒素原子との結合部位を示す。

[0105] ここでいう、前記樹脂(A)が式(84)で示される構造を有するとは、前記樹脂(A)が式(95)で表されるモノアミンである末端封止剤によって、樹脂の末端が封止されることを意味する。

[0106] [化26]



[0107] 式(95)中、 R^{29} は水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数2～5のアルケニル基、または炭素数2～5のアルキニル基を示す。

[0108] 前記樹脂(A)が、式(84)で示される構造を有することにより、感光性樹脂組成物の保管安定性を高めることができるため、好ましい。感光性樹脂組成物の保管安定性を特に高めることができる点から、 R^{29} は水酸基、炭素数1～2のアルキル基、炭素数1～2のアルコキシ基、または炭素数2～3のアルキニル基であることが好ましい。

[0109] 前記末端封止剤としてモノアミンを用いる場合、その導入割合は、前記樹脂(A)に含まれる全アミン化合物100mol%に対して、1mol%以上60mol%以下が好ましい。前記モノアミンの導入割合を好ましくは1

m o l %以上、より好ましくは5 m o l %以上とすることで、現像後の残渣の軽減効果を効果的に得ることができる。また、前記モノアミンの導入割合を好ましくは60 m o l %以下、より好ましくは50 m o l %以下とすることで、樹脂の分子量を高く維持し、高い耐薬品性や破断伸度を維持することができる。

[0110] 前記末端封止剤として酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物またはモノ活性エステル化合物を用いる場合、それらの合計の導入割合は、前記樹脂（A）に含まれる全アミン化合物を100 m o l 部に対して、1 m o l 部以上100 m o l 部以下が好ましい。当該導入割合を好ましくは1 m o l 部以上、より好ましくは5 m o l 部以上とすることで、現像後の残渣の軽減効果を効果的に得ることができる。一方、当該導入割合を好ましくは100 m o l 部以下、より好ましくは90 m o l 部以下とすることで、樹脂の分子量を高く維持し、高い耐薬品性や破断伸度を維持することができる。

[0111] ここでいう全アミン化合物とは、モノアミン、ジアミン、トリアミンなど、アミノ基を有する化合物の含有量の合計を指す。

[0112] 前記樹脂（A）が、構造単位（a）および／または構造単位（b）を含み、かつ、前記樹脂（A）が、構造単位（c）および／または構造単位（d）を含み、

前記樹脂（A）は、構造単位（a）および構造単位（c）の少なくとも一方を含むことが好ましい。構造単位（a）～（d）は下記の通りである。

[0113] 構造単位（a）：式（1）、式（19）および式（70）中の、Z¹は式（2）で表され、式（2）中の2つあるX¹がともに直接結合である、式（1）、式（19）または式（70）で表される構造単位

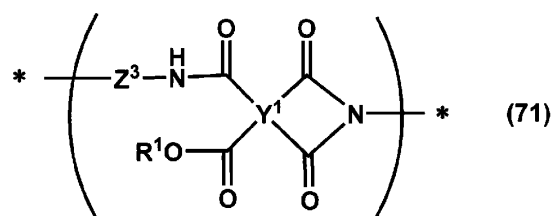
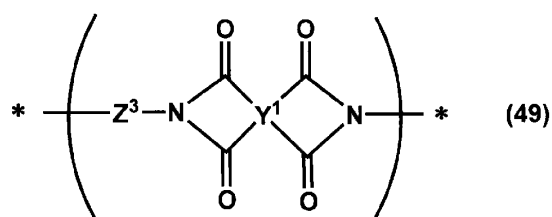
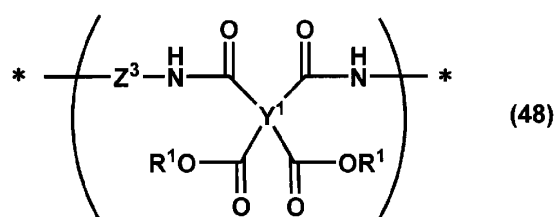
構造単位（b）：式（48）、式（49）および式（71）中、Z³は式（45）で表され、式（45）中の2つあるX¹がともに直接結合である、式（48）、式（49）または式（71）で表される構造単位

構造単位（c）：式（1）、式（19）および式（70）中、Z¹は式（2）で表され、式（2）中の2つあるX¹のうち、少なくとも一方のX¹が式（

5) で表される 2 価の基である、式 (1)、式 (19) または式 (70) で表される構造単位

構造単位 (d) :、式 (48)、式 (49) および式 (71) 中、 Z^3 は式 (45) で表され、式 (45) 中の 2 つある X^1 のうち、少なくとも一方の X^1 が式 (5) で表される 2 価の基である、式 (48)、式 (49) または式 (71) で表される構造単位

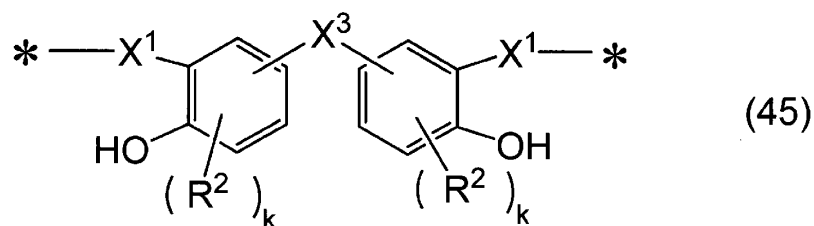
[0114] [化27]



[0115] 式(48)、式(49)および式(71)において、Y¹およびR¹は、式(1)、式(19)および式(70)で説明したものと同一範囲のものである。Z³は、それぞれ独立に、式(45)で表されるジアミン残基を表す。＊は結合部を表す。

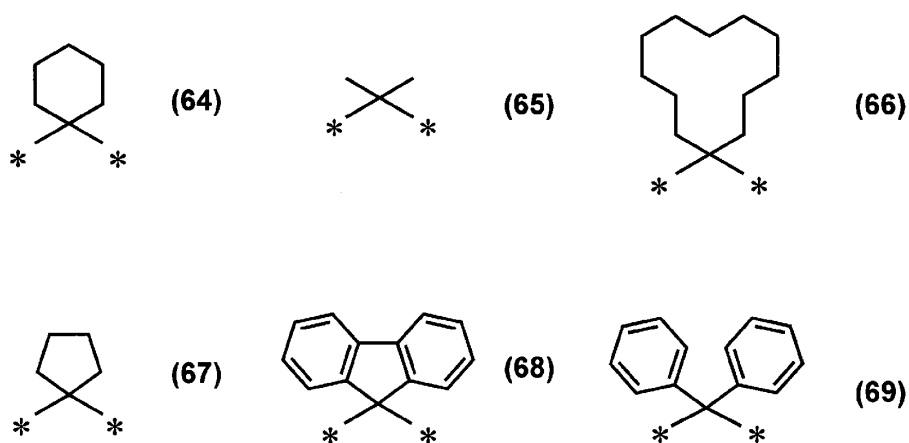
[0116]

[化28]



[0117] 式(45)中、 X^1 は、それぞれ独立に、直接結合または、式(5)で表される2価の基であり、 R^2 および k は、式(2)で説明したものと同一範囲のものである。 X^3 は、式(64)～(69)のいずれかで表される2価の有機基を表す。 $*$ はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。

[0118] [化29]

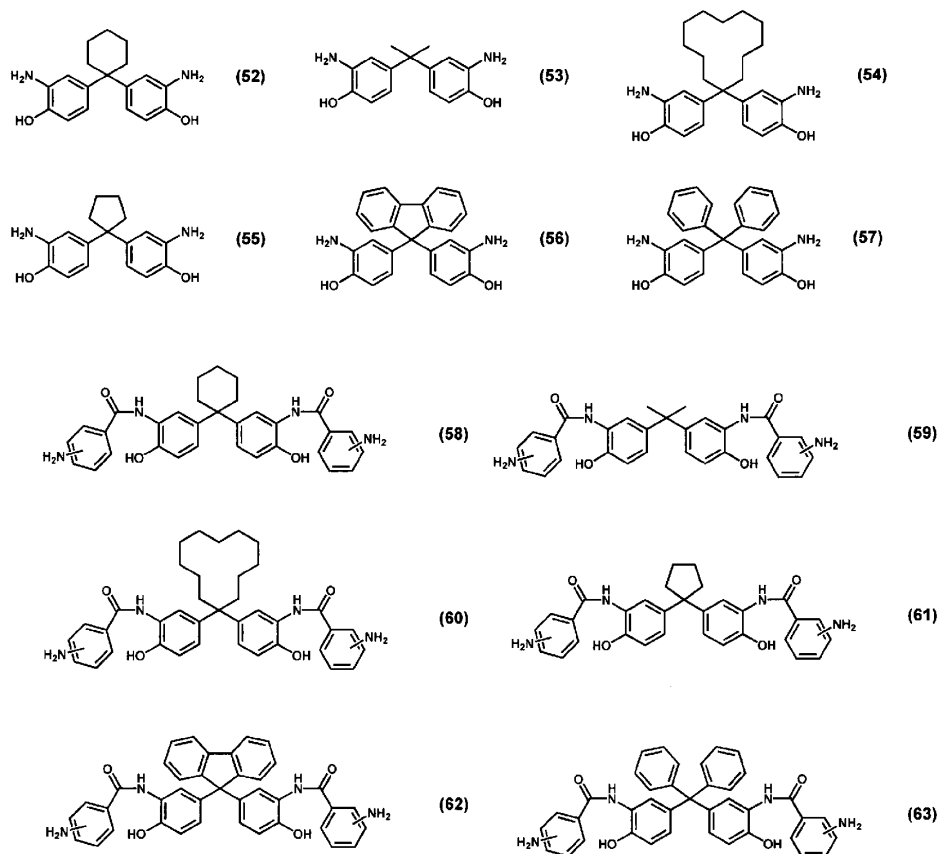


[0119] $*$ は芳香族環に結合する結合点を表す。

[0120] 式(45)で表されるジアミン残基の具体例として、例えば、式(52)～(63)で表されるジアミンの残基が挙げられる。

[0121]

[化30]



[0122] 構造単位 (a)、構造単位 (b) は式中に 2 つある X^1 がともに直接結合であるため、樹脂 (A) が構造単位 (a) および／または構造単位 (b) を含むことで残渣の軽減が可能である。また、構造単位 (c)、構造単位 (d) は式中に 2 つある X^1 のうち、少なくとも一方の X^1 が式 (5) で表される 2 価の基であるため、樹脂 (A) が構造単位 (c) および／または構造単位 (d) を含むことで感度の向上が可能である。また、構造単位 (a) および構造単位 (c) は式 (2) で表されるジアミン残基を含むため、樹脂 (A) が構造単位 (a) および構造単位 (c) の少なくとも一方を含むことで、樹脂 (A) の溶剤溶解性を向上することが可能である。よって、前記樹脂 (A) が、構造単位 (a) および／または構造単位 (b) を含み、かつ、前記樹脂 (A) が、構造単位 (c) および／または構造単位 (d) を含み、前記樹脂

(A) が、構造単位 (a) および構造単位 (c) の少なくとも一方を含むことで、感度向上、残渣軽減、優れた溶剤溶解性の全ての特性を満たすことが可能となる。加えて、上記のように構造の異なる複数の構造単位を含むことで感光性樹脂組成物とした時の樹脂同士の凝集が抑制されるため、感光性樹脂組成物の保管安定性を向上させることが可能である。

[0123] 前記樹脂 (A) に含まれるポリイミドの構造単位の総量を 100 mol % とした場合、前記構造単位 (a) および前記構造単位 (b) の含有量の合計が 20～95 mol % であり、かつ、前記構造単位 (c) および前記構造単位 (d) の含有量の合計が 5 mol %～80 mol % であることが好ましい。また、前記構造単位 (a) および前記構造単位 (b) の含有量の合計は 25～95 mol % であることがより好ましく、30～95 mol % であることがさらに好ましい。加えて、前記構造単位 (c) および前記構造単位 (d) の含有量の合計は 5 mol %～75 mol % であることがより好ましく、5 mol %～70 mol % であることがさらに好ましい。前記樹脂 (A) が各構造単位を上記範囲内で含むことで、感度、残渣軽減、溶剤溶解性、保管安定性の全ての特性を好ましい範囲とすることが可能となる。ポリイミドの構造単位は上述の通り、式 (73)、式 (74) ならびに式 (75) で表される。

[0124] なお、本発明において、構造単位の含有量は以下のように定義される。ここでは、構造単位 (a) の場合の算出方法を例に挙げて説明する。

[0125] 構造単位 (a) は、式 (1)、式 (19) または式 (70) で表される構造単位である (式 (1)、式 (19) および式 (70) 中の、Y¹ は、それぞれ独立に、炭素数 2～20 の脂肪族構造、炭素数 4～40 の脂環式構造、および炭素数 6～40 の芳香族構造のいずれかの構造を有する、炭素数 2～40 の酸二無水物残基であり、Z¹ は式 (2) で表され、式 (2) 中の 2 つある X¹ がともに直接結合である)。つまり、酸二無水物残基である Y¹ と、ジアミン残基である Z¹ (ただし、2 つある X¹ がともに直接結合である) が結合した構造が構造単位 (a) である。よって、前記樹脂 (A) に含まれる酸二

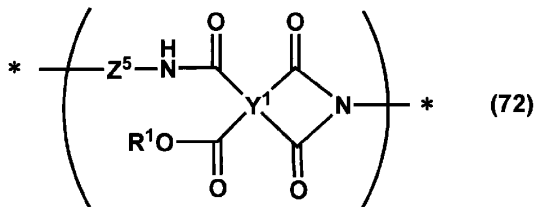
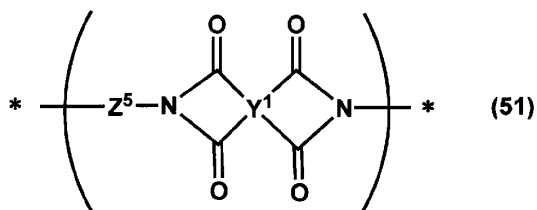
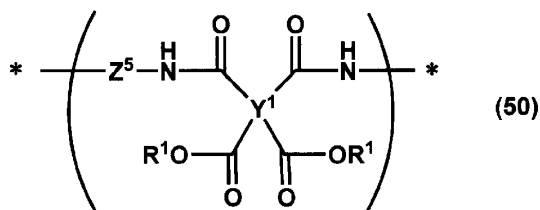
無水物残基の総量を100mol%としたときの、Y¹に該当する酸二無水物残基の総量を α mol%、前記樹脂(A)に含まれるジアミン残基の総量を100mol%としたときの、Z¹に該当するジアミン残基の総量を β mol%としたとき、ポリイミドの構造単位の総量を100mol%とした場合の構造単位(a)の含有量は下記の通り計算される。

構造単位(a)の含有量(mol%) = α (mol%) / 100 (mol%) × β (mol%) / 100 (mol%) × 100 (mol%)

一例として、 α が70mol%、 β が80mol%の場合、構造単位(a)の比率は70mol% / 100 (mol%) × 80mol% / 100 (mol%) × 100 (mol%) = 56mol%となる。

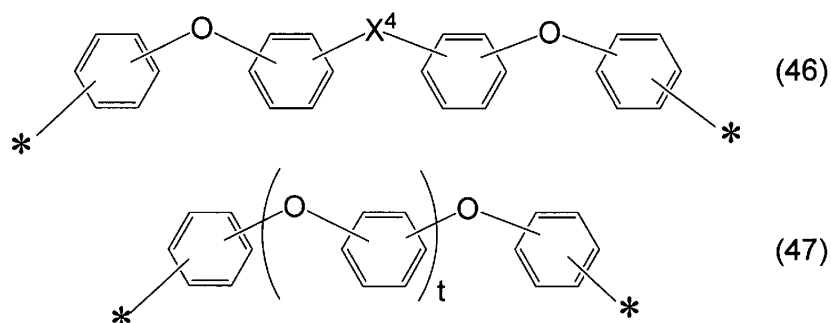
[0126] 前記樹脂(A)は、さらに式(50)で表される構造単位、式(51)で表される構造単位、式(72)で表される構造単位のうち、少なくとも1つを含むことが好ましい。

[0127] [化31]



[0128] 式(50)、式(51)および式(72)において、Y¹およびR¹は、式(1)、式(19)および式(70)で説明したものと同一範囲のものである。Z⁵は、それぞれ独立に、式(46)または式(47)で表されるジアミン残基を表す。*は結合部を表す。

[0129] [化32]



[0130] 式(46)および式(47)中、X⁴は直接結合または-C(CH₃)₂-を表す。tは0~2のいずれかの整数を表す。*はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。

[0131] 式(46)または式(47)で表されるジアミン残基はフェニルエーテルの部分構造を有するため、式(46)または式(47)で表されるジアミン残基を含むことで樹脂(A)に柔軟性を付与することが可能となり、その結果、感光性樹脂組成物の硬化物の破断伸度を向上することが可能となる。式(46)または式(47)で表されるジアミン残基としては、例えば、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-Q)、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン(APB)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)、2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]プロパンなどのジアミンの残基が挙げられる。中でも、硬化物の破断伸度向上、感光性樹脂組成物の残渣軽減の観点から、TPE-Q、TPE-R、APBのい

ずれかのジアミンの残基を含むことが好ましい。

- [0132] 前記樹脂（A）に含まれるポリイミドの構造単位の総量を100mol%とした場合、式（50）で表される構造単位、式（51）で表される構造単位および式（72）で表される構造単位の含有量の合計が1～30mol%であることが好ましく、1～25mol%であることがより好ましい。式（50）で表される構造単位、式（51）で表される構造単位および式（72）で表される構造単位の含有量の合計が前記範囲内であることにより、感光性樹脂組成物の残渣や感度を悪化させることなく、感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の破断伸度を向上させることができる。ポリイミドの構造単位は上述の通り、式（73）、式（74）ならびに式（75）で表される。
- [0133] 前記樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）によるポリスチレン換算で3,000～100,000が好ましい。当該Mwを100,000以下、より好ましくは80,000、さらに好ましくは60,000以下とすることで、良好な溶剤溶解性、良好な現像液への溶解性を効果的に得ることができる。また、当該重量平均分子量を3,000以上、より好ましくは5,000以上、さらに好ましくは7,000以上とすることで、高い破断伸度を効果的に得ることができる。本発明において、Mwは後述の方法により求められる。
- [0134] 前記樹脂（A）に含まれる分子量1,000以下の成分の合計量が0.5～5.0質量%であることが好ましく、0.7～4.5質量%であることがより好ましく、1.0～4.0質量%であることがさらに好ましい。前記樹脂（A）に含まれる分子量1,000以下の成分の合計量が上記範囲内であることにより、前記樹脂（A）を含む感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の耐熱性を悪化させることなく、現像残渣の軽減が可能である。現像残渣軽減の詳細なメカニズムは不明であるが、分子量1,000以下の成分は分子量が1,000より大きい分子と比較してアルカリ溶解性が良好であるため、分子量1,000以下の成分が現像時に溶解促進成分として働き、

現像残渣軽減に寄与したものと考えられる。本発明において、分子量 1, 000 以下の成分の合計量は後述の方法により求められる。

[0135] 樹脂 (A) は、公知の方法により合成することができる。樹脂 (A) の製造方法としては例えば、重合溶媒中、低温でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得て、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などで合成することができる。また、前記の方法で得た樹脂を加熱あるいは酸や塩基などの化学処理で脱水閉環してもよい。

[0136] 上記の方法で重合させた樹脂 (A) は、多量の脱イオン水やメタノール／脱イオン水の混合液などに投入し、沈殿させて、ろ別乾燥し、単離することが望ましい。この沈殿操作によって未反応のモノマーや、2 量体や 3 量体などのオリゴマー成分が除去され、熱硬化後の膜特性や耐薬品性が向上する。

[0137] 前記重合溶媒は、原料モノマーである酸二無水物類やジアミン類などを溶解できればよく、その種類は特に限定されない。例えば、N, N-ジメチルホルムアミド (以下、DMF)、N, N-ジエチルホルムアミド (以下、DEF)、N, N-ジメチルアセトアミド (以下、DMAc)、N-メチル-2-ピロリドン (以下、NMP)、N-エチル-2-ピロリドン (以下、NEP)、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン (以下、DMI)、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド (以下、MPA)、3-ブトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド (以下、BPA)、N, N'-ジメチルプロピレン尿素 (以下、DMPU)、N, N-ジメチルイソブチルアミド (以下、DMIB)、N, N-ジメチルプロピオンアミド (以下、DMPA)、3-メチル-2-オキサゾリジノンなどのアミド類、 γ -ブチロラクトン (以下、GBL)、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、 γ -カプロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、 α -メチル- γ -ブチロラクトンなどの環状エステル類、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネートなどのカ

ーボネート類、トリエチレングリコールなどのグリコール類、m-クレゾール、p-クレゾールなどのフェノール類、レブリン酸メチル、レブリン酸エチル、レブリン酸プロピル、レブリン酸ブチル、レブリン酸エチルプロピレングリコールケタール、レブリン酸エチルグリセロールケタールなどのエステル類、アセトフェノン、スルホラン、ジメチルスルホキシド（以下、DM SO）、ジヒドロレボグルコセノン（Cyrene、circa社製）、などを挙げることができる。前記重合溶媒の使用量は、樹脂（A）100質量部に対して100～1,900質量部であることが好ましく、150～950質量部であることがより好ましい。

[0138] 本発明の感光性樹脂組成物は感光剤（B）を含有する。感光剤（B）を含むことで、樹脂組成物に感光性を付与できる。感光剤（B）としては、光酸発生剤（B1）や、光重合開始剤（B2）が挙げられる。光酸発生剤（B1）を含有することで、光照射部に酸が発生して光照射部のアルカリ水溶液に対する溶解性が増大し、光照射部が溶解するポジ型のレリーフパターンを得ることができる。また、前記光酸発生剤（B1）と架橋剤（E）を含有することで、光照射部に発生した酸が架橋剤（E）の架橋反応を促進し、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。また、前記光重合開始剤（B2）およびラジカル重合性化合物（H）を含有することで、光照射部に発生した活性ラジカルがラジカル重合性化合物中のエチレン性不飽和結合のラジカル重合を進行させ、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。本発明の感光性樹脂組成物において、感光剤（B）が前記光酸発生剤（B1）を含み、ポジ型の感光性を示すことが好ましい。前記感光剤（B）が前記光酸発生剤（B1）を含み、ポジ型の感光性を示すことにより、加工プロセスによるパターンの開口寸法のバラつきを低減しやすくなるとともに、残渣が軽減される。また、前記感光剤（B）が前記光重合開始剤（B2）およびラジカル重合性化合物（H）を含有する、ネガ型の感光性を示すことにより、感光性樹脂組成物の高感度化が可能となる。

- [0139] 前記光酸発生剤（B 1）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、ヨードニウム塩などが挙げられる。
- [0140] 前記キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物やポリアミノ化合物の官能基全体の50mol%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。また、前記光酸発生剤（B 1）を2種以上含有することが好ましく、そうすることで高感度な感光性樹脂組成物を得ることができる。
- [0141] 前記キノンジアジドは5-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有するものの、4-ナフトキノンジアジドスルホニル基を有するもの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線領域に吸収を持っており、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線領域まで吸収が伸びており、g線露光に適している。本発明においては、露光する波長によって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および5-ナフトキノンジアジドスルホニル基の両方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いし、4-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物および5-ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物の両方を含有してもよい。
- [0142] 前記光酸発生剤（B 1）のうち、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩は、露光によって発生した酸成分を適度に安定化させるため好ましい。中でもスルホニウム塩が好ましい。
- [0143] 前記光重合開始剤（B 2）の具体例としては、例えば、国際公開第201

9/087985号の[0223]～[0276]や、国際公開第2019/194286号の[0047]～[0048]に記載の光重合開始剤を用いることができる。中でも、高感度化できる観点から、前記光重合開始剤(B2)は、オキシムエステル型光重合開始剤(B2-1)および／またはチタノセン型光重合開始剤(B2-2)を含むことが好ましい。これらは2種以上含有してもよい。

[0144] 前記感光剤(B)の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して0.5～50質量部が好ましい。

[0145] 前記感光剤(B)のうち、前記光酸発生剤(B1)の含有量は、高感度化の観点から、(A)成分100質量部に対して0.5～50質量部が好ましい。このうち、キノンジアジド化合物は3～40質量部が好ましい。また、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩の総量は0.5～20質量部が好ましい。

[0146] 前記感光剤(B)のうち、前記光重合開始剤(B2)の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して0.5～20質量部が好ましい。0.5質量部以上であれば、光照射により十分なラジカルが発生し、感度が向上する。また、20質量部以下であれば、過度なラジカルが発生による光未照射部の硬化がなく、アルカリ現像性が向上する。

[0147] 本発明の感光性樹脂組成物は溶剤(C)を含有する。本発明の感光性樹脂組成物は、溶剤(C)が、式(17)で表される溶剤および／または式(18)で表される溶剤(C1)を含有することが好ましい。

[0148] [化33]



[0149] 式(17)および(18)中、R⁶は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基を表し、R⁷は、炭素数2～6のアルキル基を表す。

- [0150] 溶剤（C 1）を含むことで樹脂（A）の閉環反応が促進され、感光性樹脂組成物を硬化して得られる硬化物の機械特性および耐薬品性の向上が可能である。また、前記溶剤（C 1）は樹脂（A）成分と金属材料と共に強く相互作用するため、溶剤（C 1）の含有により金属材料との密着性を改善できる。
- [0151] 式（17）で表される化合物であるβ-アルコキシプロピオンアミドは、樹脂（A）の溶解性および、樹脂（A）の閉環反応を促進し、硬化物の機械特性および耐薬品性を向上する観点から、MPAまたはBPAであることが好ましい。
- [0152] 本発明において、β-アルコキシプロピオンアミドの含有量は、樹脂（A）の閉環反応を促進し、硬化膜の破断伸度および耐薬品性を向上する観点から、樹脂（A）100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。一方、現像膜とした際、所望のパターニング膜を形成できる観点から、15質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。
- [0153] 式（18）で表される化合物は、樹脂（A）の閉環反応を促進し、硬化物の機械特性および耐薬品性を向上する観点から、DMPA、DMI Bであることが好ましい。
- [0154] 本発明において、式（18）で表される化合物の含有量は、樹脂（A）の閉環反応を促進し、硬化物の機械特性および耐薬品性を向上する観点から、樹脂（A）100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、1質量部以上がより好ましい。一方、現像膜とした際、所望のパターニング膜を形成できる観点から、15質量部以下が好ましく、10質量部以下がより好ましい。
- [0155] 本発明の感光性樹脂組成物は、水酸基を有し、かつ、大気圧における沸点が100℃以上200℃以下の化合物である溶剤（C 2）を含むことが好ましい。溶剤（C 2）を含むことで平坦性の改善が可能であることに加え、現像性が改善され、現像残渣の発生抑制および、感度の向上が可能である。

[0156] 前記溶剤（C 2）の具体例としては例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル（以下、PGME；沸点120℃）、乳酸メチル（沸点145℃）、乳酸エチル（沸点154℃）、乳酸プロピル（沸点169℃）、1-ブタノール（沸点117℃）、1-ペンタノール（沸点138℃）、1-ヘキサノール（沸点157℃）、シクロヘキサノール（沸点161℃）、3-メトキシブタノール（沸点161℃）、エチレングリコールモノメチルエーテル（沸点124℃）、ジアセトンアルコール（沸点166℃）、テトラヒドロフルフリルアルコール（沸点176℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点194℃）などが挙げられる。

[0157] 本発明の感光性樹脂組成物に含まれる前記溶剤（C 2）の含有量としては、樹脂（A）の総量100質量部に対して、5～3,000質量部が好ましく、10～1,000質量部がより好ましい。

[0158] 本発明の感光性樹脂組成物は、前記溶剤（C 1）および、前記溶剤（C 2）の両方を含み、前記感光性樹脂組成物中の、前記溶剤（C 1）の含有量をX（質量）、前記溶剤（C 2）の含有量をY（質量）としたときの含有量比、 Y/X が1以上、1000以下であることが好ましく、10以上、800以下がより好ましい。前記比 Y/X が前記範囲内であることで金属材料への密着性向上、平坦性向上、現像残渣の抑制、および感度向上の全ての特性を満たすことが可能である。

[0159] 本発明の感光性樹脂組成物は、前記溶剤（C 1）、前記溶剤（C 2）以外の溶剤である溶剤（C 3）を含有してもよい。溶剤（C 3）としては例えば、

エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテルなどのエーテル類、

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸ブチル、レブリン酸メチル、レブリン酸エチル、レブリン酸プロピル、レブリン酸ブチ

ルなどのエステル類、

メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、

メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルアミルケトン、ジイソブチルケトン、シクロペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類

、

N-メチル-2-ピロリドン、GBL、DMSO、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、3-メチル-2-オキサゾリドン、ジヒドロレボグルコセノン（Cyrene、circa社製）などの極性の非プロトン性溶媒、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0160] 前記溶剤（C3）の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、好ましくは1,500質量部以下、より好ましくは1,000質量部以下である。

[0161] 本発明の感光性樹脂組成物は、さらに溶解促進剤（D）を含み、前記感光剤（B）が光酸発生剤（B1）を含む、ポジ型感光性樹脂組成物とすることが好ましい。前記溶解促進剤（D）は、感光性樹脂組成物のアルカリ現像性を補い、ポジ型感光性樹脂組成物において、残渣を軽減し、感度を向上させることができる。前記溶解促進剤（D）はフェノール性水酸基を有する化合物が好ましく、例えば、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、TekP4HBPA（テトラキスP-DO-BPA）、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-PHBA、TrisP-SA、TrisOCRPA、（商品名、本州化学工業（株）製）、ミレックスHBPX、ミレックスPIRM、ミレックスMDPR（商品名、三井化学（株）製）、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOCF、4PC、BIR-BIPC-

F、TEP-BIP-A（商品名、旭有機材工業（株）製）、ビスフェノールA、ビスフェノールAF（以下、BPAF）、ビスフェノールB、ビスフェノールC、ビスフェノールS、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-キノリノールなどのフェノール性水酸基を有する化合物が挙げられる。前記溶解促進剤（D）の含有量は、パターン形状を良好に保ちつつ、感度の向上が可能である点から、樹脂（A）100質量部に対して1～40質量部が好ましい。

[0162] 本発明の感光性樹脂組成物は架橋剤（E）を含むことが好ましい。架橋剤とは、樹脂と結合可能な架橋性基を有する化合物をいう。前記架橋剤（E）を含有させることで、硬化膜の破断伸度及び耐薬品性を向上させることができる。これは、前記架橋剤（E）成分により、感光性樹脂組成物の硬化物に新たな架橋構造を導入することができるため、架橋密度が向上するためと推測される。

[0163] 前記架橋剤（E）としては、アルコキシメチル基、メチロール基、エポキシ基、又はオキセタニル基などの熱架橋性を、分子中に2つ以上有する化合物が好ましい。

[0164] 前記架橋剤（E）の具体例としては、国際公開第2019/087985号の[0407]～[0412]に記載の架橋剤を用いることができる。

[0165] 前記架橋剤（E）の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して0.5～50質量部が好ましい。含有量が0.5～50質量部であると、感光性樹脂組成物の保存安定性や、硬化膜の透明性を悪化させることなく、硬化膜の破断伸度及び耐薬品性を向上させることができる。

[0166] 本発明の感光性樹脂組成物は、界面活性剤（F）を含むことが好ましい。

界面活性剤とは、親水性の構造及び疎水性の構造を有する化合物をいう。前記界面活性剤（F）を適量含有させることで、感光性樹脂組成物の表面張力を任意に調整することができ、塗布時のレベリング性が向上し、塗膜の膜厚均一性を向上させることができる。前記界面活性剤（F）としては、フッ素樹脂系界面活性剤、シリコーン系界面活性剤、ポリオキシアルキレンエーテル系界面活性剤、又はアクリル樹脂系界面活性剤が好ましい。中でも、キュア後の開口部汚染が抑制できる点から、前記界面活性剤（F）としてシリコーン系界面活性剤、ポリオキシアルキレンエーテル系界面活性剤、又はアクリル樹脂系界面活性剤を含むことがより好ましい。前記界面活性剤（F）の具体例としては、国際公開第2019/087985号の[0419]～[0420]に記載の界面活性剤を用いることができる。

[0167] 本発明の感光性樹脂組成物に占める界面活性剤（F）の含有比率は、感光性樹脂組成物全体の0.001質量%以上が好ましく、0.005質量%以上がより好ましい。含有比率が0.001質量%以上であると、塗布時のレベリング性を向上させることができる。一方、界面活性剤の含有比率は、1質量%以下が好ましく、0.5質量%以下がより好ましい。含有比率が1質量%以下であると、塗布時に発生す欠陥を低減させることができるとともに、耐熱性の高い硬化物を得ることが可能である。

[0168] 本発明の感光性樹脂組成物は、密着改良剤（G）を含有することが好ましい。密着改良剤（G）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、エポキシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルオ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などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの密着改良剤を含有することにより、

感光性樹脂組成物を現像する場合などに、シリコンウエハ、ITO、 SiO_2 、窒化ケイ素などの下地基材との密着性を高めることができる。なかでも、感光性樹脂組成物の保存安定性が良好である点から、密着改良剤（G）としてシランカップリング剤を含むことが好ましい。密着改良剤（G）の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して、0.1質量部以上が好ましく、0.3質量部以上がより好ましい。また10質量部以下が好ましく、5質量部以下がより好ましい。上記範囲で密着改良剤（G）を含むことで、感光性樹脂組成物の保存安定性と、下地基板との密着性を両立することが可能である。

[0169] 本発明の感光性樹脂組成物は、さらに、ラジカル重合性化合物（H）を含み、感光剤（B）が光重合開始剤（B2）を含んでもよい。かかる構成を採ることにより、上述のとおり、光照射部に発生した活性ラジカルがラジカル重合性化合物中のエチレン性不飽和結合のラジカル重合を進行させ、光照射部が不溶化するネガ型のレリーフパターンを得ることができる。その結果、感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物となる。

[0170] 前記ラジカル重合性化合物（H）成分の具体例としては例えば、国際公開第2019/087985号の[0189]～[0222]に記載のラジカル重合性化合物などが挙げられる。中でも、柔軟鎖含有脂肪族ラジカル重合性化合物を含有することが好ましい。柔軟鎖含有脂肪族ラジカル重合性化合物とは、分子中に複数のエチレン性不飽和二重結合基と、脂肪族鎖又はオキシアルキレン鎖などの柔軟骨格とを有する化合物をいう。

[0171] 前記柔軟鎖含有脂肪族ラジカル重合性化合物を含有させることで、光照射時の硬化反応が効率的に進行し、光照射時の感度を向上させることができる。また、熱硬化前後における、パターン開口寸法幅の変化を抑制することができる。前記ラジカル重合性化合物（H）の含有量は、樹脂（A）100質量部に対して5～50質量部が好ましい。

[0172] 本発明の感光性樹脂組成物は上記以外の添加剤（I）（以下、添加剤（I）と呼ぶ）を含んでもよい。前記添加剤（I）としては例えば、国際公開第2019/087985号の[0386]～[0398]に記載の多官

能チオール化合物、国際公開第2019/087985号の[0281]～[0370]に記載の着色剤、国際公開第2019/087985号の[0371]～[0385]に記載の分散剤、国際公開第2019/087985号の[0399]～[0402]に記載の増感剤、国際公開第2019/087985号の[0403]～[0406]に記載の重合禁止剤や、国際公開第2016/052268号の[0127]～[0130]や国際公開第2019/167461号の[0024]～[0025]に記載の無機粒子などが挙げられる。

[0173] 本発明の感光性樹脂組成物を製造する方法としては、例えば、上記樹脂（A）、感光剤（B）、溶剤（C）の各成分、および必要によりその他の成分をガラス製のフラスコやステンレス製の容器などに入れて、メカニカルスターラーなどによって攪拌溶解させる方法、超音波で溶解させる方法、遊星式攪拌脱泡装置で攪拌溶解させる方法などが挙げられる。

[0174] 得られた感光性樹脂組成物は、漏過フィルターを用いて漏過し、ゴミや粒子を除去することが好ましい。前記漏過フィルターの孔径は、0.5～0.02 μm 、例えば0.5 μm 、0.2 μm 、0.1 μm 、0.05 μm 、0.02 μm などがあるが、これらに限定されない。前記漏過フィルターの材質には、ポリプロピレン（PP）、ポリエチレン（PE）、ナイロン（NY）、ポリテトラフルオロエチエレン（PTFE）などがあるが、ポリエチレンやナイロンが好ましい。感光性樹脂組成物中に無機粒子や顔料などを含有する場合、これらより大きな孔径の漏過フィルターを用いることが好ましい。

[0175] 本発明の硬化物は、本発明の感光性樹脂組成物を硬化してなる。感光性樹脂組成物を硬化させる方法として、例えば感光性樹脂組成物を加熱して硬化する方法や、活性化学線を照射する方法などが挙げられる。本発明の感光性樹脂組成物を硬化させることで、硬化物の耐熱性や耐薬品性を向上させることができる。前記硬化物としては、膜の形状を有するもの、すなわち硬化膜が好ましい。

[0176] 次に、本発明の硬化物の製造方法について説明する。

[0177] 本発明の硬化物の製造方法は、以下の工程を含むことが好ましい。

(1) 上述した感光性樹脂組成物を基板に塗布し、感光性樹脂膜を形成する工程、

(2) 該感光性樹脂膜を乾燥する工程、

(3) 乾燥した感光性樹脂膜にフォトマスクを介して露光する工程、

(4) 露光した感光性樹脂膜を現像する工程および

(5) 現像した感光性樹脂膜を加熱処理する工程。

[0178] 上記(1)の工程では、本発明の感光性樹脂組成物をスピンコート法、スリットコート法、ディップコート法、スプレーコート法、印刷法などで基板に塗布し、感光性樹脂組成物の感光性樹脂膜を得る。塗布に先立ち、感光性樹脂組成物を塗布する基板を予め密着改良剤で前処理してもよい。例えば、密着改良剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5～20質量%溶解させた溶液を用いて、基板表面を処理する方法が挙げられる。基板表面の処理方法としては、スピンコート、スリットダイコート、バーコート、ディップコート、スプレーコート、蒸気処理などの方法が挙げられる。密着改良剤の具体例としては、例えば、国際公開第2019/065351号の[0127]に記載の密着改良剤などが挙げられる。

[0179] 上記(2)の工程では、塗布した感光性樹脂膜を必要に応じて減圧乾燥処理を施し、その後、ホットプレート、オーブン、赤外線などを用いて、50℃～180℃の範囲で1分間～数時間の熱処理を施すことで感光性樹脂膜を得る。

[0180] 上記(3)の工程では、感光性樹脂膜上に所望のパターンを有するフォトマスクを通して化学線を照射する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線(365

nm)、h線(405nm)、g線(436nm)を用いることが好ましい。化学線を照射した後、露光後ベークをしても構わない。露光後ベークを行うことによって、現像後の解像度向上又は現像条件の許容幅増大などの効果が期待できる。露光後ベークは、オーブン、ホットプレート、赤外線、フラッシュアニール装置又はレーザーアニール装置などを使用することができる。露光後ベーク温度としては、50～180℃が好ましく、60～150℃がより好ましい。露光後ベーク時間は、10秒～数時間が好ましい。露光後ベーク時間が上記範囲内であると、反応が良好に進行し、現像時間を短くできる場合がある。

[0181] 上記(4)の工程では、露光した樹脂膜を、現像液を用いて現像し露光部以外を除去する。現像液としては、感光性樹脂組成物に対する良溶媒、又は該良溶媒と貧溶媒との組合せが好ましい。例えばアルカリ水溶液に溶解しない感光性樹脂組成物の場合、良溶媒としては、NMP、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、DMAc、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、GBL、 α -アセチル- γ -ブチロラクトン等が好ましく、貧溶媒としてはトルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、乳酸エチル、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート及び水等が好ましい。良溶媒と貧溶媒とを混合して用いる場合には、感光性樹脂組成物中のポリマーの溶解性によって良溶媒に対する貧溶媒の割合を調整することが好ましい。また、各溶媒を2種以上、例えば数種類組合せて用いることもできる。一方、アルカリ水溶液に溶解する感光性樹脂組成物の場合、現像に使用される現像液は、アルカリ水溶液可溶性重合体を溶解除去するものであり、典型的にはアルカリ化合物を溶解したアルカリ性水溶液である。アルカリ化合物としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、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などが挙げられる。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にNMP、DMF、DMAc、DMSO、GBL、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、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などのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像方式としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

[0182] 次に、現像によって形成したパターンを脱イオン水にてリンス処理をすることが好ましい。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、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などのエステル類などを脱イオン水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0183] 次に上記（５）の工程を行う。加熱処理により残留溶剤や耐熱性の低い成分を除去できるため、耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。本発明の感光性樹脂組成物は、樹脂（Ａ）が加熱処理によりイミド環、オキサゾール環を形成できるため、耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。また、架橋剤（Ｅ）を含有する場合は、加熱処理により熱架橋反応を進行させることができ、機械特性、耐熱性および耐薬品性を向上させることができる。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら５分間～５時間実施する。一例としては、１５０℃、２５０℃で各３０分ずつ熱処理する。あるいは室温より３００℃まで２時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。本発明における加熱処理条件としては１８０℃以上が好ましく、２００℃以上がより好ましく、２３０℃以上がさらに好ましく、２４０℃以上が特に好ましい。また加熱処理条件は、４００℃以下が好ましく、３５０℃以下がより好ましく、３００℃以下がさらに好ましい。

[0184] 次に、本発明の硬化物を製造する方法の例として、本発明の感光性樹脂組成物をシート状に形成した感光性シートを用いて、硬化物の一形態である硬

化膜を製造する方法について説明する。なお、ここで、感光性シートとは、剥離性フィルム上に感光性樹脂組成物を塗布し、乾燥して得られたシート状の感光性樹脂組成物をいう。

[0185] 本発明の感光性樹脂組成物をシート状に形成した感光性シートを用いる場合、前記感光性シートに保護フィルムを有する場合にはこれを剥離し、感光性シートと基板を対向させ、熱圧着により貼り合わせて、感光性樹脂膜を得る。感光性シートは、本発明の感光性樹脂組成物を剥離性フィルムであるポリエチレンテレフタレート等により構成される支持フィルム上に塗布、乾燥させて得ることができる。

[0186] 熱圧着は、熱プレス処理、熱ラミネート処理、熱真空ラミネート処理等によって行うことができる。貼り合わせ温度は、基板への密着性、埋め込み性の点から40℃以上が好ましい。また、感光性シートが感光性を有する場合、貼り合わせ時に感光性シートが硬化し、露光・現像工程におけるパターン形成の解像度が低下することを防ぐために、貼り合わせ温度は140℃以下が好ましい。

[0187] 感光性シートを基板に貼り合わせて得られた感光性樹脂膜は、上述の感光性樹脂膜を露光する工程、露光された感光性樹脂膜を現像する工程、および、加熱硬化をする工程にならって硬化膜を形成することができる。

[0188] 本発明の表示装置は本発明の硬化物を具備する。本発明の表示装置の具体的には例えば、LEDディスプレイ、液晶表示装置、有機EL表示装置などがあげられる。本発明の感光性樹脂組成物により形成した硬化物は、基板上に形成された第一電極と、前記第一電極に対向して設けられた第二電極とを含む表示装置に用いることができ、具体的には例えば、LEDディスプレイを構成する絶縁膜、液晶表示装置の平坦化層、有機EL表示装置の平坦化層および／または画素分割層などに用いることができる。

[0189] 本発明の有機EL表示装置は、本発明の硬化物を具備する。好ましくは、本発明の有機EL表示装置は、本発明の硬化物を画素分割層、電極絶縁層、配線絶縁層、層間絶縁層、TFT平坦化層、電極平坦化層、配線平坦化層、

TFT保護層、電極保護層、配線保護層、ゲート絶縁層、カラーフィルタ、ブラックマトリックス、及びブラックカラムスペーサーからなる群より選ばれる一種以上として備える。本発明の有機EL表示装置は様々な電子デバイスに好適に用いることができる。電視デバイスの一例として、スマートフォン、タブレットPC、スマートグラスなどが挙げられる。

[0190] 本発明の電子部品は本発明の硬化物を具備する。

[0191] 本発明の感光性樹脂組成物により形成した硬化物は、電子部品を構成する絶縁膜、保護膜として使用することができる。

[0192] ここで、電子部品としては、トランジスタ、ダイオード、集積回路（IC）、メモリなどの半導体を有する能動部品、抵抗、キャパシタ、インダクタなどの受動部品が挙げられる。また、半導体を用いた電子部品を半導体装置または半導体パッケージとも称する。

[0193] 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）などの表面保護膜、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などの層間絶縁膜、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などの用途に好適に用いられるが、これに制限されず、様々な構造をとることができる。

[0194] また、本発明の電子部品は、基板上に本発明の硬化物を具備することが好ましく、前記基板は硬化物を形成する基板表面は用途、工程によって適宜選択できるが、シリコン基板、シリコンカーバイド基板、ガリウムナイトライド基板、セラミックス類、ガリウムヒ素、金属、エポキシ樹脂などが挙げられ、シリコン基板、シリコンカーバイド基板またはガリウムナイトライド基板であることが好ましい。

実施例

[0195] 以下に実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの態様のみに限定されない。

[0196] なお、用いた化合物のうち略語を使用しているものについて、名称を以下

に示す。

ODPA : 4, 4' -オキシジフタル酸無水物

TDA : 1, 3, 3a, 4, 5, 9b -ヘキサヒドロ-5 (テトラヒドロ-2, 5-ジオキソ-3-フラニル) ナフト [1, 2-c] フラン-1, 3-ジオン (新日本理化 (株) 製)

MCTC : 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-ジカルボン酸無水物 (東京化成工業 (株) 製)

HBPA : ジシクロヘキシル-3, 4, 3', 4' -テトラカルボン酸無水物 (東京化成工業 (株) 製)

BAHF : 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 (セントラル硝子 (株) 製)

BAP : 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン (和歌山精化工業 (株) 製)

3, 4' -ODA : 3, 4' -ジアミノジフェニルエーテル (東京化成工業 (株) 製)

TPE-R : 1, 3-ビス (4-アミノフェノキシ) ベンゼン

SIDA : 1, 3-ビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン (東京化成工業 (株) 製)

MAP : 3-アミノフェノール (東京化成工業 (株) 製)

4-APA : 4-アミノフェニルアセチレン (東京化成工業 (株) 製)

MPA : 3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド (KJケミカルズ (株) 製)

DMIB : N, N-ジメチルイソブチルアミド

DMPA : N, N-ジメチルプロピオンアミド

PGME : プロピレングリコールモノメチルエーテル

GBL : γ -ブチロラクトン

DMSO : ジメチルスルホキシド

ITO : 酸化インジウムスズ

TMAH：水酸化テトラメチルアンモニウム

DMFDMA：N，N－ジメチルホルムアミドジメチルアセタール。

[0197] [共通する処理条件]

以降の測定・評価方法、および実施例・比較例において、次に挙げる処理は、特に断りのない限り、下記の条件で行った。

[0198] (1) ITO基板の前処理

ガラス上に、ITOをスパッタにより100nm成膜したガラス基板（ジオマテック社製；以下、「ITO基板」）は、卓上型光表面処理装置（PL16-110；セン特殊光源社製）を用いて、100秒間UV-O₃洗浄処理をして使用した。Siウエハ（エレクトロニクス エンド マテリアルズ コーポレーション社製）は、ホットプレート（HP-1SA；アズワン（株）製）を用いて、130℃で2分間加熱して脱水ベーク処理をして使用した。

[0199] (2) 加熱処理（キュア）

現像膜に対して、高温イナートガスオーブン（光洋サーモシステム（株）製INH-9CD-S）を用いて、窒素雰囲気下250℃で1時間加熱して、硬化物の一形態である硬化膜とした。

[0200] [測定・評価方法]

(1) 樹脂（A）の重量平均分子量（Mw）

各合成例にて得られた樹脂を、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）分析装置を用い、下記条件によりポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）を測定して求めた。

測定装置：Waters 2695（Waters社製）

カラム温度：50℃

流速：0.4mL/min

検出器：2489 UV/Vis Detector（測定波長 260nm）

展開溶剤：NMP（塩化リチウム0.21質量%、リン酸0.48質量%含

有)

ガードカラム：TOSOH TSK guard column (東ソー (株) 製)

カラム：TOSOH TSK-GEL a-2500およびTOSOH TSK-GEL a-4000 (いずれも東ソー (株) 製) の直列。

測定回数：2回 (平均値をポリイミドの重量平均分子量とした)。

[0201] (2) 樹脂 (A) に含まれる分子量1,000以下の成分の量の測定

上記重量平均分子量の測定方法と同様に行い、ポリスチレン換算値で分子量が1,000以下のピークの面積%を算出し、分子量が1,000以下のピークの面積%を樹脂 (A) に含まれる分子量1,000以下の成分の質量%と見なした。

[0202] (3) エステル化率

核磁気共鳴 (NMR) 装置 (日本電子 (株) 製 EX-270) を用いて、各合成例で得られた樹脂10mgと重水素化されたDMSO (DMSO-d₆) 0.8gの混合溶液の¹H-NMRを測定し、樹脂の芳香族プロトンに由来するピークの積分値を求めた。カルボン酸エステルのメチルプロトンに由来するピークとの面積比から、ポリアミド酸エステルのエステル化率を算出した。ポリアミド酸エステル以外の樹脂はカルボン酸エステルを有さないため、エステル化率を測定不能として「-」で示す。

[0203] (4) イミド環閉環率 (R_{IM} (%))

各合成例で得られた樹脂を濃度35質量%になるようにGBLに溶解した。この溶液を4インチのシリコンウエハ上にスピナ (ミカサ (株) 製1H-DX) を用いてスピコート法で塗布し、次いで120℃のホットプレートで3分ベークし、厚さ4~5μmの樹脂膜を作製した。この樹脂膜付きウエハを2分割し、一方をクリーンオーブン (光洋サーモシステム (株) 製CLH-21CD-S) を用いて、窒素気流下 (酸素濃度20ppm以下) において140℃で30分、次いでさらに昇温して320℃で1時間キュアして、イミド環を完全に閉環させた。赤外分光光度計 ((株) 堀場製作所製F

T-720)を用いてキュア前後の樹脂膜の透過赤外吸収スペクトルをそれぞれ測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク(1,780 cm^{-1} 付近、1,377 cm^{-1} 付近)の存在を確認の上、1,377 cm^{-1} 付近のピーク強度(キュア前:S、キュア後:T)を求めた。ピーク強度(S)をピーク強度(T)で割ったピーク強度比を次式により算出し、熱処理前ポリマー中のイミド基の含有率、すなわちイミド環閉環率とした。

$$R_{\text{IM}}(\%) = (S/T) \times 100.$$

ポリイミド(ポリアミド酸エステルを含む)以外の樹脂はポリイミドの構造単位を有さないため、イミド環閉環率を測定不能として「-」で示す。

[0204] (5) 樹脂(A)に対する式(17)および式(18)で表される化合物の含有量評価

各合成例で得られた樹脂(A)0.03gと、内部標準物質として3-ニトロ安息香酸メチル0.01gを重水素化されたDMSO 0.7gに溶解させ、NMR(日本電子(株)製、GX-270)により分析した。3-ニトロ安息香酸メチル由来の3.9ppm付近のピークの面積を基準とし、各々のピーク面積から樹脂(A)成分100質量部に対する式(17)および式(18)で表される化合物の含有量[質量部]を測定した。

[0205] (6) 膜厚測定

表面粗さ・輪郭形状測定機(SURFCOM1400D;(株)東京精密製)を用いて、測定倍率を10,000倍、測定長さを1.0mm、測定速度を0.30mm/sとして、膜厚を測定した。

[0206] (7) シンナー溶解性

各実施例および比較例の感光性樹脂組成物を、4インチのシリコンウエハ上にスピナ(ミカサ(株)製1H-DX)を用いてスピコート法で塗布し、次いで120℃のホットプレートで2分ベークし、厚さ2 μm の樹脂膜を作製した。この樹脂膜付きウエハを2分割し、一方をPGME 100gに23℃で2分間静置浸漬し、純水でリンスした。もう一方の分割した樹脂膜付きウエハは、同様にPGME 100gに23℃で5分間静置浸漬し、純

水でリンスした。目視および膜厚測定で樹脂膜の溶解を確認した。下記のように判定し、A、B及びCを合格とした。なお、Aが最も好ましい結果である。

A：2分間の静置浸漬で完全に溶解

B：2分間の静置浸漬では完全に溶解せず、5分間の静置浸漬で完全に溶解

C：5分間の静置浸漬後の膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 未満

D：5分間の静置浸漬後の膜厚が $1.0\mu\text{m}$ 以上。

[0207] (8) 平坦性評価

図1に平坦性評価サンプルの断面図を示す。試料である各実施例および比較例の感光性樹脂組成物を、スピンコーター（MS-A100；ミカサ（株）製）を用いて、厚さ（高さ） $1.2\mu\text{m}$ 、幅 $5\mu\text{m}$ 、長さ 15mm のラインパターンが、基板の中央部分に $5\mu\text{m}$ 間隔で平行に5本パターンニングされている 100mm 角の段差基板1上にスピンコート法により塗布し、 110°C で120秒間プリベークをして、前記のパターンの影響を受けない程度に離れた、前記パターンが設けられていない基板上の平坦な部分（測定を行ったカ所を便宜上「測定点A」と称する）における膜厚 h_0 が $3.7\mu\text{m}$ になる様にプリベーク膜を作製した。続いて、得た膜付きの基板を、高温イナートガスオーブン（INH-9CD-S；光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度 20ppm 以下で $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 250°C まで昇温し、 250°C で1時間加熱処理するキュア工程を行い、測定点Aにおける膜厚が約 $2.5\mu\text{m}$ の硬化膜を作製した。得られた硬化膜の表面段差を表面プロファイラー（P-15；ケーエルエー・テンコール（株）製）で測定し、前記5本のラインパターンのうち最外の2本を除いた3本のラインパターンのラインパターン上に存在する膜のベースライン3からの高さ $h_1\sim h_3$ の平均値を表面段差 h とした。なお、ベースライン3は、図1からみて、 $h_1\sim h_3$ を測定する山脈状の樹脂膜の部分それぞれの左右に存在する凹部の膜厚が最も小さくなる点を結んだ線として定義した。以下に具体例を記載する。図1において、段差形状の底部 a_1 と a_2 を結んだ直線をベースラインとし、段差形状

の頭頂部 b_1 から基板面に対して垂直に下ろした線とベースラインとの交点までの長さを h_1 と定義した。 h_2 は a_2 と a_3 を結んだ線をベースラインとして b_2 から基板面に対して垂直に下ろした線とベースラインとの交点までの長さとして定義し、 h_3 は a_3 と a_4 を結んだ線をベースラインとして b_3 から基板面に対して垂直に下ろした線とベースラインとの交点までの長さ距離と定義した。表面段差 h より平坦性を下記のように判定し、表面段差 h が $0.4\ \mu\text{m}$ 未満である、A、B 及び C を合格とした。なお、A が最も好ましい結果である。

A : 表面段差 h が $0.2\ \mu\text{m}$ 未満

B : 表面段差 h が $0.2\ \mu\text{m}$ 以上 $0.3\ \mu\text{m}$ 未満

C : 表面段差 h が $0.3\ \mu\text{m}$ 以上 $0.4\ \mu\text{m}$ 未満

D : 表面段差 h が $0.4\ \mu\text{m}$ 以上。

[0208] (9) 感度評価

各実施例および各比較例で得られた感光性樹脂組成物を、 $100\text{mm} \times 100\text{mm}$ の ITO 基板上にスピコーター (MS-A100 ; ミカサ (株) 製) を用いてプリベーク膜の膜厚が約 $1.8\ \mu\text{m}$ となるように回転数を調節してスピコーティングにより塗布した後、ブザーホットプレート (HPD-3000BZN ; アズワン (株) 製) を用いて 110°C で 120 秒間プリベークし、膜厚約 $1.8\ \mu\text{m}$ のプリベーク膜を作製した。得られたプリベーク膜に対して、手動露光機 (MA-1200 ; 大日本科研 (株) 製) を用いて、ポジマスク (HOYA (株) 製、ストライプ設計線幅 $20\ \mu\text{m}$) を介して、紫外線を $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ (i 線照度計の値) を最大露光量とし、 $5\text{mJ}/\text{cm}^2$ ごとに露光量を下げて露光し、現像・リンスし、乾燥することで、感光性樹脂膜が所定のパターンに形成されたパターンニング基板を得た。それぞれの露光量のパターンニング基板を用いて感度の評価を行った。なお、現像はフォトリソ用小型自動現像装置 (滝沢産業社製 AD-2000) を用いて、2.38 質量% TMAH 水溶液のアルカリ現像液でシャワー現像する方法で実施した。なお、現像時間は未露光部の膜減り量が $0.5\ \mu\text{m}$ になるよう

に調整し、リンスは脱イオン水を用いて行った。

[0209] 得られた現像後膜の開口部をFPD/LSI検査顕微鏡（OPTIPHOT-300；ニコン社製）を用いて観察し、開口幅がマスク設計と同じ線幅（ $20\mu\text{m}$ ）になる最低露光量を感度とした。下記のように判定し、感度が $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満となる、AA、A、B及びCを合格とした。なお、Aが最も好ましい結果である。

AA： $65\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満

A：感度が $65\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満

B：感度が $80\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $95\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満

C：感度が $95\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上 $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 未満

D：感度が $110\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上。

[0210] (10) 現像残渣評価

上記(9)と同様の方法で、感光性樹脂組成物をITO基板上に塗布してプリベークし、膜厚約 $1.8\mu\text{m}$ のプリベーク膜を作製した。得られたプリベーク膜に対して、手動露光機（MA-1200；大日本科研（株）製）を用いて、感度測定用のグレースケールマスク（MDRM MODEL 4000-5-FS；Opto-Line International社製。 $2\sim 50\mu\text{m}$ の、1:1のライン&スペースのパターンを有する。それぞれ、1%、5%、10%、12%、14%、16%、18%、20%、22%、25%、30%、35%、40%、50%および60%の透過率となるエリアを有する。）を介して、超高圧水銀灯のi線（波長 365nm ）、h線（波長 405nm ）、及びg線（波長 436nm ）で、露光量を $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ （i線照度計の値）としてパターンニング露光した後、現像・リンスし、乾燥することで、感光性樹脂組成物の現像後膜を作製した。なお、現像時間は未露光部の膜減り量が $0.5\mu\text{m}$ になるように調整し、リンスは脱イオン水を用いて行った。

[0211] FPD/LSI検査顕微鏡（OPTIPHOT-300；ニコン社製）を用いて、作製した現像後膜の解像パターンを観察し、開口幅がマスク設計と

同じ線幅（ $20\mu\text{m}$ ）になる最低露光量の箇所の、 $20\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターンの開口部における残渣の有無を観察した。下記のように判定し、開口部における残渣の存在面積が10%未満となる、A、B、及びCを合格とした。なお、Aが最も好ましい結果である。

A：開口部における残渣無し（1%未満）

B：開口部における残渣の存在面積が1%以上5%未満

C：開口部における残渣の存在面積が5%以上10%未満

D：開口部における残渣の存在面積が10%以上。

[0212] （11）炭素成分が検出されなくなる基板表面からの深さの測定（X線光電子分光法（XPS））（炭素成分の浸透深さ）

$100\text{mm}\times 100\text{mm}$ のITO基板に代えてアルミニウムを蒸着した4インチシリコンウエハーを用い、プリベーク膜の膜厚が $3.6\mu\text{m}$ となるように試料の感光性樹脂組成物を塗布したこと以外は上記（9）と同様の方法で現像・リンスし、乾燥を行い、現像工程までが実施されたパターニング基板を得た。得られたパターニング基板の開口部をFPD／LSI検査顕微鏡（OPTIPHOT-300；ニコン社製）を用いて観察し、開口幅がマスク設計と同じ線幅（ $20\mu\text{m}$ ）になる最低露光量を確認した。次いで、上記パターニング基板を高温イナートガスオーブン（INH-9CD-S；光洋サーモシステム社製）を用いて、 250°C で熱硬化させ、硬化膜を得た。熱硬化条件は、窒素雰囲気下、 250°C に調温したオーブンにパターニング基板を投入し、60分間熱硬化させる条件で実施した。その後、開口幅がマスク設計と同じ線幅（ $20\mu\text{m}$ ）になる最低露光量で露光が行われた試料の開口部における表面の化学状態をSSI社製のX線光電子分光器SSX-100を用いて測定した。さらに現像後に現れたライン間の基板部を対象としてAryオンエッチングによるデプスプロファイル分析を行い、基板に対する炭素成分（有機物）による汚染程度を調べるため、炭素成分が検出されなくなる深さを測定した。結果は下記のように判定し、炭素成分が検出されなくなる基板表面からの深さが 10.0nm 未満である、A、B、及びCを合格

とした。なお、Aが最も好ましい結果である。

A：炭素成分が検出されなくなる基板表面からの深さが5.0nm未満

B：炭素成分が検出されなくなる基板表面からの深さが5.0nm以上7.5nm未満

C：炭素成分が検出されなくなる基板表面からの深さが7.5nm以上10.0nm未満

D：炭素成分が検出されなくなる基板表面からの深さが10.0nm以上。

[0213] (12) 破断伸度評価

各実施例および比較例で得られた樹脂組成物を8インチのシリコンウエハ上に、120℃で3分間のプリベーク後の膜厚が15μmとなるように塗布現像装置ACT-8を用いてスピコート法で塗布およびプリベークした後、イナートオープンCLH-21CD-S（光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度20ppm以下で4.0℃/分で250℃まで昇温し、250℃で1時間加熱処理を行なった。温度が50℃以下になったところでシリコンウエハを取り出し、45質量%のフッ化水素酸に3分間浸漬することで、ウエハより樹脂組成物の硬化膜を剥がした。この膜を幅1cm、長さ9cmの短冊状に切断し、テンシロンRTM-100（（株）オリエンテック製）を用いて、室温23.0℃、湿度45.0%RH下で引張速度50mm/分で引っ張り、破断伸度の測定を行なった。測定は1検体につき10枚の短冊について行ない、結果から上位5点の平均値を求めた。下記のように判定し、破断伸度の値が5%以上となる、AA、A、B及びCを合格とした。なお、AAが最も好ましい結果である。

AA：破断伸度の値が20%以上

A：破断伸度の値が15%以上20%未満

B：破断伸度の値が10%以上15%未満

C：破断伸度の値が5%以上10%未満

D：破断伸度の値が5%未満。

[0214] (13) 保管安定性（放置後の感度変化）

各実施例および比較例により得られた感光性樹脂組成物を、23℃、45%RHで5日間放置した後、(9)と同様の手順で感度評価を実施し、感度を求めた。放置前の感度をE_{op}(B)、放置後の感度をE_{op}(A)としたとき、感度変化x(%)を以下の式で算出した。下記のように判定し、xの値が125未満となる、A、B及びCを合格とした。なお、Aが最も好ましい結果である。

$$\text{感度変化 } x (\%) = E_{op} (A) / E_{op} (B) \times 100$$

A : xが105未満

B : xが105以上115未満

C : xが115以上125未満

D : xが125以上。

[0215] (14) 硬化膜の透過率

各実施例および各比較例で得られた感光性樹脂組成物を、テンパックスガラス基板(AGCテクノグラス(株)製)上にスピンコーター(MS-A100;ミカサ(株)製)を用いてプリベーク膜の膜厚が約2.8μmとなるように回転数を調節してスピンコーティングにより塗布した後、ブザーホットプレート(HPD-3000BZN;アズワン(株)製)を用いて110℃で120秒間プリベークし、膜厚約3.0μmのプリベーク膜を作製した。次いで、現像・リンスし、乾燥することで、現像後膜付きの基板を得た。なお、現像はフォトリソ用小型自動現像装置(AD-2000;滝沢産業(株)製)を用いて、2.38質量%TMAH水溶液のアルカリ現像液でシャワー現像する方法で実施し、現像時間は未露光部の膜減り量が0.5μmになるように調整し、リンスは脱イオン水を用いて行った。続いて、得た現像後膜付きの基板を、高温イナートガスオーブン(INH-9CD-S;光洋サーモシステム(株)製)を用いて、酸素濃度20ppm以下で5℃/分で250℃まで昇温し、250℃で1時間加熱処理するキュア工程を行うことで、膜厚2.0μmの硬化膜付基板を得た。このようにして得られた硬化膜付き基板について、紫外可視分光光度計((株)島津製作所製MultiS

p e c - 1 5 0 0) を用い、波長 4 0 0 n m における透過率を測定した。下記のように判定し、硬化膜 2. 0 μ m における波長 4 0 0 n m の透過率が 6 0 % 以上となる、A、B 及び C を合格とした。なお、A が最も好ましい結果である。

A : 透過率が 9 0 % 以上

B : 透過率が 7 5 % 以上、9 0 % 未満

C : 透過率が 6 0 % 以上、7 5 % 未満

D : 透過率が 6 0 % 未満。

[0216] (1 5) 有機 E L 表示装置の外観および、発光信頼性の評価

図 2 に、平坦化層および、画素分割層の形成工程を含む有機 E L 表示装置の作製工程を示す。まず、3 8 × 4 6 m m の無アルカリガラス基板 (4) に、各実施例および各比較例で得られた感光性樹脂組成物を最終的に得られる平坦化層の厚さが 2. 0 μ m となるように回転数を調節してスピンコート法により塗布し、塗布膜を得た。次いで、次いで、ホットプレート (アズワン (株) 製 H P D - 3 0 0 0 B Z N) を用いて、塗布膜を大気圧下 1 2 0 ° C で 1 2 0 秒間プリベークして、プリベーク膜を得た。この膜にフォトマスクを介して U V 露光した後、2. 3 8 % T M A H 水溶液で現像し、露光部分のみを溶解させた後、純水でリンスした。得られた現像膜を、キュアした。なお、キュアは高温イナートガスオーブン (I N H - 9 C D - S ; 光洋サーモシステム (株) 製) を用いて、酸素濃度 2 0 p p m 以下で 5 ° C / 分で 2 5 0 ° C まで昇温し、2 5 0 ° C で 1 時間加熱処理する条件で実施した。このようにして、基板中央部の縦 1 6 m m × 横 1 6 m m のエリアに、開口部を有さない平坦化層 (5) を形成した。平坦化層の厚さは 2. 0 μ m であった。次に、スパッタ法により、厚さ 1 0 n m の銀 / 銅合金の薄膜 (体積比 1 0 : 1) を全面成膜し、エッチングしてパターン状の金属反射層 (6) を形成した。次いで、スパッタ法により、厚さ 1 0 n m の I T O 透明導電膜を全面成膜し、エッチングして同パターン状の第二電極 (7) と、引き出し電極として補助電極 (8) を形成した後、“セミコクリーン” (登録商標) 5 6 (フルウチ化

学（株）製）で10分間超音波洗浄し、脱イオン水で洗浄して、電極形成基板を得た。電極形成基板の表面に、スピンコーターを用いて、最終的に得られる画素分割層の厚さが $2.0\mu\text{m}$ となるように回転数を調節して感光性組成物を塗布し、塗布膜を得た。次いで、ホットプレート（アズワン（株）製HPD-3000BZN）を用いて、塗布膜を大気圧下 120°C で120秒間プリベークして、プリベーク膜を得た。

[0217] 開口部（横 $30\mu\text{m}$ ／縦 $165\mu\text{m}$ の長方形）が、開口部間ピッチ $50\mu\text{m}$ で配列したポジ型露光マスクのパターン状遮光部における縦方向／横方向のエッジ部が、無アルカリガラス基板（4）の縦方向／横方向のエッジ部に対して、それぞれ平行になるようにポジ型露光マスクを塗布膜上にセッティングして、手動露光機（MA-1200；大日本科研（株）製）を用いて、ポジ型露光マスクを介して、超高圧水銀灯のj線（ 313nm ）、i線（波長 365nm ）、h線（波長 405nm ）およびg線（波長 436nm ）の混合線を、必要最低露光量でプリベーク膜に露光光をパターン照射して、露光膜を得た。次いで、現像・リンスして、現像膜を得た。なお、ポジ型露光マスクとしては、ソーダガラス基板の表面にクロム製のパターン状遮光部が形成されたマスクを用いた。

[0218] さらに、現像膜に対して加熱処理（キュア）を行って硬化膜とし、電極形成基板中央部の縦 16mm ×横 16mm のエリア内に、開口部（横 $30\mu\text{m}$ ×縦 $165\mu\text{m}$ の長方形）が開口部間ピッチ $50\mu\text{m}$ で配列した、厚さ $2.0\mu\text{m}$ のパターン状硬化膜（9）を具備する、開口率18%のパターン状硬化膜形成基板を得た。なお、キュアは高温イナートガスオープン（INH-9CD-S；光洋サーモシステム（株）製）を用いて、酸素濃度 20ppm 以下で $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で 250°C まで昇温し、 250°C で1時間加熱処理する条件で実施した。後述のプロセスを経た後に得られる有機EL表示装置において、ここでいう開口部が最終的に発光画素部となる部分であり、パターン状硬化膜が画素分割層に相当する部分である。

[0219] 次に、パターン状硬化膜形成基板を用いて、有機EL表示装置の作製を行

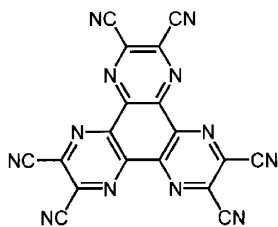
った。真空蒸着法により発光層を含む有機EL層（10）を形成するため、真空度 1×10^{-3} Pa 以下の蒸着条件下で、蒸着源に対してパターン状硬化膜形成基板を回転させ、まず、正孔注入層として、化合物HT-1を10 nm、正孔輸送層として、化合物HT-2を50 nmの厚さで成膜した。次に、発光層上に、ホスト材料として、化合物GH-1とドーパント材料として、化合物GD-1を40 nmの厚さで蒸着した。その後、電子輸送材料として、化合物ET-1と化合物LiQを、体積比1：1で40 nmの厚さで積層した。

[0220] 次に、化合物LiQを2 nm蒸着した後、銀／マグネシウム合金（体積比10／1）で10 nm蒸着して第一電極（11）とした。

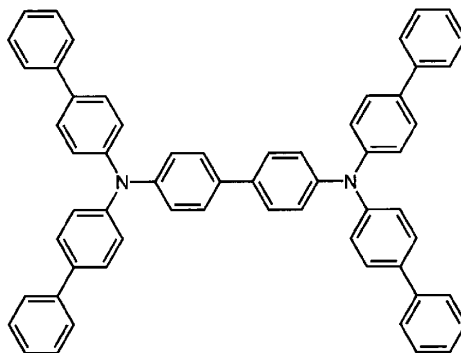
[0221] 有機EL層の形成に用いた化合物群（HT-1、HT-2、GH-1、GD-1、ET-1、LiQ）の化学構造を、それぞれ以下に示す。

[0222]

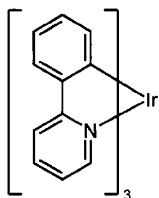
[化34]



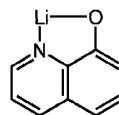
HT-1



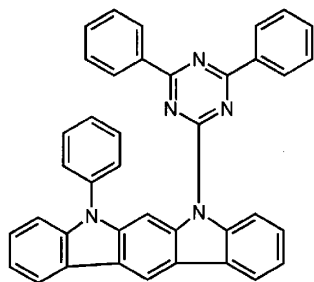
HT-2



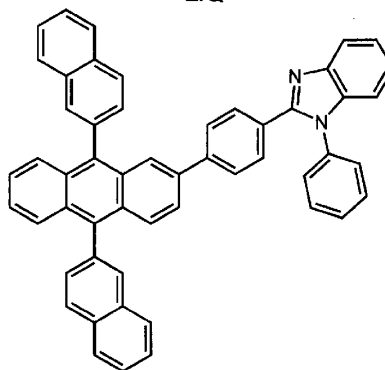
GD-1



LiQ



GH-1



ET-1

[0223] なお、ここでいう厚さは、水晶発振式膜厚モニターの表示値である。

[0224] その後、低湿／窒素雰囲気下、エポキシ樹脂系接着剤を用いて、キャップ状ガラス板を接着することにより封止し、有機EL表示装置を得た。

[0225] 有機EL表示装置の外観観察

得られた有機EL表示装置の画素分割層の表面をFPD／LSI検査顕微鏡（OPTIPHOT-300；ニコン社製）を用いて観察し、気泡に伴う

膜の膨らみが見られたものはNG判定とし、画素分割層表面が平坦であり、気泡に伴う膨らみが見られないものはOK判定とした。

[0226] 有機EL表示装置の発光信頼性試験

得られた有機EL表示装置を、表示部（発光面）を上にして80℃に加熱したホットプレート上に置き、10mA/cm²で直流駆動にて発光させてから1時間後の画素発光面積率（発光画素の面積に対する実際の発光部の面積の比率）を評価した。その後に電源を一旦オフとして消灯させた。

[0227] 次いで、80℃に加熱したホットプレート上に置いた状態で擬似太陽光としてキセノンランプを光源とする、波長420nmにおける照度3.0W/m²の光を絶えず表示部に照射し続けた。照射を開始してから100時間後、500時間後、1000時間後に再び発光させ、中央部に位置する発光画素部10箇所について、発光部の面積を測定し、上記の加熱発光1時間後の発光部に対する規定時間後の発光部の面積の比率（画素発光面積率）を求め、その平均値を算出した。高い画素発光面積率を維持できるほど発光信頼性が優れているとし、以下の判定基準に基づいて評価した。

A：画素発光面積率が95%以上

B：画素発光面積率が80%以上95%未満

C：画素発光面積率が65%以上80%未満

D：画素発光面積率が65%未満。

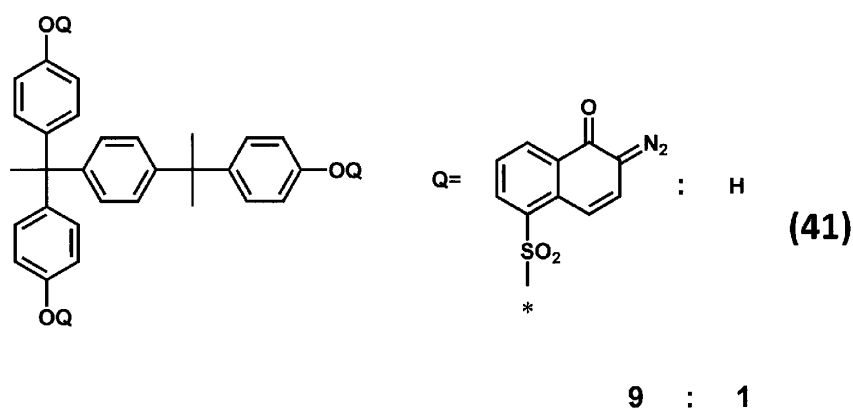
[0228] 各評価において、画素発光面積率が65%以上となるA～Cを合格、Dを不合格とした。なお、Aが最も好ましい結果である。

[0229] <合成例1 キノンジアジド化合物QD-aの合成>

乾燥窒素気流下、21.22g（0.05mol）のTrisP-PA（本州化学工業（株）製）と、36.27g（0.135mol）の5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを、450gの1,4-ジオキサンに溶解させ、室温にした。ここに、15.18gのトリエチルアミンを、50gの1,4-ジオキサンに溶解させた液を、系内が35℃以下となるように滴下した。滴下後、30℃で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過

し、濾液を水に投入した。その後濾過を行い、析出した沈殿物を集めた。この沈殿物を真空乾燥機で乾燥させ、式（４１）で表されるキノンジアジド化合物 Q D－a を得た。

[0230] [化35]

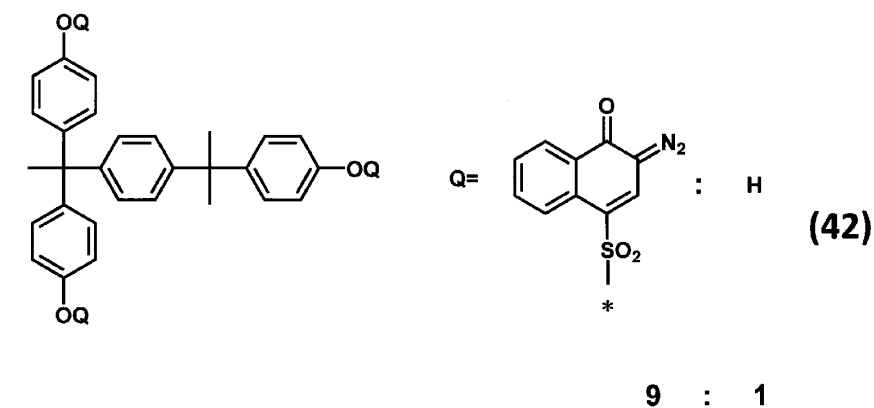


[0231] 式（４１）中、＊は酸素原子との結合部位を表す。

[0232] <合成例２ キノンジアジド化合物 Q D－b の合成>

３６．２７ｇ（０．１３５ｍｏｌ）の５－ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドに替えて、３６．２７ｇ（０．１３５ｍｏｌ）の４－ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリドを用いた以外はキノンジアジド化合物 Q D－a の合成例と同じ方法で合成を行い、式（４２）で表されるキノンジアジド化合物 Q D－b を得た。

[0233] [化36]



[0234] 式(42)中、*は酸素原子との結合部位を表す。

[0235] <合成例3 ジアミン(DAP-A)の合成>

攪拌機、熱電対および滴下ロートを備えた容量500mLの四ツ口フラスコに、BisP-3MZ(本州化学工業(株)製。4,4'-(3-メチルシクロヘキサン-1,1-ジイル)ジフェノール)24.28g(0.086モル)および氷酢酸100mLを仕込んで攪拌し、湯浴で内温を50℃まで上げた。これに、1時間かけて濃硝酸2mL(0.026モル)を滴下し、その後氷冷して内温を13℃まで下げ、更に濃硝酸13.3mL(0.149モル)を1時間かけて滴下した。その後、3時間攪拌を続け、析出した黄色結晶を濾過し、氷酢酸40mLおよび脱イオン水80mLで順次洗浄し、減圧乾燥してジニトロ体を得た。

[0236] つづいて、攪拌機、熱電対、ジムロート冷却管および滴下ロートを備えた容量2Lの四ツ口フラスコに、上記ジニトロ体50.27g(0.135モル)、ヒドラジン・1水和物180mL(3.71モル)およびエタノール900mLを入れて氷冷下に攪拌し、そこにエタノール30mLにけん濁させた5%パラジウム-炭素(和光純薬(株)製)0.9gを1時間かけて滴下した。その後、この溶液を2時間還流させ、エタノール300mLで洗浄しながら、パラジウム-炭素を濾過して除去した。すべての溶媒を減圧条件下の加熱で除去し、残渣を氷冷したエタノール75mLで洗浄、濾過した後、更に脱イオン水75mLおよびジエチルエーテル150mLで順次洗浄し、減圧乾燥して、ジアミン(DAP-A)を得た。

[0237] <合成例4 ジアミン(DAP-B)の合成>

BisP-3MZ(本州化学工業(株)製)に代えてBisP-HTG(本州化学工業(株)製。4,4'-(3,3,5-トリメチルシクロヘキシリデン)ビスフェノール)を26.70g(0.086モル)用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を54.06g(0.135モル)用いたこと以外は合成例3と同様にして、ジアミン(DAP-B)を得た。

[0238] <合成例5 ジアミン(DAP-C)の合成>

B i s P - 3 M Z (本州化学工業 (株) 製) に代えて 4, 4' - (1, 3 - ジメチルブチリデン) ジフェノール (東京化成工業 (株) 製) を 23. 25 g (0. 086 モル) 用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を 48. 65 g (0. 135 モル) 用いたこと以外は合成例 3 と同様にして、ジアミン (D A P - C) を得た。

[0239] <合成例 6 ジアミン (D A P - D) の合成>

B i s P - 3 M Z (本州化学工業 (株) 製) に代えて 2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) ブタン (東京化成工業 (株) 製) を 20. 84 g (0. 086 モル) 用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を 44. 86 g (0. 135 モル) 用いたこと以外は合成例 3 と同様にして、ジアミン (D A P - D) を得た。

[0240] <合成例 7 ジアミン (D A P - E) の合成>

B i s P - 3 M Z (本州化学工業 (株) 製) に代えて B i s P - I O T D (本州化学工業 (株) 製。 4, 4' - (2 - エチルヘキシリデン) ジフェノール) を 25. 66 g (0. 086 モル) 用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を 52. 44 g (0. 135 モル) 用いたこと以外は合成例 3 と同様にして、ジアミン (D A P - E) を得た。

[0241] <合成例 8 ジアミン (D A P - F) の合成>

B i s P - 3 M Z (本州化学工業 (株) 製) に代えて B i s P - I B T D (本州化学工業 (株) 製。 4, 4' - (2 - メチルプロパン - 1, 1 - ジイル) ジフェノール) を 22. 13 g (0. 086 モル) 用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を 46. 89 g (0. 135 モル) 用いたこと以外は合成例 3 と同様にして、ジアミン (D A P - F) を得た。

[0242] <合成例 9 ジアミン (D A P - G) の合成>

B i s P - 3 M Z (本州化学工業 (株) 製) に代えて B I O C - E (旭有機材 (株) 製。 1, 1' - ビス (4 - ヒドロキシ - 3 - メチルフェニル) エタン) を 20. 84 g (0. 086 モル) 用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を 44. 86 g (0. 135 モル) 用いたこと以外は合成例 3 と同様にして

、ジアミン（DAP-G）を得た。

[0243] <合成例10 ジアミン（DAP-H）の合成>

BisP-3MZ（本州化学工業（株）製）に代えてSPI（JFEケミカル（株）製。3, 3, 3', 3'-テトラメチル-1, 1'-スピロビインダン-6, 6'-ジオール）を26.52g(0.086mol)用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を53.79g(0.135mol)用いたこと以外は合成例3と同様にして、ジアミン（DAP-H）を得た。

[0244] <合成例11 ジアミン（DAP-I）の合成>

BisP-3MZ（本州化学工業（株）製）に代えてTMHI（JFEケミカル（株）製。3-(4-ヒドロキシフェニル)-1, 1, 3-トリメチル-5-インダノール）を23.08g(0.086mol)用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を48.38g(0.135mol)用いたこと以外は合成例3と同様にして、ジアミン（DAP-H）を得た。

[0245] <合成例12 2, 2-ビス[3-(3-アミノベンズアミド)-4-ヒドロキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン（HA）の合成>

BAHF18.3g(0.05mol)をアセトン100mLおよびプロピレンオキシド（東京化成（株）製）17.4g(0.3mol)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに3-ニトロベンゾイルクロリド（東京化成（株）製）20.4g(0.11mol)をアセトン100mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間攪拌し、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、50℃で真空乾燥した。

[0246] 得られた白色固体30gを300mLのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセルソルブ250mLに分散させ、5%パラジウム-炭素（和光純薬（株）製）を2.0g加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、濾過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、下記式で表されるジアミン化合物（HA）を得た。

[0247] <合成例 13 ジアミン化合物 (HB) の合成>

BAHF に代えて、BAP を 12.9 g (0.05 モル) 用いたこと以外は合成例 12 と同様にして、ジアミン化合物 (HB) を得た。

[0248] <合成例 14 ジアミン化合物 (HC) の合成>

BAHF に代えて、合成例 4 で得られた DAP-B を 17.0 g (0.05 モル) 用いたこと以外は合成例 12 と同様にして、ジアミン化合物 (HC) を得た。

[0249] <合成例 15 ジアミン化合物 (HD) の合成>

BAHF に代えて、合成例 5 で得られた DAP-C を 15.0 g (0.05 モル) 用いたこと以外は合成例 12 と同様にして、ジアミン化合物 (HD) を得た。

[0250] <合成例 16 ジアミン化合物 (HE) の合成>

BAHF に代えて、合成例 6 で得られた DAP-D を 13.6 g (0.05 モル) 用いたこと以外は合成例 12 と同様にして、ジアミン化合物 (HE) を得た。

[0251] <合成例 17 ジアミン化合物 (DAP-J) の合成>

BisP-3MZ (本州化学工業 (株) 製) に代えて、4,4'-シクロヘキシリデンスフェノール (東京化成工業 (株) 製。) を 23.08 g (0.086 モル) 用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を 48.38 g (0.135 モル) 用いたこと以外は合成例 3 と同様にして、ジアミン化合物 (DAP-J) を得た。

[0252] <合成例 18 ジアミン化合物 (DAP-K) の合成>

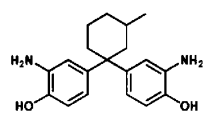
BisP-3MZ (本州化学工業 (株) 製) に代えて、テルペンジフェノールの 1 種である、4,4'-(p-メンタン-2,8-ジイル)ジフェノール (Chemieliva Pharmaceutical 製。) を 27.90 g (0.086 モル) 用いてジニトロ体を合成し、ジニトロ体を 55.95 g (0.135 モル) 用いたこと以外は合成例 3 と同様にして、ジアミン化合物 (DAP-K) を得た。

[0253] 合成例 3 ～ 18 で得られたジアミン化合物の構造を、まとめて以下に示す

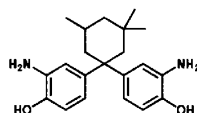
。

[0254]

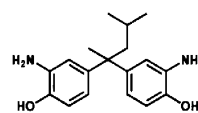
[化37]



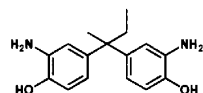
DAP-A



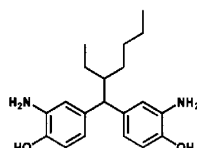
DAP-B



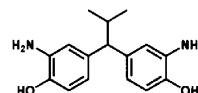
DAP-C



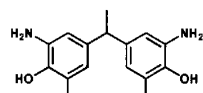
DAP-D



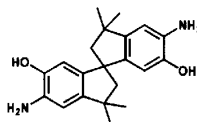
DAP-E



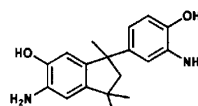
DAP-F



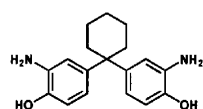
DAP-G



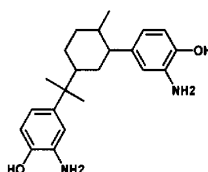
DAP-H



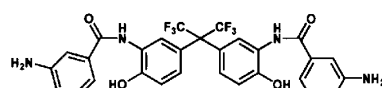
DAP-I



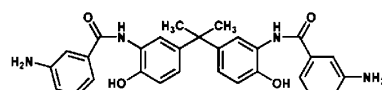
DAP-J



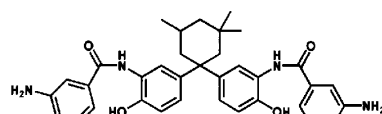
DAP-K



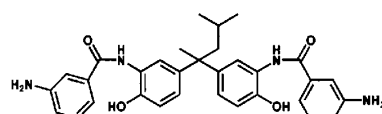
HA



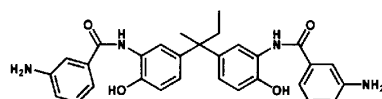
HB



HC



HD



HE

[0255] <合成例 5 1 ポリアミド酸 (a-1) の合成>

乾燥窒素気流下、合成例3で得られたジアミン化合物(DAP-A) 13.0g(0.042mol)およびSiDA 0.62g(0.0025mol)をMPA 95gに溶解した。ここにTDA 7.51g(0.025mol)とODPA 7.76g(0.025mol)をMPA10gとともに加え、60℃で2時間撹拌した。そして末端封止剤としてMAP 1.09g(0.010mol)をMPA10gとともに加えて、60℃で1時間反応させた。次いで140℃で4時間撹拌した。撹拌終了後、溶液を脱イオン水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに脱イオン水2Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸(a-1)を得た。

[0256] <合成例52 ポリアミド酸(a-2)の合成>

ジアミン化合物(DAP-A)に代えて、合成例4で得られたジアミン化合物(DAP-B)を14.13g(0.042mol)用いたこと以外は合成例51と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸(a-2)を得た。

[0257] <合成例53 ポリアミド酸(a-3)の合成>

ジアミン化合物(DAP-A)に代えて、合成例5で得られたジアミン化合物(DAP-C)を12.47g(0.042mol)用いたこと以外は合成例51と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸(a-3)を得た。

[0258] <合成例54 ポリアミド酸(a-4)の合成>

ジアミン化合物(DAP-A)に代えて、合成例6で得られたジアミン化合物(DAP-D)を11.30g(0.042mol)用いたこと以外は合成例51と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸(a-4)を得た。

[0259] <合成例55 ポリアミド酸(a-5)の合成>

ジアミン化合物(DAP-A)に代えて、合成例7で得られたジアミン化合物(DAP-E)を13.63g(0.042mol)用いたこと以外は合

成例 5 1 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸 (a-5) を得た。

[0260] <合成例 5 6 ポリアミド酸 (a-6) の合成>

ジアミン化合物 (DAP-A) に代えて、合成例 8 で得られたジアミン化合物 (DAP-F) を 11.30 g (0.042 モル) 用いたこと以外は合成例 5 1 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸 (a-6) を得た。

[0261] <合成例 5 7 ポリアミド酸 (a-7) の合成>

ジアミン化合物 (DAP-A) に代えて、合成例 9 で得られたジアミン化合物 (DAP-G) を 11.30 g (0.042 モル) 用いたこと以外は合成例 5 1 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸 (a-7) を得た。

[0262] <合成例 5 8 ポリアミド酸 (a-8) の合成>

ジアミン化合物 (DAP-A) に代えて、合成例 10 で得られたジアミン化合物 (DAP-H) を 14.05 g (0.042 モル) 用いたこと以外は合成例 5 1 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸 (a-8) を得た。

[0263] <合成例 5 9 ポリアミド酸 (a-9) の合成>

ジアミン化合物 (DAP-A) に代えて、合成例 11 で得られたジアミン化合物 (DAP-I) を 12.38 g (0.042 モル) 用いたこと以外は合成例 5 1 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸 (a-9) を得た。

[0264] <合成例 6 0 ポリアミド酸 (a-10) の合成>

TDA に代えて、MCTC (東京化成工業 (株) 製) を 6.61 g (0.025 モル) 用いたこと以外は合成例 5 2 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸 (a-10) を得た。

[0265] <合成例 6 1 ポリアミド酸 (a-11) の合成>

ジアミン化合物 (DAP-B) 14.13 g (0.042 モル) に代えて

、ジアミン化合物（DAP-B）10.72 g（0.032モル）と、3, 4'-ODA（3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、東京化成工業（株）製）2.00 g（0.010モル）を用いたこと以外は合成例52と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸（a-11）を得た。

[0266] <合成例62 ポリアミド酸（a-12）の合成>

ジアミン化合物（DAP-B）14.13 g（0.042モル）に代えて、ジアミン化合物（DAP-B）7.32 g（0.022モル）と、3, 4'-ODA（3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、東京化成工業（株）製）4.00 g（0.020モル）を用いたこと以外は合成例52と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸（a-12）を得た。

[0267] <合成例63 ポリアミド酸エステル（a-13）の合成>

乾燥窒素気流下、合成例13で得られたジアミン化合物（HC）24.02 g（0.042モル）およびSiDA 0.62 g（0.0025モル）をMPA 95 gに溶解した。ここにTDA 15.0 g（0.050モル）をMPA 10 gとともに加え、60℃で2時間撹拌した。そして末端封止剤としてMAP 1.09 g（0.010モル）をMPA 10 gとともに加えて、60℃で1時間反応させた。温度を60℃から40℃に下げた後、DMFDMA 11.9 g（0.010モル）をMPA 10 gで希釈した溶液を滴下した。滴下後、40℃で2時間撹拌を続けた。撹拌終了後、溶液を脱イオン水2 Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。さらに脱イオン水2 Lで3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル（a-13）を得た。

[0268] <合成例64 ポリアミド酸エステル（a-14）の合成>

ジアミン化合物（HC）を24.02 g（0.042モル）に代えて、ジアミン化合物（HD）を22.35 g（0.042モル）を用いたこと以外は合成例63と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル（a-14）を得た。

[0269] <合成例65 ポリアミド酸エステル(a-15)の合成>

ジアミン化合物(HC)を24.02g(0.042mol)に代えて、ジアミン化合物(HE)を21.19g(0.042mol)を用いたこと以外は合成例63と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-15)を得た。

[0270] <合成例66 ポリアミド酸エステル(a-16)の合成>

TDAを15.01g(0.050mol)に代えて、MCTCを13.21g(0.050mol)を用いたこと以外は合成例63と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-16)を得た。

[0271] <合成例67 ポリアミド酸エステル(a-17)の合成>

溶剤をMPAに代えて、DMIBを用いたこと以外は合成例66と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-17)を得た。

[0272] <合成例68 ポリアミド酸エステル(a-18)の合成>

溶剤をMPAに代えて、DMPAを用いたこと以外は合成例66と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-18)を得た。

[0273] <合成例69 ポリアミド酸エステル(a-19)の合成>

溶剤をMPAに代えて、GBLを用いたこと以外は合成例66と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-19)を得た。

[0274] <合成例70 ポリアミド酸(a-20)の合成>

TDA 7.51g(0.025mol)とODPA 7.76g(0.025mol)に代えて、ODPA(東京化成工業(株)製)15.51g(0.050mol)を用いたこと以外は合成例52と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸(a-20)を得た。

[0275] <合成例71 ポリイミド(a-21)の合成>

乾燥窒素気流下、合成例3で得られたジアミン化合物(DAP-A) 1

3.0 g (0.042 mol) および SiDA 0.62 g (0.0025 mol) を MPA 95 g に溶解した。ここに TDA 7.51 g (0.025 mol) と ODPA 7.76 g (0.025 mol) を MPA 10 g とともに加え、60℃で2時間攪拌した。そして末端封止剤として MAP 1.09 g (0.010 mol) を MPA 10 g とともに加えて、60℃で1時間反応させた。次いで180℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を脱イオン水2 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、脱イオン水で3回洗浄した後、50℃の真空乾燥機で72時間乾燥し、ポリイミド(a-21)の粉末を得た。

[0276] <合成例72 ポリアミド酸(a-22)の合成>

ジアミン化合物(DAP-A)に代えて、BAPを10.72 g (0.042 mol) 用いたこと以外は合成例51と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸(a-22)を得た。

[0277] <合成例73 ポリアミド酸エステル(a-23)の合成>

ジアミン化合物(HC) 24.02 g (0.042 mol) に代えて、ジアミン化合物(HA)を25.09 g (0.042 mol) 用いたこと以外は合成例63と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-23)を得た。

[0278] <合成例74 ポリアミド酸エステル(a-24)の合成>

ジアミン化合物(HC) 24.02 g (0.042 mol) に代えて、ジアミン化合物(HB)を20.86 g (0.042 mol) 用いたこと以外は合成例63と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-24)を得た。

[0279] <合成例75 ポリアミド酸エステル(a-25)の合成>

TDA 15.0 g (0.050 mol) に代えて、ODPA 15.5 g (0.050 mol) 用いたこと以外は合成例63と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-25)を得た。

[0280] <合成例76 ポリアミド酸エステル(a-26)の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 モル) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 13.4 g (0.039 モル)、ジアミン化合物 (HC) を 1.46 g (0.0025 モル) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-26) を得た。

[0281] <合成例 77 ポリアミド酸エステル (a-27) の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 モル) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 12.6 g (0.037 モル)、ジアミン化合物 (HC) を 2.93 g (0.0051 モル) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-27) を得た。

[0282] <合成例 78 ポリアミド酸エステル (a-28) の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 モル) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 10.0 g (0.029 モル)、ジアミン化合物 (HC) を 7.32 g (0.013 モル) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-28) を得た。

[0283] <合成例 79 ポリアミド酸エステル (a-29) の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 モル) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 7.41 g (0.022 モル)、ジアミン化合物 (HC) を 11.7 g (0.020 モル) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-29) を得た。

[0284] <合成例 80 ポリアミド酸エステル (a-30) の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 モル) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 5.17 g (0.015 モル)、ジアミン化合物 (HC) を 15.5 g (0.027 モル) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-30) を得た。

0)を得た。

[0285] <合成例81 ポリアミド酸エステル(a-31)の合成>

ジアミン化合物(HC) 24.02g(0.042mol)に代えて、ジアミン化合物(DAP-B)を3.45g(0.010mol)、ジアミン化合物(HC)を18.4g(0.032mol)用いたこと以外は合成例75と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-31)を得た。

[0286] <合成例82 ポリアミド酸エステル(a-32)の合成>

ジアミン化合物(HC) 24.02g(0.042mol)に代えて、ジアミン化合物(DAP-C)を8.80g(0.029mol)、ジアミン化合物(HC)を7.35g(0.013mol)用いたこと以外は合成例75と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-32)を得た。

[0287] <合成例83 ポリアミド酸エステル(a-33)の合成>

ジアミン化合物(HC) 24.02g(0.042mol)に代えて、ジアミン化合物(DAP-B)を9.98g(0.029mol)、ジアミン化合物(HD)を6.84g(0.013mol)用いたこと以外は合成例75と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-33)を得た。

[0288] <合成例84 ポリアミド酸エステル(a-34)の合成>

ジアミン化合物(HC) 24.02g(0.042mol)に代えて、ジアミン化合物(DAP-C)を8.80g(0.029mol)、ジアミン化合物(HB)を6.31g(0.013mol)用いたこと以外は合成例75と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-34)を得た。

[0289] <合成例85 ポリアミド酸エステル(a-35)の合成>

ジアミン化合物(HC) 24.02g(0.042mol)に代えて、BAPを7.57g(0.029mol)、ジアミン化合物(HC)を7.35

g (0.013 mol) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-35) を得た。

[0290] <合成例 86 ポリアミド酸エステル (a-36) の合成>

MAP 1.09 g (0.010 mol) に代えて、4-APA 1.17 g (0.010 mol) 用いたこと以外は合成例 78 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-36) を得た。

[0291] <合成例 87 ポリアミド酸エステル (a-37) の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 mol) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 9.98 g (0.029 mol)、ジアミン化合物 (HC) を 7.00 g (0.012 mol)、TPE-R を 0.15 g (0.00051 mol) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-37) を得た。

[0292] <合成例 88 ポリアミド酸エステル (a-38) の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 mol) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 9.98 g (0.029 mol)、ジアミン化合物 (HC) を 5.84 g (0.010 mol)、TPE-R を 0.74 g (0.0025 mol) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-38) を得た。

[0293] <合成例 89 ポリアミド酸エステル (a-39) の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 mol) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 9.12 g (0.027 mol)、ジアミン化合物 (HC) を 4.39 g (0.0076 mol)、TPE-R を 2.22 g (0.0076 mol) 用いたこと以外は合成例 75 と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル (a-39) を得た。

[0294] <合成例 90 ポリアミド酸エステル (a-40) の合成>

ジアミン化合物 (HC) 24.02 g (0.042 mol) に代えて、ジアミン化合物 (DAP-B) を 7.42 g (0.022 mol)、ジアミン化合物 (HC) を 4.39 g (0.0076 mol)、TPE-R を 3.71 g

(0.013モル)用いたこと以外は合成例75と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-40)を得た。

[0295] <合成例91 ポリアミド酸エステル(a-41)の合成>

ジアミン化合物(HC) 24.02g(0.042モル)に代えて、ジアミン化合物(DAP-B)を6.54g(0.019モル)、ジアミン化合物(HC)を4.39g(0.0076モル)、TPE-Rを4.44g(0.015モル)用いたこと以外は合成例75と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-41)を得た。

[0296] <合成例92 ポリアミド酸エステル(a-42)の合成>

TPE-Rを0.74g(0.0025モル)に代えて、3,4'-ODAを0.51g(0.0025モル)用いたこと以外は合成例88と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-42)を得た。

[0297] <合成例93 ポリアミド酸エステル(a-43)の合成>

ジアミン化合物(DAP-B) 14.13g(0.042モル)に代えて、ジアミン化合物(DAP-B)を9.98g(0.029モル)、HCを7.35g(0.013モル)用いたこと以外は合成例70と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸(a-43)を得た。

[0298] <合成例94 ポリアミド酸エステル(a-44)の合成>

溶剤をMPAに代えて、DMI-Bを用いたこと以外は合成例78と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-44)を得た。

[0299] <合成例95 ポリアミド酸エステル(a-45)の合成>

溶剤をMPAに代えて、GBLを用いたこと以外は合成例78と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル(a-45)を得た。

[0300] <合成例96 ポリアミド酸エステル(a-46)の合成>

攪拌終了後、溶液を脱イオン水とメタノールの混合液(1/1、重量比)

2 L に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集め、さらに脱イオン水とメタノールの混合液（1 / 1、重量比）2 L で3回洗浄を行い、集めたポリマー固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥したこと以外は合成例63と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル（a-46）を得た。

[0301] <合成例97 ポリアミド酸エステル（a-47）の合成>

ジアミン化合物（HC）を24.60g（0.043モル）用い、末端封止剤であるMAPを用いなかったこと以外は合成例63と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸エステル（a-47）を得た。

[0302] <合成例98 ポリアミド酸（a-48）の合成>

TDA 7.51g（0.025モル）に代えて、HBPAを7.66g（0.025モル）用いたこと以外は合成例52と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸（a-48）を得た。

[0303] <合成例99 ポリアミド酸（a-49）の合成>

ジアミン化合物（DAP-A）に代えて、合成例17で得られたジアミン化合物（DAP-J）を12.53g（0.042モル）用いたこと以外は合成例51と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸（a-49）を得た。

[0304] <合成例100 ポリアミド酸（a-50）の合成>

ジアミン化合物（DAP-A）に代えて、合成例18で得られたジアミン化合物（DAP-K）を14.89g（0.042モル）用いたこと以外は合成例51と同様にして、ポリイミドの一形態である、ポリアミド酸（a-50）を得た。

[0305] 表1-1～表1-4に合成例51～100の構成成分（モル比）、分子量（Mw）、エステル化率 [%]、イミド環閉環率 [%]、分子量1000以下の成分の量、並びに式（17）および式（18）で表される化合物の含有量 [質量部] の測定結果を示す。

[0306]

[表1-1]

[表1-1]	樹脂(A)	テトラカルボン酸、 ジカルボン酸、 およびその誘導体 (モル比率)	ジアミンおよびその誘導体 (モル比率)		末端 封止剤 (モル比率)	重合 溶媒	樹脂評価				
							重量平均 分子量 (Mw)	分子量 1000以下 の成分の量 【質量%】	エステル化 率 【%】	イミド環 開環率 【%】	式(17)および 式(18)で表される 化合物の含有量 【質量部】
合成例51	ポリアミド酸 (a-1)	TDA (50) ODPA (50)	DAP-A (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.1	0	75	4.2
合成例52	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-B (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.1	0	75	4.2
合成例53	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-C (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.1	0	75	4.2
	(a-3)										
合成例54	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-D (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.1	0	75	4.2
合成例55	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-E (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.1	0	75	4.2
合成例56	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-F (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.1	0	75	4.2
合成例57	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-G (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.1	0	75	4.2
合成例58	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-H (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	3.0	0	75	4.2
合成例59	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-I (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	3.1	0	75	4.2
合成例60	ポリアミド酸	MCTC (50) ODPA (50)	DAP-B (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	25000	1.9	0	75	4.2
合成例61	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-B (83)	3,4'-ODA (20)	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.2	0	75	4.2
合成例62	ポリアミド酸	TDA (50) ODPA (50)	DAP-B (43)	3,4'-ODA (40)	SIDA (5)	MAP (20)	25000	2.1	0	75	4.2
合成例63	ポリアミド酸エステル	TDA (100)	HC (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	33000	1.5	80	8	4.2
合成例64	ポリアミド酸エステル	TDA (100)	HD (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	33000	1.4	80	8	4.2
合成例65	ポリアミド酸エステル	TDA (100)	HE (83)	-	SIDA (5)	MAP (20)	33000	1.5	80	8	4.2

[0307]

[表1-2]

[表1-2]	樹脂 (A)	テトラカルボン酸、ジカルボン酸、およびその誘導体 (モル比率)	ジアミンおよびその誘導体 (モル比率)				末端封止剤 (モル比率)	重合溶媒	樹脂評価				
			MCTC (100)	HC (83)	—	SIDA (5)			質量平均分子量 (Mw)	分子量1000以下の成分の量 [質量%]	エステル化率 [%]	イミド開環率 [%]	式(17)および式(18)で表される化合物の含有量 [質量部]
合成例66	ポリアミド酸エステル (a-16)	—	MCTC (100)	HC (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	80	8	4.2
合成例67	ポリアミド酸エステル (a-17)	—	MCTC (100)	HC (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	DMIB	33000	1.7	80	8	4.2
合成例68	ポリアミド酸エステル (a-18)	—	MCTC (100)	HC (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	DMPA	33000	1.8	80	8	4.2
合成例69	ポリアミド酸エステル (a-19)	—	MCTC (100)	HC (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	GBL	33000	1.9	80	8	0
合成例70	ポリアミド酸 (a-20)	—	ODPA (100)	DAP-B (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	25000	1.8	0	75	4.2
合成例71	ポライミド (a-21)	ODPA (50)	TDA (50)	DAP-A (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	25000	1.4	0	100	4.2
合成例72	ポリアミド酸 (a-22)	ODPA (50)	TDA (50)	BAP (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	25000	1.9	0	75	4.2
合成例73	ポリアミド酸エステル (a-23)	—	TDA (100)	HA (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	80	8	4.2
合成例74	ポリアミド酸エステル (a-24)	—	TDA (100)	HB (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	33000	1.9	80	8	4.2
合成例75	ポリアミド酸エステル (a-25)	—	ODPA (100)	HC (83)	—	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	34500	1.7	80	10	4.2
合成例76	ポリアミド酸エステル (a-26)	—	ODPA (100)	DAP-B (78)	HC (5)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	32000	1.8	55	45	4.2
合成例77	ポリアミド酸エステル (a-27)	—	ODPA (100)	DAP-B (73)	HC (10)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	32500	1.8	47	40	4.2
合成例78	ポリアミド酸エステル (a-28)	—	ODPA (100)	DAP-B (58)	HC (25)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	58	30	4.2
合成例79	ポリアミド酸エステル (a-29)	—	ODPA (100)	DAP-B (43)	HC (40)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	34000	1.8	64	25	4.2
合成例80	ポリアミド酸エステル (a-30)	—	ODPA (100)	DAP-B (30)	HC (53)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	34000	1.8	70	20	4.2

[0308]

[表1-3]

【表1-3】	樹脂 (A)	テトラカルボン酸、ジカルボン酸、およびその誘導体 (モル比率)	ジアミンおよびその誘導体 (モル比率)					末端封止剤 (モル比率)	重合溶媒	樹脂評価			
			DAP-B (20)	HC (63)	SIDA (5)	-	MAP (20)			重量平均分子量 (Mw)	分子量1000以下の成分の量 [質量%]	エステル化率 [%]	イミド環閉鎖率 [%]
合成例81	ポリアミド酸エステル (a-31)	ODPA (100)	DAP-B (20)	HC (63)	SIDA (5)	-	MAP (20)	MPA	34000	1.8	70	15	4.2
合成例82	ポリアミド酸エステル (a-32)	ODPA (100)	DAP-C (58)	HC (25)	SIDA (5)	-	MAP (20)	MPA	33000	1.8	58	30	4.2
合成例83	ポリアミド酸エステル (a-33)	ODPA (100)	DAP-B (58)	HD (25)	SIDA (5)	-	MAP (20)	MPA	33000	1.8	58	30	4.2
合成例84	ポリアミド酸エステル (a-34)	ODPA (100)	DAP-C (58)	HB (25)	SIDA (5)	-	MAP (20)	MPA	33000	1.8	58	30	4.2
合成例85	ポリアミド酸エステル (a-35)	ODPA (100)	BAP (58)	HC (25)	SIDA (5)	-	MAP (20)	MPA	33000	1.8	58	30	4.2
合成例86	ポリアミド酸エステル (a-36)	ODPA (100)	DAP-B (58)	HC (25)	SIDA (5)	-	4-APA (20)	MPA	33000	1.8	58	30	4.2
合成例87	ポリアミド酸エステル (a-37)	ODPA (100)	DAP-B (58)	HC (24)	SIDA (5)	TPE-R (1)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	56	33	4.2
合成例88	ポリアミド酸エステル (a-38)	ODPA (100)	DAP-B (58)	HC (20)	SIDA (5)	TPE-R (5)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	56	33	4.2
合成例89	ポリアミド酸エステル (a-39)	ODPA (100)	DAP-B (53)	HC (15)	SIDA (5)	TPE-R (15)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	56	33	4.2
合成例90	ポリアミド酸エステル (a-40)	ODPA (100)	DAP-B (43)	HC (15)	SIDA (5)	TPE-R (25)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	56	33	4.2
合成例91	ポリアミド酸エステル (a-41)	ODPA (100)	DAP-B (38)	HC (15)	SIDA (5)	TPE-R (30)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	56	33	4.2
合成例92	ポリアミド酸エステル (a-42)	ODPA (100)	DAP-B (58)	HC (20)	SIDA (5)	3,4'-ODA (5)	MAP (20)	MPA	33000	1.8	55	34	4.2
合成例93	ポリアミド酸 (a-43)	ODPA (100)	DAP-B (58)	HC (25)	SIDA (5)	-	MAP (20)	MPA	33000	1.8	0	75	4.2
合成例94	ポリアミド酸エステル (a-44)	ODPA (100)	DAP-B (58)	HC (25)	SIDA (5)	-	MAP (20)	DMTB	33000	1.8	58	30	4.2
合成例95	ポリアミド酸エステル (a-45)	ODPA (100)	DAP-B (58)	HC (25)	SIDA (5)	-	MAP (20)	GBL	33000	2.0	58	30	0

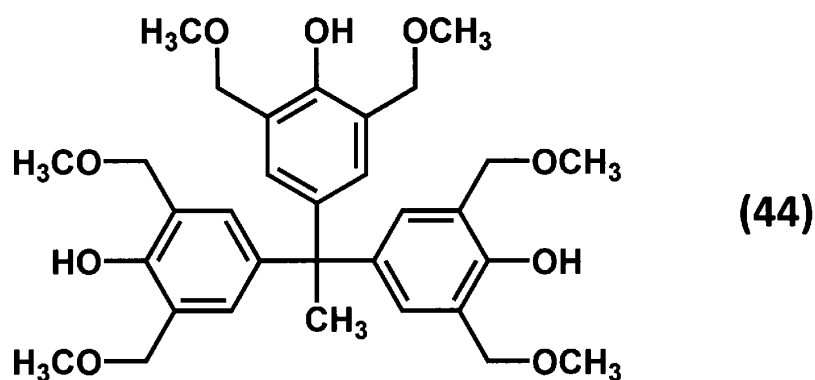
[表1-4]

【表1-4】	樹脂(A)	テトラカルボン酸、 ジカルボン酸、 およびその誘導体 (モル比率)	ジアミンおよびその誘導体 (モル比率)			末端 封止剤 (モル比率)	重合 溶媒	樹脂評価				
			HC (83)	—	SIDA (5)			MAP (20)	重量平均 分子量 (Mw)	分子量 1000以下 の成分の量 【質量%】	エステル化 率 【%】	イミド環 閉環率 【%】
合成例96	ポリアミド酸エステル (a-46)	TDA (100)	—	HC (83)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	33000	0.3	80	8	1.5
合成例97	ポリアミド酸エステル (a-47)	TDA (100)	—	HC (85)	SIDA (5)	—	MPA	34000	1.7	80	8	4.2
合成例98	ポリアミド酸 (a-48)	HPDA (50)	ODPA (50)	DAP-B (83)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	27000	1.9	0	75	4.2
合成例99	ポリアミド酸 (a-49)	TDA (50)	ODPA (50)	DAP-J (83)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	25000	1.9	0	75	4.2
合成例100	ポリアミド酸 (a-50)	TDA (50)	ODPA (50)	DAP-K (83)	SIDA (5)	MAP (20)	MPA	25000	1.9	0	75	4.2

[0310] [実施例 1]

黄色灯下、溶剤（C 2）である P G M E、乳酸エチルおよび溶剤（C 3）である G B L の質量比率が 3 5 : 3 5 : 3 0 である混合溶剤 2 8 . 6 g 中に、樹脂（A）成分として 4 . 0 7 g のポリアミド酸エステル（a - 1）、感光剤（B）として、光酸発生剤（B 1）である、0 . 4 8 8 g の Q D - a および 0 . 4 8 8 g の Q D - b、架橋剤（E）として 0 . 8 1 4 g の H M O M - T P H A P（本州化学工業（株）製；下記式（4 4）で表される化合物）、ならびに、界面活性剤（F）として B Y K - 3 0 2（ビッケミージャパン社製）を 0 . 0 0 4 g 添加し、3 0 分間攪拌し溶解させ、固形分 1 8 . 0 質量%の均一な溶液とした。

[0311] [化38]



[0312] その後、得られた溶液を 0 . 4 5 μ m ϕ のフィルターでろ過し、感光性樹脂組成物 1 を得た。次いで、得られた感光性樹脂組成物 1 を用い、測定・評価方法（6）～（1 4）のそれぞれにより、各種評価を実施した。

[0313] [実施例 2～4 6 及び比較例 1～5]

表 2 - 1 ～表 2 - 4 に記載の組成にて感光性樹脂組成物を調製した以外は実施例 1 と同様にして、感光性樹脂組成物 2 ～5 1、硬化膜および有機 E L 表示装置を作製した。これらの評価結果をまとめて、表 3 - 1 ～表 3 - 4 に示す。

[0314]

[表2-1]

[表 2-1]

	樹脂組成物	組成 (質量部)							
		樹脂 (A)	感光剤 (B)	溶剤 (C)				架橋剤 (E)	界面 活性剤 (F)
				溶剤 (C1)	溶剤 (C2)	溶剤 (C3)	(C1)成分と (C2)成分の 質量比 (Y/X)		
実施例1	1	a-1 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例2	2	a-2 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例3	3	a-3 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例4	4	a-4 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例5	5	a-5 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例6	6	a-6 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例7	7	a-7 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例8	8	a-8 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例9	9	a-9 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例10	10	a-10 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例11	11	a-11 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例12	12	a-12 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例13	13	a-13 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)

[0315]

[表2-2]

[表 2 - 2]

	樹脂 組成物	組成 (質量部)							
		樹脂 (A)	感光剤 (B)	溶剤 (C)				架橋剤 (E)	界面 活性剤 (F)
				溶剤 (C1)	溶剤 (C2)	溶剤 (C3)	(C1)成分と (C2)成分の 質量比 (Y/X)		
実施例14	14	a-14 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例15	15	a-15 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例16	16	a-16 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例17	17	a-16 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	-	c-6 (703)	0	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例18	18	a-17 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-2 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例19	19	a-18 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-3 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例20	20	a-19 (100)	b-1 (12) b-2(12)	-	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	計算不可	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例21	21	a-20 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例22	22	a-21 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
比較例1	23	a-22 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
比較例2	24	a-23 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
比較例3	25	a-24 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-5 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)

[0316]

[表2-3]

[表 2 - 3]

	樹脂 組成物	組成 (質量部)							
		樹脂 (A)	感光剤 (B)	溶剤 (C)				架橋剤 (E)	界面 活性剤 (F)
				溶剤 (C1)	溶剤 (C2)	溶剤 (C3)	(C1)成分と (C2)成分の 質量比 (Y/X)		
実施例23	26	a-25 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例24	27	a-26 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例25	28	a-27 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例26	29	a-28 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例27	30	a-29 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例28	31	a-30 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例29	32	a-31 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例30	33	a-32 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例31	34	a-33 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例32	35	a-34 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例33	36	a-35 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例34	37	a-36 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)

[0317]

[表2-4]

【表 2 - 4】

	樹脂組成物	組成 (質量部)							
		樹脂 (A)	感光剤 (B)	溶剤 (C)				架橋剤 (E)	界面活性剤 (F)
				溶剤 (C1)	溶剤 (C2)	溶剤 (C3)	(C1)成分と (C2)成分の 質量比 (Y/X)		
実施例35	38	a-37 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例36	39	a-38 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例37	40	a-39 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例38	41	a-40 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例39	42	a-41 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例40	43	a-42 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例41	44	a-43 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例42	45	a-44 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例43	46	a-45 (100)	b-1 (12) b-2(12)	-	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	計算不可	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例44	47	a-46 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (1.5)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	328	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例45	48	a-47 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (1.5)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	328	e-1 (20)	f-1 (0.1)
実施例46	49	a-48 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (1.5)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	328	e-1 (20)	f-1 (0.1)
比較例4	50	a-49 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)
比較例5	51	a-50 (100)	b-1 (12) b-2(12)	c-1 (4.2)	c-4 (246) c-6 (246)	c-6 (211)	117	e-1 (20)	f-1 (0.1)

[0318] 上記表に記載の成分は以下の通りである。

樹脂 (A)

(a-1) ~ (a-12)、(a-20)、(a-22)、(a-43)、

(a-48) ~ (a-50) : 上述したポリアミド酸樹脂

(a-13) ~ (a-19)、(a-23) ~ (a-42)、(a-44)

~ (a-47) : 上述したポリアミド酸エステル樹脂

(a-21) : 上述したポリイミド樹脂

感光剤 (B)

(b-1) : QD-a (合成例1に記載の化合物)

(b-2) : QD-b (合成例2に記載の化合物)

溶剤 (C)

(c-1) : MPA

(c-2) : DMIB

(c-3) : DMPA

(c-4) : PGME (水酸基を有する、大気圧における沸点が120℃の溶剤)

(c-5) : 乳酸エチル (水酸基を有する、大気圧における沸点が154℃の溶剤)

(c-6) : GBL

架橋剤 (E)

(e-1) : HMOM-TPHAP (本州化学工業(株)製)

界面活性剤 (F)

(f-1) : BYK-302 (ビックケミー・ジャパン(株)製)。

[0319]

[表3-1]

【表 3 - 1】

	樹脂組成物	樹脂組成物の特性/感光特性/硬化膜の特性								有機EL表示装置の評価				
		シンナー溶解性	平坦性	感度	現像残渣	炭素成分の浸透深さ	破断伸度	透過率	保管安定性	装置作成直後の外観	画素発光面積率			
											加熱発光1時間後	光照射100時間後	光照射500時間後	光照射1000時間後
実施例 1	1	A	A	A	A	A	C	B	C	OK	A	A	B	C
実施例 2	2	A	A	A	A	A	C	B	C	OK	A	A	B	C
実施例 3	3	A	A	A	A	A	C	B	C	OK	A	A	B	C
実施例 4	4	A	A	A	A	A	C	B	C	OK	A	A	B	C
実施例 5	5	A	A	A	A	A	C	B	C	OK	A	A	B	C
実施例 6	6	A	A	A	A	A	C	B	C	OK	A	A	B	C
実施例 7	7	C	A	B	B	C	C	B	C	OK	B	B	B	C
実施例 8	8	C	B	B	A	C	C	B	C	OK	A	B	B	C
実施例 9	9	C	B	B	A	C	C	B	C	OK	A	B	B	C
実施例 10	10	A	A	A	A	A	C	B	C	OK	A	A	B	C
実施例 11	11	A	A	A	A	A	B	B	C	OK	A	A	B	C
実施例 12	12	A	A	B	C	B	B	B	C	OK	B	A	B	C
実施例 13	13	A	A	AA	A	A	C	A	B	OK	A	B	B	C
実施例 14	14	A	A	AA	A	A	C	A	B	OK	A	B	B	C
実施例 15	15	A	A	AA	A	A	C	A	B	OK	A	B	B	C

[0320]

[表3-2]

【表 3 - 2】		樹脂組成物	樹脂組成物の特性/感光特性/硬化膜の特性								有機EL表示装置の評価				
			シナー 溶解性	平坦性	感度	現像 残渣	炭素成分の 浸透深さ	破断 伸度	透過率	保管 安定性	装置作成 直後の外観	画素発光面積率			
												加熱発光 1時間後	光照射 100時間後	光照射 500時間後	光照射 1000時間後
実施例 1 6		16	A	A	AA	A	A	C	A	B	OK	A	B	B	C
実施例 1 7		17	A	C	C	A	A	C	A	B	OK	A	B	C	C
実施例 1 8		18	A	A	AA	A	A	C	A	B	OK	A	B	B	C
実施例 1 9		19	A	A	AA	A	A	C	A	B	OK	A	B	B	C
実施例 2 0		20	A	C	A	A	A	C	A	B	OK	A	B	C	C
実施例 2 1		21	C	A	C	A	B	B	C	C	OK	A	B	B	B
実施例 2 2		22	B	A	B	B	B	C	B	C	OK	B	B	B	C
比較例 1		23	D	B	C	B	B	C	B	C	OK	B	C	C	D
比較例 2		24	A	B	A	A	D	D	A	B	NG	評価実施せず			
比較例 3		25	D	B	A	B	B	D	A	B	OK	B	C	C	D
実施例 2 3		26	C	A	A	B	A	A	C	B	OK	B	A	A	B
実施例 2 4		27	A	A	A	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 2 5		28	A	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 2 6		29	A	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 2 7		30	A	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B

[0321]

[表3-3]

実施例	樹脂組成物	樹脂組成物の特性/感光特性/硬化膜の特性								有機EL表示装置の評価				
		シンナー 溶解性	平坦性	感度	現像 残渣	炭素成分の 浸透深さ	破断 伸び度	透過率	保管 安定性	装置/作成 直後の外観	画素発光面精率			
											加熱発光 1時間後	光照射 100時間後	光照射 500時間後	光照射 1000時間 後
実施例 2 8	31	B	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 2 9	32	C	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 0	33	A	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 1	34	A	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 2	35	B	A	AA	A	A	B	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 3	36	B	A	AA	A	A	B	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 4	37	A	A	A	A	A	AA	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 5	38	A	A	AA	A	A	AA	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 6	39	A	A	AA	A	A	AA	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 7	40	A	A	AA	A	A	AA	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 8	41	A	A	A	A	A	AA	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 3 9	42	A	A	B	B	A	AA	C	A	OK	B	A	A	B
実施例 4 0	43	A	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 4 1	44	B	A	B	A	A	A	C	C	OK	A	A	A	B
実施例 4 2	45	A	A	AA	A	A	A	C	A	OK	A	A	A	B
実施例 4 3	46	A	C	A	A	A	A	C	A	OK	A	A	B	B

[0322]

[表3-4]

【表3-4】

	樹脂組成物	樹脂組成物の特性/感光特性/硬化膜の特性								有機EL表示装置の評価				
		シンナー溶解性	平坦性	感度	現像残渣	炭素成分の浸透深さ	破断伸度	透過率	保管安定性	装置作成直後の外観	画素発光面積率			
											加熱発光1時間後	光照射100時間後	光照射500時間後	光照射1000時間後
実施例44	47	A	A	A	C	A	C	A	B	OK	A	B	B	C
実施例45	48	A	A	A	A	A	C	A	C	OK	A	B	B	C
実施例46	49	A	A	A	A	A	C	B	C	OK	A	A	B	C
比較例4	50	D	B	C	B	B	C	B	C	OK	B	C	C	D
比較例5	51	D	B	C	B	B	C	B	C	OK	B	C	C	D

[0323] 上記結果より、実施例の感光性樹脂組成物は、シンナー溶解性に優れ、感度が高く、現像残渣が少なく、キュア後の開口部の汚染が抑制されており、

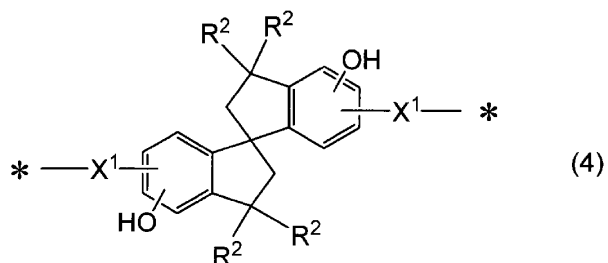
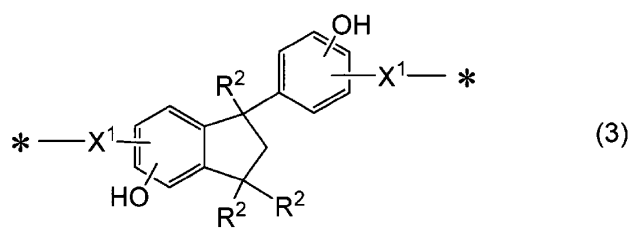
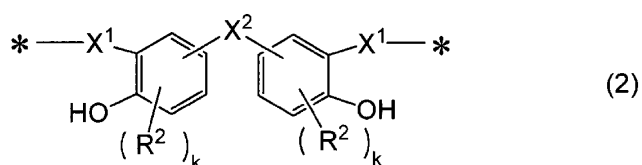
有機EL表示装置が優れた信頼性を有していることを示している。比較例1、3、4および比較例5は樹脂(A)が式(2)～(4)のいずれかで表されるジアミン残基を含まないため、シンナー溶解性が劣る結果となった。比較例2は樹脂(A)が、式(2)～(4)のいずれかで表されるジアミン残基を含まず、フッ素を含むジアミン残基を含むため、キュア後に開口部に汚染が見られた。また、有機EL表示装置を作成するために平坦化層の上層に画素分割層を形成した際に、平坦化層と画素分割層の間において発泡が見られた。これは、画素分割層の加熱硬化工程において平坦化層より水等に起因するガスが発生したためと考えられる。

符号の説明

- [0324] 1 : 段差基板
2 : 硬化物
3 : ベースライン
4 : 無アルカリガラス基板
5 : 平坦化層
6 : 金属反射層
7 : 第一電極
8 : 補助電極
9 : パターン状硬化膜
10 : 有機EL層
11 : 第二電極

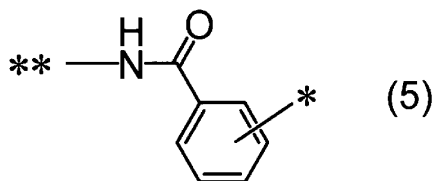
炭素数 2 ～ 40 の酸二無水物残基を表す。Z¹は、それぞれ独立に、式 (2) ～ (4) のいずれかで表されるジアミン残基を表す。R¹は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数 1 ～ 20 のアルキル基、またはエチレン性不飽和二重結合を有する炭素数 2 ～ 20 の 1 価の基を表す。* は結合部を表す。)

[化2]



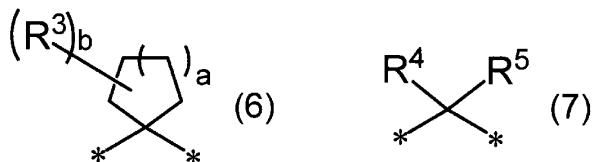
(式 (2)、(3) および (4) 中、X¹は、それぞれ独立に、直接結合または、式 (5) で表される 2 価の基であり、R²は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表し、X²は、式 (6) または (7) で表される 2 価の基であり、k は、それぞれ独立に、0 または 1 を表し、* はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。)

[化3]



(式(5)中、*は窒素原子に結合する結合点を表す。**は芳香族環に結合する結合点を表す。)

[化4]



(式(6)および(7)中、 R^3 は、それぞれ独立に、炭素数1～4のアルキル基を表し、 a は1または2を表し、 b は1～3の整数を表し、 R^4 および R^5 は、それぞれ独立に、炭素数1～10の炭化水素基または水素原子を表し、*は芳香族環に結合する結合点を表す。ただし、 R^4 と R^5 は同一の構造をとらない。)

[請求項2]

前記樹脂(A)が式(2)で表されるジアミン残基を含み、かつ、式(6)において、前記 R^3 の炭素数の合計が1以上5以下であり、かつ、式(7)において、前記 R^4 の炭素数と前記 R^5 の炭素数の合計が3以上10以下である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

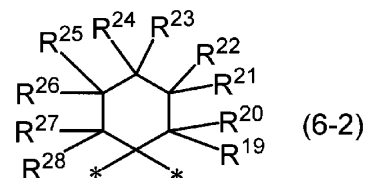
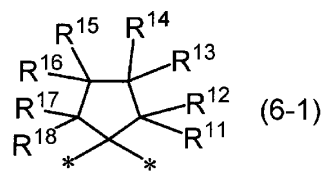
[請求項3]

前記樹脂(A)が式(2)で表されるジアミン残基を含み、かつ、式(6)において、 $a=1$ のときを式(6-1)とし、 $a=2$ のときを式(6-2)とした時に、条件1および条件2を満たし、かつ、式(7)において、前記 R^4 の炭素数と前記 R^5 の炭素数が異なる、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

条件1：式(6-1)において、 $R^{11} \sim R^{14}$ の炭素数の合計と、 $R^{15} \sim R^{18}$ の炭素数の合計が異なる。

条件 2 : 式 (6 - 2) において、 $R^{19} \sim R^{22}$ の炭素数の合計と、 $R^{25} \sim R^{28}$ の炭素数の合計が異なる。

[化 5]



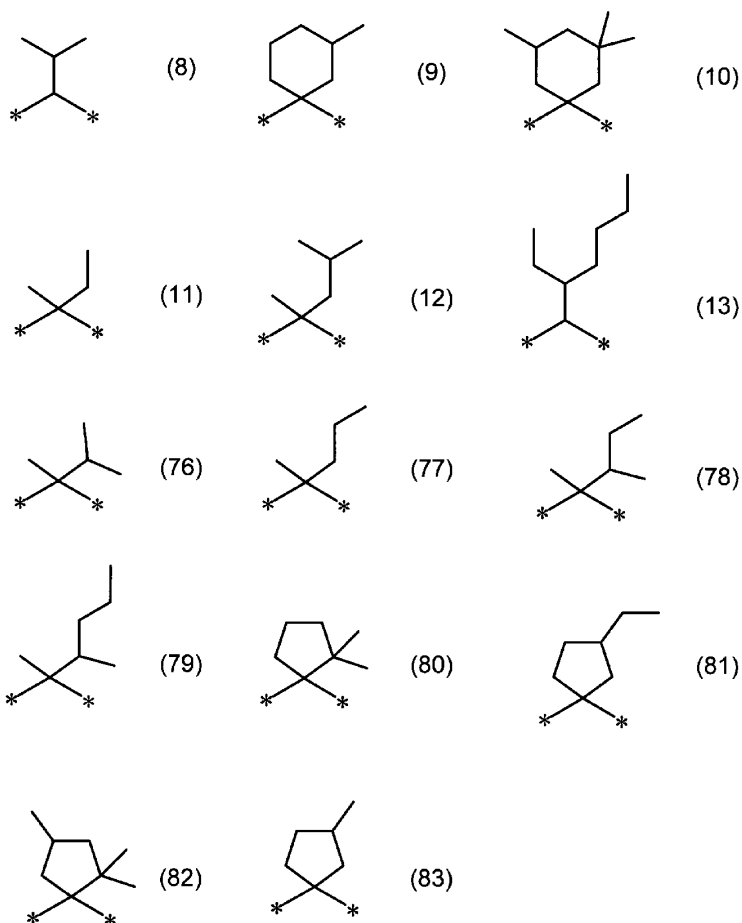
(式 (6 - 1) および式 (6 - 2) 中、 $R^{11} \sim R^{28}$ はそれぞれ独立に水素原子または、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。ただし、式 (6 - 1) 、式 (6 - 2) 共に、前記式 (6) の条件を満たす。)

[請求項 4]

前記樹脂 (A) が式 (2) で表されるジアミン残基を含み、かつ、前記 X^2 が、式 (8) ～ (13) 、(76) ～ (83) のいずれかで表される 2 価の基である、請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物

。

[化6]

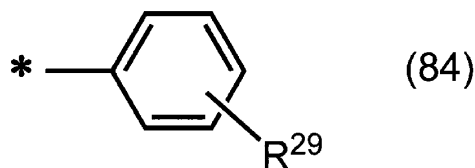


(式(8)～(13)、(76)～(83)中、*は芳香族環に結合する結合点を表す。)

[請求項5] 前記、式(1)、式(19)および式(70)において、Y¹が、それぞれ独立に、ジフェニルエーテル構造を有する、炭素数8～40の酸二無水物残基を表す、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項6] 前記樹脂(A)が、式(84)で示される構造を有する、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[化7]



(式(84)中、 R^{29} は水酸基、炭素数1～3のアルキル基、炭素数1～3のアルコキシ基、炭素数2～5のアルケニル基、または炭素数2～5のアルキニル基を示す。*は窒素原子との結合部位を示す。)

[請求項7]

前記樹脂(A)が、構造単位(a)および／または構造単位(b)を含み、かつ、前記樹脂(A)が、構造単位(c)および／または構造単位(d)を含み、

前記樹脂(A)は、構造単位(a)および構造単位(c)の少なくとも一方を含む、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

構造単位(a)：式(1)、式(19)および式(70)中の、 Z^1 は式(2)で表され、式(2)中の2つある X^1 がともに直接結合である、式(1)、式(19)または式(70)で表される構造単位

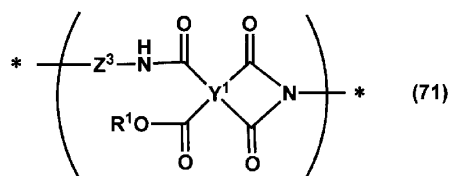
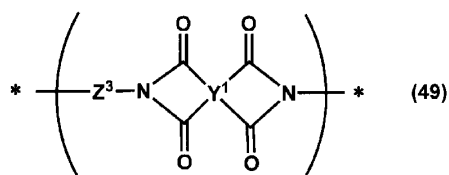
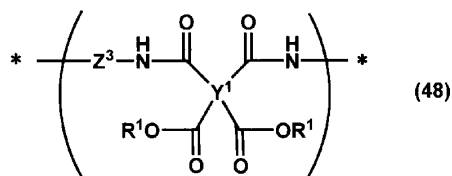
構造単位(b)：式(48)、式(49)および式(71)中、 Z^3 は式(45)で表され、式(45)中の2つある X^1 がともに直接結合である、式(48)、式(49)または式(71)で表される構造単位

構造単位(c)：式(1)、式(19)および式(70)中、 Z^1 は式(2)で表され、式(2)中の2つある X^1 のうち、少なくとも一方の X^1 が式(5)で表される2価の基である、式(1)、式(19)または式(70)で表される構造単位

構造単位(d)：、式(48)、式(49)および式(71)中、 Z^3 は式(45)で表され、式(45)中の2つある X^1 のうち、少なくとも一方の X^1 が式(5)で表される2価の基である、式(48)

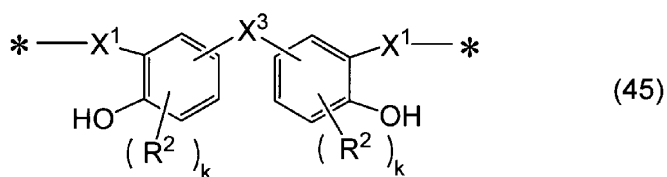
）、式（４９）または式（７１）で表される構造単位

[化8]



（式（４８）、式（４９）および式（７１）において、 Y^1 および R^1 は、式（１）、式（１９）および式（７０）で説明したものと同一範囲のものである。 Z^3 は、それぞれ独立に、式（４５）で表されるジアミン残基を表す。 $*$ は結合部を表す。）

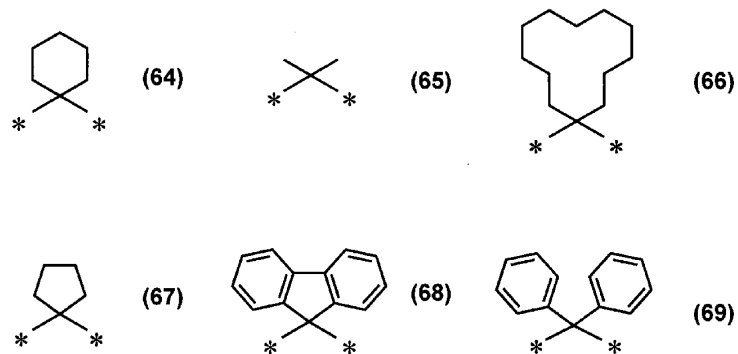
[化9]



（式（４５）中、 X^1 は、それぞれ独立に、直接結合または、式（５）で表される２価の基であり、 R^2 および k は、式（２）で説明したものと同一範囲のものである。 X^3 は、式（６４）～（６９）のいずれかで表される２価の有機基を表す。 $*$ はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す

。)

[化10]

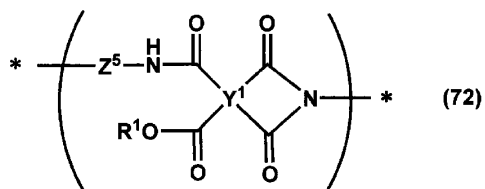
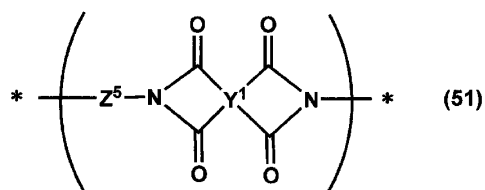
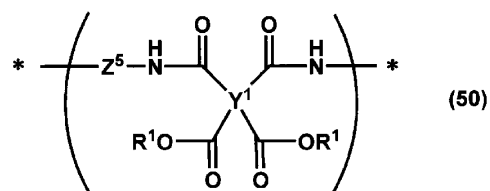


(*は芳香族環に結合する結合点を表す。)

[請求項8] 前記樹脂 (A) に含まれるポリイミドの構造単位の総量を 100 mol %とした場合、前記構造単位 (a) および前記構造単位 (b) の含有量の合計が 20~95 mol %であり、かつ、前記構造単位 (c) および前記構造単位 (d) の含有量の合計が 5 mol %~80 mol %である、請求項 7 に記載の感光性樹脂組成物。

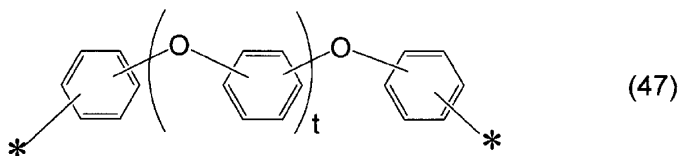
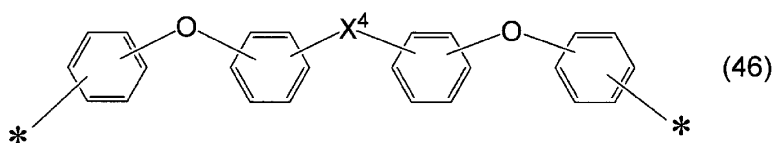
[請求項9] 前記樹脂 (A) が、さらに式 (50) で表される構造単位、式 (51) で表される構造単位、式 (72) で表される構造単位のうち少なくとも 1 つを含む、請求項 1 または 2 に記載の感光性樹脂組成物。

[化11]



(式(50)、式(51)および式(72)において、Y¹およびR¹は、式(1)、式(19)および式(70))で説明したものと同一範囲のものである。Z⁵は、それぞれ独立に、式(46)または式(47)で表されるジアミン残基を表す。*は結合部を表す。)

[化12]

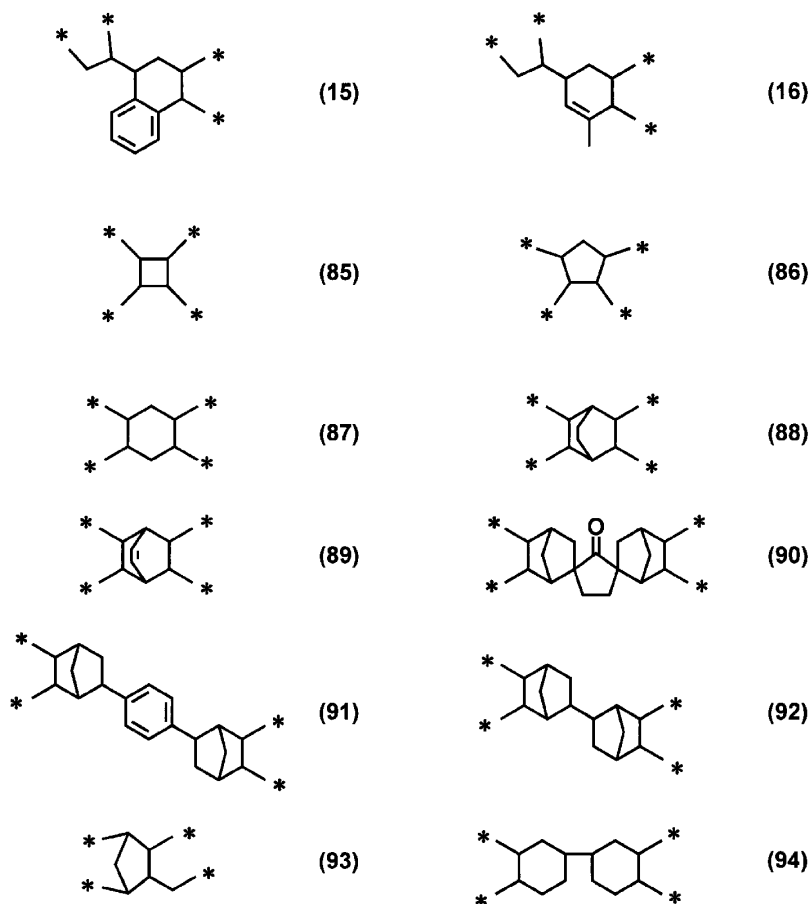


(式(46)および式(47)中、X⁴は直接結合または-C(CH₃)₂-を表す。tは0~2のいずれかの整数を表す。*はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合

する結合点を表す。)

- [請求項10] 前記樹脂 (A) に含まれるポリイミドの構造単位の総量を 100 mol %とした場合、式 (50) で表される構造単位、式 (51) で表される構造単位および式 (72) で表される構造単位の含有量の合計が 1～30 mol %である、請求項9に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項11] 前記樹脂 (A) が脂環式構造を含む炭素数4～20の酸二無水物残基を含む、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項12] 前記樹脂 (A) の酸二無水物残基の総量を 100 mol %とした場合、脂環式構造含む炭素数4～20の酸二無水物残基の含有量の合計が 20～100 mol %である、請求項11に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項13] 前記樹脂 (A) が、式 (15)、(16)、(85)～(94) からなる群より選択される1種以上の酸二無水物残基を含有する、請求項11に記載の感光性樹脂組成物。

[化13]



(式(15)、(16)、(85)～(94)中、*はイミド構造、アミド構造、アミド酸エステル構造、またはアミド酸構造に結合する結合点を表す。)

[請求項14] 前記樹脂(A)のイミド環閉環率が50%以下である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項15] 前記樹脂(A)のエステル化率が10%以上100%以下である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項16] 前記溶剤(C)が、式(17)で表される溶剤および/または式(18)で表される溶剤(C1)を含有する、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[化14]



(式(17)および(18)中、 R^6 は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基を表し、
 R^7 は、炭素数2～6のアルキル基を表す。)

[請求項17] 前記溶剤(C)が、水酸基を有し、かつ大気圧における沸点が100℃以上200℃以下である溶剤(C2)を含む、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項18] 前記感光性樹脂組成物が式(17)で表される溶剤および／または式(18)で表される溶剤(C1)(以下、溶剤(C1)と呼ぶ)および、水酸基を有し、かつ大気圧における沸点が100℃以上200℃以下である溶剤(C2)(以下、溶剤(C2)と呼ぶ)の両方を含み、
 前記感光性樹脂組成物中の、前記溶剤(C1)の含有量をX(質量)、前記溶剤(C2)の含有量をY(質量)としたときの含有量比、 Y/X が1以上、1000以下である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項19] 請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物を硬化した硬化物。

[請求項20] 請求項19に記載の硬化物を具備する、表示装置。

[請求項21] 請求項19に記載の硬化物を具備する、電子部品。