

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016年8月25日(25.08.2016)



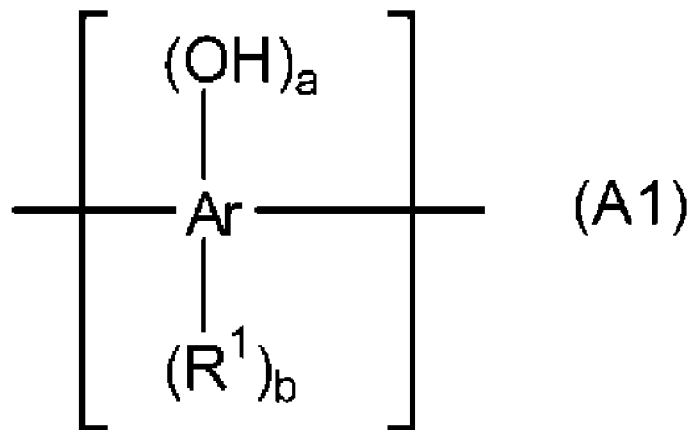
(10) 国際公開番号
WO 2016/132784 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/36 (2006.01) *H05K 1/03* (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01) *H05K 3/00* (2006.01)
H01L 21/312 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/050972
- (22) 国際出願日: 2016年1月14日(14.01.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-031505 2015年2月20日(20.02.2015) JP
- (71) 出願人: J S R 株式会社 (JSR CORPORATION)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 土井 貴史 (DOI, Takashi); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 西村 功 (NISHIMURA, Isao); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (SSINPAT PATENT FIRM); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING INSULATING FILM, INSULATING FILM, RESIN COMPOSITION FOR LASER ABRASION, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 絶縁膜の製造方法および絶縁膜、レーザーアブレーション用樹脂組成物、ならびに電子部品



(57) Abstract: The objective of the present invention is to provide a method for producing an insulating film, which uses a laser abrasion method, and wherein a resin film has high sensitivity to laser light. A method for producing an insulating film according to the present invention comprises: a step 1 wherein a resin film of a resin composition that contains a polyarylene (A) having a repeating structural unit represented by formula (A1) and a solvent (B) is formed on a substrate; a step 2 wherein the resin film is subjected to a heat treatment; and a step 3 wherein the resin film after heating is patterned by means of a laser abrasion method. (In formula (A1), Ar represents an aromatic ring; a hydroxyl group is a substituent bonded to the aromatic ring; R¹ represents a substituent bonded to the aromatic ring, which is a halogen atom or an alkyl group having 1-10 carbon atoms, and if there are a plurality of R¹ moieties, the R¹ moieties may be the same as or different from each other; a represents an integer of 1 or more; and b represents an integer of 0 or more.)

(57) 要約:

[続葉有]

WO 2016/132784 A1



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

本発明の課題は、レーザー光に対する樹脂膜の感度が高い、レーザーアブレーション法を用いた絶縁膜の製造方法を提供することにある。本発明の絶縁膜の製造方法は、式 (A 1) で表される繰り返し構造単位を有するポリアリーレン (A) および溶剤 (B) を含有する樹脂組成物の樹脂膜を基板上に形成する工程 1 と、樹脂膜を加熱処理する工程 2 と、レーザーアブレーション法により、加熱後の樹脂膜にパターンを形成する工程 3 とを有する。 [式 (A 1) 中、A_r は芳香族環であり；水酸基は前記芳香族環に結合する置換基であり；R¹ は前記芳香族環に結合する置換基であり、ハロゲン原子または炭素数 1 ～ 10 のアルキル基であり、R¹ は、複数存在する場合、互いに同一でもよく異なってもよく；a は 1 以上の整数であり、b は 0 以上の整数である。]

明 細 書

発明の名称：

絶縁膜の製造方法および絶縁膜、レーザーアブレーション用樹脂組成物、
ならびに電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、レーザーアブレーション法を用いた絶縁膜の製造方法および前記方法で得られる絶縁膜、レーザーアブレーション用樹脂組成物、ならびに電子部品に関する。

背景技術

[0002] 電子部品には、表面保護膜、層間絶縁膜等の絶縁膜が含まれる。

絶縁膜のパターンを形成する方法としては、フォトリソグラフィー法が知られている（例えば、特許文献1参照）。フォトリソグラフィー法では、基板上に感光性樹脂組成物を塗布することにより樹脂膜を形成し、樹脂膜に対して露光処理および現像処理を実施し、絶縁膜のパターンを形成する。

[0003] しかしながら、現像処理には現像液および現像装置が必要であることから、近年の基板サイズの大型化、基板の生産量の増加により、現像液の使用量が増大する問題、現像装置が大型化する問題がある。また、現像液の廃液処理に関するコスト、廃液の環境への影響等の問題もある。

[0004] 一方、レーザーアブレーション法を利用した微細加工技術が知られている（例えば、特許文献2および3参照）。レーザーアブレーション法は、閾値以上の照射強度でレーザー光を固体材料に照射した場合に、レーザー光を吸収した固体材料が昇華、蒸発または分解して、固体材料を構成する物質が原子、分子、ラジカル等の様々な形態で放出され、レーザー照射部分において固体材料がエッチングされる現象を利用する。レーザーアブレーション法では、現像処理を省略できることから、上述の問題を解決できると考えられる。

[0005] 特許文献2には、ポリウレタン化合物を含むエキシマレーザーアブレーション

ョン用レジスト材が記載されている。特許文献3には、ビニル系重合体およびニグロシンを含有するレーザーアブレーション用組成物が記載されている。これらの文献は、基板上に金属パターンを形成するために用いられる、剥離が予定されているレジスト材に関する。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開2002-341542号公報

特許文献2：特開平10-018059号公報

特許文献3：特開2011-046766号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の課題は、レーザー光に対する樹脂膜の感度が高い、レーザーアブレーション法を用いた絶縁膜の製造方法を提供することにある、また前記方法で得られた絶縁膜、前記方法に用いる樹脂組成物、および前記絶縁膜を有する電子部品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0008] 本発明者らは上記課題を解決するため鋭意検討を行った。その結果、以下の構成を有する樹脂組成物を用いることで、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0009] 本発明は、例えば以下の[1]～[9]である。

[1] 後述する式(A1)で表される繰り返し構造単位を有するポリアリーレン(A)および溶剤(B)を含有する樹脂組成物の樹脂膜を基板上に形成する工程1と、樹脂膜を加熱処理する工程2と、レーザーアブレーション法により、加熱後の樹脂膜にパターンを形成する工程3とを有する絶縁膜の製造方法。

[0010] [2] 工程3におけるレーザーの照射量が、工程2の加熱処理後の樹脂膜の膜厚1 μ mあたり、1,000mJ/cm²以上である前記[1]に記載の

絶縁膜の製造方法。

〔３〕工程３におけるレーザーが、エキシマレーザーである前記〔１〕または〔２〕に記載の絶縁膜の製造方法。

[0011] 〔４〕工程２における樹脂膜の加熱温度が、１５０℃以上である前記〔１〕～〔３〕のいずれか１項に記載の絶縁膜の製造方法。

〔５〕ポリアリーレン（Ａ）において、式（Ａ１）中のＡ_rがナフタレン環である前記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載の絶縁膜の製造方法。

[0012] 〔６〕後述する式（Ａ１）で表される繰り返し構造単位を有するポリアリーレン（Ａ）と、溶剤（Ｂ）とを含有するレーザーアブレーション用樹脂組成物。

〔７〕前記〔１〕～〔５〕のいずれか１項に記載の製造方法によって得られた絶縁膜。

〔８〕前記〔７〕に記載の絶縁膜を有する電子部品。

〔９〕基板と、金属配線および前記〔７〕に記載の絶縁膜を含む再配線層とを有する電子部品。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、レーザー光に対する樹脂膜の感度が高い、レーザーアブレーション法を用いた絶縁膜の製造方法を提供することができ、また前記方法で得られた絶縁膜、前記方法に用いる樹脂組成物、および前記絶縁膜を有する電子部品を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図１]図１は、電気絶縁性評価用の基材の上視図である。

[図２]図２は、合成例１で得られた重合体（Ａ１）の赤外分光スペクトルと、前記重合体（Ａ１）を２６０℃で１時間加熱した後の赤外分光スペクトルの測定結果である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明を実施するための形態について好適態様も含めて説明する。

〔レーザーアブレーション用樹脂組成物〕

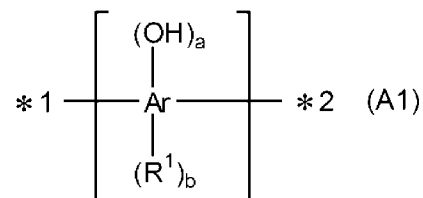
本発明のレーザーアブレーション用樹脂組成物は、以下に説明するポリアリーレン（Ａ）および溶剤（Ｂ）を含有する。本発明のレーザーアブレーション用樹脂組成物を「本発明の組成物」ともいう。

[0016] 本発明の組成物から形成された樹脂膜は、レーザーアブレーション法で用いられるレーザー光に対して高い感度を有することから、レーザー加工性が高い。このため、レーザーアブレーション法により、高精度のパターンを形成することができる。

[0017] 〈ポリアリーレン（Ａ）〉

ポリアリーレン（Ａ）は、式（Ａ１）で表される繰り返し構造単位を有する。式（Ａ１）で表される繰り返し構造単位を「構造単位（Ａ１）」ともいう。構造単位（Ａ１）は、高温の加熱処理を受けることでキノン構造等の環状ケトン構造を形成すると考えられる（図２参照）。

[0018] [化１]



式（Ａ１）中、各記号の詳細は以下のとおりである。

[0019] Arは、芳香族環であり、単環構造であっても多環構造であってもよい。例えばベンゼン系芳香族環の場合、前記芳香族環を構成するベンゼン核数は、好ましくは１～４、より好ましくは１～３、さらに好ましくは１～２である。芳香族環としては、例えば、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、フェナントレン環、およびフルオレン環が挙げられ、ナフタレン環が特に好ましい。

[0020] 水酸基は、芳香族環に結合する置換基である。R¹は、芳香族環に結合する置換基であり、ハロゲン原子または炭素数１～１０のアルキル基である。R¹は、複数存在する場合、互いに同一でもよく異なってもよい。

[0021] 「芳香族環に結合する置換基」は、芳香族環が２つ以上のベンゼン核を有

する場合、ベンゼン核のいずれに結合していてもよい。また、芳香族環が2つ以上のベンゼン核を有する場合、(1) 同一の構造単位(A 1) 中に水酸基が複数存在するときは、水酸基は芳香族環に含まれる同一のベンゼン核に結合していてもよく、異なるベンゼン核に結合していてもよく；(2) 同一の構造単位(A 1) 中にR¹が複数存在するときは、R¹は芳香族環に含まれる同一のベンゼン核に結合していてもよく、異なるベンゼン核に結合していてもよい。

[0022] ハロゲン原子としては、例えば、フッ素、塩素、ヨウ素が挙げられる。

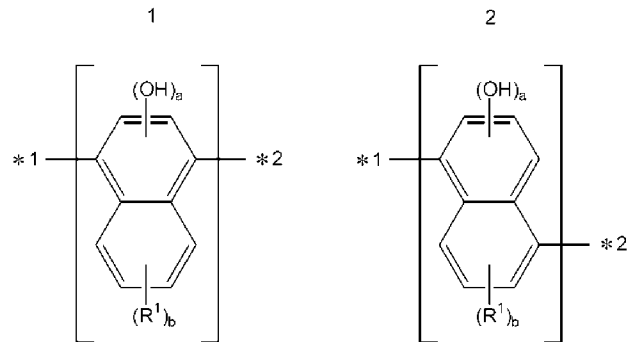
炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシルが挙げられる。アルキル基の炭素数は、好ましくは1～8、より好ましくは1～5である。

[0023] aは1以上の整数であり、レーザー光に対して高い感度を有することから、好ましくは2～4の整数である。bは0以上の整数であり、好ましくは0～2の整数である。

構造単位(A 1) において、結合手*1および*2は、芳香族環に結合しており、芳香族環が2つ以上のベンゼン核を有する場合、芳香族環に含まれる同一のベンゼン核に結合していてもよく、異なるベンゼン核に結合していてもよい。具体的には、A_rがナフタレン環である場合、結合手*1および*2は、ナフタレン環に含まれる同一のベンゼン核に結合していてもよく（例えば、下記1）、異なるベンゼン核に結合していてもよい（例えば、下記2）。

[0024]

[化2]

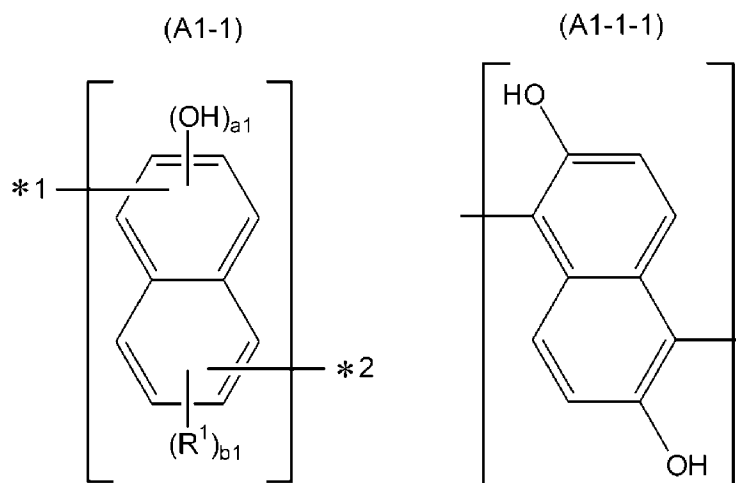


構造単位（A 1）における結合手* 1 および* 2 の結合部位としては、A
r がナフタレン環である場合、例えば、1，2 位、1，3 位、1，4 位、1
，5 位、1，6 位、1，7 位、1，8 位、2，3 位、2，4 位、2，5 位、
2，6 位、2，7 位、2，8 位、3，4 位、3，5 位、3，6 位、3，7 位
、3，8 位、4，5 位、4，6 位、4，7 位、4，8 位が挙げられる。

[0025] 構造単位（A 1）において、芳香族環が2つ以上のベンゼン核を有する場合、結合手* 1 および* 2 が、芳香族環に含まれる異なるベンゼン核に結合している構造単位であることが好ましい。

[0026] 構造単位（A 1）は、式（A 1－1）で表される構造単位であることが好ましく、式（A 1－1－1）で表される構造単位であることが特に好ましい。これらの場合、レーザー光に対する樹脂膜の感度が高い傾向にある。

[0027] [化3]



式 (A 1 - 1) 中、水酸基は、ナフタレン環に結合する置換基であり、 R^1 は、ナフタレン環に結合する置換基であり、式 (A 1) 中の同一記号と同義であり、 R^1 は、複数存在する場合、互いに同一でもよく異なってもよい。 a_1 は 1 ~ 6 の整数であり、 b_1 は 0 ~ 4 の整数であり、 $1 \leq a_1 + b_1 \leq 6$ である。 a_1 は好ましくは 2 ~ 4 の整数であり、より好ましくは 2 である。 b_1 は好ましくは 0 ~ 2 の整数であり、より好ましくは 0 である。

[0028] 式 (A 1 - 1) 中、結合手 * 1 および * 2 は、ナフタレン環に含まれる同一のベンゼン核に結合していてもよく、異なるベンゼン核に結合していてもよい。結合手 * 1 および * 2 は、ナフタレン環に含まれる異なるベンゼン核に結合していることが好ましい。

[0029] ポリアリレーン (A) は、主鎖が、芳香族環 (A_r) が直接結合で連結してなるポリアリレーン構造を有している。このような重合体を用いることで、レーザー光に対する樹脂膜の感度が高く、且つ、内部応力、耐熱性の点で優れた絶縁膜を得ることができる。

[0030] 構造単位 (A 1) の含有量は、ポリアリレーン (A) 100 質量%中、通常 80 質量%以上、好ましくは 90 質量%以上、より好ましくは 99 質量%以上である。含有量が前記範囲にあると、レーザー光に対する樹脂膜の感度が高く、且つ、内部応力、耐熱性の点で優れた絶縁膜を得られる傾向にある。前記含有量は、NMR により測定することができる。

[0031] ポリアリレーン (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定される重量平均分子量 (M_w) は、ポリスチレン換算で、通常 10,000 ~ 200,000、好ましくは 15,000 ~ 100,000、さらに好ましくは 20,000 ~ 60,000 である。

[0032] M_w が上記範囲にあると、解像度が高く、クラック耐性が高いパターンを形成することができる。 M_w の測定方法の詳細は、実施例に記載したとおりである。 M_w は、後述する 1 電子酸化剤および反応溶媒の種類・量を変えることで調整することができる。

[0033] ポリアリレーン (A) の含有量は、本発明の組成物に含まれる固形分 10

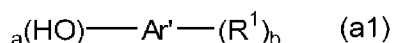
0質量%中、通常50質量%以上、好ましくは60～100質量%、さらに好ましくは70～100質量%である。固形分とは、通常、本発明の組成物に含まれる、溶剤（B）以外の全成分をいう。ポリアリーレン（A）の含有量が前記範囲にあると、解像度が高いパターンを形成可能な組成物が得られる傾向にある。

[0034] ポリアリーレン（A）の合成方法としては、例えば、特開2008-65081号公報の段落[0027]～[0035]に記載された方法が挙げられる。具体的には、単量体として、構造単位（A1）に対応する芳香族化合物を用い、必要に応じて他の共重合可能な単量体を用い、カップリング反応することにより、ポリアリーレン（A）を得ることができる。

[0035] 分子量制御の点から、1電子酸化剤を用いたカップリング反応が好ましい。1電子酸化剤を用いたカップリング反応は、芳香族化合物を反応溶媒に溶解させて行うことができる。1電子を被酸化物から奪うことにより、被酸化物を酸化する現象を1電子酸化と称し、このとき1電子を受け取る成分を1電子酸化剤という。

芳香族化合物としては、例えば、式（a1）で表される誘導体が挙げられる。

[0036] [化4]



式（a1）中、Ar'は式（A1）中のArに対応する芳香族環であり、R¹、aおよびbは、式（A1）中の同一記号と同義である。

[0037] 芳香族化合物としては、例えば、式（a1）においてAr'がナフタレン環でありa=2であるナフタレン誘導体が挙げられ、具体的には、1,3-ジヒドロキシナフタレン、2,3-ジヒドロキシナフタレン、2,4-ジヒドロキシナフタレン、2,5-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、2,8-ジヒドロキシナフタレン、3-メチル-2,6-ジヒドロキシナフタレンが挙げられる。ま

た、式 (a 1) において $A r'$ がベンゼン環であり $a = 1$ であるベンゼン誘導体が挙げられ、具体的には、フェノールが挙げられる。

[0038] 芳香族化合物は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

他の共重合可能な単量体としては、例えば、*p*-イソプロペニルフェノール、エチルスチレン、プロパギル酸、6-ヘキシン酸、2-プロピン-1-オール、1-ブチン-3-オール、3-ブチン-3-オール、1-ペンチン-3-オール、4-ペンチン-1-オール、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、フェニルアセチレンが挙げられる。

[0039] 他の共重合可能な単量体は、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

1 電子酸化剤としては、例えば、上述の特開 2008-65081 号公報に記載された、有機金属化合物、過酸又は過酸化物、ジアゾ化合物、ハロゲン又はハロゲン酸、オゾン、酵素が挙げられる。これらは、1 種単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0040] 1 電子酸化剤のなかでも、反応成績等の点において、有機金属化合物が好ましく、銅 (II) 化合物および鉄 (III) 化合物が好ましい。具体的には、ジ- μ -ヒドロキソビス [(N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン) 銅 (II)] クロリド、ジ- μ -ヒドロキソビス [(N, N, N', N'-テトラメチルプロピレンジアミン) 銅 (II)] クロリド、ジ- μ -ヒドロキソビス [(N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン) 銅 (II)] クロリド、ジ- μ -ヒドロキソビス [(N, N, N', N'-テトラエチルエチレンジアミン) 銅 (II)] クロリド、ジ- μ -ヒドロキソビス [(N, N, N', N'-テトラメチル-1, 6-ヘキサレンジアミン) 銅 (II)] クロリド、ジ- μ -ヒドロキソビス [(N, N, N', N'-テトラメチル-1, 8-ナフタレンジアミン) 銅 (II)] クロリド、ジ- μ -ヒドロキソビス [(N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン) チタン (II)] クロリド、ジ- μ -ヒドロキソビス [(N, N, N', N'-テトラメチルエチレンジアミン) セリウム (II)] クロリド、ジ- μ -ヒドロキソ-

ビス〔(N, N, N', N' -テトラメチルエチレンジアミン) 鉄〕クロリドが好ましい。

[0041] また、1 電子酸化剤を複数組み合わせる場合〔例えば、銅 (II) 化合物等の有機金属化合物と、過酸又は過酸化物との組み合わせ〕、1 電子酸化剤を単独で使用する場合と比較して、酸化速度を大幅に向上させることができる。過酸としては、例えば、過酢酸、m-クロロ過安息香酸が挙げられる。過酸化物としては、例えば、過酸化水素、t-ブチルヒドロペルオキシドが挙げられる。

[0042] 1 電子酸化剤の使用量は、芳香族化合物 1 モルに対して、0.0001～10 モルであることが好ましく、より好ましくは 0.01～5 モル、更に好ましくは 0.1～1 モルである。

[0043] カップリング反応に用いられる反応溶媒としては、ポリアリーレン (A) を形成する単量体、1 電子酸化剤および得られるポリアリーレン (A) を溶解させる溶媒が好ましく、例えば、メタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、3-メトキシプロパノール、3-エトキシプロパノール、乳酸エチル、乳酸プロパン、乳酸ブチル、N, N-ジメチルホルムアミドが挙げられる。

[0044] カップリング反応の反応条件は、例えば、10～100℃で、0.1～10 時間である。カップリング反応終了後は、反応溶液には、触媒残渣等の、ポリアリーレン (A) 以外の不純物が含まれている。このため、反応終了後は、公知の精製方法、例えば、沈殿法および液洗浄法により精製することが好ましい。

[0045] 〈溶剤 (B)〉

本発明の組成物は、溶剤 (B) を含有する。溶剤 (B) を用いることで、前記組成物の取扱い性を向上させたり、粘度および保存安定性を調節したりすることができる。

[0046] 溶剤 (B) としては、例えば、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコール

モノエチルエーテルアセテート等のエチレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等のエチレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル等のプロピレングリコールモノアルキルエーテル類；プロピレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールジプロピルエーテル、プロピレングリコールジブチルエーテル等のプロピレングリコールジアルキルエーテル類；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エチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールモノアルキルエーテルアセテート類；

ブチルカルビトール等のカルビトール類；乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸*n*－プロピル、乳酸イソプロピル等の乳酸エステル類；酢酸エチル、酢酸*n*－プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*－ブチル、酢酸イソブチル、酢酸*n*－アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸イソプロピル、プロピオン酸*n*－ブチル、プロピオン酸イソブチル等の脂肪族カルボン酸エステル類；3－メトキシプロピオン酸メチル、3－メトキシプロピオン酸エチル、3－エトキシプロピオン酸メチル、3－エトキシプロピオン酸エチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル等の他のエステル類；

2－ヘプタノン、3－ヘプタノン、4－ヘプタノン、シクロヘキサノン等のケトン類；*N*－ジメチルホルムアミド、*N*－メチルアセトアミド、*N*，*N*－ジメチルアセトアミド、*N*－メチルピロリドン等のアミド類； γ －ブチロラクソン等のラクトン類；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；
が挙げられる。

[0047] これらの中でも、乳酸エステル類、プロピレングリコールモノアルキルエ

ーテルアセテート類、エチレングリコールモノアルキルエーテル類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル類が好ましく；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、エチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルがより好ましい。

[0048] 溶剤（B）は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の組成物において、溶剤（B）の含有量は、当該組成物中の固形分濃度が通常1～70質量%、好ましくは5～60質量%、より好ましくは10～50質量%となる範囲である。

[0049] 〈架橋剤（C）〉

本発明の組成物は、架橋剤（C）を含有してもよい。架橋剤（C）を用いることで、絶縁膜の絶縁性、耐薬品性を向上させることができる。

[0050] 架橋剤（C）としては、例えば、 $-CH_2OR$ で表される基を少なくとも2つ有する架橋剤（C1）、他の架橋剤（C2）が挙げられる。前記式中、Rは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはアセチル基である。前記（C1）を「活性メチレン基含有架橋剤（C1）」ともいう。これらの中でも、内部応力が小さい絶縁膜を形成することが可能な点から、架橋剤（C1）が好ましい。

[0051] 本発明の組成物において、架橋剤（C）を用いる場合のその含有量は、重合体（A）100質量部に対して、通常5～50質量部、好ましくは10～40質量部、より好ましくは15～30質量部である。架橋剤（C）の含有量が前記範囲にあると、感度および解像性に優れた組成物が得られ、また絶縁性に優れた硬化膜が得られる傾向にある。

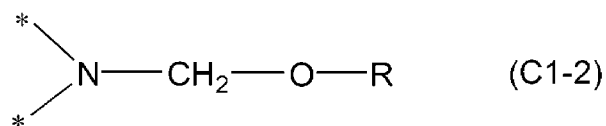
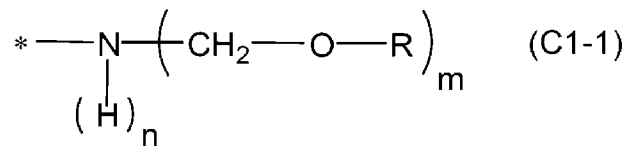
[0052] 《活性メチレン基含有架橋剤（C1）》

活性メチレン基含有架橋剤（C1）は、 $-CH_2OR$ で表される基を少なくとも2つ有する架橋剤である。式中、Rは、水素原子、炭素数1～10のアルキル基またはアセチル基であり、好ましくは水素原子または炭素数1～6のアルキル基である。

[0053] 架橋剤（C1）としては、例えば、式（C1-1）で表される基を2つ以

上有する化合物、式（C 1 - 2）で表される基を 2 つ以上有する化合物が挙げられる。

[0054] [化5]



式（C 1 - 1）および（C 1 - 2）中、 m は 1 または 2 であり、 n は 0 または 1 であり、 $m + n$ は 2 であり、 R は水素原子、炭素数 1 ～ 10 のアルキル基またはアセチル基であり、好ましくは水素原子または炭素数 1 ～ 6 のアルキル基であり、 $*$ は結合手である。

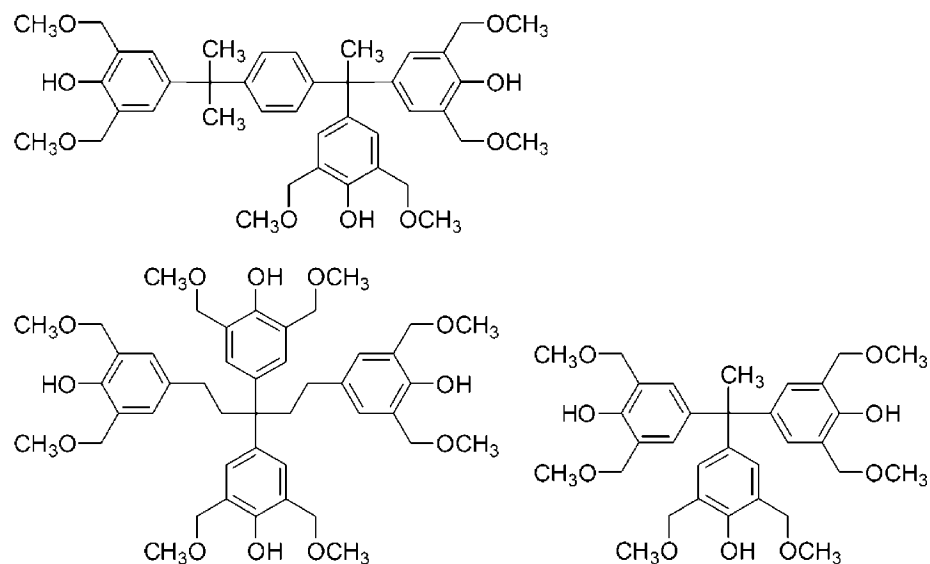
[0055] 架橋剤（C 1）としては、例えば、ポリメチロール化メラミン、ポリメチロール化グリコールウリル、ポリメチロール化グアナミン、ポリメチロール化ウレア等の窒素化合物；前記窒素化合物中の活性メチロール基（N原子に結合した CH_2OH 基）の全部または一部がアルキルエーテル化またはアセトキシ化された化合物が挙げられる。ここで、アルキルエーテルを構成するアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、アルキルエーテル化またはアセトキシ化されていない活性メチロール基は、1 分子内で自己縮合していてもよく、2 分子間で縮合して、その結果、オリゴマー成分が形成されていてもよい。

[0056] 架橋剤（C 1）としては、例えば、特開平 6 - 1 8 0 5 0 1 号公報、特開 2 0 0 6 - 1 7 8 0 5 9 号公報、および特開 2 0 1 2 - 2 2 6 2 9 7 号公報に記載の架橋剤が挙げられる。具体的には、ポリメチロール化メラミン、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサエトキシメチルメラミン、ヘキサプロポキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン等のメラミン系架橋

剤；ポリメチロール化グリコールウリル、テトラメトキシメチルグリコールウリル、テトラブトキシメチルグリコールウリル等のグリコールウリル系架橋剤；3，9－ビス〔2－（3，5－ジアミノ－2，4，6－トリアザフェニル）エチル〕2，4，8，10－テトラオキソスピロ〔5，5〕ウンデカン、3，9－ビス〔2－（3，5－ジアミノ－2，4，6－トリアザフェニル）プロピル〕2，4，8，10－テトラオキソスピロ〔5，5〕ウンデカン等のグアナミンをメチロール化した化合物、および当該化合物中の活性メチロール基の全部または一部をアルキルエーテル化またはアセトキシ化した化合物等のグアナミン系架橋剤が挙げられる。これらの中でも、メラミン系架橋剤およびグアナミン系架橋剤が好ましい。

[0057] 架橋剤（C 1）としては、そのほか、メチロール基含有フェノール化合物、アルキルメチロール基含有フェノール化合物、アセトキシメチル基含有フェノール化合物を挙げることできる。具体的には、2，6－ジメトキシメチルー4－t－ブチルフェノール、2，6－ジメトキシメチルーp－クレゾール、2，6－ジアセトキシメチルーp－クレゾール、下記式で表される化合物が挙げられる。

[0058] [化6]



架橋剤（C 1）は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] 《他の架橋剤（C 2）》

他の架橋剤（C 2）としては、例えば、オキシラン環含有化合物、オキセタン環含有化合物、イソシアネート基含有化合物（ブロック化されたものを含む。）、オキサゾリン環含有化合物、アルデヒド基含有フェノール化合物が挙げられる。

[0060] オキシラン環含有化合物としては、分子内にオキシラン環が含有されていればよく、例えば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、トリスフェノール型エポキシ樹脂、テトラフェノール型エポキシ樹脂、フェノールーキシリレン型エポキシ樹脂、ナフトールーキシリレン型エポキシ樹脂、フェノールーナフトール型エポキシ樹脂、フェノールージシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族エポキシ樹脂が挙げられる。

[0061] オキシラン環含有化合物の具体例としては、例えば、レゾルシノールジグリシジルエーテル、ペンタエリスリトールグリシジルエーテル、トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、エチレン／ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレン／ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1, 6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルが挙げられる。

他の架橋剤（C 2）は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0062] 〈その他添加剤〉

本発明の組成物には、その他、架橋微粒子、密着性付与剤、レベリング剤、消泡剤、界面活性剤、フィラー等の各種添加剤を、1種または2種以上、本発明の目的および特性を損なわない範囲で含有させることができる。

[0063] 本発明の組成物に増感剤および／または架橋剤を含有させると得られる絶縁膜の内部応力を増大させる可能性があることから、内部応力をより低減さ

せる必要がある場合には、本発明の組成物には、増感剤および／または架橋剤を含有させないことが好ましく、増感剤および架橋剤をいずれも含有させないことがより好ましい。

[0064] 本発明の組成物から形成された絶縁膜は、膜としての高い加工耐性（溶剤耐性）を有する。この理由は、樹脂膜を加熱処理した際に、ポリアリーレン（A）がキノン構造等の環状ケトン構造を形成するためであると考えられる。このため、本発明の組成物には、絶縁膜の加工耐性を向上させるための架橋剤を含有させなくともよい、という利点がある。

[0065] また、本発明の組成物は、レーザーアブレーション法で用いられるレーザー光に対して高い感度を有し、前記組成物からなる樹脂膜は、レーザー加工性が高い。この理由は、樹脂膜を加熱処理した際に、ポリアリーレン（A）がキノン構造等の環状ケトン構造を形成するためであると考えられる。このため、本発明の組成物には、増感剤を含有させなくともよい、という利点がある。

[0066] 絶縁膜が形成される基板と絶縁膜（永久膜）との間で、線膨脹係数の差が大きい場合、例えば組成物にフィラーを配合することで、絶縁膜の線膨脹係数を低くすることができる。樹脂膜にフィラーが含まれると、レーザーアブレーション法で用いられるレーザー光に対する感度が低下することがあり、増感剤を多量に用いる必要が生じることがある。しかしながら、本発明の組成物は、レーザーアブレーション法で用いられるレーザー光に対して高い感度を有することから、増感剤を用いなくともよい、という利点がある。

[0067] フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、タルク、クレイ、雲母粉、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、酸化チタン、硫酸バリウム、ジルコン酸バリウム、ジルコン酸カルシウム、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、チタン酸カルシウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸鉛、チタン酸ビスマス等の無機フィラーが挙げられる。これらのフィラーは、各々単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせ使用してもよい。フィラーの形状は、球状、板状、ウィスカ（繊維）状のいずれであってもよい。

[0068] 〈樹脂組成物の製造方法〉

本発明の組成物は、各成分を均一に混合することにより製造できる。また、異物を取り除くために、各成分を均一に混合した後、得られた混合物をフィルター等で濾過してもよい。

[0069] 本発明の組成物は、レーザーアブレーション用組成物として有用である。特に、本発明の組成物は、電子部品が有する、表面保護膜、層間絶縁膜および平坦化膜等の絶縁膜を、レーザーアブレーション法を用いて形成するための材料や、高密度実装基板用絶縁膜材料として好適に用いることができる。

[0070] 〔絶縁膜の製造方法〕

本発明の絶縁膜の製造方法は、上述したレーザーアブレーション用樹脂組成物の樹脂膜を基板上に形成する工程１（樹脂膜形成工程）と、樹脂膜を加熱処理する工程２（加熱工程）と、レーザーアブレーション法により、加熱後の樹脂膜にパターンを形成する工程３（レーザーアブレーション工程）とを有する。

[0071] レーザーアブレーションとは、閾値以上の照射強度でレーザー光を固体材料に照射した場合に、レーザー光を吸収した固体材料が昇華、蒸発または分解して、固体材料を構成する物質が原子、分子、ラジカル等の様々な形態で放出され、レーザー照射部分において固体材料がエッチングされることをいう。固体材料のうち除去したい部分にレーザー光を順次走査しながら照射することにより、所望のパターンを形成することができる。

[0072] 本発明の製造方法では、レーザー光に対する樹脂膜の感度が高いことから、解像性の高い絶縁膜を製造することができる。また、得られる絶縁膜は、内部応力が低いという利点を有する。さらに、耐熱性、耐薬品性および絶縁性が高い絶縁膜を製造することができる。

[0073] 〔１〕樹脂膜形成工程

樹脂膜形成工程では、例えば、レーザーアブレーション用樹脂組成物を基板上に塗布することにより、樹脂膜を形成する。樹脂膜中に含まれる溶剤量を減少させる目的で、例えば下記加熱工程よりも低温（例えば１５０℃未満

）で、乾燥処理を行ってもよい。

[0074] 基板としては、例えば、シリコンウエハ、化合物半導体ウエハ、ガラス基板、石英基板、セラミックス基板、アルミ基板、およびこれらの基板の表面に半導体チップを有する基板が挙げられる。これらの基板の表面に、銅配線等の金属配線が形成されていてもよい。

[0075] レーザーアブレーション用樹脂組成物の樹脂膜を基板上に形成する方法としては、例えば、ディッピング法、スプレーコート法、ワイヤーバーコート法、ブレードコート法、エアーナイフコート法、ロールコート法、スピncコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、シルクスクリーン法、インクジェット法が挙げられる。

[0076] 形成される樹脂膜の膜厚は、その目的用途に応じて設定すればよく、通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。樹脂膜の膜厚が前記上限値以下であると、アブレーションの速度および形成されるパターンの解像度の点で好ましい。

[0077] 〔2〕加熱工程

加熱工程では、樹脂膜形成工程で形成された樹脂膜を加熱する。加熱により、樹脂膜に含まれるポリアリーレン（A）がキノン構造等の環状ケトン構造を形成すると考えられ、樹脂膜がレーザーアブレーションに適した状態になる。

[0078] 加熱条件は、樹脂膜に含まれるポリアリーレン（A）が環状ケトン構造を形成する温度であることが好ましい。加熱温度は、通常 150°C 以上、好ましくは $180 \sim 350^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $200 \sim 300^{\circ}\text{C}$ である。加熱時間は、通常 1 分以上、好ましくは $10 \sim 1000$ 分である。加熱には、例えば、オーブン、ホットプレートを用いる。

[0079] 〔3〕レーザーアブレーション工程

レーザーアブレーション工程では、加熱後の樹脂膜にレーザー光を所望のパターン状に照射して、樹脂膜のアブレーションを行うことにより、基板上に所望のパターンを形成する。

[0080] 加熱後の樹脂膜に照射されるレーザー光としては、樹脂膜をアブレーションすることができるレーザー光であれば特に限定されない。レーザー光としては、発振波長が紫外線領域から赤外線領域までのいずれかの波長のレーザー光が挙げられ、例えば、固体レーザー（例：YAGレーザー）、液体レーザー（例：色素レーザー）、ガスレーザー（例：エキシマレーザー）が挙げられる。これらの中でも、YAGレーザーおよびエキシマレーザーが好ましい。エキシマレーザーが、上記レーザーアブレーション用樹脂組成物からなる樹脂膜による吸収が大きく、高感度になる点で、特に好ましい。

[0081] エキシマレーザーとしては、例えば、F₂エキシマレーザー（発振波長：157nm）、ArFエキシマレーザー（同193nm）、KrFエキシマレーザー（同248nm）、XeClエキシマレーザー（同308nm）、XeFエキシマレーザー（同351nm）が挙げられる。

[0082] レーザーの照射量は、除去される箇所の加熱処理後の樹脂膜の膜厚1μmあたり、好ましくは1,000mJ/cm²以上であり、より好ましくは2,000～10,000mJ/cm²、さらに好ましくは3,000～8,000mJ/cm²である。

[0083] 本発明では、レーザーアブレーション法により、樹脂膜に直接パターンを描画することができる。このため、従来のフォトリソグラフィー法で必要とされる、ウェットプロセスである現像工程、例えばアルカリ水溶液等の現像液を用いた現像処理、を省略することができる。

[0084] [4] 後工程

必要に応じて、例えば絶縁膜としての特性を十分に発現させるため、さらに前記パターンに対して加熱処理を行ってもよい。加熱条件は特に限定されないが、絶縁膜の用途に応じて、例えば100～400℃の温度で30分～10時間程度加熱する。パターン形状の変形を防止したりするため、多段階で加熱することもできる。

[0085] また、必要に応じて、レーザーアブレーションにより生じた樹脂膜の残渣を除去するため、酸素プラズマ処理等によるデスミア処理を行ってもよい。

以上のようにして、絶縁膜を得ることができる。形成される絶縁膜の膜厚は、その目的用途に応じて設定すればよく、通常 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1 \sim 50 \mu\text{m}$ である。

[0086] 本発明の製造方法で得られる絶縁膜の内部応力は、通常 30 MPa 以下、好ましくは $0.1 \sim 25 \text{ MPa}$ 、より好ましくは $1 \sim 10 \text{ MPa}$ である。架橋剤（C）を用いない場合は、より低い内部応力を有する絶縁膜を形成することができる。この内部応力は、絶縁膜が形成される基板の、絶縁膜形成前後の応力差により評価することができる。

[0087] 本発明の製造方法で得られる絶縁膜の線膨張係数は、通常 $1 \sim 30 \text{ ppm/K}$ である。本発明では、例えば基板として用いられるシリコンウエハと同程度の、低い線膨張係数を有する絶縁膜を形成することができる。

[0088] 〔電子部品〕

本発明の絶縁膜の製造方法を用いることにより、上述の絶縁膜を有する電子部品、例えば表面保護膜、層間絶縁膜および平坦化膜から選択される1種以上の絶縁膜を有する電子部品を製造することができる。電子部品としては、例えば、半導体装置、多層配線板が挙げられる。

[0089] 例えば、基板と、金属配線および上記絶縁膜を含む再配線層とを有する電子部品が挙げられ、前記電子部品の製造方法は、前記絶縁膜を本発明の絶縁膜の製造方法を用いて形成する工程を有する。具体的には、この再配線層は、前記製造方法で形成した絶縁膜のパターン間にメッキ等により金属を充填し、必要に応じて、絶縁膜を形成し、金属を充填することを繰り返すことで形成することができる。

実施例

[0090] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。以下の実施例等の記載において、特に言及しない限り、「部」は「質量部」の意味で用いる。

[0091] 〔1〕物性の測定方法

〔1-1〕重合体の重量平均分子量（ M_w ）の測定方法

下記条件下でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法にてM_wを測定した。

- ・ カラム：東ソー社製カラムのT S K－Mおよび
T S K 2 5 0 0を直列に接続
- ・ 展開溶媒：テトラヒドロフラン
- ・ サンプル濃度：0. 0 1 質量%
- ・ 温度：4 0℃
- ・ 検出方法：屈折率法
- ・ 標準物質：ポリスチレン
- ・ G P C装置：東ソー製、装置名「H L C－8 2 2 0－G P C」

[0092] 〔1－2〕重合体の同定方法

重合体は、H－NMRおよび赤外分光分析により同定した。赤外分光分析は、以下の方法により行った。重合体を2－メチルエタノールに溶解させ、固形分濃度20質量%の溶液を調製した。ドクターブレード法により、ポリエチレンテレフタレートからなる基板上に前記溶液を塗布し、70℃で30分間、120℃で30分間加熱して塗膜を得た。基板から塗膜を剥がし、粘着テープにより塗膜を金枠に固定した後、120℃で2時間真空乾燥して、膜厚20μmの赤外評価用フィルムを得た。

[0093] 〔2〕重合体の合成

〔合成例1〕重合体（A1）の合成

フラスコ内で、窒素雰囲気下、20. 00 g (0. 125 mol) の2, 6－ジヒドロキシナフタレン、0. 58 g (0. 125 mmol) のジ－μ－ヒドロキシソープス〔(N, N, N', N'－テトラメチルエチレンジアミン)銅(II)〕クロリド、および380 mLの2－メトキシエタノールを含む混合液Aを調製した。窒素雰囲気下、混合液Aを25℃で攪拌しながら、混合液Aに、13. 7 gの31質量%過酸化水素水を2時間かけて滴下し、25℃で3時間攪拌し、混合液Bを調製した。その後、混合液Bに、1000 mLの水を加えた。析出した固形物を濾別し、濾物を80℃で真空乾燥し、

粉末状の重合体（A 1）を得た。重合体（A 1）の重量平均分子量は48,000であった。また、¹H-NMRから、重合体（A 1）は、ナフタレン環の1位と5位で、隣り合うナフタレン環と結合したポリナフチレンであると同定した。図2に、重合体（A 1）を120℃で15分加熱した後の赤外分光スペクトルと、重合体（A 1）を260℃で1時間加熱した後の赤外分光スペクトルの測定結果を示す。前記加熱処理により、3200～3500 cm⁻¹付近でのOH伸縮によるピーク強度が減少し、1735 cm⁻¹付近でのC=O伸縮によるピークが見られることから、重合体（A 1）は高温の加熱処理を受けることでキノン構造を形成したと考えられる。

[0094] [合成例2] 重合体（RA 1）の合成

p-tert-ブトキシスチレン70部と、スチレン10部とを、プロピレングリコールモノメチルエーテル150部に溶解させ、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、アゾビスイソブチロニトリル4部を用いて10時間重合させた。その後、反応溶液に硫酸を加えて反応温度を90℃に保持して10時間反応させ、p-tert-ブトキシスチレン単位を脱保護してp-ヒドロキシスチレン単位に変換した。得られた共重合体に酢酸エチルを加え、水洗を5回繰り返し、酢酸エチル層を分取し、溶剤を除去して、p-ヒドロキシスチレン／スチレン共重合体（RA 1）を得た。この重合体（RA 1）の重量平均分子量は9,000であった。

[0095] [3] 樹脂組成物の調製

 [実施例1]

合成例1の重合体（A 1）を100部、溶剤（B 1）としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを430部の量で均一に混合し、メンブランフィルターで異物を除去し、樹脂組成物を調製した。得られた組成物を用いて、所定の評価を行った。

[0096] [実施例2]

合成例1の重合体（A 1）を100部、架橋剤（C 1-1）としてメチル化メラミン樹脂（三和ケミカル（株）製、商品名「MW-30M」）を20

部、溶剤（Ｂ１）としてプロピレングリコールモノメチルエーテルを４３０部の量で均一に混合し、メンブランフィルターで異物を除去し、樹脂組成物を調製した。得られた組成物を用いて、所定の評価を行った。

[0097] [実施例３～５、比較例１]

実施例３～５および比較例１では、表１に示すとおりに配合成分の種類および量を変更したこと以外は実施例２と同様にして、樹脂組成物を調製した。得られた組成物を用いて、所定の評価を行った。

表１中の各成分の詳細は以下のとおりである。

[0098] 《ポリアリーレン（Ａ）その他の重合体》

重合体（Ａ１）：合成例１で得られた重合体

重合体（ＲＡ１）：合成例２で得られた重合体

《溶剤（Ｂ）》

・Ｂ１：プロピレングリコールモノメチルエーテル

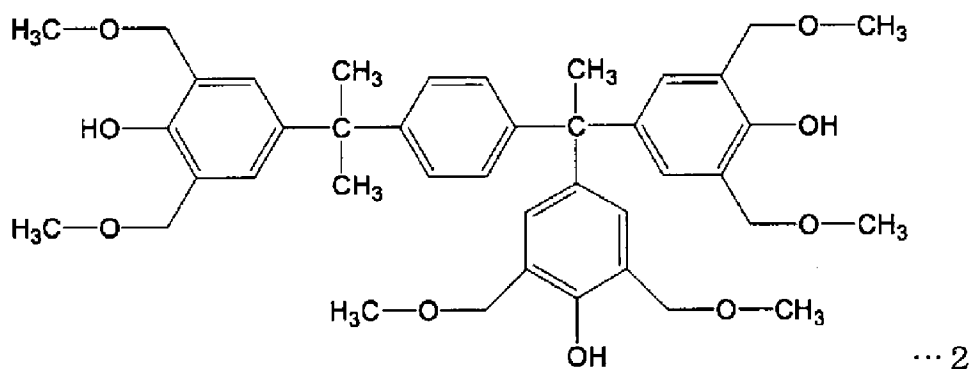
《架橋剤（Ｃ）》

・Ｃ１－１：メチル化メラミン樹脂

（三和ケミカル（株）製、商品名「MW－３０Ｍ」）

・Ｃ１－２：１，１－ビス（４－ヒドロキシフェニル）－１－〔４－〔１－（４－ヒドロキシフェニル）－１－メチルエチル〕フェニル〕エタンのメトキシメチロール化物（下記式２で表される化合物）

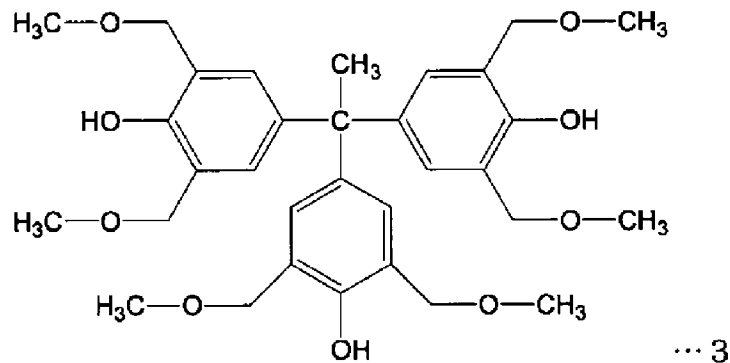
[0099] [化７]



・Ｃ１－３：１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタンのメト

キシメチロール化物（下記式 3 で表される化合物）

[0100] [化8]



・ C 2 - 1 : トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル

（ナガセケムテックス（株）製、商品名「デナコール E X 3 2 1 L」）

[0101] [4] 評価

樹脂組成物の評価方法は、以下のとおりである。

[4 - 1] レーザー加工性

4 インチのシリコンウエハに上記で得られた樹脂組成物をスピンコートし、その後、ホットプレートを用いて 9 0 ° C で 3 分間加熱し、厚さ 1 2 μ m の均一な樹脂膜を作製した。次いで、対流式オーブンを用いて 2 6 0 ° C で 1 時間加熱した。次いで、エキシマレーザー（L i g h t M a c h i n e r y 社製、装置名「I P E X - 8 4 8」）を用い、パターンマスクを介して、波長 2 4 8 n m の K r F エキシマレーザーをエネルギー密度 5 0 0 m J / c m² で、樹脂膜に 1 1 0 ショット照射した（樹脂膜の膜厚 1 μ m あたりの照射量は約 4 5 8 0 m J / c m²）。次いで、ドライエッチング装置で 1 0 0 W、6 0 秒間の酸素プラズマ照射しデスミア処理を行った。以上のようにして、樹脂膜表面のビアホール径が約 1 0 μ m のホールを有するパターンを形成した。その後、パターンにおけるホールの形状を、レーザー顕微鏡（オリンパス（株）製、M H L 1 1 0）を用いて測長した。樹脂膜表面のビアホール径 D とホール底面のホール径 d との比率 [式 (d / D) × 1 0 0 [%]] を以下の基準で評価した。

○：70%以上

×：70%未満

[0102] 〔4-2〕内部応力

8インチのシリコンウエハに上記で得られた樹脂組成物をスピンコートし、その後、ホットプレートを用いて90℃で3分間加熱し、厚さ12 μ mの均一な樹脂膜を作製した。次いで、対流式オーブンを用いて260℃で1時間加熱して、絶縁膜を形成した。絶縁膜形成前後のシリコンウエハの応力差を応力測定装置（TOHOテクノロジー（旧技術所有KLA-Tencor）社製FLX-2320-s）にて測定した。

[0103] 〔4-3〕耐熱性

上記〔4-2〕内部応力の欄で製造した絶縁膜の耐熱性を、5質量%熱重量減少温度（℃）にて評価した。5質量%熱重量減少温度は、熱重量分析法（TGA）で、窒素雰囲気下、昇温速度10℃/分にて測定した。

[0104] 〔4-4〕電気絶縁性

図1に示すような、基板1と前記基板1上に形成されたパターン状の銅箔2とを有する電気絶縁性評価用の基材3に上記で得られた樹脂組成物を塗布し、その後、ホットプレートを用いて110℃で5分間加熱し、銅箔2上での厚さが12 μ mである樹脂膜を有する基材を作製した。その後、120℃で30分、次いで150℃で30分、次いで200℃で1時間、対流式オーブンで加熱して、絶縁膜を得た。得られた試験基材をマイグレーション評価システム（タバイエスペック（株）社製 AEI, EHS-221MD）に投入し、温度121℃、湿度85%、圧力1.2気圧、印加電圧5Vの条件で100時間処理した。その後、試験基材の抵抗値（ Ω ）を測定し、電気絶縁性を確認した。

[0105]

[表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	比較例1
重合体(A1)	100部	100部	100部	100部	100部	
重合体(RA1)						100部
架橋剤(C1-1)		20部			15部	15部
架橋剤(C1-2)			20部			
架橋剤(C1-3)				20部		
架橋剤(C2-1)					5部	5部
溶剤(B1)	430部	430部	430部	430部	430部	430部
レーザー加工性	○	○	○	○	○	×
内部応力(MPa)	8	13	20	—	—	—
耐熱性(°C)	430	352	360	—	—	—
電気絶縁性(Ω)	$>10^{10}$	$>10^{10}$	$>10^{10}$	$>10^{10}$	$>10^{10}$	$>10^{10}$

—: 未測定

符号の説明

[0106] 1…基板、2…パターン状の銅箔、3…電気絶縁性評価用の基材

請求の範囲

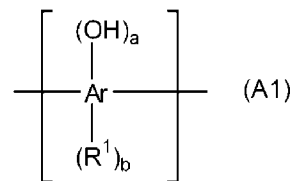
[請求項1] 式（A 1）で表される繰り返し構造単位を有するポリアリーレン（A）および溶剤（B）を含有する樹脂組成物の樹脂膜を基板上に形成する工程 1 と、

樹脂膜を加熱処理する工程 2 と、

レーザーアブレーション法により、加熱後の樹脂膜にパターンを形成する工程 3 と

を有する絶縁膜の製造方法。

[化1]



[式（A 1）中、A rは芳香族環であり；水酸基は前記芳香族環に結合する置換基であり；R¹は前記芳香族環に結合する置換基であり、ハロゲン原子または炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基であり、R¹は、複数存在する場合、互いに同一でもよく異なってもよく；a は 1 以上の整数であり、b は 0 以上の整数である。]

[請求項2] 工程 3 におけるレーザーの照射量が、工程 2 の加熱処理後の樹脂膜の膜厚 1 μm あたり、1, 0 0 0 m J / c m² 以上である請求項 1 に記載の絶縁膜の製造方法。

[請求項3] 工程 3 におけるレーザーが、エキシマレーザーである請求項 1 または 2 に記載の絶縁膜の製造方法。

[請求項4] 工程 2 における樹脂膜の加熱温度が、1 5 0 °C 以上である請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の絶縁膜の製造方法。

[請求項5] ポリアリーレン（A）において、式（A 1）中の A r がナフタレン環である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の絶縁膜の製造方法。

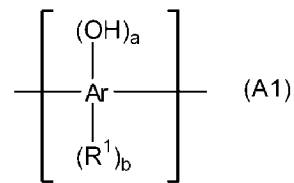
[請求項6] 式（A 1）で表される繰り返し構造単位を有するポリアリーレン（

A) と、

溶剤 (B) と

を含有するレーザーアブレーション用樹脂組成物。

[化2]



[式 (A 1) 中、A r は芳香族環であり；水酸基は前記芳香族環に結合する置換基であり；R¹は前記芳香族環に結合する置換基であり、ハロゲン原子または炭素数 1 ～ 1 0 のアルキル基であり、R¹は、複数存在する場合、互いに同一でもよく異なってもよく；a は 1 以上の整数であり、b は 0 以上の整数である。]

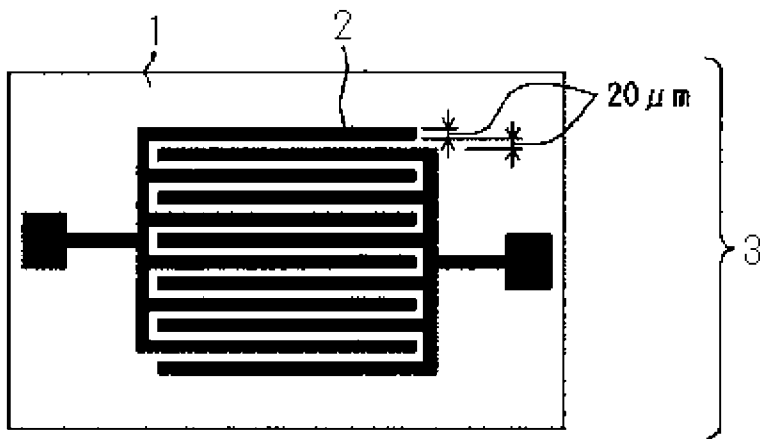
[請求項7] 請求項 1 ～ 5 のいずれか 1 項に記載の製造方法によって得られた絶縁膜。

[請求項8] 請求項 7 に記載の絶縁膜を有する電子部品。

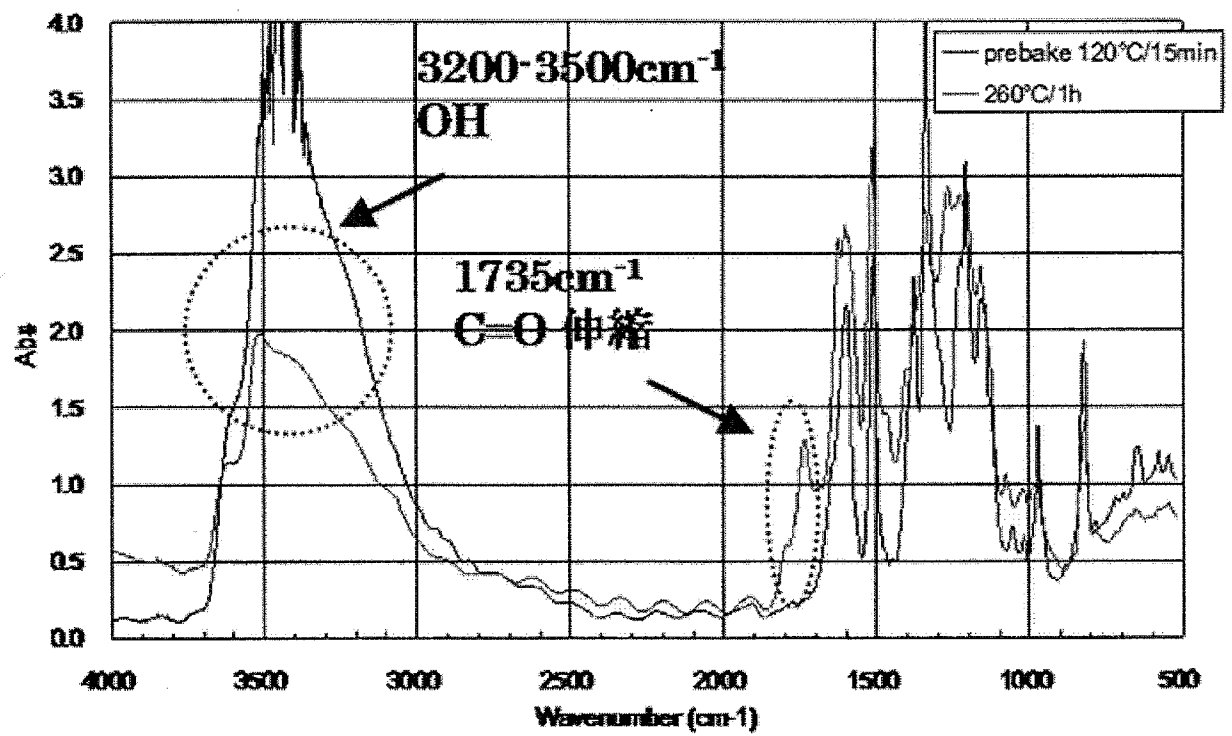
[請求項9] 基板と、

金属配線および請求項 7 に記載の絶縁膜を含む再配線層とを有する電子部品。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050972

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/36(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/00-7/18, G03F7/36, H05K1/03, H05K3/28, H05K3/46, B23K26/36, H01B3/30, C08G61/10, C08L65/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2016
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2016	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2016

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2003-183362 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 03 July 2003 (03.07.2003), claims; paragraphs [0004], [0050], [0063]; paragraph [0066], example 17, referential examples; paragraph [0067] (Family: none)	7-8 9
Y	JP 2013-167693 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 August 2013 (29.08.2013), claim 5; paragraphs [0094] to [0099]; fig. 6, 7 (Family: none)	9
A	JP 2004-071703 A (Asahi Kasei EMD Corp.), 04 March 2004 (04.03.2004), claims (Family: none)	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
17 February 2016 (17.02.16)

Date of mailing of the international search report
01 March 2016 (01.03.16)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/050972

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2012/036130 A1 (Asahi Kasei E-materials Corp.), 22 March 2012 (22.03.2012), claims; paragraphs [0175] to [0178] & JP 2012-123378 A & JP 2012-82404 A & US 2013/0168829 A1 claims; paragraphs [0197] to [0200] & CN 103097460 A & KR 10-2013-0054366 A & KR 10-2015-0047632 A & TW 201224046 A	1-9
A	JP 2006-108165 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 20 April 2006 (20.04.2006), claims (Family: none)	1-9
A	JP 2008-065081 A (JSR Corp.), 21 March 2008 (21.03.2008), claims (Family: none)	1-9
P, A	WO 2015/178074 A1 (JSR Corp.), 26 November 2015 (26.11.2015), claims (Family: none)	1-9
A	JP 10-018059 A (Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), 20 January 1998 (20.01.1998), claims (Family: none)	1-9

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/36(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, H01L21/312(2006.01)i, H05K1/03(2006.01)i, H05K3/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. G03F7/00-7/18, G03F7/36, H05K1/03, H05K3/28, H05K3/46, B23K26/36, H01B3/30, C08G61/10, C08L65/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2016年
日本国実用新案登録公報	1996-2016年
日本国登録実用新案公報	1994-2016年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X Y	JP 2003-183362 A (日立化成工業株式会社) 2003.07.03, [特許請求の範囲], [0004], [0050], [0063], [0066] 実施例17, 参考例, [0067] (ファミリーなし)	7-8 9
Y	JP 2013-167693 A (日立化成株式会社) 2013.08.29, [請求項5], [0094] - [0099], [図6], [図7] (ファミリーなし)	9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

17.02.2016

国際調査報告の発送日

01.03.2016

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

倉持 俊輔

2H

3209

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2004-071703 A (旭化成エレクトロニクス株式会社) 2004. 03. 04, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-9
A	WO 2012/036130 A1 (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2012. 03. 22, 請求の範囲, [0175] - [0178] & JP 2012-123378 A & JP 2012-82404 A & US 2013/0168829 A1, Claims, [0197]-[0200] & CN 103097460 A & KR 10-2013-0054366 A & KR 10-2015-0047632 A & TW 201224046 A	1-9
A	JP 2006-108165 A (住友ベークライト株式会社) 2006. 04. 20, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-9
A	JP 2008-065081 A (J S R株式会社) 2008. 03. 21, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-9
P, A	WO 2015/178074 A1 (J S R株式会社) 2015. 11. 26, 請求の範囲 (ファミリーなし)	1-9
A	JP 10-018059 A (大日本インキ化学工業株式会社) 1998. 01. 20, [特許請求の範囲] (ファミリーなし)	1-9