

(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
2010 年 6 月 17 日(17.06.2010)



(10) 国際公開番号
WO 2010/067665 A1

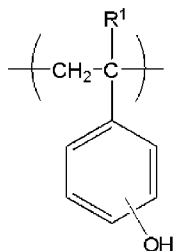
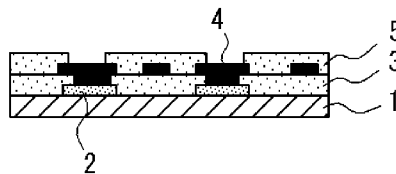
- (51) 国際特許分類:
G03F 7/075 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/068146
- (22) 国際出願日: 2009 年 10 月 21 日(21.10.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2008-312668 2008 年 12 月 8 日(08.12.2008) JP
特願 2008-312669 2008 年 12 月 8 日(08.12.2008) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): J S R 株式会社 (JSR 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: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 伊藤 淳史 (ITOU Atsushi) [JP/JP]; 〒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). 浅野 重人 (ASANO Shigehito) [JP/JP]; 〒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: 小島 清路 (KOJIMA Seiji); 〒4560031 愛知県名古屋市中熱田区神宮三丁目 8 番 2 0 号 神宮東熱田ビル 4 階 Aichi (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, 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, IS, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

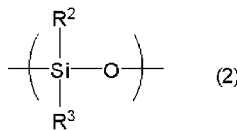
(54) Title: PHOTSENSITIVE INSULATING RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(54) 発明の名称: 感光性絶縁樹脂組成物及びその硬化物

[図2]



(1)



(2)

(57) Abstract: Disclosed is a photosensitive insulating resin composition having excellent resolution and electrical insulating properties, which causes less warping of a substrate during the formation of an insulating film. Also disclosed is a cured product of the composition. The photosensitive insulating resin composition contains (A) a block copolymer having a structural unit (a1) represented by formula (1) and a structural unit (a2) represented by formula (2), (B) a crosslinking agent, (C) a photosensitive compound and (D) a solvent. (In formula (1), R¹ represents a hydrogen atom or an alkyl group having 1-4 carbon atoms. In formula (2), R² and R³ each represents an alkyl group having 1-4 carbon atoms.)

(57) 要約: 本発明の目的は、絶縁膜を形成する際の基板の反りが抑えられ、且つ優れた解像性、電気絶縁性等を有する感光性絶縁樹脂組成物、及びこれが硬化されてなる硬化物を提供することである。本発明の感光性絶縁樹脂組成物は、(A) 下記式(1)で表される構造単位(a1)と、下記式

(2)で表される構造単位(a2)とを有するブロック共重合体、(B)架橋剤、(C)光感応性化合物、(D)溶剤を含有する。[式(1)のR¹は水素原子又は炭素数1~4のアルキル基を表す。また、式(2)のR²及びR³は炭素数1~4のアルキル基を表す。]



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

明 細 書

発明の名称：感光性絶縁樹脂組成物及びその硬化物

技術分野

[0001] 本発明は、半導体素子等の層間絶縁膜、平坦化膜、表面保護膜（オーバーコート膜、パッシベーション膜等）、高密度実装基板用絶縁膜、感光性接着剤、感圧接着剤等に用いられる感光性絶縁樹脂組成物及びそれが硬化されてなる絶縁性の硬化物に関する。更に詳しくは、特定のブロック共重合体が含有されているため、絶縁膜を形成する際の基板の反りを抑えることができ、且つ永久膜レジストとして、解像性に優れるとともに、良好な密着性、熱衝撃性、電気絶縁性、パターニング性及び伸び等を有する硬化物を形成することができる感光性絶縁樹脂組成物、及びそれが硬化されてなる硬化物に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子機器の半導体素子に用いられる層間絶縁膜、表面保護膜等として、優れた耐熱性及び機械的特性等を有するポリイミド系樹脂が広く使用されている。また、生産性及び膜形成精度等を向上させるため、感光性を付与した感光性ポリイミド系樹脂が種々検討されている。例えば、特許文献1及び特許文献2には、それぞれ、ポリイミド前駆体にエステル結合又はイオン結合により光架橋基を導入したネガ型の樹脂、及びポリイミド前駆体とオルソキノンジアジド化合物からなるポジ型の樹脂が記載されている。

[0003] 更に、半導体素子の高集積化に伴って、膜形成精度をより向上させるため、種々の感光性ポリイミド系樹脂が提案されている。例えば、特許文献3及び特許文献4には、それぞれ、ポリイミド前駆体にイオン結合により光架橋基を導入した感光性ポリイミド系樹脂を含有する組成物、及びポリイミド前駆体にエステル結合により光架橋基を導入した感光性ポリイミド系樹脂を含有する組成物が記載されている。また、特許文献5にも、芳香族ポリイミド前駆体に多官能アクリル化合物を配合したネガ型感光性組成物が記載さ

れている。更に、ポリイミド系樹脂を含有する組成物ではない他の樹脂組成物として、特許文献6には、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂、架橋剤及び光感応性酸発生剤を含有する感光性絶縁樹脂組成物が記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平05-5996号公報

特許文献2：特開2000-98601号公報

特許文献3：特開昭54-145794号公報

特許文献4：特開平03-186847号公報

特許文献5：特開平08-50354号公報

特許文献6：特開2003-215802号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] しかしながら、特許文献1に記載されたネガ型の樹脂では、解像性や膜形成に問題があり、特許文献2に記載されたポジ型の樹脂では、耐熱性や電気絶縁性、基板への密着性等に問題がある。また、その他にも多数の特許出願がなされているが、半導体素子の高集積化、薄型化等による要求特性を十分に満足するものとはいえない。更に、硬化後の膜減り（体積収縮率）や硬化時の多段階ベーク、雰囲気制御等の問題点を抱えており、工業的に実施する場合には使用し難いという問題が指摘されている。また、特許文献3、4に記載された組成物では、イミド化するための閉環工程を必要としており、溶剤現像であるため解像性が十分でないという欠点があり、特許文献5に記載された組成物でも、同様な問題点が指摘されている。更に、特許文献6に記載された組成物を用いて形成される絶縁膜では、絶縁膜を形成する際に生じる基板の反りが問題になっている。

[0006] 本発明は、上記の従来技術の問題点を解決するものであり、より具体的に

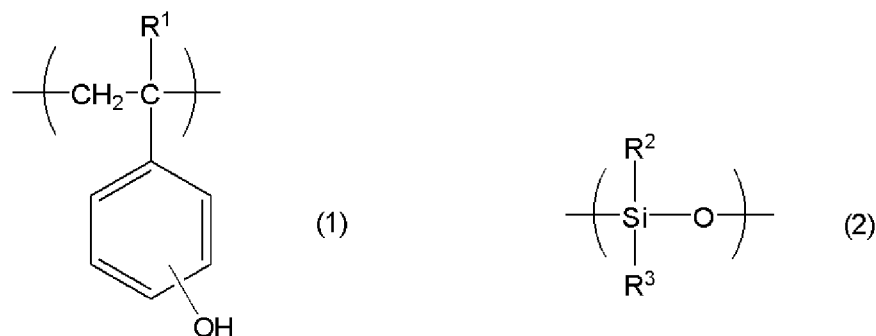
は、絶縁膜等を形成する感光性絶縁樹脂組成物であって、絶縁膜を形成する際の基板の反りが抑えられ、且つ優れた解像性、電気絶縁性等を有する感光性絶縁樹脂組成物、及びこの組成物が硬化されてなる絶縁膜等の硬化物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0007] 本発明は以下のとおりである。

1. (A) 下記式(1)で表される構造単位(a1)と、下記式(2)で表される構造単位(a2)とを有するブロック共重合体、
- (B) 架橋剤、
- (C) 光感応性化合物、
- (D) 溶剤、を含有することを特徴とする感光性絶縁樹脂組成物。

[化1]



[式(1)のR¹は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基を表す。また、式(2)のR²及びR³は炭素数1～4のアルキル基を表す。]

2. 前記構造単位(a1)と前記構造単位(a2)との合計を100モル%とした場合に、該構造単位(a1)の含有割合が20～90モル%である前記1.に記載の感光性絶縁樹脂組成物。

3. 前記ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が、3,000～30,000である前記1.又は2.に記載の感光性絶縁樹脂組成物。

4. 更に密着助剤(E)を含有する前記1.乃至3.のうちのいずれかに記載の感光性絶縁樹脂組成物。

5. 更に架橋微粒子（F）を含有する前記 1.乃至 4.のうちのいずれかに記載の感光性絶縁樹脂組成物。

6. 前記架橋剤（B）が、分子中に 2 個以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物（b 1）、オキシラン環含有化合物（b 2）及びオキセタニル環含有化合物（b 3）から選ばれる少なくとも 1 種の化合物であり、

前記光感応性化合物（C）が、光感応性酸発生剤であり、

且つ、ネガ型の感光性絶縁樹脂組成物である前記 1.乃至 5.のうちのいずれかに記載の感光性絶縁樹脂組成物。

7. 前記光感応性酸発生剤が、ヒドロキシル基含有オニウム塩である前記 6.に記載の感光性絶縁樹脂組成物。

8. 前記光感応性化合物（C）が、キノンジアジド基を有する化合物であり、

且つ、ポジ型の感光性絶縁樹脂組成物である前記 1.乃至 5.のうちのいずれかに記載の感光性絶縁樹脂組成物。

9. 前記架橋剤（B）が、分子中に 2 個以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物（b 1）及びオキシラン環含有化合物（b 2）のうちの少なくとも一方である前記 8.に記載の感光性絶縁樹脂組成物。

10. 前記 1.乃至 9.のうちのいずれかに記載の感光性絶縁樹脂組成物が硬化されてなることを特徴とする硬化物。

発明の効果

[0008] 本発明の感光性絶縁樹脂組成物は、特定のブロック共重合体が含有されているため、絶縁膜を形成する際の基板の反りが十分に抑えられ、且つ優れた解像性、電気絶縁性等を有する硬化物を形成することができる。

また、構造単位（a 1）と構造単位（a 2）との合計を 100 モル%とした場合に、構造単位（a 1）の含有割合が 20～90 モル%である場合は、優れたアルカリ現像性が得られると共に、得られる絶縁膜の応力を十分に低減することができる。

更に、ブロック共重合体（Ａ）のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が、３，０００～３０，０００である場合は、絶縁膜の解像性、熱衝撃性、耐熱性及び残膜率等をより向上させることができる。

また、密着助剤（Ｅ）を含有する場合は、基材と絶縁膜等の硬化物との密着性をより向上させることができる。

更に、架橋微粒子（Ｆ）を含有する場合は、硬化物の耐久性及び熱衝撃性等をより向上させることができる。

更に、架橋剤（Ｂ）が、分子中に２個以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物（ｂ１）、オキシラン環含有化合物（ｂ２）及びオキセタニル環含有化合物（ｂ３）から選ばれる少なくとも１種の化合物であり、光感応性化合物（Ｃ）が、光感応性酸発生剤であり、且つ、ネガ型の感光性絶縁樹脂組成物である場合には、ネガ型のパターンを形成することができ、絶縁膜を形成する際の基板の反りが十分に抑えられ、且つ優れた解像性、電気絶縁性等を有する絶縁膜等の硬化物を形成することができる。

また、光感応性酸発生剤が、ヒドロキシル基含有オニウム塩である場合は、架橋剤（Ｂ）と、ブロック共重合体（Ａ）又はフェノール性低分子化合物との反応が促進され、ネガ型のパターンを容易に形成することができる。

更に、光感応性化合物（Ｃ）が、キノンジアジド基を有する化合物であり、且つ、ポジ型の感光性絶縁樹脂組成物である場合には、ポジ型のパターンを形成することができ、絶縁膜を形成する際の基板の反りが十分に抑えられ、且つ優れた解像性、電気絶縁性等を有する絶縁膜等の硬化物を形成することができる。

また、架橋剤（Ｂ）が、分子中に２個以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物（ｂ１）及びオキシラン環含有化合物（ｂ２）のうちの少なくとも一方である場合は、優れたアルカリ現像性が得られると共に、得られる絶縁膜の応力を十分に低減することができる。

本発明の硬化物は、本発明の感光性絶縁樹脂組成物が硬化されてなり、優

れた解像性、電気絶縁性等を有する。

図面の簡単な説明

[0009] [図1]半導体素子の断面を説明する模式図である。

[図2]半導体素子の断面を説明する模式図である。

[図3]電気絶縁性評価用の基材を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明を詳しく説明する。尚、本明細書において、「(メタ) アクリル」は、「アクリル」又は「メタクリル」を意味する。また、「(メタ) アクリレート」は、「アクリレート」又は「メタクリレート」を意味する。

[0011] [1] 感光性絶縁樹脂組成物

本発明の感光性絶縁樹脂組成物（以下、「樹脂組成物」ということもある。）は、(A) 前記式(1)により表される構造単位(a1)と、前記式(2)により表される構造単位(a2)とを有するブロック共重合体、(B) 架橋剤、(C) 光感応性化合物、並びに(D) 溶剤、を含有する。

[0012] (A) ブロック共重合体

本発明における「ブロック共重合体(A)」は、アルカリ可溶性樹脂であり、前記式(1)で表される構造単位(a1)と、前記式(2)で表される構造単位(a2)とを有する。構造単位(a1)は、ヒドロキシスチレン単位又はヒドロキシスチレンアルキル誘導体単位（但し、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、プロピル基及びブチル基である場合、直鎖状でもよく、分岐していてもよい。）であり、構造単位(a2)は、ジアルキルシロキサン単位（但し、アルキル基はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、プロピル基及びブチル基である場合、直鎖状でもよく、分岐していてもよい。）である。

[0013] ブロック共重合体(A)は、AB型、即ち、構造単位(a1)からなるブロック及び構造単位(a2)からなるブロックのうちのいずれか一方のブロックの片末端に、他方のブロックが結合されたブロック共重合体でもよく、ABA型、即ち、構造単位(a1)からなるブロック及び構造単位(a2)

からなるブロックのうちのいずれか一方のブロックの両末端に、他方のブロックが結合されたブロック共重合体でもよい。これらのうちでは、より解像度に優れるため、A B型ブロック共重合体が好ましい。尚、ブロック共重合体(A)は、通常、構造単位(a 1)からなるブロックと、構造単位(a 2)からなるブロックとが結合したA B型ブロック共重合体である。

[0014] 構造単位(a 1)の形成に用いる単量体としては、4-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシー α -メチルスチレン等が挙げられる。

また、構造単位(a 2)の形成に用いる単量体としては、 $R^x_2Si(OR^y)_2$ を用いることができる。ここで、 R^x はメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、2個の R^x は同じ基であってもよく、異なってもよい。また、プロピル基及びブチル基である場合、直鎖状でもよく、分岐していてもよい。また、この R^x は、重合後、構造単位(a 2)が有する R^1 及び R^2 となるアルキル基である。更に、 R^y もメチル基、エチル基、プロピル基又はブチル基であり、2個の R^y は同じ基であってもよく、異なってもよい。また、プロピル基及びブチル基である場合、直鎖状でもよく、分岐していてもよい。前記 $R^x_2Si(OR^y)_2$ で表される単量体としては、例えば、ジメチルジメトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジプロピルジメトキシシラン等が挙げられる。

[0015] ブロック共重合体(A)を構成する構造単位(a 1)と構造単位(a 2)との含有割合は特に限定されないが、構造単位(a 1)と構造単位(a 2)との合計を100モル%とした場合に、構造単位(a 1)が20~90モル%であることが好ましく、40~80モル%であることがより好ましい。また、構造単位(a 2)は10~80モル%であることが好ましく、20~60モル%であることがより好ましい。

[0016] 更に、ブロック共重合体(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定した重量平均分子量は特に限定されないが、絶縁膜の解像性、熱衝撃性、耐熱性及び残膜率等の観点から、3,000以上であることが好ましく、3,000~30,000であることがより好ましい。

- [0017] また、感光性絶縁樹脂組成物に含有されるブロック共重合体（A）の含有割合は特に限定されないが、溶剤（D）を除く他の成分の合計量を100質量%とした場合に、30～90質量%であることが好ましく、40～80質量%であることがより好ましい。このブロック共重合体（A）の含有割合が30～90質量%であれば、感光性絶縁樹脂組成物を用いて形成された絶縁膜がアルカリ水溶液による十分な現像性を有しているため好ましい。
- [0018] 更に、樹脂組成物にはフェノール性低分子化合物が配合されていてもよい。このフェノール性低分子化合物としては、例えば、4，4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4，4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、トリス（4-ヒドロキシフェニル）メタン、1，1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-フェニルエタン、トリス（4-ヒドロキシフェニル）エタン、1，3-ビス〔1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、1，4-ビス〔1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル〕ベンゼン、4，6-ビス〔1-（4-ヒドロキシフェニル）-1-メチルエチル〕-1，3-ジヒドロキシベンゼン、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、1，1，2，2-テトラ（4-ヒドロキシフェニル）エタン等が挙げられる。これらのフェノール性低分子化合物は、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。
- [0019] フェノール性低分子化合物の配合量は、ブロック共重合体（A）を100質量部とした場合に、40質量部以下であることが好ましく、1～30質量部であることがより好ましい。
- [0020] ブロック共重合体（A）は、上記構造単位（a2）の構造を有する高分子ラジカル重合開始剤を用いた、ラジカル重合法により製造することができる。市販されている高分子ラジカル重合開始剤としては、例えば、和光純薬社製の商品名「VPS-1001」等を挙げることができる。
- [0021] 重合溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等のアミド系溶媒、ベンゼン、トルエン、キシレン、ヘキ

サン、シクロヘキサン等の炭化水素系溶媒、 γ -ブチロラクトン、乳酸エチル等のエステル系溶媒、シクロヘキシルベンゾフェノン、シクロヘキサノン等のケトン系溶媒などを用いることができる。

また、ラジカル重合開始剤の使用量は、導入する構造単位（a 2）の割合により適宜決定することができる。反応温度は、末端が保護されたリビンググループが解裂されるのに必要なエネルギーによって決定され、例えば、60～200℃とすることができる。

[0022] （B）架橋剤

本発明における架橋剤（B）は、熱や酸等の外部刺激により反応し、架橋剤同士や他の成分（例えば（A）成分の重合体）と架橋反応して、3次元架橋構造を形成するものであればよく、特に限定されない。

[0023] 本発明の感光性絶縁樹脂組成物がネガ型の樹脂組成物である場合、架橋剤（B）としては、分子中に2個以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物（以下、「アミノ基含有化合物」という。）（b 1）、オキシラン環含有化合物（b 2）、及びオキセタニル環含有化合物（b 3）から選ばれる少なくとも1種の化合物（以下、「架橋剤（B 1）」ともいう。）を用いることが好ましい。

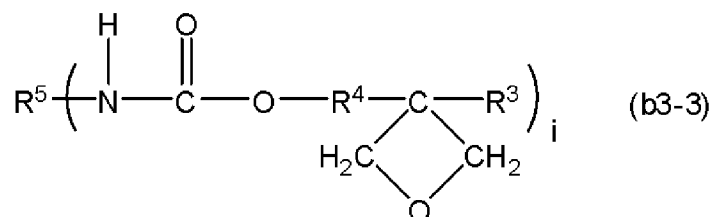
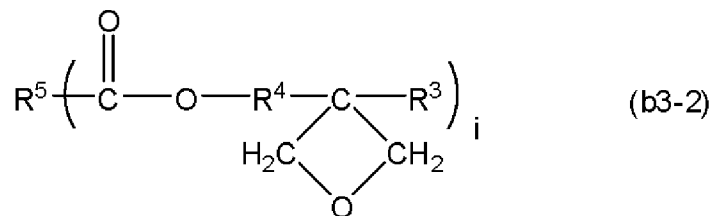
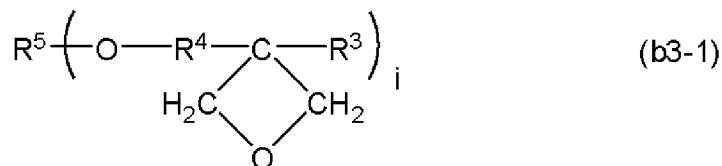
[0024] アミノ基含有化合物（b 1）は特に限定されないが、例えば、（ポリ）メチロール化メラミン、（ポリ）メチロール化グリコールウリル、（ポリ）メチロール化ベンゾグアナミン、（ポリ）メチロール化ウレア等の窒素化合物中の活性メチロール基（ CH_2OH 基）の全部又は一部（少なくとも2個）がアルキルエーテル化された化合物が挙げられる。ここで、アルキルエーテルを構成するアルキル基としては、メチル基、エチル基又はブチル基が挙げられ、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、アルキルエーテル化されていないメチロール基は、一分子内で自己縮合していてもよく、二分子間で縮合して、その結果、オリゴマー成分が形成されていてもよい。具体的には、ヘキサメトキシメチルメラミン、ヘキサブトキシメチルメラミン、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を用いることができる。

[0025] オキシラン環含有化合物（b 2）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、特に限定されないが、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等が挙げられる。

また、オキセタニル環含有化合物（b 3）としては、分子内にオキセタニル環が含有されていればよく、特に限定されないが、例えば、下記一般式（b 3-1）で表される化合物、下記一般式（b 3-3）で表される化合物、及び下記一般式（b 3-2）で表される化合物等を挙げるることができる。

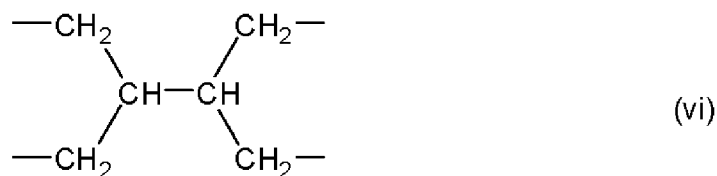
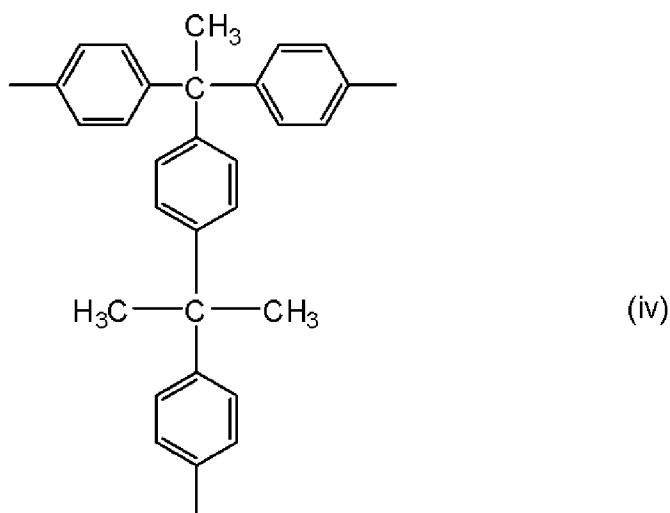
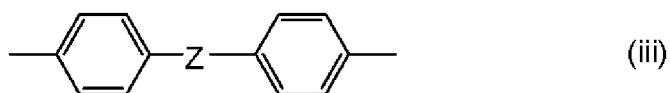
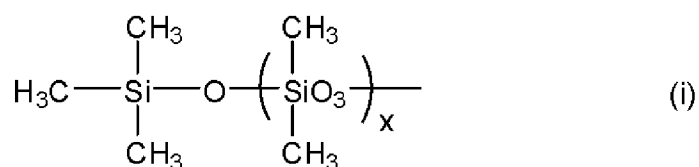
[0026] [化2]



[0027] 前記一般式（b 3-1）～（b 3-3）の各々において、R³はメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基であり、R⁴はメチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基であり、R⁵はメチル基、エチル基、プロピ

ル基、ヘキシル基等のアルキル基；フェニル基、キシリル基等のアリール基；下記式（i）で表されるジメチルシロキサン残基；メチレン基、エチレン基、プロピレン基等のアルキレン基；フェニレン基；又は下記式（i i）～（v i）で表される基を示し、i はR⁵の価数に等しく、1～4の整数である。

[0028] [化3]



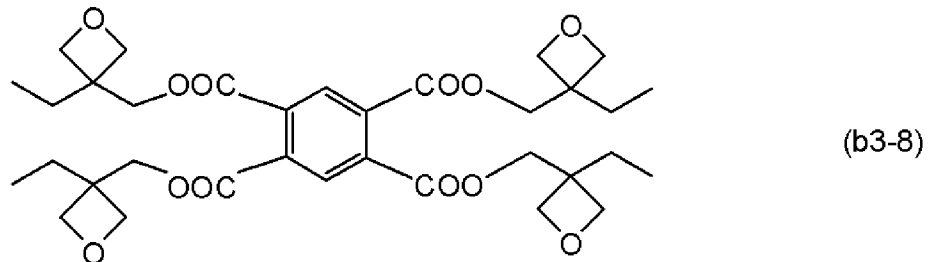
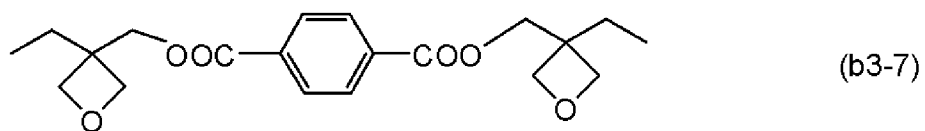
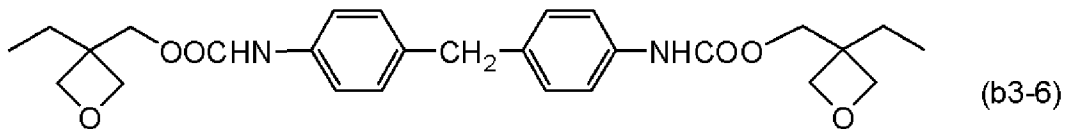
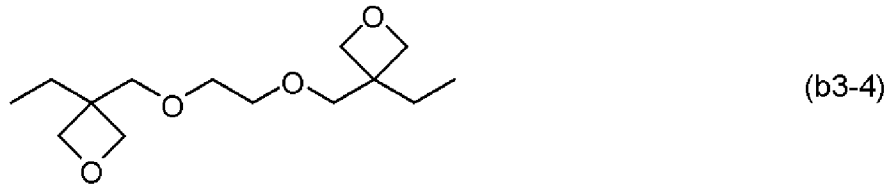
[0029] 前記式 (i) 及び (i i) における x 及び y は、それぞれ独立に、0 ~ 5 の整数である。

また、前記式 (i i i) における Z は、単結合、又は、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 若しくは $-\text{SO}_2-$ で表される 2 価の基である。

[0030] 前記一般式 (b 3-1) ~ (b 3-3) で表わされる化合物の具体例としては、1, 4-ビス { [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] メチル } ベンゼン (商品名「OXT-121」、東亜合成社製)、3-エチル-3- { [(3-エチルオキシタン-3-イル) メトキシ] メチル } オキシタン (商品名「OXT-221」、東亜合成社製)、ビス [(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) メチルーフェニル] エーテル、ビス [(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) メチルーフェニル] プロパン、ビス [(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) メチルーフェニル] スルホン、ビス [(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) メチルーフェニル] ケトン、ビス [(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) メチルーフェニル] ヘキサフロロプロパン、トリ [(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、テトラ [(3-エチル-3-オキシタニルメトキシ) メチル] ベンゼン、及び下記の化学式 (b 3-4)、(b 3-6) ~ (b 3-8) で表される化合物等を挙げることができる。

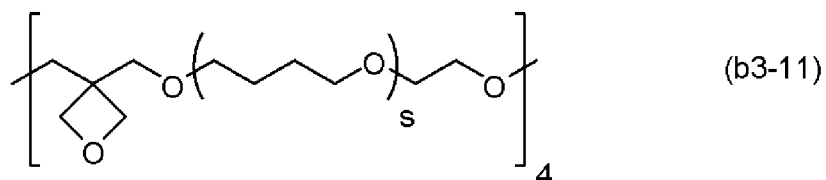
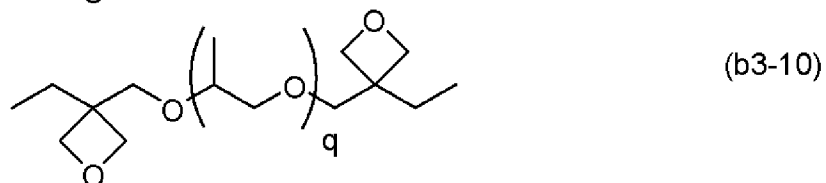
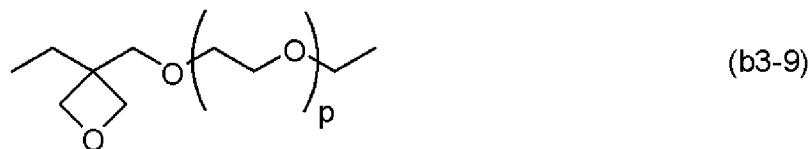
[0031]

[化4]



[0032] また、これらの化合物以外に、高分子量の多価オキセタン環を有する化合物を用いることができる。具体的には、例えば、オキセタンオリゴマー（商品名「Oligo-OXT」、東亜合成社製）、及び下記の化学式（b3-9）～（b3-11）で表される化合物等を挙げることができる。

[0033] [化5]



- [0034] 前記式 (b 3-9) ~ (b 3-11) における p、q 及び s は、それぞれ独立に、0 ~ 10000 の整数である。
- [0035] これらのオキセタニル環含有化合物 (b 3) のなかでも、1, 4-ビス { [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] メチル} ベンゼン (商品名「OXT-121」、東亜合成社製)、3-エチル-3- { [(3-エチルオキセタン-3-イル) メトキシ] メチル} オキセタン (商品名「OXT-221」、東亜合成社製) が好ましい。
- [0036] 架橋剤 (B 1) としては、アミノ基含有化合物 (b 1)、オキシラン環含有化合物 (b 2) が好ましく、アミノ基含有化合物 (b 1) とオキシラン環含有化合物 (b 2) とを併用することがより好ましい。また、併用する場合、合計を 100 質量%としたときに、オキシラン環含有化合物 (b 2) が 50 質量%以下であることが好ましく、5 ~ 40 質量%であることがより好ましい。このような質量割合で併用した場合、高解像性を損なうことなく、且つ耐薬品性に優れた絶縁膜等の硬化物を形成することができるため好ましい。
- [0037] 架橋剤 (B 1) の含有量は、ブロック共重合体 (A) を 100 質量部とした場合に、1 ~ 100 質量部であることが好ましく、5 ~ 50 質量部であることがより好ましい。この架橋剤 (B 1) の含有量が 1 ~ 100 質量部であれば、硬化反応が十分に進行し、形成される絶縁膜は高解像度で良好なパターン形状を有し、且つ耐熱性、電気絶縁性等に優れるため好ましい。
- [0038] また、本発明の感光性絶縁樹脂組成物がポジ型の樹脂組成物である場合、架橋剤 (B) としては、前記アミノ基含有化合物 (b 1)、前記オキシラン環含有化合物 (b 2)、前記オキセタニル環含有化合物 (b 3)、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。)、アルデヒド基含有フェノール化合物、及びメチロール基含有フェノール化合物等から選ばれる少なくとも 1 種の化合物 (以下、「架橋剤 (B 2)」ともいう。) を用いることが好ましい。

尚、これらの架橋剤 (B 2) は、1 種のみ用いてもよく、2 種以上を併用

してもよい。

[0039] 架橋剤（B 2）としては、アミノ基含有化合物（b 1）、オキシラン環含有化合物（b 2）、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、2, 6-ビス（ヒドロキシメチル）-*p*-クレゾール、ヘキサメトキシメチルメラミン等が好ましい。

また、アミノ基含有化合物（b 1）とオキシラン環含有化合物（b 2）とを併用することもでき、併用する場合、合計を100質量%としたときに、オキシラン環含有化合物（b 2）が50質量%以下であることが好ましく、5～40質量%であることがより好ましい。このような質量割合で併用した場合、高解像性を損なうことなく、且つ耐薬品性に優れた硬化膜を形成することができるため好ましい。

[0040] 架橋剤（B 2）の含有量は、ブロック共重合体（A）を100質量部とした場合に、1～100質量部であることが好ましく、5～50質量部であることがより好ましい。この架橋剤（B 2）の含有量が1～100質量部であれば、硬化反応が十分に進行し、形成される絶縁膜は高解像度で良好なパターン形状を有し、且つ耐熱性、電気絶縁性等に優れるため好ましい。

[0041] （C）光感応性化合物

本発明における光感応性化合物（C）は、放射線などの照射により酸を発生する化合物（酸発生剤）であればよく、特に限定されない。

[0042] 本発明の感光性絶縁樹脂組成物がネガ型の樹脂組成物である場合、光感応性化合物（C）としては、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物、スルホンイミド化合物、ジアゾメタン化合物等が挙げられる（以下、これらを「光感応性酸発生剤（C 1）」又は「酸発生剤（C 1）」ともいう。）。

この光感応性酸発生剤（C 1）は、放射線などの照射により酸を発生し、この酸の触媒作用により、架橋剤（B 1）中のアルキルエーテル基と、ブロック共重合体（A）又はフェノール性低分子化合物中のフェノール環とが脱アルコールをとまって反応することにより、ネガ型のパターンが形成され

る。

[0043] オニウム塩化合物としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、ピリジニウム塩等が挙げられる。好ましいオニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウム *p*-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフリオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウム *p*-トルエンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-*t*-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウム *p*-トルエンスルホネート、4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフリオロメタンスルホネート等が挙げられる。

[0044] ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素化合物、ハロアルキル基含有複素環式化合物等が挙げられる。好ましいハロゲン含有化合物の具体例としては、1,10-ジブロモ-*n*-デカン、1,1-ビス(4-クロロフェニル)-2,2,2-トリクロロエタン、フェニル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、4-メトキシフェニル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、スチリル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン、ナフチル-ビス(トリクロロメチル)-*s*-トリアジン等の *s*-トリアジン誘導体が挙げられる。

[0045] ジアゾケトン化合物としては、例えば、1,3-ジケト-2-ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等が挙げられ、具体例としては、フェノール類の1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸エステル化合物等が挙げられる。

[0046] スルホン化合物としては、例えば、 β -ケトスルホン化合物、 β -スルホニルスルホン化合物及びこれらの化合物の α -ジアゾ化合物等が挙げられ、

具体例としては、4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェナシルスルホニル）メタン等が挙げられる。

[0047] スルホン酸化合物としては、例えば、アルキルスルホン酸エステル類、ハロアルキルスルホン酸エステル類、アリールスルホン酸エステル類、イミノスルホネート類等が挙げられる。好ましい具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホネート、*o*-ニトロベンジル *p*-ートルエンスルホネート等が挙げられる。

[0048] スルホンイミド化合物の具体例としては、*N*-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、*N*-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、*N*-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、*N*-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ビスクロ〔2，2，1〕ヘプト-5-エン-2，3-ジカルボキシイミド、*N*-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ナフチルイミド等が挙げられる。

[0049] ジアゾメタン化合物の具体例としては、ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン等が挙げられる。

酸発生剤（C1）としては、オニウム塩化合物が好ましく、ヒドロキシル基含有オニウム塩化合物がより好ましい。

これらの酸発生剤（C1）は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0050] 酸発生剤（C1）の含有量は、ネガ型感光性絶縁樹脂組成物の感度、解像度、パターン形状等を確保する観点から、ブロック共重合体（A）、又はフェノール性低分子化合物が配合される場合は、これらの合計を100質量部とした場合に、0.1～10質量部とすることができ、0.3～5質量部とすることが好ましい。酸発生剤（C1）の含有量が0.1質量部未満であると、硬化が不十分になり、耐熱性が低下することがある。一方、10質量部を越えると、放射線に対する透明性が低下し、パターン形状の劣化を招くこ

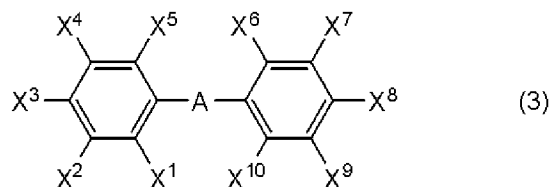
とがある。

[0051] また、本発明の感光性絶縁樹脂組成物がポジ型の樹脂組成物である場合、光感応性化合物（C）としては、キノンジアジド基含有化合物（以下、「キノンジアジド基含有化合物（C2）」ともいう。）を用いることが好ましい。

[0052] キノンジアジド基含有化合物（C2）とは、フェノール性水酸基を少なくとも1個有する化合物と、1，2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸又は1，2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル化合物である。

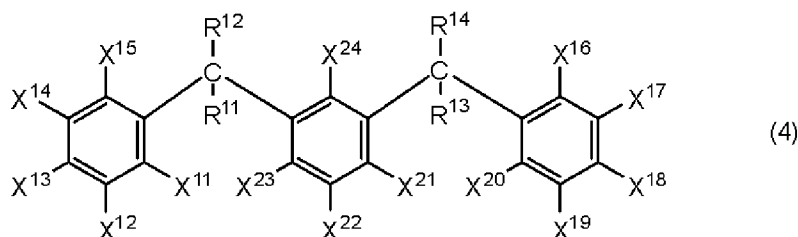
フェノール性水酸基を少なくとも1個有する化合物は特に限定されないが、下記式（3）～式（7）に記載の構造を有する化合物であることが好ましい。

[0053] [化6]



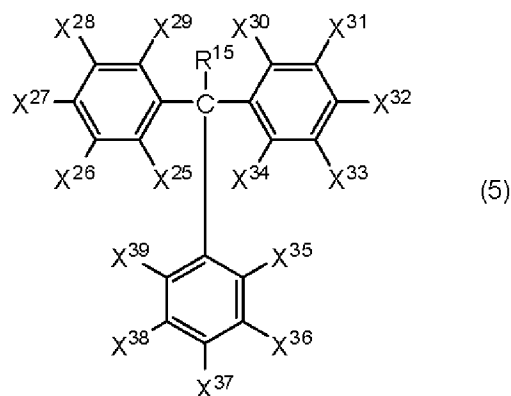
[式（3）において、 $X^1 \sim X^{10}$ は、それぞれ相互に同一でもよく、異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基又はヒドロキシル基である。尚、 $X^1 \sim X^5$ のうちの少なくとも1個はヒドロキシル基である。また、Aは単結合、O、S、 CH_2 、 $C(CH_3)_2$ 、 $C(CF_3)_2$ 、 $C=O$ 、又は SO_2 である。]

[0054] [化7]



[式(4)において、 $X^{11} \sim X^{24}$ は、それぞれ相互に同一でもよく、異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はヒドロキシ基である。尚、 $X^{11} \sim X^{15}$ のうちの少なくとも1個はヒドロキシ基である。また、 $R^{11} \sim R^{14}$ は、それぞれ相互に同一でもよく、異なってもよく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。]

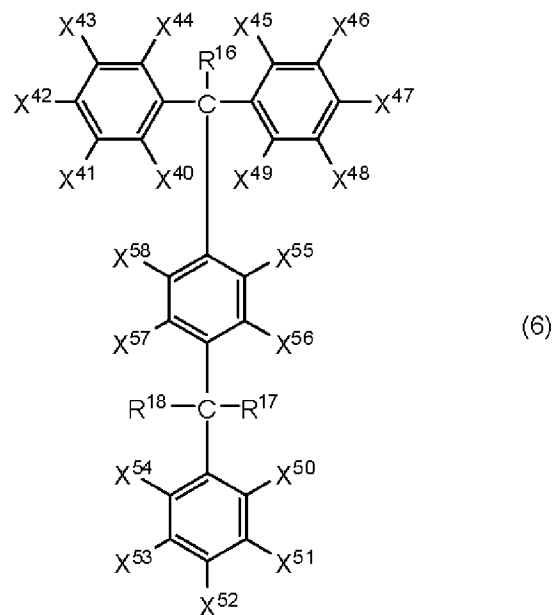
[0055] [化8]



[式(5)において、 $X^{25} \sim X^{39}$ は、それぞれ相互に同一でもよく、異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はヒドロキシ基である。尚、 $X^{25} \sim X^{29}$ のうちの少なくとも1個及び $X^{30} \sim X^{34}$ のうちの少なくとも1個はヒドロキシ基である。また、 R^{15} は、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。]

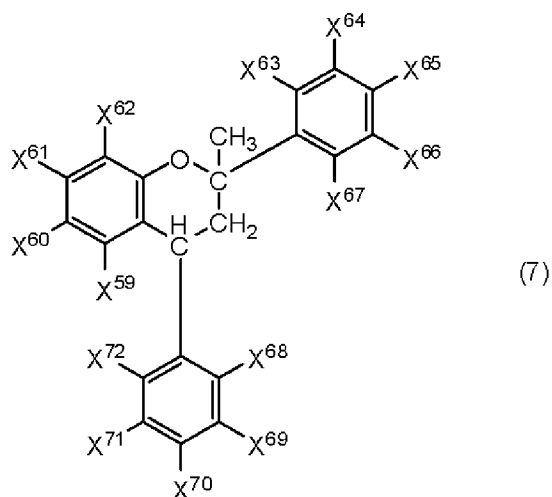
[0056]

[化9]



[式(6)において、 $X^{40} \sim X^{58}$ は、それぞれ相互に同一でもよく、異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシル基又はヒドロキシル基である。尚、 $X^{40} \sim X^{44}$ のうちの少なくとも1個、 $X^{45} \sim X^{49}$ のうちの少なくとも1個及び $X^{50} \sim X^{54}$ のうちの少なくとも1個はヒドロキシル基である。また、 $R^{16} \sim R^{18}$ は、それぞれ相互に同一でもよく、異なってもよく、水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。]

[0057] [化10]



[式(7)において、 $X^{59} \sim X^{72}$ は、それぞれ相互に同一でもよく、異なってもよく、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基又はヒドロキシ基である。尚、 $X^{59} \sim X^{62}$ のうちの少なくとも1個及び $X^{63} \sim X^{67}$ のうちの少なくとも1個はヒドロキシ基である。]

[0058] キノンジアジド基含有化合物(C2)の具体例としては、例えば、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 3-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、1, 4-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]ベンゼン、4, 6-ビス[1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル]-1, 3-ジヒドロキシベンゼン、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]エタン等と、1, 2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸又は1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とのエステル化合物などが挙げられる。これらのキノンジアジド基含有化合物(C2)は、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0059] キノンジアジド基含有化合物(C2)の含有量は特に限定されないが、ブロック共重合体(A)を100質量部とした場合に、10～50質量部であることが好ましく、15～30質量部であることがより好ましい。このキノンジアジド基含有化合物(C2)の含有量が10質量部未満であると、未露光部の残膜率が低下したり、マスクパターンに忠実な像が形成されなかったりすることがある。一方、この含有量が50質量部を越えると、パターン形状が劣化したり、硬化時に発泡してしまったりすることがある。

[0060] (D) 溶剤

感光性絶縁樹脂組成物に溶剤(D)を含有させることにより、樹脂組成物

の取り扱い性を向上させたり、粘度及び保存安定性を調節したりすることができる。この溶剤（D）は特に限定されないが、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；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；エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類；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；トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類；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 -ブチロラクン等のラクトン類などが挙げられる。これらの溶剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0061] (E) 密着助剤

感光性絶縁樹脂組成物には、基材との密着性を向上させるため、密着助剤(E)を更に含有させることができる。この密着助剤(E)としては、例えば、カルボキシ基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基等の反応性置換基を有する官能性シランカップリング剤等が挙げられる。具体的には、トリメトキシシリル安息香酸、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、 γ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 β -(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、1,3,5-N-トリス(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート等が挙げられる。これらの密着助剤は1種のみ用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0062] 密着助剤(E)の含有量は特に限定されないが、ブロック共重合体(A)を100質量部とした場合に、0.2~10質量部であることが好ましく、0.5~8質量部であることがより好ましい。密着助剤(E)の含有量が0.2~10質量部であれば、貯蔵安定性に優れ、且つ良好な密着性を有する樹脂組成物とすることができるため好ましい。

[0063] (F) 架橋微粒子

感光性絶縁樹脂組成物には、硬化物の耐久性及び熱衝撃性等を向上させるため、架橋微粒子(F)を更に含有させることができる。

[0064] 本発明の感光性絶縁樹脂組成物がネガ型の樹脂組成物である場合、架橋微粒子(F)〔以下、ネガ型の樹脂組成物に用いられる架橋微粒子(F)を、「架橋微粒子(F1)」ともいう。〕は、この架橋微粒子(F)を構成する重合体のガラス転移温度(T_g)が0℃以下であることを除いて、特に限定されない。

架橋微粒子(F1)としては、例えば、不飽和重合性基を2個以上有する架橋性単量体(以下、単に「架橋性単量体」という。)と、架橋微粒子(F)の T_g が0℃以下となるように選択される1種又は2種以上の「他の単量

体」とを共重合させた共重合体を用いることが好ましい。特に、他の単量体を2種以上併用し、且つ他の単量体のうちの少なくとも1種が、カルボキシル基、エポキシ基、アミノ基、イソシアネート基、ヒドロキシル基等の重合性基以外の官能基を有するものであることがより好ましい。

[0065] 架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の重合性不飽和基を複数有する化合物が挙げられる。これらのうちではジビニルベンゼンが好ましい。

[0066] 架橋微粒子（F1）を製造する際に用いる架橋性単量体は、共重合に用いられる全単量体を100質量%とした場合に、1～20質量%であることが好ましく、2～10質量%であることがより好ましい。

[0067] また、他の単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン、クロロプレン、1,3-ペンタジエン等のジエン化合物；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N'-エチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N'-ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、クロトン酸アミド、ケイ皮酸アミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、ポリエ

チレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル化合物；スチレン、 α -メチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-イソプロペニルフェノール等の芳香族ビニル化合物；ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、グリコールのジグリシジルエーテル等と（メタ）アクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等との反応によって得られるエポキシ（メタ）アクリレート類、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとポリイソシアナートとの反応によって得られるウレタン（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有不飽和化合物；（メタ）アクリル酸、イタコン酸、コハク酸- β -（メタ）アクリロキシエチル、マレイン酸- β -（メタ）アクリロキシエチル、フタル酸- β -（メタ）アクリロキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸- β -（メタ）アクリロキシエチル等の不飽和酸化合物；ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ジエチルアミノ（メタ）アクリレート等のアミノ基含有不飽和化合物；（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド等のアミド基含有不飽和化合物；ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有不飽和化合物等が挙げられる。

[0068] これらの他の単量体のうちでは、ブタジエン、イソプレン、（メタ）アクリロニトリル、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、スチレン、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-イソプロペニルフェノール、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート類等が好ましい。

[0069] また、架橋微粒子（F 1）の製造には、他の単量体として、少なくとも1種のジエン化合物、具体的には、ブタジエンが用いられることが好ましい。このようなジエン化合物は、共重合に用いる全単量体を100質量%とした場合に、20～80質量%であることが好ましく、30～70質量%であるこ

とがより好ましい。ジエン化合物が20～80質量%であれば、架橋微粒子（F1）がゴム状の軟らかい微粒子となり、形成される絶縁膜等の硬化物にクラック（割れ）が発生するのを防止することができ、耐久性に優れる絶縁膜等とすることができる。

これらの架橋微粒子（F1）は、1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0070] また、架橋微粒子（F1）の平均粒径は、通常、30～500nmであり、好ましくは40～200nm、更に好ましくは50～120nmである。この架橋微粒子（F1）の粒径の制御方法は特に限定されないが、例えば、乳化重合により架橋微粒子を合成する場合、使用する乳化剤の量により乳化重合中のミセルの数を制御することにより、粒径を調整することができる。

尚、架橋微粒子（F1）の平均粒径は、光散乱流動分布測定装置（大塚電子社製、型式「LPA-3000」）を使用し、架橋微粒子の分散液を常法に従って希釈して測定した値である。

[0071] 更に、架橋微粒子（F1）の含有量は、ブロック共重合体（A）を100質量部とした場合に、0.5～50質量部であることが好ましく、1～30質量部であることがより好ましい。架橋微粒子（F1）の含有量が0.5～50質量部であれば、他の成分との相溶性又は分散性に優れ、形成される絶縁膜等の熱衝撃性及び耐熱性等を向上させることができる。

[0072] また、本発明の感光性絶縁樹脂組成物がポジ型の樹脂組成物である場合、架橋微粒子（F）〔以下、ポジ型の樹脂組成物に用いられる架橋微粒子（F）を、「架橋微粒子（F2）」ともいう。〕は特に限定されないが、通常、ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有する単量体と、不飽和重合性基を2個以上有する架橋性単量体（架橋性単量体）との共重合体の架橋微粒子が用いられる。また、更に他の単量体が共重合された共重合体の架橋微粒子を用いることもできる。

[0073] ヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有する単量体としては、例えば、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）

アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート等のヒドロキシル基含有不飽和化合物、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、コハク酸-β-（メタ）アクリロキシエチル、マレイン酸-β-（メタ）アクリロキシエチル、フタル酸-β-（メタ）アクリロキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸-β-（メタ）アクリロキシエチル等の不飽和酸化合物などが挙げられる。これらのヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有する単量体は、１種のみ用いてもよいし、２種以上を併用してもよい。

[0074] 架橋微粒子（F 2）におけるヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有する単量体に由来する構造単位の割合は、架橋微粒子（F 2）における単量体由来の全構造単位を１００モル%とした場合に、J I S K 0070により測定した酸価、水酸基価より算出した値で２０～９０モル%、好ましくは２０～７０モル%、より好ましくは２０～５０モル%である。このヒドロキシル基及び／又はカルボキシル基を有する単量体に由来する構造単位の割合が２０モル%未満であると、アルカリ現像液に対する分散性が不十分となり、パターンニング性能が低下することがある。一方、この割合が９０モル%を越えると、硬化膜に亀裂が発生したり、伸びが低下したりすることがある。

[0075] また、架橋性単量体としては、例えば、ジビニルベンゼン、ジアリルフタレート、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート等の複数の重合性不飽和基を有する化合物が挙げられ、ジビニルベンゼンが好ましい。これらの架橋性単量体は、１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0076] 架橋微粒子（F 2）における架橋性単量体に由来する構造単位の割合は、架橋微粒子（F 2）における単量体由来の全構造単位を１００モル%とした場合に、１～２０モル%であることが好ましく、１～１０モル%であること

がより好ましい。この架橋性単量体に由来する構造単位の割合が1～20モル%であれば、形状が安定した微粒子とすることができるため好ましい。

[0077] 更に、他の単量体としては、例えば、ブタジエン、イソプレン、ジメチルブタジエン、クロロプレン、1, 3-ペンタジエン等のジエン化合物；（メタ）アクリロニトリル、 α -クロロアクリロニトリル、 α -クロロメチルアクリロニトリル、 α -メトキシアクリロニトリル、 α -エトキシアクリロニトリル、クロトン酸ニトリル、ケイ皮酸ニトリル、イタコン酸ジニトリル、マレイン酸ジニトリル、フマル酸ジニトリル等の不飽和ニトリル化合物類；（メタ）アクリルアミド、ジメチル（メタ）アクリルアミド、N, N'-メチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N'-エチレンビス（メタ）アクリルアミド、N, N'-ヘキサメチレンビス（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシメチル（メタ）アクリルアミド、N-（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、N, N-ビス（2-ヒドロキシエチル）（メタ）アクリルアミド、クロトン酸アミド、ケイ皮酸アミド等の不飽和アミド類；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコール（メタ）アクリレート等の（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン、 α -メチルスチレン、 o -メトキシスチレン、 p -ヒドロキシスチレン、 p -イソプロペニルフェノール等の芳香族ビニル類、ビスフェノールAのジグリシジルエーテル、グリコールのジグリシジルエーテル等と、（メタ）アクリル酸、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート等との反応によって生成するエポキシ（メタ）アクリレート類；ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートとポリイソシアナートとの反応によって生成するウレタン（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、（メタ）アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有不飽和化合物；ジメチルアミノ（メタ）アクリレート、ジエチルアミノ（メタ）アクリレート等のアミノ基含有不飽和化合物等が挙げられる。これらの他の単量体のうちでは

、ジエン化合物、スチレン、アクリロニトリルが好ましく、特にブタジエンがより好ましい。これらの他の単量体は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0078] 架橋微粒子（Ｆ２）における他の単量体に由来する構造単位の割合は、架橋微粒子（Ｆ２）における単量体由来の全構造単位を１００モル％とした場合に、１０～８０モル％であることが好ましく、３０～８０モル％であることがより好ましく、５０～８０モル％であることが更に好ましい。この他の単量体に由来する構造単位の割合が１０モル％未満であると、伸びが低下することがある。一方、この割合が８０モル％を越えると、アルカリ現像液に対する分散性が不十分になり、パターニング性能が低下することがある。

これらの架橋微粒子（Ｆ２）は１種のみ用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0079] また、架橋微粒子（Ｆ２）を構成している共重合体のガラス転移温度（ T_g ）は、２０℃以下であることが好ましく、１０℃以下であることがより好ましく、０℃以下であることが更に好ましい（尚、下限は、通常、－７０℃である。）。この架橋微粒子（Ｆ２）の T_g が２０℃を越えると、絶縁膜等の硬化物に亀裂が発生したり、伸びが低下したりすることがある。

[0080] 架橋微粒子（Ｆ２）は共重合体の微粒子であり、この架橋微粒子（Ｆ２）の平均粒径は特に限定されないが、３０～５００ｎｍであることが好ましく、４０～２００ｎｍであることがより好ましく、５０～１２０ｎｍであることが更に好ましい。架橋微粒子（Ｆ２）の粒径を制御する方法は特に限定されないが、例えば、乳化重合により架橋微粒子を作製する場合は、用いる乳化剤の量により乳化重合中のミセル数を調整することにより、粒径を制御することができる。

尚、架橋微粒子（Ｆ２）の平均粒径は、光散乱流動分布測定装置（大塚電子社製、型式「ＬＰＡ－３０００」）を使用し、架橋微粒子（Ｆ２）の分散液を常法に従って希釈して測定した値である。

[0081] 架橋微粒子（Ｆ２）の含有量は、ブロック共重合体（Ａ）を１００質量部

とした場合に、1～200質量部であることが好ましく、1～150質量部であることがより好ましくは1～100質量部であることが更に好ましい。この架橋微粒子（F2）の含有量が1質量部未満であると、形成される絶縁膜等に亀裂が発生したり、伸びが低下したりすることがある。一方、含有量が200質量部を越えると、現像時に架橋微粒子（F2）の残渣が発生し、パターニング性能が低下することがある。

[0082] その他の添加剤

本発明の感光性絶縁樹脂組成物には、必要に応じて、他の添加剤を、本発明の特性を損なわない程度に含有させることができる。

ネガ型の樹脂組成物に用いられる他の添加剤としては、無機フィラー、増感剤、クエンチャー、レベリング剤（界面活性剤）等が挙げられる。

また、ポジ型の樹脂組成物に用いられる他の添加剤としては、熱感応性酸発生剤、増感剤、レベリング剤（界面活性剤）等が挙げられる。

[0083] 熱感応性酸発生剤は、加熱処理により酸を発生する化合物であればよく、特に限定されない。この発生した酸の触媒作用により、ブロック共重合体（A）と、架橋剤（B）中のアルキルエーテル基等の官能基との反応が促進される。この熱感応性酸発生剤としては、例えば、オニウム塩化合物等が挙げられる。

[0084] レベリング剤は、樹脂組成物の塗布性を向上させるため、通常、添加される。このレベリング剤は特に限定されないが、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステリアルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレインエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類；ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアシルエーテル類；ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー類；ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタン

モノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類などのノニオン系レベリング剤が挙げられる。

- [0085] また、具体的な商品としては、トーケムプロダクツ社製の商品名「エフトップEF301」、「EF303」、「EF352」、大日本インキ化学工業社製の商品名「メガファックF171」、「F172」、「F173」、住友スリーエム社製の商品名「フロラードFC430」、「FC431」、旭硝子社製の商品名「アサヒガードAG710」、「サーフロンS-381」、「S-382」、「SC101」、「SC102」、「SC103」、「SC104」、「SC105」、「SC106」、「サーフィノールE1004」、「KH-10」、「KH-20」、「KH-30」、「KH-40」、ネオス社製の「フタージェント250」、「251」、「222F」、「FTX-218」等のフッ素系レベリング剤、信越化学工業社製の商品名「KP341」、「X-70-092」、「X-70-093」、東レ・ダウコーニング社製の商品名「SH8400」等のオルガノシロキサンポリマー系レベリング剤、共栄社油脂化学工業製の商品名「ポリフローNo. 75」、「No. 77」、「No. 90」、「No. 95」等のアクリル酸系又はメタクリル酸系レベリング剤などが挙げられる。

これらのレベリング剤は1種のみ用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- [0086] レベリング剤の添加量は、樹脂組成物を含有する溶液中、通常、50～1000ppmであることが好ましく、100～800ppmであることがより好ましい。50ppm未満であると、段差基板上への均一塗布性が低下し、1000ppmを越えると、現像時及び硬化後の密着性が低下することがある。

- [0087] 製造方法

本発明のネガ型及びポジ型の感光性絶縁樹脂組成物の製造方法は特に限定

されず、公知の方法により製造することができる。また、各々の成分をサンプル瓶に投入し、その後、密栓し、ウェーブローター上で攪拌することによっても製造することができる。

[0088] [2] 硬化物

本発明の硬化物は、本発明の感光性絶縁樹脂組成物が硬化されてなる。

[0089] (2-1) ネガ型感光性絶縁樹脂組成物を用いた硬化物

本発明におけるネガ型感光性絶縁樹脂組成物を用いた硬化物は、電気絶縁性、熱衝撃性等に優れ、硬化物の1種である絶縁膜は、残膜率が高く、優れた解像性等を有する。そのため、硬化物は、半導体素子、半導体パッケージ等の電子部品の表面保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜、感光性接着剤、感圧接着剤等として好適に用いることができる。

[0090] ネガ型感光性絶縁樹脂組成物を用いてなる硬化物は、例えば、ネガ型感光性絶縁樹脂組成物を、支持体（樹脂付き銅箔、銅張り積層板並びに金属スパッタ膜を付設したシリコンウエハー及びアルミナ基板等）に塗工し、乾燥して、溶剤等を揮散させて塗膜を形成し、その後、所望のマスクパターンを介して露光し、加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」という。）をし、ブロック共重合体（A）と架橋剤（B）との反応を促進させ、次いで、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することにより、所望のパターンを形成し、その後、絶縁膜特性を発現させるために加熱処理をする、ことにより形成することができる。

[0091] 樹脂組成物を支持体に塗工する方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、又はスピンコート法等の各種の塗布方法を採用することができる。また、塗布膜の厚さは、塗布手段、樹脂組成物溶液の固形分濃度及び粘度等を調整することにより、適宜制御することができる。

[0092] 露光に用いられる放射線としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線ステッパ、h線ステッパ、i線ステッパ、KrFステッパ、ArFステッパ、EB露光装置等から照射される、紫

外線、電子線、レーザー光線等が挙げられる。また、露光量は、使用する光源及び樹脂膜厚等によって適宜設定することができ、例えば、高圧水銀灯から照射される紫外線の場合、樹脂膜厚 $1 \sim 50 \mu\text{m}$ では、 $100 \sim 20,000 \text{ J/m}^2$ 程度とすることができる。

[0093] 露光後は、発生した酸によるブロック共重合体 (A) と架橋剤 (B) との硬化反応を促進させるために、通常、上記 PEB 処理を実施する。PEB 条件は、ネガ型感光性絶縁樹脂組成物の配合量及び膜厚等によって異なるが、通常、 $70 \sim 150^\circ\text{C}$ 、好ましくは $80 \sim 120^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 60$ 分程度である。その後、アルカリ性現像液により現像して、未露光部を溶解、除去することによって所望のパターンを形成する。この現像方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法等が挙げられる。現像条件は、通常、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ で $1 \sim 10$ 分程度である。

[0094] アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアルカリ性化合物を、 $1 \sim 10$ 質量%濃度となるように水に溶解させたアルカリ性水溶液が挙げられる。また、アルカリ性水溶液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性の有機溶剤及び界面活性剤等を適量配合することもできる。尚、アルカリ性現像液で現像した後は、水で洗浄し、乾燥させる。

[0095] 更に、現像後に絶縁膜としての特性を十分に発現させるため、加熱処理により十分に硬化させることができる。このような硬化条件は特に限定されないが、硬化物の用途に応じて、 $50 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で、 30 分～ 10 時間程度加熱し、硬化させることができる。また、硬化を十分に進行させたり、形成されたパターン形状の変形を防止するため、二段階で加熱することもでき、例えば、第一段階では、 $50 \sim 120^\circ\text{C}$ の温度で、 5 分～ 2 時間程度加熱し、更に $80 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で、 10 分～ 10 時間程度加熱して硬化させることもできる。このような硬化条件であれば、加熱設備として一般的なオーブン及び赤外線炉等を用いることができる。

[0096] 本発明のネガ型感光性絶縁樹脂組成物を用いれば、図 1 及び図 2 のような

、半導体素子（回路付基板）等の電子部品を形成することができる。即ち、基板 1 上に金属パッド 2 をパターン状に形成し、その後、樹脂組成物を用いて硬化絶縁膜 3 をパターン状に形成し、次いで、金属配線 4 をパターン状に形成することにより、図 1 のような、回路付基板を作製することができる。また、この基板上に更に硬化絶縁膜 5 を形成することにより、図 2 のような、回路付基板を作製することができる。

[0097] （２－２）ポジ型感光性絶縁樹脂組成物を用いた硬化物

本発明におけるポジ型感光性絶縁樹脂組成物は、解像性、密着性、熱衝撃性、電気絶縁性、パターニング性能、及び伸び等の諸特性に優れているため、その硬化物は、回路基板（半導体素子）、半導体パッケージ等の電子部品の表面保護膜、平坦化膜、層間絶縁膜、高密度実装基板用絶縁膜材料、感光性接着剤、感圧接着剤等として好適に用いることができる。特に、硬化物を、層間絶縁膜又は平坦化膜として備える回路基板とすることができる。

[0098] ポジ型感光性絶縁樹脂組成物を用いてなる硬化物は、例えば、ポジ型感光性絶縁樹脂組成物を、支持体（樹脂付き銅箔、銅張り積層板並びに金属スパッタ膜を付設したシリコンウエハー及びアルミナ基板等）に塗工し、乾燥して、溶剤等を揮散させて塗膜を形成し、その後、所望のマスクパターンを介して露光し、通常、加熱処理（以下、この加熱処理を「PEB」という。）をし、次いで、アルカリ性現像液により現像して、露光部を溶解、除去することにより、所望のパターンを形成し、その後、通常、絶縁膜特性を発現させるために加熱処理する、ことにより形成することができる。

[0099] 樹脂組成物を支持体に塗工する方法としては、例えば、ディッピング法、スプレー法、バーコート法、ロールコート法、スピンコート法、カーテンコート法等の各種の塗布方法を採用することができる。また、塗布膜の厚さは、塗布手段、樹脂組成物溶液の固形分濃度及び粘度等を調整することにより、適宜制御することができる。

[0100] 露光に用いられる放射線としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g 線ステッパ、i 線ステッパ、KrF ステッパ

、A r F ステッパ、E B 露光装置等から照射される、紫外線、電子線、レーザー光線等が挙げられる。更に、露光量は、使用する光源及び樹脂膜厚等によって適宜設定することができ、例えば、高圧水銀灯から照射される紫外線の場合、塗布膜の厚さが $5 \sim 50 \mu\text{m}$ である場合、 $1000 \sim 20,000 \text{ J/m}^2$ 程度とすることができる。

[0101] 露光後、アルカリ性現像液により現像し、露光部を溶解、除去することによって所望のパターンを形成する。この現像方法としては、シャワー現像法、スプレー現像法、浸漬現像法、パドル現像法等が挙げられる。現像条件は、通常、 $20 \sim 40^\circ\text{C}$ で、 $1 \sim 10$ 分程度である。アルカリ性現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等のアルカリ性化合物を、 $1 \sim 10$ 質量%濃度となるように水に溶解させたアルカリ性水溶液が挙げられる。また、このアルカリ性水溶液には、例えば、メタノール、エタノール等の水溶性の有機溶剤及び界面活性剤等を適量添加することもできる。尚、アルカリ性現像液で現像した後は、水で洗浄し、乾燥させる。

[0102] 更に、現像後、絶縁膜としての特性を十分に発現させるため、加熱処理により十分に硬化させることができる。このような硬化条件は特に限定されないが、硬化物の用途に応じて、 $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で、 30 分 ~ 10 時間程度加熱し、硬化させることができる。また、硬化を十分に進行させたり、形成されパターン形状の変形を防止したりするため、二段階で加熱することもでき、例えば、第一段階では、 $50 \sim 100^\circ\text{C}$ の温度で、 10 分 ~ 2 時間程度加熱し、更に $100 \sim 250^\circ\text{C}$ の温度で、 20 分 ~ 8 時間程度加熱して硬化させることもできる。このような硬化条件であれば、加熱設備として一般的なオーブン及び赤外線炉等を用いることができる。

[0103] 本発明のポジ型感光性絶縁樹脂組成物を用いれば、図1及び図2のような、回路基板（半導体素子）等の電子部品を形成することができる。即ち、基板1上に金属パッド2をパターン状に形成し、その後、樹脂組成物を用いて硬化絶縁膜3をパターン状に形成し、次いで、金属配線4をパターン状に形

成することにより、図1のような回路基板を作製することができる。また、この基板上に更に硬化絶縁膜5を形成することにより、図2のような回路基板を作製することができる。

実施例

[0104] 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

[1] ブロック共重合体の製造

製造例1

窒素気流下に p -tert-ブトキシスチレン50質量部を、プロピレングリコールモノメチルエーテル150質量部に溶解させ、窒素雰囲気下、反応温度を70℃に保持して、ジメチルシロキサン構造を有する高分子ラジカル重合開始剤（和光純薬社製、商品名「VPS-1001」）10質量部を用いて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-ブトキシスチレンを脱保護して4-ヒドロキシスチレンに変換した。次いで、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、酢酸エチル相を分取し、溶剤を除去して、ブロック共重合体[4-ヒドロキシスチレン/ジメチルシロキサン共重合体（以下、「共重合体（A-1）」という）]を得た。

共重合体（A-1）の組成を ^{13}C -NMRにより分析したところ、4-ヒドロキシスチレンに由来する構造単位（a1）の割合が80モル%、ジメチルシロキサンに由来する構造単位（a2）の割合が20モル%であった。また、共重合体（A-1）のポリスチレン換算の重量平均分子量（ M_w ）は5,000であり、分子量分布は1.3であった。

[0105] 尚、 ^{13}C -NMR分析には、日本電子社製、型式「JNM-EX270」を用いた。また、 M_w 及び M_n の測定には、東ソー社製、型式「HLC-8220GPC」のGPCを用いた。具体的には、カラムとして、G2000HXLを2本、G3000HXLを1本及びG4000HXLを1本使用し、流量；1.0ミリリットル/分、溶出溶媒；テトラヒドロフラン、カラム温度；40℃の分析条件で、単分散ポリスチレンを標準とするGPCにより

測定した。分子量分布 (M_w/M_n) は、 M_w 及び M_n の各々の測定値に基づいて算出した。

[0106] 製造例 2 ～ 3 及び比較製造例 1

製造例 2

p-tert-ブトキシスチレンとジメチルシロキサン構造を有する高分子ラジカル重合開始剤（和光純薬社製、商品名「VPS-1001」）との量比を変更した他は、製造例 1 と同様にして、AB 型ブロック共重合体を製造した [「共重合体 (A-2)」とする。]。共重合体 (A-2) を製造例 1 の場合と同様にして分析したところ、4-ヒドロキシスチレンに由来する構造単位 (a1) の割合が 80 モル%、ジメチルシロキサンに由来する構造単位 (a2) の割合 20 モル%であった。また、共重合体 (A-2) のポリスチレン換算の重量平均分子量は 10,000 であり、分子量分布は 1.4 であった。

[0107] 製造例 3

p-tert-ブトキシスチレンとジメチルシロキサン構造を有する高分子ラジカル重合開始剤（和光純薬社製、商品名「VPS-1001」）との量比を変更した他は、製造例 1 と同様にして AB 型ブロック共重合体を製造した [「共重合体 (A-3)」とする。]。共重合体 (A-3) を製造例 1 の場合と同様にして分析したところ、4-ヒドロキシスチレンに由来する構造単位 (a1) の割合が 60 モル%、ジメチルシロキサンに由来する構造単位 (a2) の割合が 40 モル%であった。また、共重合体 (A-3) のポリスチレン換算の重量平均分子量は 5,000 であり、分子量分布は 1.3 であった。

[0108] 比較製造例 1

高分子ラジカル重合開始剤に代えて、スチレン及びラジカル重合開始剤 [AIBN (アゾビスイソブチロニトリル)] を用いた他は、製造例 1 と同様にして AB 型ブロック共重合体を製造した [「共重合体 AR-1」とする。]。共重合体 (AR-1) を製造例 1 の場合と同様にして分析したところ、

4-ヒドロキシスチレンに由来する構造単位（a r 1）の割合が80モル%、スチレンに由来する構造単位（a r 2）の割合が20モル%であった。また、共重合体（A R-1）のポリスチレン換算の重量平均分子量は10,000であり、分子量分布は1.5であった。

[0109] [2] ネガ型感光性絶縁樹脂組成物の製造

実施例 1

表1のように、共重合体（A-1）を100質量部、特定の化合物（架橋剤）（B-1/B-2）を15/5質量部、酸発生剤（C-1）を1質量部、溶剤（D-1）を150質量部、密着助剤（E-1）を3質量部、及び界面活性剤（G-1）を0.1質量部配合し、各々の成分を溶剤に溶解させてネガ型感光性絶縁樹脂組成物を製造した。

[0110] 実施例 2～6 及び比較例 1

表1に記載の共重合体、特定の化合物（架橋剤）、酸発生剤、溶剤、密着助剤、及び界面活性剤を、表1に記載の質量割合となるように配合し、ネガ型感光性絶縁樹脂組成物を製造した。

尚、上記の成分の他に、実施例5では、フェノール性低分子化合物〔フェノール化合物（a-1）〕を5質量部配合した。また、実施例6では、架橋微粒子（F-1）を5質量部配合した。

[0111]

[表1]

表 1

	共重合体 (種類:部)	フェノール 化合物 (種類:部)	架橋剤 (種類:部)	酸発生剤 (種類:部)	密着助剤 (種類:部)	架橋微粒子 (種類:部)	界面活性剤 (種類:部)	溶剤 (種類:部)
実施例1	A-1:100	-	B-1:15 B-2:5	C-1:1	E-1:3	-	G-1:0.1	D-1:150
実施例2	A-2:100	-	B-1:15 B-2:5	C-1:1	E-1:3	-	G-1:0.1	D-1:150
実施例3	A-3:100	-	B-1:15 B-2:5	C-1:1	E-1:3	-	G-1:0.1	D-1:150
実施例4	A-1:100	-	B-3:20 B-4:20	C-2:2	E-1:3	-	G-1:0.1	D-1:150
実施例5	A-1:90	a-1:5	B-1:15 B-2:5	C-1:1	E-1:3	-	G-1:0.1	D-1:150
実施例6	A-1:100	-	B-1:15 B-2:5	C-1:1	E-1:3	F-1:5	G-1:0.1	D-1:150
比較例1	AR-1:100	-	B-1:15 B-2:5	C-1:1	E-1:3	-	G-1:0.1	D-1:150

[0112] 表1に記載の各々の成分のうち共重合体を除く他の成分の詳細は下記のとおりである。

(a) フェノール化合物

a-1: 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

(B) 特定の化合物(架橋剤)

B-1: ヘキサメトキシメチル化メラミン(三井サイテック社製、商品名「サイメル300」)

B-2: プロピレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社製、商品名「エポライト70P」)

B-3: ペンタエリスリトールグリシジルエーテル(ナガセケムテック社製、商品名「デナコールEX411」)

B-4: 1, 4-ビス{[(3-エチルオキセタン-3-イル)メトキシ]メチル}ベンゼン(東亜合成社製、商品名「OXT-121」)

(C) 光感応性酸発生剤(光感応性化合物)

C-1: 2-[2-(フラン-2-イル)エテニル]-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン(三和ケミカル製、商品名「TFE-トリアジン」)

C-2: 4-(フェニルチオ)フェニルジフェニルスルホニウムトリス(ペンタフルオロエチル)トリフルオロホスフェート(サンアプロ社製、商品名「CPI-210S」)

(D) 溶剤

D-1: 乳酸エチル

(E) 密着助剤

E-1: γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(チッソ社製、商品名「S-510」)

(F) 架橋微粒子

F-1: ブタジエン/スチレン/ヒドロキシブチルメタクリレート/メタクリル酸/ジビニルベンゼン=60/20/12/6/2(質量%)、平均粒径: 65 nm

(G) 界面活性剤

G-1 : ネオス社製、商品名「FTX-218」

[0113] [3] ポジ型感光性絶縁樹脂組成物の製造

実施例 7

表 2 のように、共重合体 (A-1) を 100 質量部、架橋剤 (B-1/B-5) を 10/10 質量部、キノンジアジド基含有化合物 (C-3) を 25 質量部、溶剤 (D-1) を 150 質量部、及び密着助剤 (E-2) を 3 質量部、界面活性剤 (G-1) を 0.1 質量部配合し、各々の成分を溶剤に溶解させてポジ型感光性絶縁樹脂組成物を製造した。

[0114] 実施例 7 ~ 13 及び比較例 2 ~ 3

表 2 に記載の共重合体、架橋剤、キノンジアジド基含有化合物、溶剤、密着助剤及び界面活性剤を、表 2 に記載の質量割合となるように配合し、ポジ型感光性絶縁樹脂組成物を製造した。

尚、上記の成分の他に、実施例 11 では、フェノール性低分子化合物 [フェノール化合物 (a-1)] を 5 質量部配合した。また、実施例 12 では、架橋微粒子 (F-1) を 5 質量部配合した。

[0115]

[表2]

表 2

	共重合体 (種類:部)	フェノール 化合物 (種類:部)	架橋剤 (種類:部)	キノンジアジド基 含有化合物 (種類:部)	密着助剤 (種類:部)	架橋微粒子 (種類:部)	界面活性剤 (種類:部)	溶剤 (種類:部)
実施例7	A-1:100	-	B-1:10	C-3:25	E-2:3	-	G-1:0.1	D-1:150
			B-5:10					
実施例8	A-2:100	-	B-1:10	C-3:25	E-2:3	-	G-1:0.1	D-1:150
			B-5:10					
実施例9	A-3:100	-	B-1:10	C-3:25	E-2:3	-	G-1:0.1	D-1:150
			B-5:10					
実施例10	A-1:100	-	B-1:10	C-4:30	E-2:3	-	G-1:0.1	D-1:150
			B-2:5					
実施例11	A-1:90	a-1:5	B-1:10	C-3:25	E-2:3	-	G-1:0.1	D-1:150
			B-5:10					
実施例12	A-1:100	-	B-1:10	C-3:25	E-2:3	F-1:5	G-1:0.1	D-1:150
			B-5:10					
実施例13	A-1:100		B-2:5	C-3:25	E-3:3	-	G-1:0.1	D-1:100
			B-5:10					
比較例2	AR-1:100	-	B-1:10	C-3:25	E-2:3	-	G-1:0.1	D-1:150
			B-5:10					
比較例3	AR-2:100	-	B-1:10	C-3:25	E-2:3	-	G-1:0.1	D-1:150

[0116] 表2に記載の各々の成分のうち共重合体を除く他の成分の詳細は下記のとおりである。

(a) フェノール化合物

a-1: 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

(B) 架橋剤

B-1: ヘキサメトキシメチル化メラミン(三井サイテック社製、商品名「サイメル300」)

B-2: プロピレングリコールジグリシジルエーテル(共栄社製、商品名「エポライト70P」)

B-3: ペンタエリスリトールグリシジルエーテル(ナガセケムテック社製、商品名「デナコールEX411」)

B-5: フェノールージシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(日本化薬社製、商品名「XD-1000」)

(C) キノンジアジド基含有化合物(光感応性化合物)

C-3: 1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-[4-[1-(ヒドロキシアニル)-1-メチルエチル]フェニル]エタンと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とをエステル化反応させてなるキノンジアジドスルホン酸エステル(2.0モル縮合物)

C-4: 1, 1-ビス(4-(ヒドロキシフェニル)-1-エタンと、1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸とをエステル化反応させてなるキノンジアジドスルホン酸エステル(1.5モル縮合物)

(D) 溶剤

D-1: 乳酸エチル

(E) 密着助剤

E-2: 1, 3, 5-N-トリス(トリメトキシリルプロピル)イソシアヌレート(モメンティブ社製、商品名「Y11597」)

E-3: γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(チッソ社製、商品名「S-510」)

(F) 架橋微粒子

F-1: ブタジエン/スチレン/ヒドロキシブチルメタクリレート/メタクリル酸/ジビニルベンゼン=60/20/12/6/2 (質量%)、平均粒径: 65 nm

(G) 界面活性剤

G-1: ネオス社製、商品名「FTX-218」

[0117] [4] 感光性絶縁樹脂組成物の評価

実施例1～6及び比較例1のネガ型感光性絶縁樹脂組成物、並びに、実施例7～13及び比較例2～3のポジ型感光性絶縁樹脂組成物の特性を、下記の方法に従って評価した。結果は表3（実施例1～6、比較例1）及び表4（実施例7～13、比較例2～3）のとおりである。

(1) 解像度

6インチのシリコンウエハーに感光性絶縁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110℃で3分間加熱し、厚さ20 μmの均一な樹脂塗膜を作製した。次いで、アライナー（Karl Suss社製、型式「MA-100」）を使用し、パターンマスク（ラインのサイズ1に対してスペースのサイズ1有するラインとスペースを有するマスク）を介して高圧水銀灯から照射される紫外線を、波長365 nmにおける露光量が500 mJ/cm²となるように露光した。その後、ホットプレートを用いて110℃で3分間加熱（PEB）し、2.38質量%濃度のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液を用いて23℃で120秒間、浸漬し、現像した。このようにして得られたパターンの最小寸法を解像度とする。

[0118] (2) 絶縁膜の応力

8インチのシリコンウエハーに感光性絶縁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110℃で3分間加熱し、厚さ20 μmの均一な樹脂塗膜を作製した。次いで、アライナー（Karl Suss社製、型式「MA-100」）を使用し、高圧水銀灯から照射される紫外線を、波長365 nmにおける露光量が500 mJ/cm²となるように全面露光した。その後、ホットプレートを用いて110℃で3分間加熱（PEB）し、

2. 38質量%濃度のテトラメチルアンモニウムハイドロキサイド水溶液を用いて23℃で120秒間、浸漬し、現像した。その後、対流式オーブンをういて190℃で1時間加熱し、樹脂塗膜を硬化させて絶縁膜を形成した。そして、絶縁膜形成前後の基板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、応力を評価した。

[0119] （３）電気絶縁性

図3のように、基板6上にパターン状の銅箔7（銅箔の膜厚＝10 μ m）を有している絶縁性評価用の基材8に、感光性絶縁樹脂組成物を塗布し、ホットプレートを用いて110℃で3分間加熱し、銅箔7上での厚さが10 μ mである樹脂塗膜を有する基材を作製した。その後、対流式オーブンをういて190℃で1時間加熱し、樹脂塗膜を硬化させて硬化膜を形成した。この基材8をマイグレーション評価システム（タバイエスペック社製、型式「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200時間処理した。次いで、試験基材の抵抗値（ Ω ）を測定し、絶縁性を評価した。

[0120] [表3]

表 3

	解像度	絶縁膜の応力	電気絶縁性
実施例1	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例2	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例3	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例4	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例5	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例6	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
比較例1	50 μ m	10MPa	1×10^{12}

[0121]

[表4]

表 4

	解像度	絶縁膜の応力	電気絶縁性
実施例7	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例8	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例9	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例10	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例11	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例12	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
実施例13	10 μ m	10MPa	1×10^{12}
比較例2	50 μ m	10MPa	1×10^{12}
比較例3	10 μ m	25MPa	1×10^{12}

[0122] 表3及び表4の結果によれば、実施例1～13は、絶縁膜の応力が小さく、且つ解像性及び電気絶縁性に優れていることが分かった。

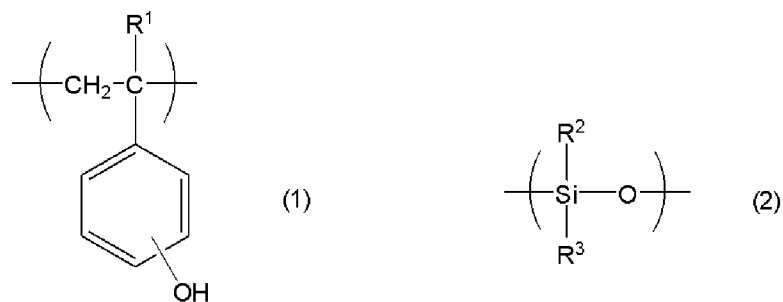
符号の説明

[0123] 1；基板、2；金属パッド、3；硬化絶縁膜、4；金属配線、5；硬化絶縁膜、6；基板、7；銅箔、8；絶縁性評価用の基材。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 下記式 (1) で表される構造単位 (a 1) と、下記式 (2) で表される構造単位 (a 2) とを有するブロック共重合体、
- (B) 架橋剤、
- (C) 光感応性化合物、
- (D) 溶剤、を含有することを特徴とする感光性絶縁樹脂組成物。

[化1]



[式 (1) の R^1 は水素原子又は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。また、式 (2) の R^2 及び R^3 は炭素数 1 ～ 4 のアルキル基を表す。]

- [請求項2] 前記構造単位 (a 1) と前記構造単位 (a 2) との合計を 100 モル%とした場合に、該構造単位 (a 1) の含有割合が 20 ～ 90 モル%である請求項 1 に記載の感光性絶縁樹脂組成物。
- [請求項3] 前記ブロック共重合体 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量が、3,000 ～ 30,000 である請求項 1 又は 2 に記載の感光性絶縁樹脂組成物。
- [請求項4] 更に密着助剤 (E) を含有する請求項 1 乃至 3 のうちのいずれか 1 項に記載の感光性絶縁樹脂組成物。
- [請求項5] 更に架橋微粒子 (F) を含有する請求項 1 乃至 4 のうちのいずれか 1 項に記載の感光性絶縁樹脂組成物。
- [請求項6] 前記架橋剤 (B) が、分子中に 2 個以上のアルキルエーテル化され

たアミノ基を有する化合物（b 1）、オキシラン環含有化合物（b 2）及びオキセタニル環含有化合物（b 3）から選ばれる少なくとも1種の化合物であり、

前記光感応性化合物（C）が、光感応性酸発生剤であり、

且つ、ネガ型の感光性絶縁樹脂組成物である請求項1乃至5のうちのいずれか1項に記載の感光性絶縁樹脂組成物。

[請求項7] 前記光感応性酸発生剤が、ヒドロキシル基含有オニウム塩である請求項6に記載の感光性絶縁樹脂組成物。

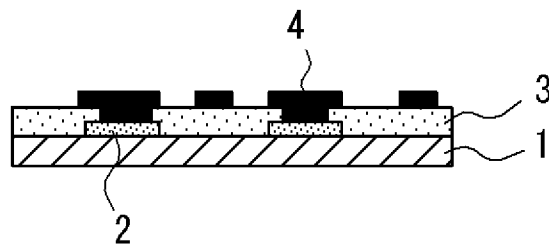
[請求項8] 前記光感応性化合物（C）が、キノンジアジド基を有する化合物であり、

且つ、ポジ型の感光性絶縁樹脂組成物である請求項1乃至5のうちのいずれか1項に記載の感光性絶縁樹脂組成物。

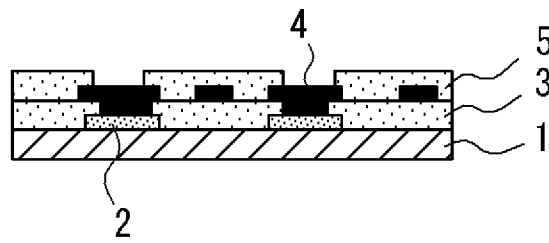
[請求項9] 前記架橋剤（B）が、分子中に2個以上のアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物（b 1）及びオキシラン環含有化合物（b 2）のうちの少なくとも一方である請求項8に記載の感光性絶縁樹脂組成物。

[請求項10] 請求項1乃至9のうちのいずれか1項に記載の感光性絶縁樹脂組成物が硬化されてなることを特徴とする硬化物。

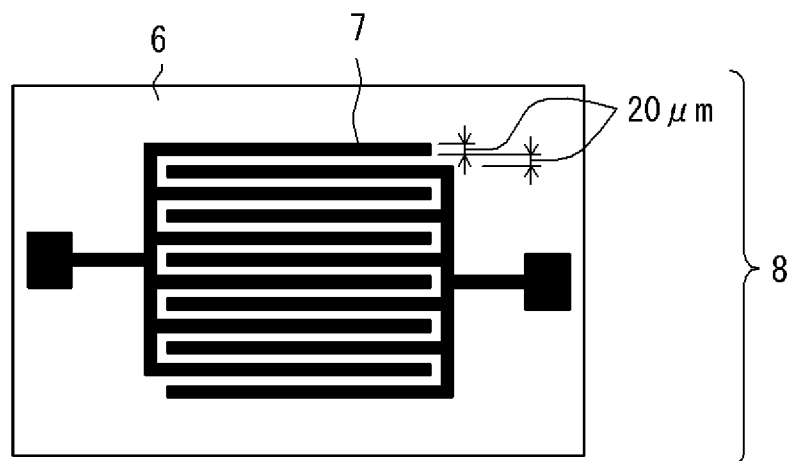
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/068146

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/075 (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)

G03F7/004-7/18

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	1996-2009
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2009	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2009

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.
A	JP 2004-240143 A (JSR Corp.), 26 August 2004 (26.08.2004), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2004-240144 A (JSR Corp.), 26 August 2004 (26.08.2004), entire text (Family: none)	1-10
A	JP 2005-043876 A (JSR Corp.), 17 February 2005 (17.02.2005), entire text & US 2006/0246371 A1 & WO 2005/006077 A1	1-10

☐ 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
05 November, 2009 (05.11.09)

Date of mailing of the international search report
17 November, 2009 (17.11.09)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/075 (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 (I P C))

Int.Cl. G03F7/004-7/18

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	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 0 9 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 0 9 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 0 9 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
A	JP 2004-240143 A (J S R株式会社) 2004.08.26, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2004-240144 A (J S R株式会社) 2004.08.26, 全文 (ファミリーなし)	1-10
A	JP 2005-043876 A (J S R株式会社) 2005.02.17, 全文 & US 2006/0246371 A1 & WO 2005/006077 A1	1-10

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

0 5 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査報告の発送日

1 7 . 1 1 . 2 0 0 9

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

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

2 H

3 2 0 9

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1