

(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
2014 年 12 月 18 日(18.12.2014)



(10) 国際公開番号
WO 2014/199800 A1

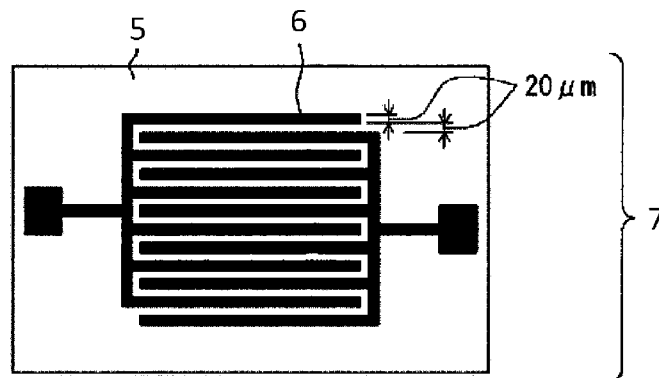
- (51) 国際特許分類:
C08L 101/00 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01) *G03F 7/038* (2006.01)
C08L 25/18 (2006.01) *G03F 7/075* (2006.01)
C08L 61/10 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2014/063696
- (22) 国際出願日: 2014 年 5 月 23 日(23.05.2014)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2013-123613 2013 年 6 月 12 日(12.06.2013) 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: 花村 政暁 (HANAMURA, Masaaki); 〒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). 櫻井 智彦 (SAKURAI, Tomohiko); 〒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). 水野 光 (MIZUNO, Hikaru); 〒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 1 3 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, LT, 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, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[続葉有]

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

(54) 発明の名称: 樹脂組成物、感光性樹脂組成物、絶縁膜およびその製法ならびに電子部品

[図1]



(57) Abstract: [Problem] To provide a resin composition which enables the formation of an insulating film that can exhibit excellent adhesion to a metal even under an extremely severe environment having a high temperature and a high humidity. [Solution] A resin composition comprising (A) an alkali-soluble resin and (C) a silane compound having at least one bond selected from a monosulfide bond, a polysulfide bond and a thiourea bond.

(57) 要約: [課題] 高温および高湿下の非常に過酷な環境であっても金属との密着性に優れた絶縁膜を形成することが可能な樹脂組成物を提供する。 [解決手段] (A) アルカリ可溶性樹脂と、(C) モノスルフィド結合、ポリスルフィド結合およびチオウレア結合から選ばれる少なくとも 1 種の結合を有するシラン化合物とを含有する樹脂組成物。



WO 2014/199800 A1

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：

樹脂組成物、感光性樹脂組成物、絶縁膜およびその製法ならびに電子部品 技術分野

[0001] 本発明は、電子部品等が有する表面保護膜および層間絶縁膜等の形成に好適に用いられる樹脂組成物および感光性樹脂組成物に関し、さらに、前記組成物から形成される絶縁膜およびその製造方法、ならびに前記絶縁膜を有する電子部品に関する。

背景技術

[0002] 従来、電子部品中の半導体素子に用いられる表面保護膜および層間絶縁膜等を形成する際に使用される材料として、様々な樹脂組成物または感光性樹脂組成物が提案されている（例えば、特許文献１～２参照）。

[0003] 特許文献１には、ビニルフェノール樹脂、ビフェニルフェノール樹脂、エポキシ含有物質、および尿素樹脂系架橋剤を含むネガ型感光性樹脂組成物が記載されている。特許文献１によれば、前記組成物を用いることにより、現像液として工業上一般的に用いられる２．３８質量％濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（ＴＭＡＨ）による現像を可能としつつ、得られる樹脂硬化物が層間絶縁層として要求されるシリコンウエハに対する密着性を満たすことが出来ると記載されている。

[0004] 特許文献２には、アルカリ可溶性フェノール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、またはポリヒドロキシスチレンの誘導体である重合物１００質量部に対して、感光性ジアゾナフトキノン化合物１～１００質量部、有機溶剤１００～１０００質量部、およびアルコキシシリル基含有の有機化合物である接着助剤０．１～２０質量部を含む感光性樹脂組成物が記載されている。特許文献２によれば、前記組成物を用いることで得られたレリーフパターンが、熱硬化後のパターンと基板との耐水接着性に優れることが記載されている。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2006-243161号公報

特許文献2：特開2008-164816号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 電子部品の小型化にともない用いられるウエハーレベルチップサイズパッケージ（WL-CSP）では、金属とパターン化した絶縁膜との接触面積が小さくなることから、金属とパターン化した絶縁膜との密着性が重要である。特に、WL-CSPでは金属として絶縁膜との密着性に乏しい銅が用いられるため、密着性が特に重要である。ここで前記金属は、再配線層に用いる配線や、貫通電極、電極パッドなどを形成している。

[0007] また、パッケージングにおいて、鉛フリーはんだが用いられる場合、メッキフロー温度が高くなるため、再配線層が反り、配線が絶縁膜から剥離するおそれがある。このため、金属と絶縁膜との密着性がより重要となる。

[0008] さらに、アルカリ現像型の感光性樹脂組成物から形成される絶縁膜は、絶縁性や配線との密着性を確保するために、特許文献1～2に記載されているような、フェノール性水酸基等の親水性基を有する樹脂を含む場合がある。しかしながら、過酷な条件下では、これらの樹脂はメッキ液等の薬液、水、水蒸気などの浸透を引き起こす原因となり、結果的に、金属と絶縁膜との密着性を低下させることがある。

[0009] 本発明の課題は、高温および高湿下の非常に過酷な環境であっても金属との密着性に優れた絶縁膜を形成することが可能な樹脂組成物、前記組成物から形成される絶縁膜およびその製造方法、ならびに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

[0010] 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。

[0011] 本発明は、例えば以下の〔１〕～〔１４〕である。

〔１〕（Ａ）アルカリ可溶性樹脂と、（Ｃ）モノスルフィド結合、ポリスルフィド結合およびチオウレア結合から選ばれる少なくとも１種の結合を有するシラン化合物とを含有する樹脂組成物。

〔２〕シラン化合物（Ｃ）が、後述する、式（Ｃ－１）で表される化合物、式（Ｃ－２）で表される化合物、および式（Ｃ－３）で表される化合物から選択される少なくとも１種である前記〔１〕の樹脂組成物。

〔３〕式（Ｃ－１）で表される化合物および式（Ｃ－２）で表される化合物が、それぞれ後述する、式（Ｃ－１－１）で表される化合物および式（Ｃ－２－１）で表される化合物である前記〔２〕の樹脂組成物。

〔４〕樹脂（Ａ）が、後述する式（ａ１－１）で表される構造単位を有する重合体（Ａ１）、およびノボラック樹脂（Ａ２）から選ばれる少なくとも１種である前記〔１〕～〔３〕の何れか１項の樹脂組成物。

〔５〕樹脂（Ａ）が、重合体（Ａ１）である前記〔４〕の樹脂組成物。

〔６〕樹脂（Ａ）１００質量部に対して、シラン化合物（Ｃ）を０．１～２０質量部の範囲で含有する前記〔１〕～〔５〕の何れか１項の樹脂組成物。

〔７〕架橋剤（Ｄ）をさらに含有する前記〔１〕～〔６〕の何れか１項の樹脂組成物。

〔８〕感光性酸発生剤（Ｂ）をさらに含有する前記〔１〕～〔７〕の何れか１項の樹脂組成物。

〔９〕前記〔８〕の樹脂組成物から得られる絶縁膜。

〔１０〕前記〔８〕の樹脂組成物を、金属を有する基板上に塗布して樹脂塗膜を形成する工程、前記樹脂塗膜を露光する工程、およびアルカリ性現像液により前記樹脂塗膜を現像してパターンを形成する工程を有する、パターン化絶縁膜の製造方法。

〔１１〕前記〔１〕～〔７〕の何れか１項の樹脂組成物から得られる絶縁

膜。

〔１２〕前記〔１〕～〔７〕の何れか１項の樹脂組成物を、金属を有する基板上に塗布して樹脂塗膜を形成する工程を有する、絶縁膜の製造方法。

〔１３〕前記〔９〕または〔１１〕の絶縁膜を有する電子部品。

〔１４〕基板と、金属配線および前記〔９〕または〔１１〕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

[0012] 本発明の樹脂組成物から形成される絶縁膜は、高温および高湿下の非常に過酷な環境であっても、樹脂との密着性に乏しい金属、例えば銅との密着性に優れる。本発明によれば、前記特性を有する樹脂組成物、前記組成物から形成される絶縁膜およびその製造方法、ならびに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

[0013] [図1]図１は、実施例で用いた電気絶縁性評価用の基材の説明図である。

発明を実施するための形態

[0014] 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。

〔樹脂組成物〕

本発明の樹脂組成物は、（Ａ）アルカリ可溶性樹脂と、（Ｃ）モノスルフィド結合、ポリスルフィド結合およびチオウレア結合から選ばれる少なくとも１種の結合を有するシラン化合物とを含有する。本発明の樹脂組成物が（Ｂ）感光性酸発生剤をさらに含有する場合、当該樹脂組成物を「感光性樹脂組成物」ともいう。

[0015] 〈アルカリ可溶性樹脂（Ａ）〉

本発明の樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂（Ａ）（以下「樹脂（Ａ）」ともいう。）を含有する。樹脂（Ａ）としては、例えば、フェノール性水酸基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂が挙げられる。

フェノール性水酸基を有する樹脂としては、例えば、式（a 1－1）で表される構造単位を有する重合体（A 1）等のフェノール性水酸基を有するラ

ジカル重合性モノマー由来の構造単位を有する重合体、ノボラック樹脂（A 2）、フェノール性水酸基を有するポリイミド、フェノールーキシリレングリコール縮合樹脂、クレゾールーキシリレングリコール縮合樹脂、フェノールージシクロペンタジエン縮合樹脂が挙げられる。

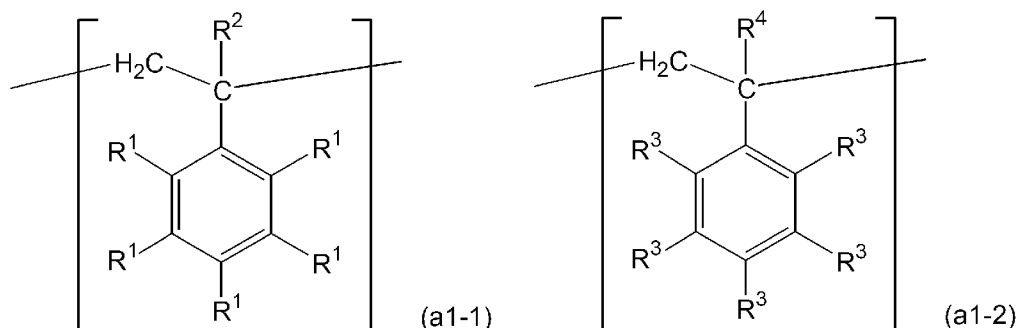
カルボキシル基を有する樹脂としては、例えば、ポリアミク酸、（メタ）アクリル酸由来の構造単位を含む樹脂が挙げられる。

これらの中でも、フェノール性水酸基を有する樹脂が好ましく、フェノール性水酸基を有する樹脂の中でも金属との密着性や電気絶縁性の観点から、式（a 1 - 1）で表される構造単位を有する重合体（A 1）およびノボラック樹脂（A 2）から選ばれる少なくとも 1 種の樹脂が好ましく、さらにこれらの中でも、金属との密着性や電気絶縁性の観点から、重合体（A 1）がより好ましい。

[0016] 《重合体（A 1）》

重合体（A 1）は、式（a 1 - 1）で表される構造単位（以下「構造単位（a 1 - 1）」ともいう。）を有する。重合体（A 1）は、式（a 1 - 2）で表される構造単位（以下「構造単位（a 1 - 2）」ともいう。）を有していてもよい。

[0017] [化1]



式（a 1 - 1）中、複数ある R¹は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基またはシアノ基であり、ただし R¹のうち少なくとも 1 つは水酸基である。アルキル基、アルコキシル基およびハロアルキル基の炭素数は、通常 1 ～ 4 であ

る。好ましくは、 R^1 のうち1つが水酸基であり、他の R^1 が水素原子であり；特に好ましくはp位の R^1 が水酸基であり、他の R^1 が水素原子である。 R^2 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

[0018] 式(a 1-2)中、複数ある R^3 は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基、シアノ基またはグリシジルオキシメチル基等のエポキシ基含有基である。アルキル基、アルコキシル基およびハロアルキル基の炭素数は、通常1～4である。 R^4 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基であり、好ましくは水素原子またはメチル基である。

[0019] 重合体(A 1)が構造単位(a 1-1)と構造単位(a 1-2)とを有する場合、これらの配列は特に限定されるものではなく、重合体(A 1)は、ランダム共重合体およびブロック共重合体のいずれでもよい。

[0020] 重合体(A)において、構造単位(a 1-1)の含有割合は、アルカリ性現像液に対する溶解性の観点から、全構造単位100モル%に対して、通常10～100モル%であり、好ましくは30～95モル%、より好ましくは40～90モル%である。

[0021] 重合体(A)において、構造単位(a 1-1)および構造単位(a 1-2)の合計の含有割合は、全構造単位100モル%に対して、通常50～100モル%、好ましくは60～100モル%、さらに好ましくは70～100モル%である。これらの合計の含有割合が前記範囲にあると、重合体(A)がスチレン系骨格を主体とする重合体となり、絶縁膜の耐熱性、電気絶縁性等の性能が向上する傾向にある。

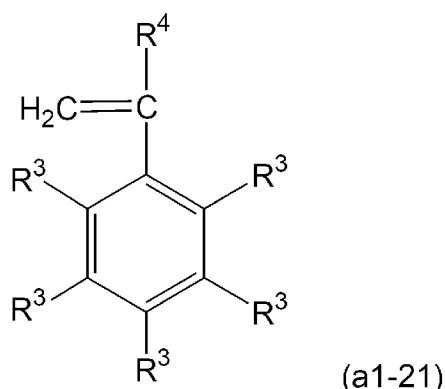
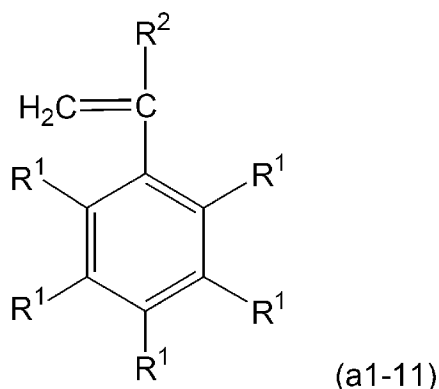
[0022] ただし、重合体(A)を構成する構造単位の全量を100モル%とする。重合体(A)の構造単位の含有量は、 ^2H -NMRおよび ^{13}C -NMR分析により測定される。

以下、重合体(A 1)の製造方法について説明する。

[0023] 構造単位(a 1-1)を形成し得るモノマーとしては、式(a 1-1 1)

で表されるモノマー（以下「モノマー（a 1 1）」ともいう。）が挙げられ、構造単位（a 1 - 2）を形成し得るモノマーとしては、式（a 1 - 2 1）で表されるモノマー（以下「モノマー（a 2 1）」ともいう。）が挙げられる。なお、本明細書において「モノマーに由来する構造単位」を単に「モノマー単位」ともいう。

[0024] [化2]



式（a 1 - 1 1）中、 R^1 および R^2 は、それぞれ式（a 1 - 1）中の R^1 および R^2 と同義であり、式（a 1 - 2 1）中、 R^3 および R^4 は、それぞれ式（a 1 - 2）中の R^3 および R^4 と同義である。

[0025] 重合体（A 1）を得るには、例えば、モノマー（a 1 1）および／またはその水酸基を保護した化合物と、必要に応じてモノマー（a 2 1）やその他のモノマーとを、重合開始剤の存在下、溶剤中で重合させればよい。重合方法は特に限定されるものではないが、ラジカル重合やアニオン重合等が挙げられる。

[0026] 重合開始剤としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウリル、アゾビスイソカプトロニトリル、アゾビスイソレロニトリル、t-ブチル過酸化水素が挙げられる。

[0027] モノマー（a 1 1）としては、例えば、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、o-イソプロペニルフェノール、ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール等のヒ

ドロキシスチレン系モノマー；前記ヒドロキシスチレン系モノマーに含まれる芳香環炭素に結合した1または2以上の水素原子をアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基またはシアノ基に置換してなるモノマー；が挙げられる。これらの中では、*p*-ヒドロキシスチレン、*p*-イソプロペニルフェノールが好ましい。

[0028] モノマー (a 1 1) としては、その水酸基が、例えば *t*-ブチル基、アセチル基、シリル基によって保護されたモノマーを用いることもできる。得られた重合体を公知の方法、例えば、溶剤中、塩酸や硫酸等の酸触媒下に、温度 50～150℃で1～30時間反応を行うことで脱保護することにより、水酸基が保護されたモノマー由来の構造単位をフェノール性水酸基含有構造単位に変換することができる。

[0029] モノマー (a 1 1) は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

モノマー (a 2 1) としては、スチレン、 α -メチルスチレン；これらのモノマーに含まれる芳香環炭素に結合した1または2以上の水素原子をアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基、シアノ基またはグリシジルオキシメチル基等のエポキシ基含有基に置換してなるモノマー、例えば、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*o*-メトキシスチレン、*m*-メトキシスチレン、*p*-メトキシスチレン、*o*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*m*-ビニルベンジルグリシジルエーテル、*p*-ビニルベンジルグリシジルエーテル；が挙げられる。

[0030] モノマー (a 2 1) は1種単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合体 (A 1) は、モノマー (a 1 1) と必要に応じてモノマー (a 2 1) との重合体であり、したがって本質的に構造単位 (a 1 - 1) と必要に応じて構造単位 (a 1 - 2) とのみからなってもよいが、これら以外のその他のモノマー由来の構造単位を有していてもよい。

[0031] その他のモノマーとしては、例えば、不飽和カルボン酸またはそれらの酸

無水物類、前記不飽和カルボン酸のエステル類、不飽和ニトリル類、不飽和アミド類、不飽和イミド類、不飽和アルコール類、脂環式骨格を有する化合物、含窒素ビニル化合物が挙げられる。

[0032] 重合体（A1）の具体例としては、好ましくは、ポリp-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレンとp-ヒドロキシスチレンとの共重合体、p-ヒドロキシスチレンとスチレンとの共重合体、p-ヒドロキシスチレンとp-ビニルベンジルグリシジルエーテルとスチレンとの共重合体等のヒドロキシスチレン系重合体が挙げられる。

[0033] 《ノボラック樹脂（A2）》

ノボラック樹脂（A2）は、例えば、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒の存在下で縮合させることにより得ることができる。フェノール類としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、o-ブチルフェノール、m-ブチルフェノール、p-ブチルフェノール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、2,6-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、カテコール、レゾルシノール、ピロガロール、 α -ナフトール、 β -ナフトールが挙げられる。アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、サリチルアルデヒドが挙げられる。

[0034] ノボラック樹脂（A2）の具体例としては、フェノール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、クレゾール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、クレゾール／サリチルアルデヒド縮合ノボラック樹脂、フェノール-ナフトール／ホルムアルデヒド縮合ノボラック樹脂、ノボラック樹脂をブタジエン系重合体等の重合性ビニル基を有するゴム状ポリマーで変性してなる樹脂（例えば、特開2010-015101号公報に記載の樹脂）が挙げられる。

[0035] 《樹脂（Ａ）の構成》

樹脂（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、感光性樹脂組成物の解像性、絶縁膜の弾性率およびクラック耐性の観点から、ポリスチレン換算で、通常 1,000～200,000、好ましくは 2,000～100,000、さらに好ましくは 5,000～50,000 である。 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。

[0036] 樹脂（Ａ）は、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（23℃）に、0.001mg/ml以上溶解する樹脂であることが好ましい。

樹脂（Ａ）の含有量は、本発明の樹脂組成物から溶剤（Ｅ）を除いた全成分の合計100質量％に対して、通常30～95質量％、好ましくは40～90質量％、さらに好ましくは50～90質量％である。樹脂（Ａ）の含有量が前記範囲にあると、解像度に優れた絶縁膜を形成可能な感光性樹脂組成物が得られる傾向にある。

[0037] 〈感光性酸発生剤（Ｂ）〉

本発明の感光性樹脂組成物は、感光性酸発生剤（Ｂ）を含有する。感光性酸発生剤（Ｂ）は、光照射を含む処理により酸を発生する化合物である。本発明の感光性樹脂組成物から形成される樹脂塗膜に対する露光処理を含む処理によって、感光性酸発生剤（Ｂ）に基づき露光部に酸が発生し、この酸の作用に基づき露光部のアルカリ水溶液への溶解性が変化する。

[0038] 本発明の感光性樹脂組成物は、ポジ型またはネガ型のいずれであってもよい。感光性酸発生剤（Ｂ）の種類は、ポジ型の感光性樹脂組成物またはネガ型の感光性樹脂組成物に応じて、適宜選択することができる。

[0039] 感光性酸発生剤（Ｂ）としては、例えば、キノンジアジド基を有する化合物、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、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が挙げられる。以下、キノンジアジド基を有する化合物を「キノンジアジド化合物（Ｂ１）」とも

いい、これ以外の前記例示の感光性酸発生剤を「他の酸発生剤（Ｂ２）」ともいう。

[0040] キノンジアジド化合物（Ｂ１）は、光照射および水との接触処理によりキノンジアジド基が分解してカルボキシル基を生じる化合物である。キノンジアジド化合物（Ｂ１）を含有する感光性樹脂組成物から得られる樹脂塗膜は、アルカリ性現像液に対して難溶な膜である。光照射により前記膜がアルカリ難溶の状態からアルカリ易溶の状態になることを利用することにより、ポジ型のパターンが形成される。

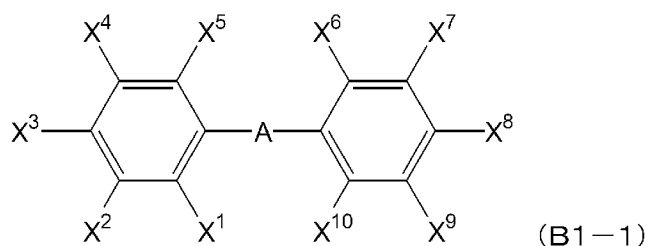
[0041] 他の酸発生剤（Ｂ２）は、光照射により酸を形成する化合物である。他の酸発生剤（Ｂ２）を含有する感光性樹脂組成物から得られる樹脂塗膜は、光照射により発生する前記酸が樹脂（Ａ）や架橋剤（Ｄ）等に作用することにより架橋構造が形成され、アルカリ難溶な膜となる。光照射により前記膜がアルカリ易溶の状態からアルカリ難溶の状態に変化することを利用することにより、ネガ型のパターンが形成される。

[0042] 《キノンジアジド化合物（Ｂ１）》

キノンジアジド化合物（Ｂ１）としては、例えば、ナフトキノンジアジド化合物が挙げられ、具体的には、フェノール性水酸基を１つ以上有する化合物と、１，２－ナフトキノンジアジド－４－スルホン酸または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が挙げられる。

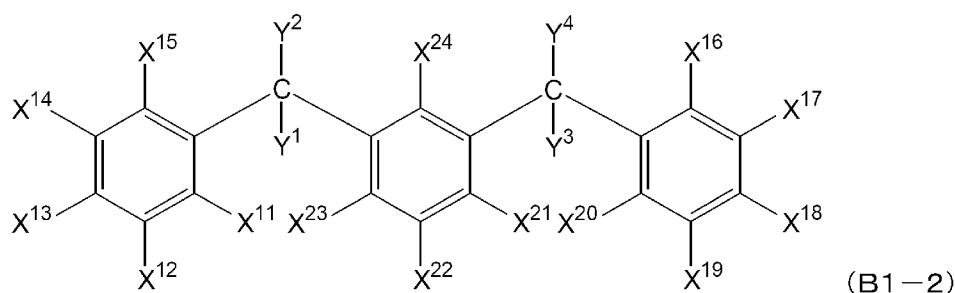
[0043] フェノール性水酸基を１つ以上有する化合物としては、例えば、式（Ｂ１－１）～（Ｂ１－５）で表される化合物が挙げられる。これらの化合物は１種で用いてもよく、２種以上を併用してもよい。

[0044] [化３]



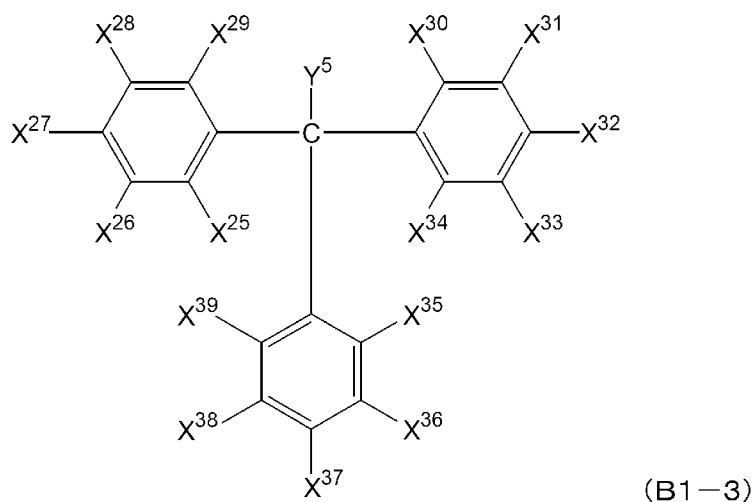
式 (B 1 - 1) 中、 $X^1 \sim X^{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基または水酸基である。 $X^1 \sim X^5$ の少なくとも 1 つは水酸基である。A は直接結合、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、カルボニル基 ($-C(=O)-$) またはスルホニル基 ($-S(=O)_2-$) である。

[0045] [化4]



式 (B 1 - 2) 中、 $X^{11} \sim X^{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基または水酸基である。 $X^{11} \sim X^{15}$ の少なくとも 1 つは水酸基である。 $Y^1 \sim Y^4$ はそれぞれ独立に水素原子または炭素数 1 ～ 4 のアルキル基である。

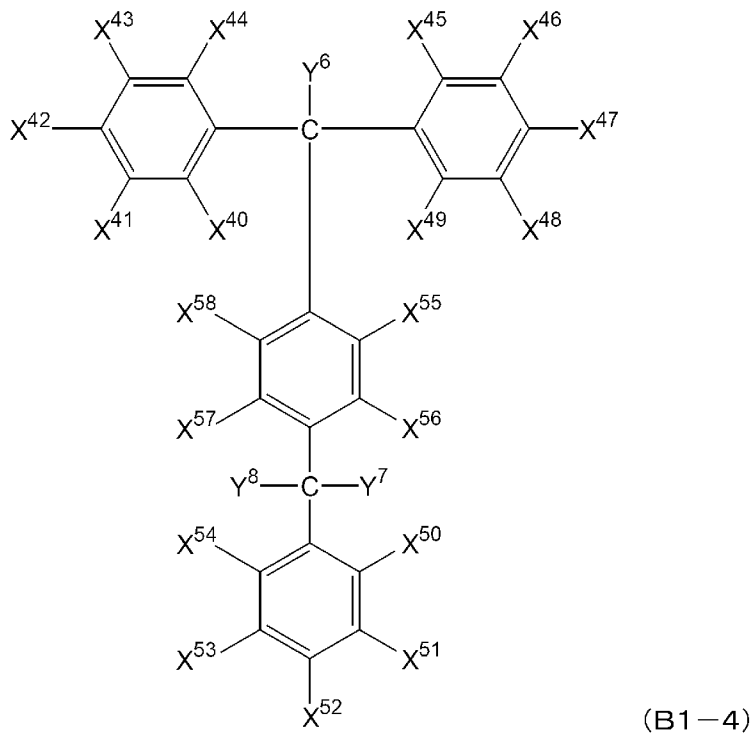
[0046] [化5]



式 (B 1 - 3) 中、 $X^{25} \sim X^{39}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基または水酸基である。 $X^{25} \sim X^{29}$ の少なくとも 1 つは水酸基であり、 $X^{30} \sim X^{34}$ の少なくとも 1 つは水酸基である。

。Y⁵は水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。

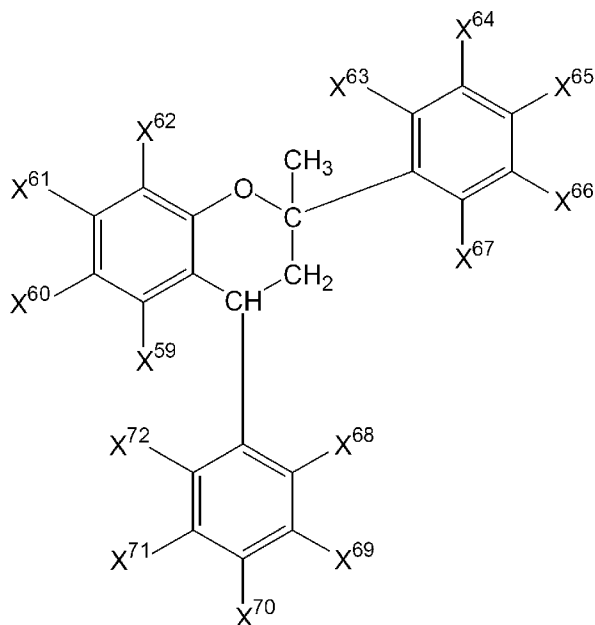
[0047] [化6]



式(B1-4)中、X⁴⁰～X⁵⁸はそれぞれ独立に水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基または水酸基である。X⁴⁰～X⁴⁴の少なくとも1つは水酸基であり、X⁴⁵～X⁴⁹の少なくとも1つは水酸基であり、X⁵⁰～X⁵⁴の少なくとも1つは水酸基である。Y⁶～Y⁸はそれぞれ独立に水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。

[0048]

[化7]



式 (B 1 - 5) 中、 $X^{59} \sim X^{72}$ はそれぞれ独立に水素原子、炭素数 1 ～ 4 のアルキル基、炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基または水酸基である。 $X^{59} \sim X^{62}$ の少なくとも 1 つは水酸基であり、 $X^{63} \sim X^{67}$ の少なくとも 1 つは水酸基である。

[0049] キノンジアジド化合物 (B 1) 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および 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] エタンから選ばれる化合物と、1, 2-ナフトキノ

ンジアジド-4-スルホン酸または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が挙げられる。

[0050] キノンジアジド化合物 (B 1) は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物において、感光性酸発生剤 (B) としてキノンジアジド化合物 (B 1) を用いる場合、キノンジアジド化合物 (B 1) の含有量は、樹脂 (A) 100質量部に対して、好ましくは5~50質量部、より好ましくは10~30質量部、さらに好ましくは15~30質量部である。キノンジアジド化合物 (B 1) の含有量が前記下限値以上であると、未露光部の残膜率が向上し、マスクパターンに忠実な像が得られやすい。キノンジアジド化合物 (B 1) の含有量が前記上限値以下であると、パターン形状に優れた絶縁膜が得られやすく、製膜時の発泡も防止できる傾向にある。

[0051] 《他の酸発生剤 (B 2)》

他の酸発生剤 (B 2) は、例えば、オニウム塩化合物、ハロゲン含有化合物、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およびジアゾメタン化合物から選ばれる少なくとも一種である。

[0052] 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ル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-tert-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-tert-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-tert-ブチルナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4

ー（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、4-（フェニルチオ）フェニルジフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスファートが挙げられる。

[0053] 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、2-[2-（5-メチルフラン-2-イル）エテニル]-4, 6-ビス（トリクロロメチル）-1, 3, 5-トリアジン等のs-トリアジン誘導体が挙げられる。

[0054] 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およびこれらの化合物の α -ジアゾ化合物が挙げられる。好ましいスルホン化合物の具体例としては、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）メタンが挙げられる。

[0055] 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が挙げられる。好ましいスルホン酸化合物の具体例としては、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-トルエンスルホネートが挙げられる。

[0056] スルホンイミド化合物としては、例えば、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)ナフチルイミドが挙げられる。

[0057] ジアゾメタン化合物としては、例えば、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)ジアゾメタンが挙げられる。

[0058] 他の酸発生剤(B2)は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物において、酸発生剤(B)として他の酸発生剤(B2)を用いる場合、酸発生剤(B2)の含有量は、樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは0.1~10質量部、より好ましくは0.3~5質量部、さらに好ましくは0.5~5質量部である。酸発生剤(B2)の含有量が前記下限値以上であると、露光部の硬化が充分となり、耐熱性が向上しやすい。酸発生剤(B2)の含有量が前記上限値以下であると、露光光に対する透明性が低下することなく、解像度が高いパターンが得られやすい。

[0059] 〈シラン化合物(C)〉

シラン化合物(C)は、モノスルフィド結合、ポリスルフィド結合およびチオウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を有する。

[0060] モノスルフィド結合は、-S-で表される。

ポリスルフィド結合は、-(S)_n-で表され、nは2以上の整数であり、好ましくは2~20の整数である。例えば、-(S)₂-は-S-S-であり、-(S)₄-は-S-S-S-S-である。

[0061] チオウレア結合は、-NH-C(=S)-NH-で表される。

シラン化合物(C)において、モノスルフィド結合、ポリスルフィド結合およびチオウレア結合のいずれにおいても、2つの結合手が水素原子に結合する態様は含まれない。したがって、本明細書において、-SHはモノスルフィド結合を有する基ではなく、-(S)_n-Hはポリスルフィド結合を有する基ではなく、-NH-C(=S)-NH₂はチオウレア結合を有する基ではないものとする。

[0062] 本発明の樹脂組成物から形成される絶縁膜は、従来の絶縁膜との密着性に乏しい金属、例えば銅に対しても、密着性に優れる。これは、以下の理由によるものと推定される。

例えばWL-CSPにおいて、金属表面（例：配線、電極パッド）に絶縁膜を形成する際、金属は酸化され易く、金属酸化物に変質しやすい。特に銅は酸化銅に変質しやすい。ここで、金属酸化物と絶縁膜との密着力は、金属と絶縁膜との密着力よりも低下するのが通常である。また、絶縁膜に含まれるフェノール系樹脂などのアルカリ可溶性樹脂も酸化されやすく、その酸化により金属と絶縁膜との密着力の低下に影響を与えていると考えられる。

[0063] さらに、絶縁膜が過酷な条件下、例えば高温・高湿環境下に曝された場合、フェノール系樹脂などのアルカリ可溶性樹脂は、メッキ液等の薬液、水、水蒸気などの浸透を引き起こし、金属と絶縁膜との密着性を低下させることがある。

[0064] 一方本発明では、絶縁膜を形成する樹脂組成物に、モノスルフィド結合、ポリスルフィド結合およびチオウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を有するシラン化合物を配合している。ここで、前記結合は、酸化されやすい性質を有する。したがって、絶縁膜形成時に、シラン化合物が有する前記結合が優先的に酸化され、金属の酸化およびフェノール系樹脂などのアルカリ可溶性樹脂の酸化を抑制することができる。

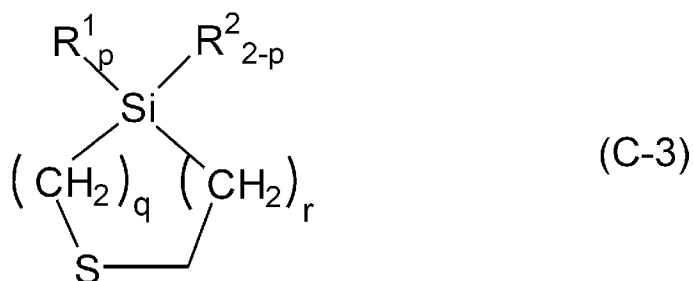
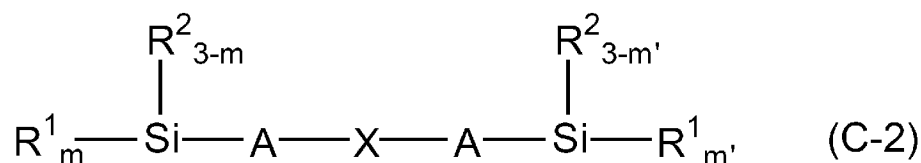
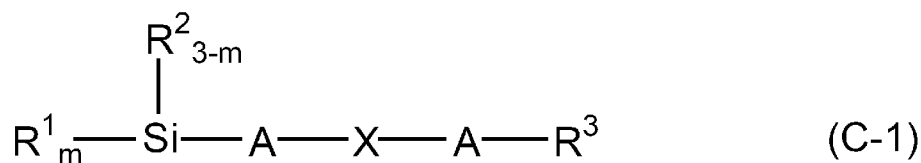
[0065] そして、金属との密着性に優れた、酸化したモノスルフィド結合、ポリスルフィド結合およびチオウレア結合と、シラン化合物が有する例えばアルコキシシリル基とにより、金属と絶縁膜とのアンカリング効果を発揮すると考えられる。

[0066] 以上より、金属と絶縁膜との密着力が向上したものと考えられる。このため、絶縁膜が高温・高湿環境下に曝された場合でも、金属と絶縁膜との高い密着力を確保することが出来たと考えられる。

[0067] シラン化合物（C）としては、例えば、式（C-1）で表される化合物、式（C-2）で表される化合物、式（C-3）で表される化合物が挙げられ

る。以下、これらを「化合物（C-1）」、「化合物（C-2）」および「化合物（C-3）」ともいう。

[0068] [化8]



Xは—S—、—(S)_n—、—NH—C(=S)—NH—、—NH—C(=S)—S—または—NH—C(=O)—S—である。これらの中でも、—S—、—(S)_n—、—NH—C(=S)—NH—が好ましい。nは2以上の整数であり、好ましくは2～20の整数である。

[0069] Aは、それぞれ独立に直接結合または2価の有機基であり、例えば、直接結合、炭素数1～20のアルカンジイル基、炭素数6～20のアレーンジイル基、—R—A_r—で表される基（Rは炭素数1～20のアルカンジイル基であり、A_rは炭素数6～20のアレーンジイル基である。）である。直鎖状のアルカンジイル基としては、例えば、エチレン基、プロピレン基が挙げられる。分岐鎖状のアルカンジイル基としては、例えば、イソプロピレン基、イソブチレン基が挙げられる。アレーンジイル基としては、例えば、フェニレン基、トリレン基が挙げられる。これらの中でも、直接結合、前記アル

カンジイル基が好ましく、直接結合、エチレン基、プロピレン基がより好ましい。

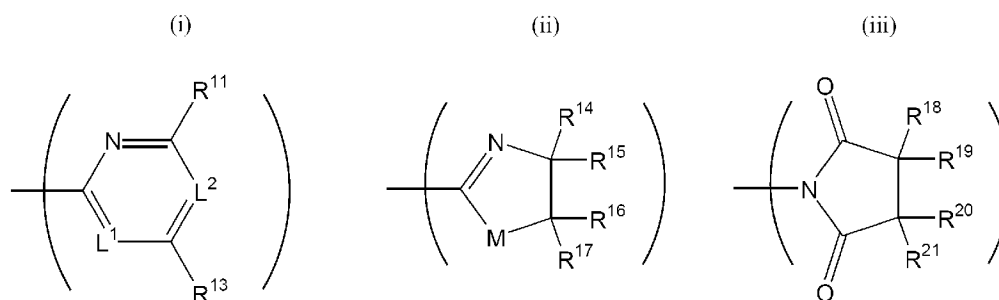
[0070] R^1 は、それぞれ独立に塩素、臭素等のハロゲン原子；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1～10のアルコキシ基；またはトリアルキルシロキシ基である。これらの中でも、アルコキシ基が好ましく、メトキシ基、エトキシ基が特に好ましい。

[0071] R^2 は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基である。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。これらの中でも、メチル基が好ましい。

[0072] m および m' はそれぞれ独立に1～3の整数であり、好ましくは2または3、特に好ましくは3である。 p は1または2であり、好ましくは2である。 q は0～10の整数であり、 r は0～10の整数であり、ただし $q+r$ は2～20の整数である。

[0073] R^3 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリル基、アセトキシ基、フェノキシ基またはヒドロキシシル基である。アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基が挙げられる。アルコキシ基としては、例えば、メトキシ基、エトキシ基が挙げられる。また、 R^3 としては、 X が $-S-$ 、 $-(S)_n-$ 以外の基の場合は、式(i)～(iii)で表される基も挙げられる。

[0074] [化9]



式(i)～(iii)中の各記号の詳細は以下のとおりである。

[0075] L^1 は、 $=CH-$ または窒素原子である。

L^2 は、 $=C(R^{12})$ —または窒素原子である。

$R^{11} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、前記アルキル基に含まれる水素原子の一部もしくは全部をフッ素原子で置換してなるフルオロアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基である。

[0076] また、 R^{11} と R^{12} が相互に結合して、 R^{11} が結合する環炭素原子および R^{12} が結合する環炭素原子と共に環骨格、例えばシクロペンタン環、シクロヘキサン環を形成してもよく、 R^{12} と R^{13} が相互に結合して、 R^{13} が結合する環炭素原子および R^{12} が結合する環炭素原子と共に前記環骨格を形成してもよい。

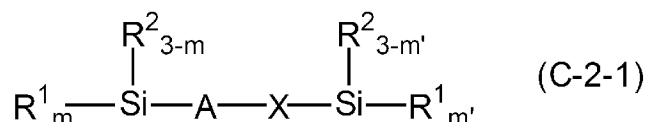
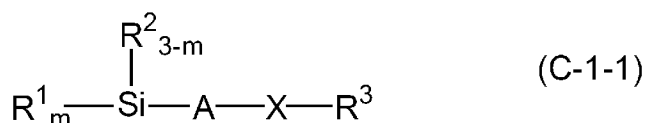
[0077] また、 R^{15} と R^{16} が直接結合してこれらの置換基が結合する炭素間で二重結合を形成してもよく、 R^{14} と R^{17} が相互に結合して、これらが結合する環炭素原子と共にシクロペンタン環、シクロヘキサン環等の脂肪族環またはベンゼン環等の芳香族環を形成してもよく、 R^{19} と R^{20} が直接結合してこれらの置換基が結合する炭素間で二重結合を形成してもよく、 R^{18} と R^{21} が相互に結合して、これらが結合する環炭素原子と共に前記脂肪族環または前記芳香族環を形成してもよい。

[0078] M は、 $-NH-$ 、酸素原子または硫黄原子である。

式(i)～(iii)で表される基を有するシラン化合物は、例えば、特開2010-59114号公報、特開2011-102298号公報、特開2011-74080号公報に記載の製法に従って合成することができる。

[0079] 金属との密着性や電気絶縁性の観点から、化合物(C-1)は式(C-1-1)で表される化合物であることが好ましく、化合物(C-2)は、式(C-2-1)で表される化合物が好ましい。

[0080] [化10]



式 (C-1-1) および (C-2-1) 中、X、A、R¹、R²、R³、m および m' は式 (C-1) および (C-2) 中の同一記号と同義である。

[0081] シラン化合物 (C-1) としては、例えば、

1-メチル-3-[3-(トリメトキシシリル)プロピル]チオ尿素、
3-(アリルチオ)プロピルトリメトキシシラン、
3-(2-アセトキシエチルチオ)プロピルジメトキシメチルシラン、
3-(3-アセトキシプロピルチオ)プロピルジメトキシメチルシラン、
ジメトキシメチル-3-(2-エトキシエチルチオ)プロピルシラン、
ジメトキシメチル-3-(3-フェノキシプロピルチオ)プロピルシラン、
[3-(2-ヒドロキシエチルチオ)プロピル]トリス(トリメチルシロキシ)シラン
が挙げられる。

[0082] シラン化合物 (C-2) としては、例えば、

トリエトキシ-[3-(トリメトキシシリル)プロピルチオ]シラン、
ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]ジスルフィド、
ビス[3-(トリエトキシシリル)プロピル]テトラスルフィド、
ビス-[m-(2-トリエトキシシリルエチル)トリル]-ポリスルフィド
が挙げられる。

[0083] シラン化合物 (C-3) としては、例えば、

2, 2-ジメトキシ-1-チア-2-シラシクロペンタン
が挙げられる。

[0084] 本発明の樹脂組成物において、シラン化合物 (C) の含有量は、樹脂 (A) 100質量部に対して、好ましくは0.1~20質量部、より好ましくは1~10質量部、さらに好ましくは2~8質量部である。シラン化合物 (C) の含有量が前記範囲内であると、絶縁膜と金属、特に銅との密着性の点で有利である。

[0085] 〈架橋剤 (D)〉

本発明の樹脂組成物は、架橋剤 (D) をさらに含有してもよい。架橋剤 (

D) は、絶縁膜の架橋密度を上げることにより、絶縁膜の吸湿を抑えることができ、その結果、絶縁膜が金属を有する基板から剥離することを抑制することができる。

[0086] 架橋剤 (D) としては、例えば、 $-CH_2OR$ で表される基 (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。) を少なくとも 2 つ有する架橋剤 (D1) (以下「活性メチレン基含有架橋剤 (D1)」ともいう。)、他の架橋剤 (D2) が挙げられる。

[0087] 本発明の樹脂組成物において、架橋剤 (D) を用いる場合、架橋剤 (D) の全含有量は、樹脂 (A) 100 質量部に対して、通常 1 ~ 60 質量部、好ましくは 5 ~ 50 質量部、より好ましくは 10 ~ 40 質量部である。架橋剤 (D) の含有量が前記範囲にあると、解像度および保存安定性に優れた絶縁膜が形成される傾向にある。また、組成物の硬化性にも優れる。

[0088] 架橋剤 (D1) および他の架橋剤 (D2) の含有割合 (質量比、D1 : D2) は、好ましくは 0.5 : 1 ~ 5 : 1、より好ましくは 1 : 1 ~ 4 : 1 である。これらの含有割合が前記範囲にあると、組成物の硬化性に優れる。

[0089] 《活性メチレン基含有架橋剤 (D1)》

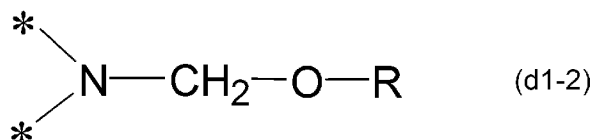
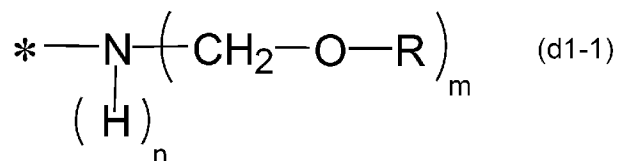
活性メチレン基含有架橋剤 (D1) は、 $-CH_2OR$ で表される基を少なくとも 2 つ有する架橋剤である。式中、R は、水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基またはアセチル基であり、好ましくは水素原子または炭素数 1 ~ 6 のアルキル基である。

[0090] ここで、 $-CH_2OR$ で表される基は活性メチレン基を有することから、熱、酸または塩基により活性メチレン基が例えば樹脂 (A) に含まれる芳香環と求核反応し、架橋反応が進行する。ここで「活性メチレン基」とは、2 個の電子供与性基に挟まれたメチレン基を意味する。

[0091] 架橋剤 (D1) としては、例えば、式 (d1-1) で表される基を 2 つ以上有する化合物、式 (d1-2) で表される基を 2 つ以上有する化合物が挙げられる。

[0092]

[化11]



式（d1-1）および（d1-2）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。

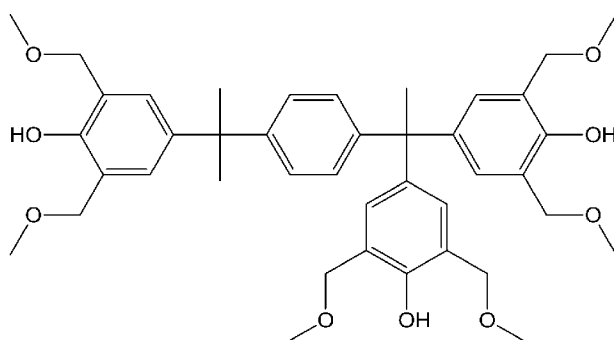
[0093] 架橋剤（D1）としては、例えば、ポリメチロール化メラミン、ポリメチロール化グリコールウリル、ポリメチロール化ベンゾグアナミン、ポリメチロール化ウレア等の窒素化合物；前記窒素化合物中の活性メチロール基（N原子に結合した CH_2OH 基）の全部または一部がアルキルエーテル化またはアセトキシ化された化合物が挙げられる。ここで、アルキルエーテルを構成するアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基が挙げられ、これらは互いに同一であってもよいし、異なってもよい。また、アルキルエーテル化またはアセトキシ化されていない活性メチロール基は、一分子内で自己縮合していてもよく、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。

[0094] 架橋剤（D1）としては、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が挙げられる。これらの中でも、メラミン系架橋剤が好ましい。

[0095] 架橋剤（D1）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-tert-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。

[0096] [化12]



架橋剤 (D 1) は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0097] 《他の架橋剤 (D 2)》

他の架橋剤 (D 2) としては、例えば、オキシラン環含有化合物（前述の重合体 (A 1) を除く。）、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。

[0098] 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（オキシラニル基ともいう）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。

[0099] 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。

架橋剤（D2）は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0100] 〈溶剤（E）〉

本発明の樹脂組成物は、溶剤（E）を含有することが好ましい。溶剤（E）を用いることで、前記樹脂組成物の取扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節したりすることができる。

[0101] 溶剤（E）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；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；

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。

[0102] 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、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、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。

[0103] 溶剤（E）は1種で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明の樹脂組成物において、溶剤（E）を用いる場合、溶剤（E）の含有量は、当該組成物中の溶剤（E）以外の成分の合計100質量部に対して、通常40～900質量部、好ましくは60～400質量部である。

[0104] 〈その他添加剤〉

本発明の樹脂組成物には、シラン化合物（C）以外のシラン化合物（例えば、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、および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）、架橋微粒子、レベリング剤、界面活性剤、増感剤、無機フィラー、クエンチャー等の各種添加剤を、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。

[0105] 〈樹脂組成物の調製方法〉

本発明の樹脂組成物は、各成分を均一に混合することにより調製すること

ができる。また、ゴミを取り除くために、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。

[0106] 〔絶縁膜〕

本発明の絶縁膜は、例えば上述の樹脂組成物または感光性樹脂組成物から形成され、従来の絶縁膜との密着性に乏しい金属、例えば銅との密着性に優れる。このため、本発明の絶縁膜が、基板の金属表面、例えば配線、電極パッドと接する場合でも、絶縁膜が前記基板から剥離することを抑制することができる。

[0107] また、前記組成物を用いることにより、耐薬品性および耐クラック性が高い絶縁膜を、また感光性樹脂組成物を用いることにより、解像度の高いパターン化絶縁膜を製造することができる。

[0108] したがって、本発明の樹脂組成物は、回路基板（半導体素子）、半導体パッケージまたは表示素子等の電子部品が有する、表面保護膜、層間絶縁膜および平坦化膜等の形成材料や、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。

[0109] 本発明の絶縁膜の製造例を以下に示す。この製造例 1 は、本発明の樹脂組成物を、金属を有する基板上に塗布して樹脂塗膜を形成する工程（塗布工程）、および必要に応じて、前記樹脂塗膜を熱硬化する工程（硬化工程）を有する。

[0110] また、本発明の絶縁膜において、パターン化絶縁膜の製造例を以下に示す。この製造例 2 は、本発明の感光性樹脂組成物を、金属を有する基板上に塗布して樹脂塗膜を形成する工程（塗布工程）、所望のマスクパターンを介して前記樹脂塗膜を露光する工程（露光工程）、および、アルカリ性現像液により前記樹脂塗膜を現像して、ポジ型の場合は露光部を、ネガ型の場合は非露光部を溶解・除去することにより、金属を有する基板上に所望のパターンを形成する工程（現像工程）、ならびに必要に応じて、前記パターンを熱硬化する工程（硬化工程）を有する。

[0111] 〔1〕塗布工程

製造例 1, 2 における塗布工程では、前記組成物を、最終的に得られる絶縁膜の膜厚が例えば $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ となるように、基板上に塗布する。これをオープンやホットプレートを用いて、通常、 $50 \sim 140^\circ\text{C}$ で $10 \text{ 秒} \sim 10 \text{ 分間}$ 加熱する。このようにして基板上に樹脂塗膜からなる絶縁膜を形成する。

[0112] 基板としては、例えば、素子（例：半導体素子、光学素子）を有するウエハが挙げられる。塗布方法としては、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。

[0113] [2] 露光工程

製造例 2 における露光工程では、所望のマスクパターンを介して、例えばコンタクトアライナー、ステッパーまたはスキャナーを用いて、上記樹脂塗膜に対して露光を行う。露光光としては、紫外線、可視光線などが挙げられ、通常、波長 $200 \sim 500 \text{ nm}$ の光（例：i 線（ 365 nm ））を用いる。活性光線の照射量は、感光性樹脂組成物中の各成分の種類、配合割合、樹脂塗膜の厚さなどによって異なるが、露光光に i 線を使用する場合、露光量は通常 $1,000 \sim 100,000 \text{ J/m}^2$ である。

[0114] また、ネガ型の感光性樹脂組成物を用いる場合は、露光後に加熱処理を行うこともできる。以下、この処理を「PEB 処理」ともいう。PEB 条件は、感光性樹脂組成物の各成分の含有量およ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、 $1 \sim 60 \text{ 分間}$ 程度である。

[0115] [3] 現像工程

製造例 2 における現像工程では、アルカリ性現像液により前記樹脂塗膜を現像して、ポジ型の場合は露光部を、ネガ型の場合は非露光部を溶解・除去することにより、基板上に所望のパターンを形成する。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 $1 \sim 10 \text{ 分間}$ 程度である。

[0116] 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サイド、コリン等のアルカリ性化合物を、1～10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。前記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および界面活性剤などを適量添加することもできる。なお、アルカリ性現像液で樹脂塗膜を現像した後は、水で洗浄し、乾燥してもよい。

[0117] 本発明では、上記組成物から形成されたパターンとこのパターンが形成される銅等の金属との密着性が高いことから、現像工程で使用されるアルカリ性現像液に特に制限などはなく、またパターン剥がれが起こることもない。

[0118] 〔4〕硬化工程

製造例1, 2において、例えば絶縁膜としての特性を十分に発現させるため、加熱により樹脂塗膜またはパターンを硬化させることができる。硬化条件は特に限定されないが、硬化膜の用途に応じて、例えば100～250℃の温度で30分～10時間程度加熱する。硬化を十分に進行させたり、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。

[0119] 〔電子部品〕

本発明の樹脂組成物を用いれば、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、回路基板（半導体素子）、半導体パッケージまたは表示素子等の電子部品を製造することができる。

[0120] 例えば、前記製造例2で形成したパターン化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、パターン化絶縁膜を積層し、金属を充填することを繰り返して再配線層を形成することで、基板と、金属配線および絶縁膜を含む再配線層とを有する電子部品を製造することができる。

[0121] 本発明では、前記絶縁膜を銅等の密着性に乏しい金属を有する基板上に形成しても、具体的には前記絶縁膜が前記金属を含む配線、電極パッドと接する場合でも、絶縁膜と基板との密着性が高い。したがって、配線や電極パッドに用いられる金属と、前記絶縁膜とを有する電子部品が、高温および高湿

下の非常に過酷な環境下に曝されたとしても、絶縁膜が金属を有する基板から剥離することを抑制することができる。ここで高温環境下とは、例えば温度30～150℃であり、高温環境下とは、例えば、湿度50%以上である。

実施例

[0122] 以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されない。なお、以下の実施例および比較例における「部」は、特に断らない限り、「質量部」の意味で用いる。

[0123] 1. 樹脂(A)の物性測定

樹脂(A)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TSK-MおよびTSK2500を直列に接続
- ・ 溶媒：テトラヒドロフラン
- ・ 温度：40℃
- ・ 検出方法：屈折率法
- ・ 標準物質：ポリスチレン

樹脂(A)の構造単位の含有量の測定方法

構造単位の含有量は、²H-NMRおよび¹³C-NMR分析により測定した。

[0124] 2. 樹脂(A)の合成

[合成例1] 重合体(A1-1)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（A 1-1）を得た。

- [0125] 重合体（A 1-1）の重量平均分子量（M_w）は10,000であった。
また、重合体（A 1-1）はp-ヒドロキシスチレン単位を80モル%、スチレン単位を20モル%有する重合体であった。

[0126] 3. 樹脂組成物または感光性樹脂組成物の調製

[実施例1]

樹脂（A）としてノボラック樹脂（重量平均分子量＝10,000）を100部、感光性酸発生剤（B）として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ルオロメタンスルホネートを3部、シラン化合物（C）として式（C-2-1-1）で表されるシラン化合物を3部、架橋剤（D）としてヘキサメトキシメチルメラミンを15部および式（D 2-1）で表される化合物を5部、溶剤（E）として乳酸エチルを120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、感光性樹脂組成物を調製した。得られた感光性樹脂組成物を用いて、所定の評価を行った。

[0127] [実施例2～7、比較例1～6]

実施例1において、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1と同様にして、樹脂組成物または感光性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。

[0128] 4. 評価

樹脂組成物および感光性樹脂組成物の評価方法は、以下のとおりである。

4-1. 密着性

4-1-1. 実施例1、比較例1の感光性樹脂組成物の密着性評価

算術平均荒さR_aが0.05 μmの面を有する銅箔（膜厚＝40 μm）と、剥離層を表面に有するシリコンウエハとを張り合わせて、塗膜形成用基板1を準備した。塗膜形成用基板1の銅箔上に感光性樹脂組成物をスピンコートし、110℃で10分間、対流式オーブンにて加熱し、厚さ10 μmの塗膜を形成した。

[0129] アライナー（K a r l S u s s社製 装置名「MA-100」）を用い、高圧水銀灯からの紫外線の波長365nmにおける露光量が4,000J/m²となるように塗膜を全面露光し、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、剥離層を表面に有するシリコンウエハ／銅箔／硬化膜からなる基板2を得た。プレッシャークッカー試験機（ダバイエスペック社製）で、温度121℃、湿度100%の雰囲気下で168時間、基板2を曝露した。

[0130] その後、基板2から銅箔および硬化膜を取り出し、硬化膜を支持基板に固定して試験基板を準備した。試験基板の銅箔表面から1cm幅の切り込みを入れて、端面を準備し、ピールテスターで銅箔と硬化膜間のピール強度を測定した。

[0131] 4-1-2. 実施例2～5、比較例2, 3および6の感光性樹脂組成物の密着性評価

前記「4-1-1. 実施例1、比較例1の感光性樹脂組成物の密着性評価」において、全面露光を行わないこと以外は同様の手法にて、ピール強度を測定した。

[0132] 4-1-3. 実施例6、比較例4の樹脂組成物の密着性評価

前記「4-1-2. 実施例2～5、比較例2、3の感光性樹脂組成物の密着性評価」と同様の手法にて、ピール強度を測定した。

[0133] 4-1-4. 実施例7、比較例5の樹脂組成物の密着性評価

前記「4-1-1. 実施例1、比較例1の感光性樹脂組成物の密着性評価」において、基板2を、プレッシャークッカー試験機（ダバイエスペック社製）で、温度121℃、湿度100%の雰囲気下で168時間、曝露する代わりに、温度121℃、湿度85%の雰囲気下で168時間、曝露したこと以外は同様の手法にて、ピール強度を測定した。

[0134] 4-2. 銅への腐食

4-2-1. 実施例1～5, 7、比較例1～3, 5～6の銅腐食性評価

スパッタリング装置（ULBAC社製、装置名「SX-200」）を用い

、4インチのシリコンウエハに厚さ20nmのチタンを製膜し、次いで厚さ200nmの銅を製膜し、基板3を作製した。基板3の銅膜上に感光性樹脂組成物をスピコートし、その後、ホットプレートを用いて110℃で5分間加熱し、厚さ10μmの均一な樹脂塗膜を作製した。

[0135] 次いで、アライナー（Suss Microtec社製、装置名「MA-100」）を用い、高圧水銀灯からの紫外線を、パターンマスクを介して、波長365nmにおける露光量が4,000J/m²となるように樹脂塗膜に照射した。次いで、樹脂塗膜を、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、浸漬現像した。次いで、現像後の樹脂塗膜を、超純水にて60秒間洗浄し、エアーにて風乾した。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、硬化膜を有する基板4を作製した。

[0136] その後、プレッシャークッカー試験機（ダバイエスペック社製）で、温度121℃、湿度100%の雰囲気下で50時間、基板4を曝露した。その後、ボンドテスター装置で硬化膜を除き、硬化膜と接触していた銅膜について、顕微鏡（オリンパス（株）製、MHL110）、走査電子顕微鏡（日立ハイテクノロジーズ社製、SU-8030）にて銅の色の変色、膜荒れの程度を観察した。銅の色、膜荒れの程度が、スパッタリング装置で形成した銅と同程度の場合をAA、銅の色が黒や緑に変色している場合をBBと評価した。なお、実施例1および比較例1の感光性樹脂組成物では、樹脂塗膜に紫外線を照射後、現像前に、ホットプレートを用いて110℃で3分間加熱した。

[0137] 4-2-2. 実施例6、比較例4の銅腐食性評価

前記「4-2-1. 実施例1～5, 7, 比較例1～3, 5～6の銅腐食性評価」において、紫外線照射処理および現像処理を行わなかったこと以外は同様にして、銅腐食性を評価した。

[0138] 4-3. 解像性

4-3-1. 実施例1～5、7、比較例1～3、5～6の解像性評価

4インチのシリコンウエハに感光性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5分間加熱し、厚さ10μmの均一な樹脂塗膜を作製した。次いで、アライナー（Suss Microtec社製、装置名「MA-100」）を用い、高圧水銀灯からの紫外線を、パターンマスクを介して、波長365nmにおける露光量が8,000J/m²となるように樹脂塗膜に照射した。次いで、樹脂塗膜を、2.38質量%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液を用いて23℃で180秒間、浸漬現像した。次いで、現像後の樹脂塗膜を、超純水にて60秒間洗浄し、エアーにて風乾した後、顕微鏡（オリンパス（株）製、MHL110）にて観察し、解像した最小パターンのパターン寸法を解像度とした。なお、実施例1および比較例1の感光性樹脂組成物では、樹脂塗膜に紫外線を照射後、現像前に、ホットプレートを用いて110℃で3分間加熱した。

[0139] 4-4. 絶縁性

図1に示すような、基板5と前記基板5上に形成されたパターン状の銅箔6とを有する電気絶縁性評価用の基材7に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6上での厚さが10μmである樹脂塗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樹脂塗膜を硬化させて硬化膜を得た。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 AE1, 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。

[0140] 表1中の各成分の詳細は、以下のとおりである。

- ・成分（A1-1）：合成例1で得られた重合体
- ・成分（A2-1）：ノボラック樹脂（重量平均分子量＝10,000）
- ・重合体（A3-1）：1,1-ビストリフルオロメチル-2-（ビスクロ

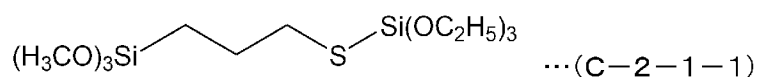
[2. 2. 1] ヘプト-2-エン-5-イル) エチルアルコール由来の構造単位を70モル%、5-ノルボルネン-2-カルボン酸由来の構造単位を30モル%有する環状オレフィン系重合体(重量平均分子量=13,000)

・成分(B1-1): 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]エタンと1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸との縮合物(モル比=1.0:2.0)

・成分(B2-1): 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ルオロメタンスルホネート

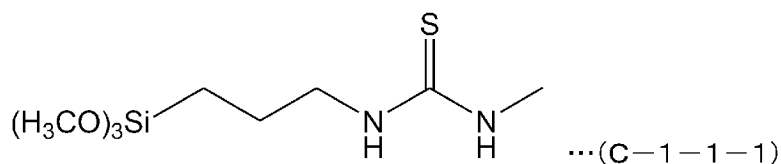
・成分(C-2-1-1): 式(C-2-1-1)で表される化合物

[0141] [化13]



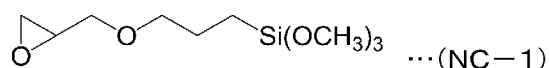
・成分(C-1-1-1): 式(C-1-1-1)で表される化合物

[0142] [化14]



・成分(NC-1): 式(NC-1)で表される化合物

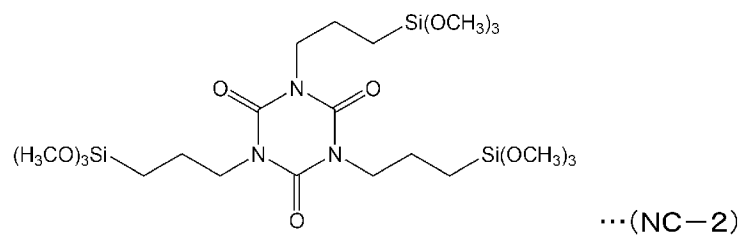
[0143] [化15]



・成分(NC-2): 式(NC-2)で表される化合物

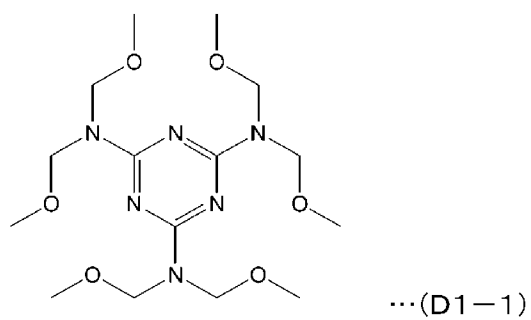
[0144]

[化16]



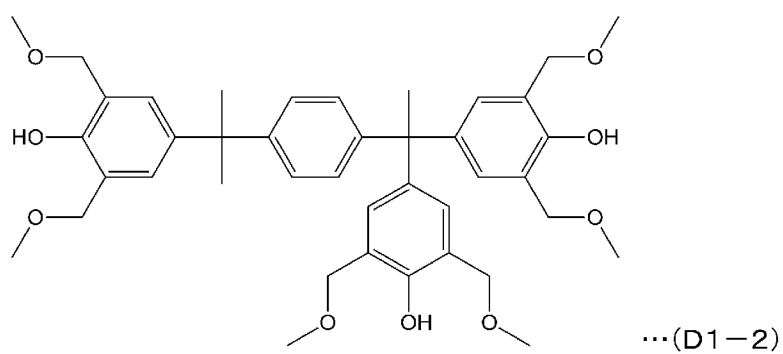
・成分 (D 1 - 1) : ヘキサメトキシシメチルメラミン

[0145] [化17]



・成分 (D 1 - 2) : 式 (D 1 - 2) で表される化合物

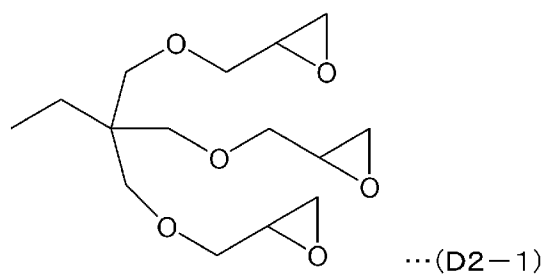
[0146] [化18]



・成分 (D 2 - 1) : 式 (D 2 - 1) で表される化合物

[0147]

[化19]



- ・成分（E－1）：1－メトキシ－2－プロピルアセテート
（別名：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート）
- ・成分（E－2）：乳酸エチル
- ・成分（F－1）：フッ素系界面活性剤、商品名「FTX－218」、（株）ネオス製

[0148]

[表1]

		実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例	比較例
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6		
樹脂(A) その他の樹脂	A1-1		100	100	100	100	100	100		100	100	100	100	100		
	A2-1	100							100							
	A3-1														100	
感光性酸発生剤(B)	B1-1		25	25	25	25		25		25	25		25	25	25	
	B2-1	3							3							
シラン化合物(C) その他のシラン化合物	C-2-1-1	3	5	7	7		7	7							7	
	C-1-1-1					7										
	NC-1								3							
	NC-2									7		7	7			
架橋剤(D)	D1-1	15			10				15							
	D1-2		18	18		18	18			18	18	18			18	
	D2-1	5	5	5	5	5	5		5	5	5	5		5	5	
溶剤(E)	E-1		170	170	170	170	170	170		170	170	170	170	170	200	
	E-2	120	35	35	35	35	35	35	120	35	35	35	35	35		
界面活性剤(F)	F-1				0.05											
銅密着強度[g/cm]		250	250	350	350	340	300	180	200	160	100	190	110	50		
銅への腐食(外観)		AA	AA	AA	AA	AA	AA	AA	BB	BB	BB	BB	BB	AA		
解像性[μm]		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
絶縁性[Ω]		>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰	>10 ¹⁰

符号の説明

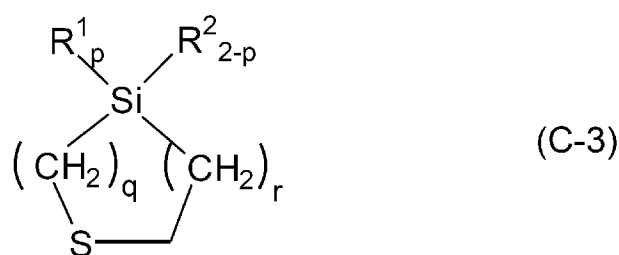
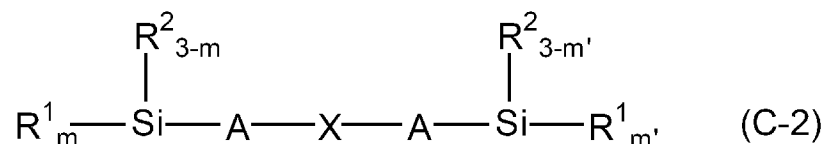
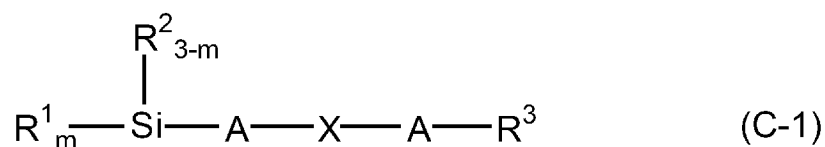
[0149] 5 : 基板、 6 : 銅箔、 7 : 絶縁性評価用の基材

請求の範囲

[請求項1] (A) アルカリ可溶性樹脂と、
(C) モノスルフィド結合、ポリスルフィド結合およびチオウレア結合から選ばれる少なくとも1種の結合を有するシラン化合物とを含有する樹脂組成物。

[請求項2] シラン化合物 (C) が、式 (C-1) で表される化合物、式 (C-2) で表される化合物、および式 (C-3) で表される化合物から選択される少なくとも1種である請求項1の樹脂組成物。

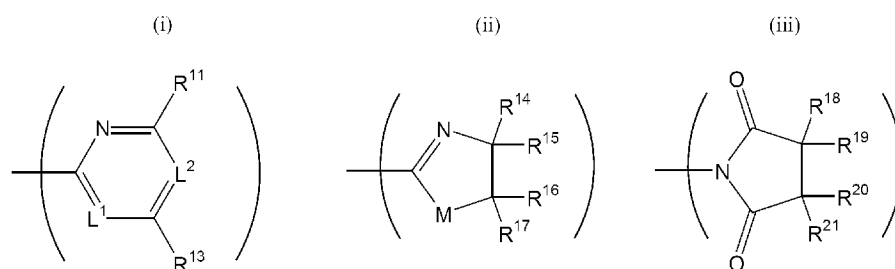
[化1]



[式 (C-1) ~ (C-3) 中、Xは-S-、-(S)_n-、-NH-C(=S)-NH-、-NH-C(=S)-S-または-NH-C(=O)-S-であり；nは2以上の整数であり；Aは、それぞれ独立に直接結合または2価の有機基であり；R¹は、それぞれ独立にハロゲン原子、炭素数1~10のアルコキシ基またはトリアルキルシロキシ基であり；R²は、それぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基であり；mおよびm'はそれぞれ独立に1~3の整数であ、pは1また

は2であり、 q は0～10の整数であり、 r は0～10の整数であり、ただし $q + r$ は2～20の整数であり； R^3 は、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、アリル基、アセトキシ基、フェノキシ基、ヒドロキシル基であり、 X が $-S-$ 、 $-(S)_n-$ 以外の基の場合は、 R^3 は、式(i)～(iii)で表される基であってもよい。]

[化2]



[式(i)～(iii)中、

L^1 は、 $=CH-$ または窒素原子であり；

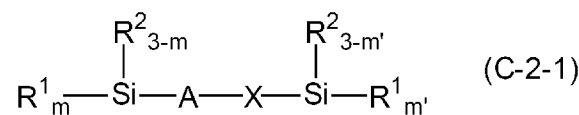
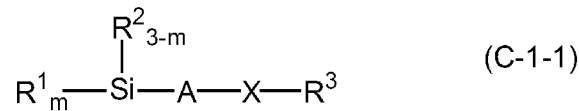
L^2 は、 $=C(R^{12})-$ または窒素原子であり；

$R^{11} \sim R^{21}$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1～6のアルキル基、前記アルキル基に含まれる水素原子の一部もしくは全部をフッ素原子で置換してなるフルオロアルキル基、アルコキシ基またはアミノ基であり； R^{11} と R^{12} が相互に結合して、 R^{11} が結合する環炭素原子および R^{12} が結合する環炭素原子と共に環骨格を形成してもよく、 R^{12} と R^{13} が相互に結合して、 R^{13} が結合する環炭素原子および R^{12} が結合する環炭素原子と共に環骨格を形成してもよく、 R^{15} と R^{16} が直接結合してこれらの置換基が結合する炭素間で二重結合を形成してもよく、 R^{14} と R^{17} が相互に結合して、これらが結合する環炭素原子と共に脂肪族環または芳香族環を形成してもよく、 R^{19} と R^{20} が直接結合してこれらの置換基が結合する炭素間で二重結合を形成してもよく、 R^{18} と R^{21} が相互に結合して、これらが結合する環炭素原子と共に前記脂肪族環または前記芳香族環を形成してもよく；

Mは、 $-NH-$ 、酸素原子または硫黄原子である。]

[請求項3] 式(C-1)で表される化合物および式(C-2)で表される化合物が、それぞれ式(C-1-1)で表される化合物および式(C-2-1)で表される化合物である請求項2の樹脂組成物。

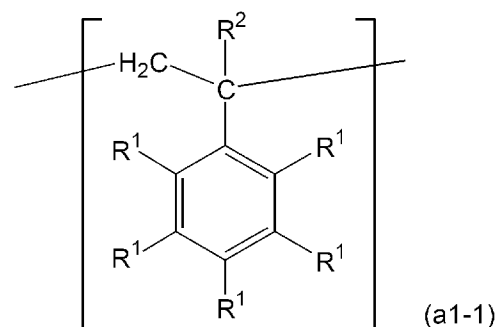
[化3]



[式(C-1-1)および式(C-2-1)中、X、A、 R^1 、 R^2 、 R^3 、mおよびm'は式(C-1)および式(C-2)中の同一記号と同義である。]

[請求項4] 樹脂(A)が、式(a1-1)で表される構造単位を有する重合体(A1)、およびノボラック樹脂(A2)から選ばれる少なくとも1種である請求項1～3の何れか1項の樹脂組成物。

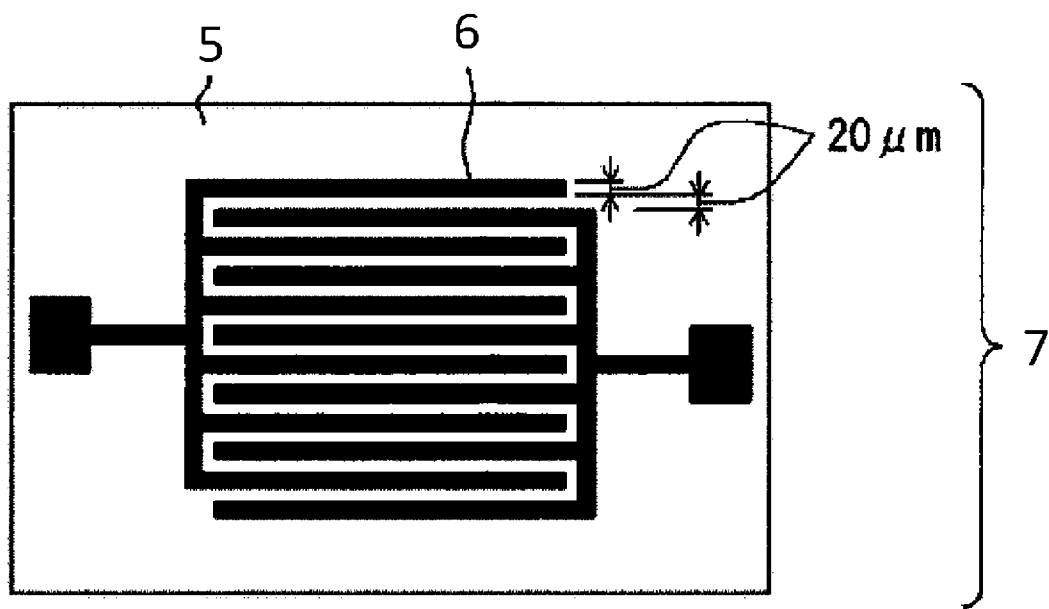
[化4]



[式(a1-1)中、複数ある R^1 は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、アルキル基、アルコキシル基、ハロゲン原子、ハロアルキル基、ニトロ基またはシアノ基であり、ただし R^1 のうち少なくとも1つは水酸基であり； R^2 は、水素原子または炭素数1～4のアルキル基である。]

- [請求項5] 樹脂（A）が、重合体（A 1）である請求項4の樹脂組成物。
- [請求項6] 樹脂（A）100質量部に対して、シラン化合物（C）を0.1～20質量部の範囲で含有する請求項1～5の何れか1項の樹脂組成物。
- [請求項7] 架橋剤（D）をさらに含有する請求項1～6の何れか1項の樹脂組成物。
- [請求項8] 感光性酸発生剤（B）をさらに含有する請求項1～7の何れか1項の樹脂組成物。
- [請求項9] 請求項8の樹脂組成物から得られる絶縁膜。
- [請求項10] 請求項8の樹脂組成物を、金属を有する基板上に塗布して樹脂塗膜を形成する工程、前記樹脂塗膜を露光する工程、およびアルカリ性現像液により前記樹脂塗膜を現像してパターンを形成する工程を有する、パターン化絶縁膜の製造方法。
- [請求項11] 請求項1～7の何れか1項の樹脂組成物から得られる絶縁膜。
- [請求項12] 請求項1～7の何れか1項の樹脂組成物を、金属を有する基板上に塗布して樹脂塗膜を形成する工程を有する、絶縁膜の製造方法。
- [請求項13] 請求項9または11の絶縁膜を有する電子部品。
- [請求項14] 基板と、
金属配線および請求項9または11の絶縁膜を含む再配線層とを有する電子部品。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063696

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L101/00(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L25/18(2006.01)i, C08L61/10(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H05K3/28(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)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, G03F7/023, G03F7/038, G03F7/075, H05K3/28

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	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2008-201873 A (Nitto Denko Corp.), 04 September 2008 (04.09.2008), claims; paragraphs [0017] to [0041], [0056], [0057]; examples (Family: none)	1-4, 6-9, 11-14 5, 10
X A	JP 2010-083956 A (KYOCERA Chemical Corp.), 15 April 2010 (15.04.2010), claims; paragraphs [0012] to [0036]; examples (Family: none)	1, 2, 4, 6, 7, 9, 11-14 3, 5, 8, 10
A	WO 2012/053052 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 26 April 2012 (26.04.2012), claims; paragraphs [0045] to [0142] (Family: none)	1-14

☒ 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
13 August, 2014 (13.08.14)

Date of mailing of the international search report
26 August, 2014 (26.08.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2014/063696

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 09-295988 A (Japan Energy Corp.), 18 November 1997 (18.11.1997), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0014] to [0026] (Family: none)	1-14
A	JP 09-295989 A (Japan Energy Corp.), 18 November 1997 (18.11.1997), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0016] to [0027] (Family: none)	1-14
A	JP 09-295991 A (Japan Energy Corp.), 18 November 1997 (18.11.1997), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0012] to [0018] (Family: none)	1-14
A	JP 09-295992 A (Japan Energy Corp.), 18 November 1997 (18.11.1997), claims; paragraphs [0001] to [0006], [0015] to [0024] (Family: none)	1-14
A	WO 2009/057530 A1 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 07 May 2009 (07.05.2009), claims; paragraphs [0018] to [0096] & JP 2009-108162 A & JP 2009-179725 A & JP 2009-209246 A	1-14
A	JP 2009-102512 A (JSR Corp.), 14 May 2009 (14.05.2009), claims; paragraphs [0014] to [0082] (Family: none)	1-14

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08L101/00(2006.01)i, C08K5/548(2006.01)i, C08L25/18(2006.01)i, C08L61/10(2006.01)i,
G03F7/023(2006.01)i, G03F7/038(2006.01)i, G03F7/075(2006.01)i, H05K3/28(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. C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08, G03F7/023, G03F7/038, G03F7/075, H05K3/28

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 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 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）

CAplus/REGISTRY (STN)

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 A	JP 2008-201873 A（日東電工株式会社）2008.09.04, 特許請求の範囲, 【0017】-【0041】, 【0056】, 【0057】, 実施例（ファミリーなし）	1-4, 6-9, 11-14 5, 10
X A	JP 2010-083956 A（京セラケミカル株式会社）2010.04.15, 特許請求の範囲, 【0012】-【0036】, 実施例（ファミリーなし）	1, 2, 4, 6, 7, 9, 11-14 3, 5, 8, 10
A	WO 2012/053052 A1（住友ベークライト株式会社）2012.04.26, 請求	1-14

☒ 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

1 3 . 0 8 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 6 . 0 8 . 2 0 1 4

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）

大木 みのり

4 J

4 8 7 1

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

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
	の範囲, [0 0 4 5] – [0 1 4 2] (ファミリーなし)	
A	JP 09-295988 A (株式会社ジャパンエナジー) 1997. 11. 18, 特許請求の範囲, 【 0 0 0 1 】 – 【 0 0 0 6 】 , 【 0 0 1 4 】 – 【 0 0 2 6 】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 09-295989 A (株式会社ジャパンエナジー) 1997. 11. 18, 特許請求の範囲, 【 0 0 0 1 】 – 【 0 0 0 6 】 , 【 0 0 1 6 】 – 【 0 0 2 7 】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 09-295991 A (株式会社ジャパンエナジー) 1997. 11. 18, 特許請求の範囲, 【 0 0 0 1 】 – 【 0 0 0 6 】 , 【 0 0 1 2 】 – 【 0 0 1 8 】 (ファミリーなし)	1-14
A	JP 09-295992 A (株式会社ジャパンエナジー) 1997. 11. 18, 特許請求の範囲, 【 0 0 0 1 】 – 【 0 0 0 6 】 , 【 0 0 1 5 】 – 【 0 0 2 4 】 (ファミリーなし)	1-14
A	WO 2009/057530 A1 (住友ベークライト株式会社) 2009. 05. 07, 請求の範囲, [0 0 1 8] – [0 0 9 6] & JP 2009-108162 A & JP 2009-179725 A & JP 2009-209246 A	1-14
A	JP 2009-102512 A (J S R 株式会社) 2009. 05. 14, 特許請求の範囲, 【 0 0 1 4 】 – 【 0 0 8 2 】 (ファミリーなし)	1-14