

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第5077023号  
(P5077023)

(45) 発行日 平成24年11月21日(2012.11.21)

(24) 登録日 平成24年9月7日(2012.9.7)

(51) Int.Cl.		F I			
<b>G03F</b>	<b>7/40</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/40	501
<b>G03F</b>	<b>7/004</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/004	501
<b>G03F</b>	<b>7/023</b>	<b>(2006.01)</b>	G03F	7/023	
			G03F	7/40	521

請求項の数 6 (全 30 頁)

(21) 出願番号	特願2008-92172 (P2008-92172)	(73) 特許権者	000004178
(22) 出願日	平成20年3月31日 (2008.3.31)		J S R株式会社
(65) 公開番号	特開2009-244663 (P2009-244663A)		東京都港区東新橋一丁目9番2号
(43) 公開日	平成21年10月22日 (2009.10.22)	(74) 代理人	110001070
審査請求日	平成22年9月22日 (2010.9.22)		特許業務法人 S S I N P A T
		(74) 代理人	100103218
			弁理士 牧村 浩次
		(74) 代理人	100107043
			弁理士 高畑 ちより
		(72) 発明者	伊藤 淳史
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内
		(72) 発明者	後藤 宏文
			東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 接着方法およびそれに用いられるポジ型感光性接着剤組成物、並びに電子部品

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂と、  
 (B) キノンジアジド基を有する化合物と、  
 (C) (c1) アルキルエーテル化したアミノ基を有する化合物、(c2) エポキシ樹脂および(c3) オキサタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋剤と  
 を含有するポジ型感光性接着剤組成物を基板に塗布し、プレバークした後、選択的に露光し、次いでアルカリ現像してレジストパターンを形成し、さらに80~200で5~30分間加熱または露光した後、前記基板のレジストパターン形成面に被着体をプレスすることにより、基板と被着体とを接着させることを特徴とするチップの積層に用いられる接着方法。

10

【請求項2】

前記(A) フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂が、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンの単独重合体およびp-ヒドロキシスチレンとその他のモノマーとの共重合体、並びにフェノール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体および前記(メタ)アクリル酸エステルとその他のモノマーとの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項1に記載の接着方法。

【請求項3】

前記ポジ型感光性接着剤組成物が、更に、平均粒径が10~200nmの架橋ポリマー粒子(D)を含有することを特徴とする請求項1または2に記載の接着方法。

20

**【請求項 4】**

前記架橋ポリマー粒子(D)が、ジエン化合物に由来する構造単位と不飽和二重結合を2個以上有する架橋性モノマーに由来する構造単位とを有する共重合体を含有することを特徴とする請求項3に記載の接着方法。

**【請求項 5】**

前記架橋剤(C)が、(c1)アルキルエーテル化したアミノ基を有する化合物および(c2)エポキシ樹脂、からなることを特徴とする請求項1~4のいずれか一項に記載の接着方法。

**【請求項 6】**

前記ポジ型感光性接着剤組成物が、更に、密着助剤(E)を含有することを特徴とする請求項1~5のいずれか一項に記載の接着方法。

10

**【発明の詳細な説明】****【技術分野】****【0001】**

本発明は、半導体デバイスを三次元実装する際の接着層や半導体デバイスをプリント配線板などと接合する際の接着層(アンダーフィル剤)や半導体デバイスを基板内に埋め込む際の封止剤などに用いられるポジ型感光性接着剤組成物およびそれを硬化してなる硬化物(絶縁物)、ならびに該硬化物を備える電子部品に関する。

**【背景技術】****【0002】**

20

感光性樹脂組成物は様々な用途に用いられており、そのひとつに永久膜がある。永久膜とは、製品を構成する部品上や部品間に感光性樹脂組成物によって形成された被膜が、製品完成後も残存しているものを総称する概念として使用されている。

**【0003】**

永久膜の具体例としては、ソルダーレジスト、パッケージ材、アンダーフィル材(封止材)、および回路素子等の部品のパッケージの接着層や集積回路素子と回路基板との接着層として使用される膜等が挙げられる。

**【0004】**

特許文献1および2には、電極が形成された第1の基板と、前記電極に対応する位置に同様に電極が形成された第2の基板とを、ネガ型の感光性樹脂組成物からなる永久膜によって接着する電子部品の製造方法が記載されている。

30

**【0005】**

しかし、特許文献1、2に記載の方法では、組成物が流動性に乏しいため接着層と基板間に空隙が生じ、第2の基板に対する接着層の接着性が不十分であるという問題があった。

**【0006】**

そこで、組成物の流動性を向上させる技術として、特許文献3において、アルカリ可溶性樹脂と架橋性ポリビニルエーテル化合物との反応生成物、放射線の照射により酸を発生する化合物及びエポキシ樹脂を含む化学増幅型ポジ型感光性熱硬化性樹脂組成物が提供された。

40

**【0007】**

しかし、この樹脂組成物では、確かに流動性は向上するものの、依然として基板に対する接着層の接着性が十分ではなく、接続部の実装信頼性が十分に確保できないという問題があった。

【特許文献1】特開平6-21149号公報

【特許文献2】特許第2660943号公報

【特許文献3】特開2005-181976号公報

**【発明の開示】**

【発明が解決しようとする課題】

**【0008】**

50

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであって、永久膜として使用される感光性熱硬化性樹脂組成物において、パターン形成後、加熱接着時の流動性に優れ、接着性良好な樹脂層を形成できる技術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】

【0009】

本発明者らは、特定のポジ型感光性接着剤組成物を用い、特定の接着方法を行うと、パターン形成後、加熱接着時の流動性に優れ、接着性良好な樹脂層を形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0010】

本発明に係る接着方法は、

(A)フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂と、

(B)キノンジアジド基を有する化合物と、

(C)(c1)アルキルエーテル化したアミノ基を有する化合物、(c2)エポキシ樹脂および(c3)オキセタン樹脂からなる群より選ばれる少なくとも1種の架橋剤

を含有するポジ型感光性接着剤組成物を基板に塗布し、プレバークした後、選択的に露光し、次いでアルカリ現像してレジストパターンを形成し、さらに加熱または露光した後、前記基板のレジストパターン形成面に被着体をプレスすることにより、基板と被着体とを接着させることを特徴とする。

【0011】

前記(A)フェノール性水酸基を含有するアルカリ可溶性樹脂としては、ノボラック樹脂、p-ヒドロキシスチレンの単独重合体およびp-ヒドロキシスチレンとその他のモノマーとの共重合体、並びにフェノール性水酸基を有する(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体および前記(メタ)アクリル酸エステルとその他のモノマーとの共重合体からなる群より選ばれる少なくとも1種であることが好ましい。

【0012】

前記ポジ型感光性接着剤組成物は、さらに、更に、平均粒径が10~200nmの架橋ポリマー粒子(D)を含有することが好ましい。

前記架橋ポリマー粒子(D)は、ジエン化合物に由来する構造単位と不飽和二重結合を2個以上有する架橋性モノマーに由来する構造単位とを有する共重合体を含有することが好ましい。

【0013】

前記架橋剤(C)は、(c1)アルキルエーテル化したアミノ基を有する化合物および(c2)エポキシ樹脂からなることが好ましい。

前記ポジ型感光性接着剤組成物は、さらに、更に、密着助剤(E)を含有することが好ましい。

【0014】

本発明に係るポジ型感光性接着剤組成物は、前記いずれかに記載のポジ型感光性接着剤組成物である。

本発明の電子部品は、ポジ型感光性接着剤組成物を用いて製造されることを特徴としている。

【発明の効果】

【0015】

本発明に係るポジ型感光性接着剤組成物を用いると、パターン形成後、加熱接着時の流動性に優れ、接着性良好な樹脂層からなる永久膜を形成することができる。

また本発明の接着方法は、パターン形成後、加熱接着時の流動性に優れ、接着性良好な樹脂層からなる永久膜による接着が可能である。

【0016】

さらに本発明の電子部品は、加熱接着時の流動性に優れ、接着性良好な樹脂層からなる永久膜を備えているので、信用性が高い。

【発明を実施するための最良の形態】

10

20

30

40

50

## 【 0 0 1 7 】

以下、本発明に係るポジ型感光性接着剤組成物、その硬化物および回路基板について具体的に説明する。

## 【 0 0 1 8 】

## [ ポジ型感光性接着剤組成物 ]

本発明に係るポジ型感光性接着剤組成物は、アルカリ可溶性樹脂 ( A )、キノンジアジド基を有する化合物 ( B )、架橋剤 ( C ) を含有し、必要に応じて、平均粒径が 1 0 ~ 2 0 0 n m の架橋ポリマー粒子 ( D )、密着助剤 ( E )、平均粒径が 1 0 ~ 5 0 0 n m の金属酸化物粒子 ( F )、溶剤 ( G )、界面活性剤・レベリング剤 ( H ) およびフェノール性低分子化合物 ( a ) などを含有してもよい。

10

## 【 0 0 1 9 】

## ( A ) アルカリ可溶性樹脂 ;

本発明に係るポジ型感光性接着剤組成物に含まれる ( A ) アルカリ可溶性樹脂は、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有する。

## 【 0 0 2 0 】

## [ ( A ) フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂 ]

本発明に用いられるフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂 ( A ) としては、特に限定されないが、下記共重合体 ( A 2 ) 以外のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂 ( A 1 )、およびフェノール性水酸基を有する単量体とアクリル系単量体との共重合体 ( A 2 ) を挙げるができる。

20

## 【 0 0 2 1 】

## &lt; ( A 1 ) 共重合体 ( A 2 ) 以外のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂 &gt;

前記フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂 ( A 1 ) としては、たとえばノボラック樹脂を挙げるができる。このようなノボラック樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを触媒の存在下で、縮合させることにより得られる。この際使用されるフェノール類としては、たとえばフェノール、*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、*1*-ナフトール、*2*-ナフトールなどを挙げるができる。アルデヒド類としてはホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒドなどが挙げられる。このようなノボラック樹脂としては、具体的には、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、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などを挙げるができる。

30

## 【 0 0 2 2 】

また、ノボラック樹脂以外のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂 ( A 1 ) としては、ポリヒドロキシスチレン、ヒドロキシスチレンと他の単量体との共重合体、ポリイソプロペニルフェノール、イソプロペニルフェノールと他の単量体との共重合体、フェノール-キシリレングリコール縮合樹脂、クレゾール-キシリレングリコール縮合樹脂、フェノール-ジシクロペンタジエン縮合樹脂などを挙げるができる。

40

## 【 0 0 2 3 】

## &lt; ( A 2 ) フェノール性水酸基を有する単量体とアクリル系単量体との共重合体 &gt;

前記フェノール性水酸基を有する単量体とアクリル系単量体との共重合体 ( A 2 ) において、フェノール性水酸基を有する単量体としては、*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などを挙げるができる。また、アクリル系単量体とは、(メタ)アクリル酸またはその誘導体であり、具体例としては、(メタ)アクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロ

50

ピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*sec*-ブチル(メタ)アクリレート、*t*-ブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステルなどを挙げるができる。また、これらの(メタ)アクリル酸アルキルエステル中のアルキル基の水素原子は、ヒドロキシ基で置換されていてもよい。さらに、共重合体(A2)には、フェノール性水酸基を有する単量体およびアクリル系単量体以外にも、スチレンなどの他の単量体が共重合されていてもよい。

## 【0024】

(As)ヒドロキシスチレン-スチレン系共重合体)

前記共重合体(A2)以外のフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(A1)または前記フェノール性水酸基を有する単量体とアクリル系単量体との共重合体(A2)としては、下記式(i)で示される構造単位(以下「構造単位(A-i)」ともいう。)および下記式(ii)で示される構造単位(以下「構造単位(A-ii)」ともいう。)を有する共重合体(以下「ヒドロキシスチレン-スチレン系共重合体(As)」ともいう。)も挙げるができる。

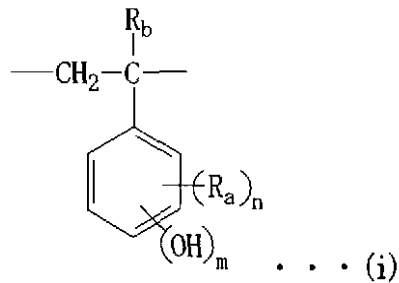
10

## 【0025】

ヒドロキシスチレン-スチレン系共重合体(As)は、前記構造単位(A-i)を形成し得るモノマーと、前記構造単位(A-ii)を形成し得るモノマーとの共重合体である。

## 【0026】

## 【化1】



20

(Raは、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。

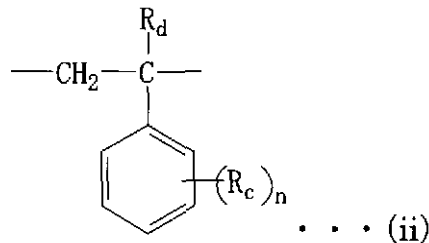
Rbは、水素原子またはメチル基を表す。

nは0~3の整数、mは1~3の整数である。)

30

## 【0027】

## 【化2】



40

(Rcは、炭素数1~4のアルキル基、アルコキシ基またはアリール基を表す。

Rdは、水素原子またはメチル基を表す。

nは0~3の整数である。)

## 【0028】

前記構造単位(A-i)を形成し得るモノマーとしては、*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などが挙げられ、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く用いられる。

## 【0029】

50

前記構造単位 (A-i) は、たとえば t-ブチル基、アセチル基などでその水酸基を保護されたモノマーを重合して得ることもできる。得られた重合体および共重合体は、公知の方法、たとえば酸触媒下で脱保護することにより、ヒドロキシスチレン系構造単位に変換することができる。

【0030】

前記構造単位 (A-ii) を形成し得るモノマーとしては、たとえば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*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*-メトキシスチレンなどが挙げられる。これらの中では、スチレン、*p*-メトキシスチレンが好ましく、スチレンが特に好ましい。

【0031】

これらのモノマーは、それぞれ1種単独で、または2種以上を組み合わせて使用することができる。

ヒドロキシスチレン-スチレン系共重合体 (As) には、前記構造単位 (A-i) および前記構造単位 (A-ii) 以外の構造単位 (以下「構造単位 (A-iii)」ともいう。) を形成し得るモノマーがさらに共重合されていてもよい。

【0032】

前記構造単位 (A-iii) を形成し得るモノマーとしては、たとえば、脂環式骨格を有する化合物、不飽和カルボン酸もしく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、不飽和イミド類、不飽和アルコール類、N-ビニル-*ε*-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール等が挙げられる。

【0033】

より具体的には、たとえば、

前記アクリル系単量体、

(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸、クロトン酸、メサコン酸、シトラコン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸等の不飽和カルボン酸あるいはそれらの酸無水物類；

前記不飽和カルボン酸のメチルエステル、エチルエステル、*n*-プロピルエステル、*i*-プロピルエステル、*n*-ブチルエステル、*i*-ブチルエステル、*sec*-ブチルエステル、*t*-ブチルエステル、*n*-アミルエステル、*n*-ヘキシルエステル、シクロヘキシルエステル、2-ヒドロキシエチルエステル、2-ヒドロキシプロピルエステル、3-ヒドロキシプロピルエステル、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピルエステル、ベンジルエステル、イソボロニルエステル、トリシクロデカニルエステル、1-アダマンチルエステル等のエステル類；

(メタ)アクリロニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル、メサコンニトリル、シトラコンニトリル、イタコンニトリル等の不飽和ニトリル類；

(メタ)アクリルアミド、クロトンアミド、マレインアミド、フマルアミド、メサコンアミド、シトラコンアミド、イタコンアミド等の不飽和アミド類；

マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド類；

ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン(ノルボルネン)、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]ドデカ-3-エン、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、ジシクロペンタジエン、トリシクロ[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]デセンなどの脂環式骨格を有する化合物；

(メタ)アリルアルコール等の不飽和アルコール類、N-ビニルアニリン、ビニルピリジン類、N-ビニル-*ε*-カプロラクタム、N-ビニルピロリドン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルカルバゾール

等を挙げることができる。

【0034】

これらのモノマーは、それぞれ1種単独で、または2種以上を組み合わせて使用するこ

10

20

30

40

50

とができる。

前記ヒドロキシスチレン - スチレン系共重合体 (A s) 中の構造単位 (A - i) の含有量は、10 ~ 99 モル%であり、好ましくは20 ~ 97 モル%、より好ましくは30 ~ 95 モル%であり、構造単位 (A - ii) の含有量は、90 ~ 1 モル%であり、好ましくは80 ~ 3 モル%、より好ましくは70 ~ 5 モル%である (ただし、構造単位 (A - i) と構造単位 (A - ii) との合計量を100 モル%とする。 )。

【0035】

また、前記ヒドロキシスチレン - スチレン系共重合体 (A s) 中に前記構造単位 (A - ii) が含まれる場合には、前記構造単位 (A - iii) の含有量は、前記構造単位 (A - i) と前記構造単位 (A - ii) との合計100 質量部に対して、好ましくは50 質量部以下であり、より好ましくは25 質量部以下である。

10

【0036】

ヒドロキシスチレン - スチレン系共重合体 (A s) が上記のような構造単位から構成され、各構造単位の含有量が上記の範囲にあると、解像度、電気絶縁性、熱衝撃性、密着性等の諸特性に優れた硬化物、特に電気絶縁性および熱衝撃性が共に優れた硬化物を形成することができる。

【0037】

前記ヒドロキシスチレン - スチレン系共重合体 (A s) において、前記構造単位 (A - i)、前記構造単位 (A - ii) および前記その他の構造単位 (A - iii) の配列は特に限定されるものではなく、前記ヒドロキシスチレン - スチレン系共重合体 (A s) はランダム共重合体、ブロック共重合体のいずれでも構わない。

20

【0038】

前記ヒドロキシスチレン - スチレン系共重合体 (A s) を得るには、前記構造単位 (A - i) を形成し得る化合物またはその水酸基を保護した化合物と、前記構造単位 (A - ii) を形成し得るモノマーと、必要に応じて前記構造単位 (A - iii) を形成し得るモノマーとを、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、上記分子量の化合物を得るためにラジカル重合やアニオン重合などにより行われる。

【0039】

通常、前記構造単位 (A - i) を形成し得るモノマーとしては、その水酸基が保護されたモノマーを用いる。水酸基が保護されたモノマーは、重合後に、溶媒中、塩酸、硫酸などの酸触媒下に、温度50 ~ 150 で1 ~ 30 時間反応を行って脱保護することによりフェノール環含有構造単位に変換される。

30

【0040】

これらのフェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂の中では、ヒドロキシスチレン - スチレン系共重合体 (A s) が好ましい。

フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (Mw) は、得られる絶縁膜の解像性、熱衝撃性、耐熱性などの観点から、たとえば50,000 以下、好ましくは4,000 ~ 20,000、さらに好ましくは7,000 ~ 15,000 である。

40

【0041】

[ (A) カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂 ]

前記カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂は、カルボキシル基を有する構造単位を含む樹脂である。カルボキシル基を有する構造単位としては、たとえば、アクリル酸、メタクリル酸およびクロトン酸などのモノカルボン酸から誘導される構造単位；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸から誘導される構造単位；2 - マレイノロイルオキシエチルメタクリレート、2 - サクシノロイルオキシエチルメタクリレート、2 - ヘキサヒドロフトロイルエチルメタアクリレートなどのカルボキシル基含有 (メタ) アクリル酸誘導體から誘導される構造単位などが挙げられる。

50

## 【0042】

上記カルボキシル基を有する構造単位を誘導する単量体は、1種単独で、または2種以上組み合わせて使用できる。これらの中では、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロфтаロイルエチルメタアクリレートが好ましい。

## 【0043】

カルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂(A)のゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法で測定したポリスチレン換算の重量平均分子量(Mw)は、得られる絶縁膜の解像性、熱衝撃性、耐熱性などの観点から、たとえば50,000以下、好ましくは4,000~20,000、さらに好ましくは7,000~15,000である。

## 【0044】

## (a) フェノール性低分子化合物；

本発明に係るポジ型感光性接着剤組成物には、フェノール性低分子化合物(以下、「フェノール化合物(a)」という。)を含有してもよい。フェノール化合物(a)は、前記(A)フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂以外の化合物であって、たとえば、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、4,4'-{1-[4-[2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-プロピル]フェニル]エチリデン}ビスフェノールなどが挙げられる。これらのフェノール化合物(a)は、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(A)100質量部に対して、好ましくは1~50質量部、より好ましくは2~30質量部の範囲で、さらに好ましくは3~20質量部の範囲で用いることができる。

## 【0045】

本発明の組成物において、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂(A)とフェノール化合物(a)との合計の含有量は、組成物(ただし、溶剤(H)を除く。)100質量部に対して、通常40~95質量部、好ましくは50~80質量部である。アルカリ可溶性樹脂(A)とフェノール化合物(a)との割合が上記範囲であると、得られる組成物を用いて形成された膜がアルカリ水溶液による十分な現像性を有している。

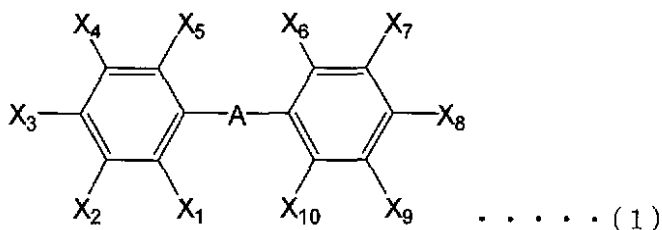
## 【0046】

## (B) キノンジアジド基を有する化合物；

本発明に用いられるキノンジアジド基を有する化合物(以下、「キノンジアジド化合物(B)」ともいう。)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である。前記フェノール性水酸基を1つ以上有する化合物としては、特に限定されないが、以下に示す構造の化合物が好ましい。

## 【0047】

## 【化3】



(一般式(1)において、 $X_1 \sim X_{10}$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよ

10

20

30

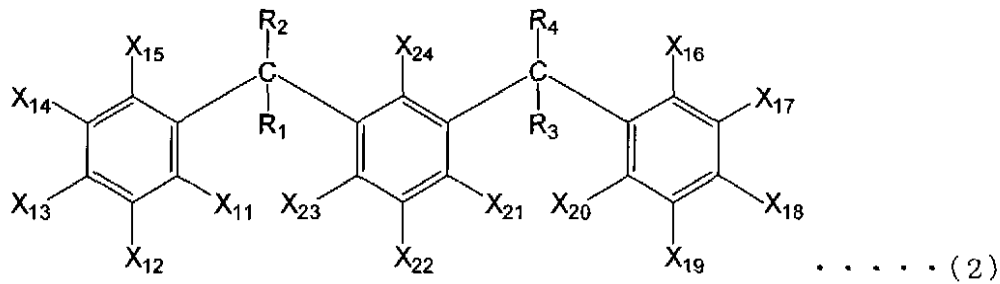
40

50

く、水素原子、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基、炭素数 1 ~ 4 のアルコキシ基または水酸基である。X<sub>1</sub> ~ X<sub>5</sub>の少なくとも 1 つは水酸基である。また、Aは単結合、O、S、CH<sub>2</sub>、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、C=O、またはSO<sub>2</sub>である。)

【 0 0 4 8 】

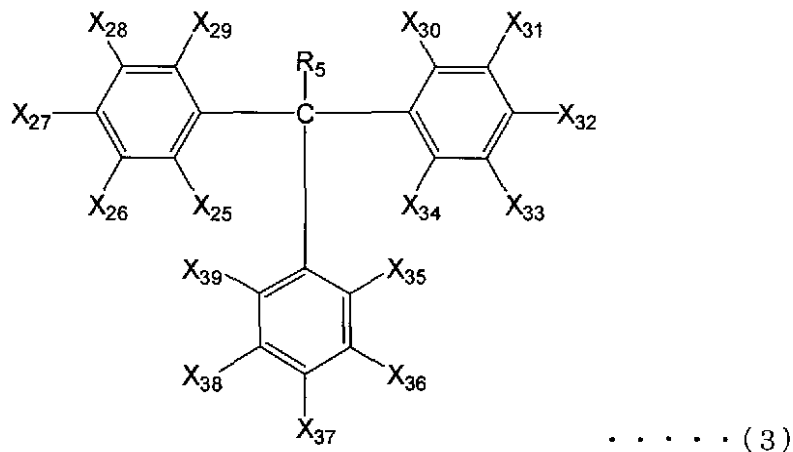
【 化 4 】



(一般式(2)において、X<sub>11</sub> ~ X<sub>24</sub>は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、前記X<sub>1</sub> ~ X<sub>10</sub>の場合と同様である。X<sub>11</sub> ~ X<sub>15</sub>の組み合わせにおいて少なくとも 1 つは水酸基である。また、R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub>は、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。)

【 0 0 4 9 】

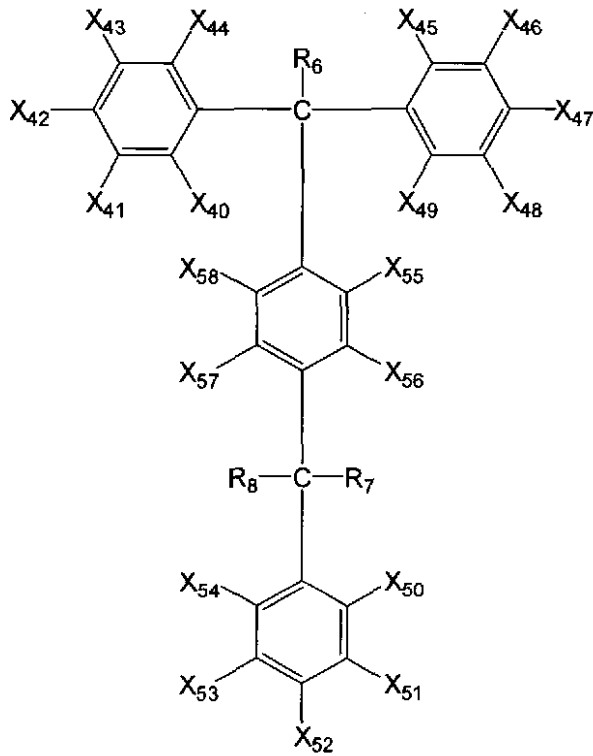
【 化 5 】



(一般式(3)において、X<sub>25</sub> ~ X<sub>39</sub>は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、前記X<sub>1</sub> ~ X<sub>10</sub>の場合と同様である。X<sub>25</sub> ~ X<sub>29</sub>およびX<sub>30</sub> ~ X<sub>34</sub>のそれぞれの組み合わせにおいて少なくとも 1 つは水酸基である。また、R<sub>5</sub>は、水素原子または炭素数 1 ~ 4 のアルキル基である。)

【 0 0 5 0 】

## 【化6】



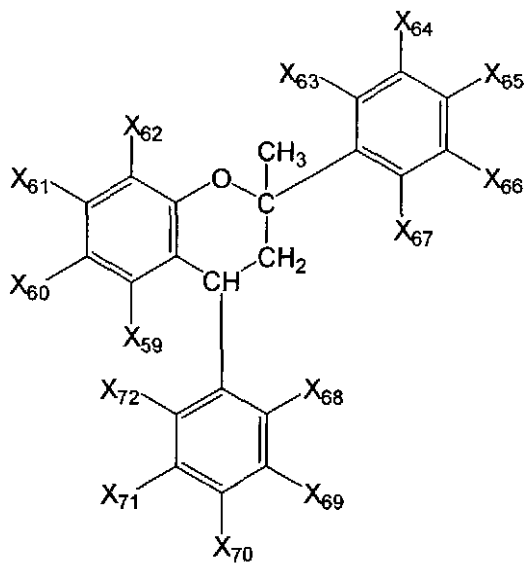
10

20

(一般式(4)において、 $X_{40} \sim X_{58}$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、前記 $X_1 \sim X_{10}$ の場合と同様である。 $X_{40} \sim X_{44}$ 、 $X_{45} \sim X_{49}$ および $X_{50} \sim X_{54}$ のそれぞれの組み合わせにおいて少なくとも1つは水酸基である。また、 $R_6 \sim R_8$ は、水素原子または炭素数1~4のアルキル基である。)

## 【0051】

## 【化7】



30

40

(一般式(5)において、 $X_{59} \sim X_{72}$ は、それぞれ相互に同一であっても異なってもよく、前記 $X_1 \sim X_{10}$ の場合と同様である。 $X_{59} \sim X_{62}$ および $X_{63} \sim X_{67}$ のそれぞれの組み合わせにおいて少なくとも1つは水酸基である。)

## 【0052】

このようなキノンジアジド化合物(B)としては、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、

50

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]エタンなどの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または1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル化合物などが挙げられる。

#### 【0053】

本発明の組成物において、キノンジアジド化合物(B)の配合量は、前記アルカリ可溶性樹脂(A)と前記フェノール化合物(a)との合計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質量部である。配合量が5質量部未満では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得られないことがある。また、配合量が50質量部を超えるとパターン形状が劣化したり、硬化時に発泡することがある。

10

#### 【0054】

##### (C)架橋剤；

本発明のポジ型感光性接着剤組成物に含まれる(C)架橋剤は、(c1)アルキルエーテル化したアミノ基を有する化合物、(c2)エポキシ樹脂および(c3)オキセタニル基含有化合物からなる群より選ばれる少なくとも1種である。

これらの中でも(c1)アルキルエーテル化したアミノ基を有する化合物と(c2)エポキシ樹脂との組み合わせが接着性の点で好ましい。

20

#### 【0055】

##### [(c1)アルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物]

前記アルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物(c1)は架橋剤として機能する。アルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物(c1)としては、アルカリ可溶性樹脂(A)と反応可能な基を有する化合物であれば特に限定されないが、分子中に少なくとも2つ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が好ましい。具体的には、

(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などの活性メチロール基の全部又は一部をアルキルエーテル化した含窒素化合物、より具体的には、ヘキサメトキシメチル化メラミン、ヘキサプトキシメチル化メラミン、テトラメトキシメチル化グリコールウリル、テトラプトキシメチル化グリコールウリルなど；

30

これらのアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物(c1)は、1種単独または2種以上を組み合わせで使用することができる。

#### 【0056】

本発明の組成物においては、これらのアルキルエーテル化されたアミノ基を有する化合物(c1)の配合量は、前記アルカリ可溶性樹脂(A)と前記フェノール化合物(a)との合計100質量部に対して、好ましくは1~50質量部、より好ましくは5~30質量部である。配合量が上記範囲にあると、接着性および耐薬品性に優れた硬化膜を形成することができる。

40

#### 【0057】

##### [(c2)エポキシ樹脂]

本発明に用いられるエポキシ樹脂(c2)(以下「エポキシ樹脂(c2)」ともいう。)としては、ビスフェノールA型エポキシ、ビスフェノールF型エポキシ、水添ビスフェノールA型エポキシ、水添ビスフェノールF型エポキシ、ビスフェノールS型エポキシ、臭素化ビスフェノールA型エポキシ、ピフェニル型エポキシ、ナフタレン型エポキシ、フルオレン型エポキシ、スピロ環型エポキシ、ビスフェノールアルカン類エポキシ、フェノールノボラック型エポキシ、オルソクレゾールノボラック型エポキシ、臭素化クレゾールノボラック型エポキシ、トリスヒドロキシメタン型エポキシ、テトラフェニロールエタン

50

型エポキシ、脂環型エポキシ、アルコール型エポキシ、脂肪族 - 芳香族型エポキシなどが挙げられる。

【 0 0 5 8 】

本発明の組成物において、エポキシ樹脂 ( c 2 ) の配合量は、前記アルカリ可溶性樹脂 ( A ) と前記フェノール化合物 ( a ) との合計 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 1 ~ 1 0 0 質量部、より好ましくは 2 ~ 8 0 質量部、特に好ましくは 5 ~ 5 0 質量部である。配合量が 1 質量部未満では、十分な接着性が得られない。また、配合量が 1 0 0 質量部を超えると、現像不良を起こすことがある。

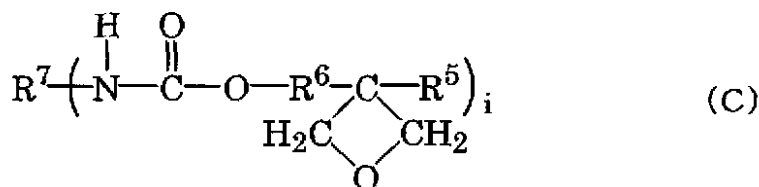
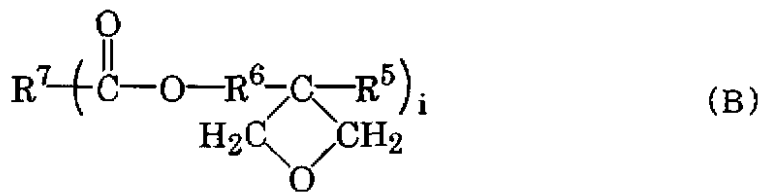
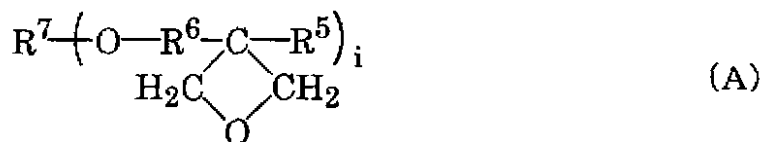
【 0 0 5 9 】

[ ( c 3 ) オキセタニル基含有化合物 ]

オキセタニル基を含有する化合物 ( 以下、「オキセタニル基含有化合物」という ) は、分子中にオキセタニル基を 1 個以上有する。具体的には、下記式 ( A ) ~ ( C ) で表される化合物を挙げることができる。

【 0 0 6 0 】

【 化 8 】



[ 式 ( A )、( B ) および ( C ) の各々において、 $R^5$  はメチル基、エチル基、プロピル基などのアルキル基であり、 $R^6$  は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基であり、 $R^7$  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 ) で表わされるジメチルシロキサン残基；メチレン基、エチレン基、プロピレン基などのアルキレン基；フェニレン基；または下記式 ( ii ) ~ ( vi ) で表わされる基を示し、 $i$  は、 $R^7$  の価数に等しく、1 ~ 4 の整数である。 ]

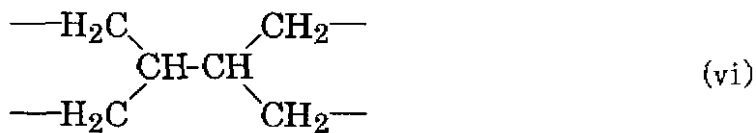
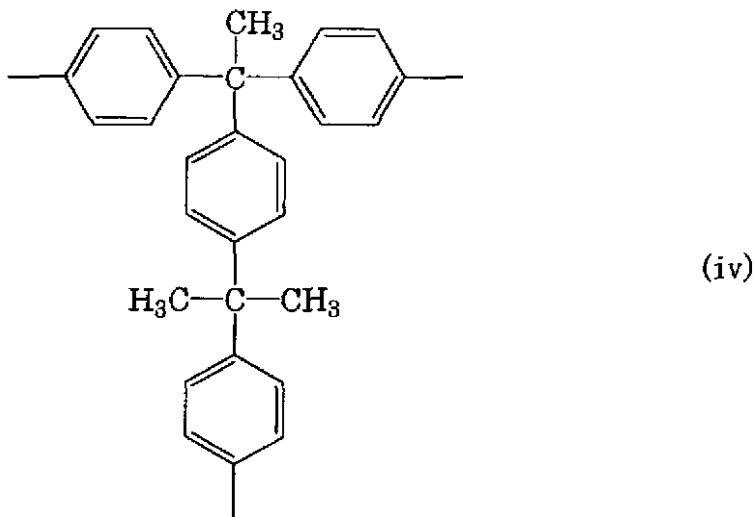
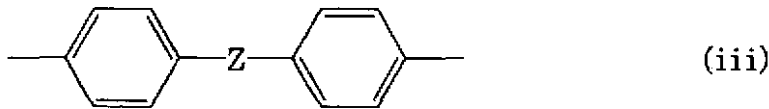
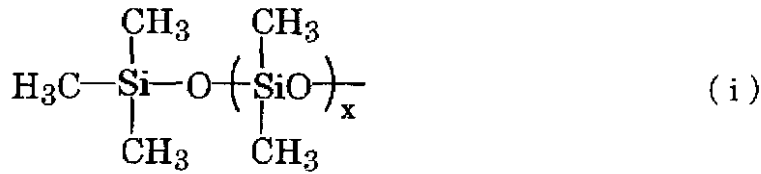
【 0 0 6 1 】

10

20

30

## 【化9】



式中、 $x$ 、 $y$ は0～50の整数、 $Z$ は、単結合または $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 、または $-\text{SO}_2-$ で示される2価の基である。

## 【0062】

上記式(A)～式(C)で表わされる化合物としては、ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン(商品名「XDO」東亜合成社製)、ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル〕メタン、ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル〕エーテル、ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル〕プロパン、ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル〕スルホン、ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル〕ケトン、ビス〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル-フェニル〕ヘキサフロロプロパン、トリ〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、テトラ〔(3-エチル-3-オキセタニルメトキシ)メチル〕ベンゼン、ならびに下記の化学式(D)～(H)、(M)および(N)で示される化合物を挙げるができる。

10

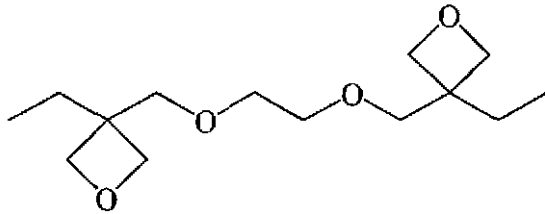
20

30

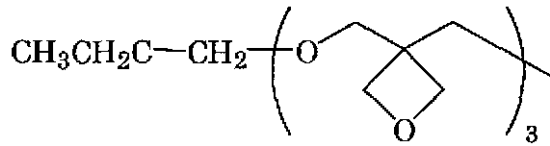
40

50

【化10】

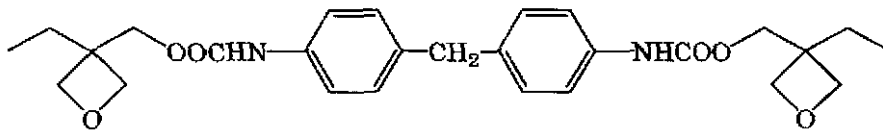


(D)

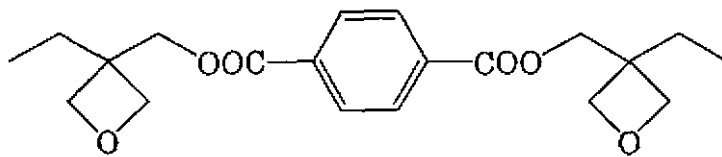


(E)

10

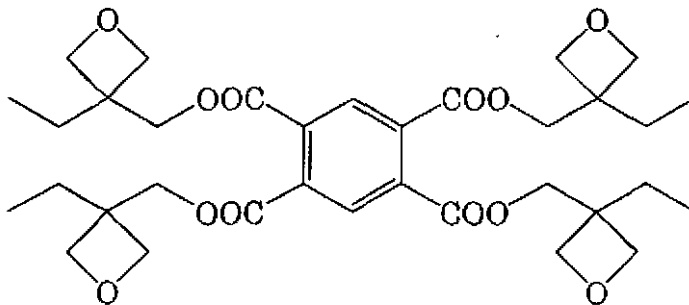


(F)



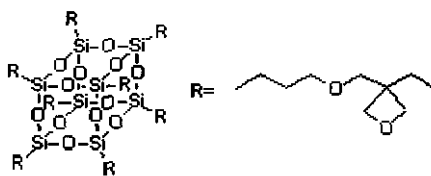
(G)

20

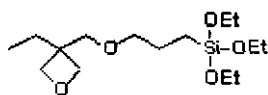


(H)

30



(M)



(N)

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も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）並びに下記の化学式（I）～（K）および（L）で示される化合物などを挙げることができる。

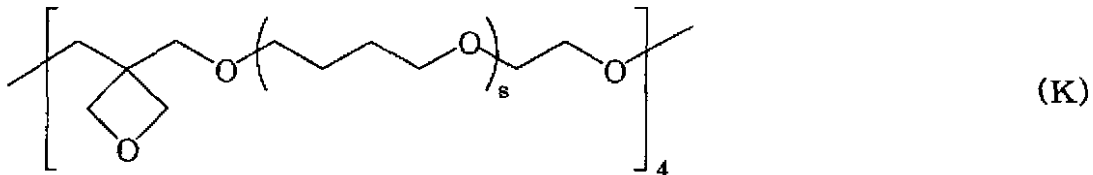
40

【0063】

## 【化 1 1】



10



20

式中、 $p$ 、 $q$ および $s$ は、それぞれ独立に、 $0 \sim 10$ 、 $000$ の整数である。

上記のうち、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(株)製、商品名:OXT-121)、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(東亜合成(株)製、商品名:OXT-221)、フェノールノボラックオキセタンが好ましい。

30

## 【0064】

本発明の組成物の硬化性が不十分な場合には、架橋助剤を併用することができる。このような架橋助剤としては、オキセタニル基、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ジエチルアミノメチル基、ジメチロールアミノメチル基、ジエチロールアミノメチル基、ホルホルノメチル基、アセトキシメチル基、ベンゾイロキシメチル基、アセチル基、ビニル基、イソプロペニル基、(ブロック化)イソシアネート基等を有する化合物を挙げることができる。

## 【0065】

これらの架橋助剤は、本発明の組成物が十分な硬化性を発現し、かつ本発明の目的を損なわない程度に配合することができる。具体的には、前記架橋剤(C)100質量部に対して1~50質量部の範囲で配合することができる。

40

## 【0066】

(D)平均粒径が $10 \sim 200 \text{ nm}$ の架橋ポリマー粒子；

本発明のポジ型感光性接着剤組成物に含有される(D)架橋ポリマー粒子としては、たとえば不飽和重合性基を2個以上有する架橋性モノマー(以下、「架橋性モノマー」と記す場合がある)と、架橋性モノマー以外のその他モノマー(以下、「その他モノマー」と記す場合がある)を共重合させて得られるものを好適に使用することができる。この(D)架橋ポリマー粒子により、絶縁性及び熱衝撃性に優れた硬化体を得ることができるという利点がある。

50

## 【 0 0 6 7 】

ところで、従来の感光性接着剤組成物は、密着性を向上させる目的で液状ゴムを含有させる場合がある（特許文献2参照）が、この液状ゴムを含有すると、解像性が低下するという傾向があった。このような液状ゴムは、室温で流動性を有するものを意味することが多く、例えば、アクリルゴム（ACM）、アクリロニトリル・ブタジエンゴム（NBR）、アクリロニトリル・アクリレート・ブタジエンゴム（NBA）などが知られている。本発明の感光性接着剤組成物は上記液状ゴムを基本的に含有しないことを特徴とする。

## 【 0 0 6 8 】

ここで、本発明の感光性接着剤組成物に含有する（D）架橋ポリマー粒子は、粒子状の架橋された共重合体であるため組成物中では分散された状態にある。これに対し、上記液状ゴムは、溶液中で、溶剤や樹脂と相溶した状態にある点で（D）架橋ポリマー粒子と異なる。従って、（D）架橋ポリマー粒子を含有することにより、液状ゴムを含有する場合に比べて、解像性に優れた感光性接着剤組成物を得ることができる。また、（D）架橋ポリマー粒子を用いることにより得られる硬化膜は耐熱衝撃性にも優れる。

10

## 【 0 0 6 9 】

液状ゴムは、上述の通り、組成物中で他の成分と相溶した状態にある。従って、他の成分との相溶性を確保するためには、分子量や組成物中の含有量に制限がある。これに対し、（D）架橋ポリマー粒子は、組成物中で分散状態にあるので、得られる硬化膜の耐クラック性や伸び、絶縁性などの効果を得るのに十分な含有量を確保することができる。なお、（D）架橋ポリマー粒子は、液状ゴムに比べて高いガラス転移温度を有している。以上の点から、本発明の感光性接着剤組成物は、解像性、耐クラック性、伸び、及び絶縁性に優れるものである。

20

## 【 0 0 7 0 】

（D）架橋ポリマー粒子を得るために用いる架橋性モノマーとしては、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）アクリレートなどの重合性不飽和基を2個以上有する化合物を挙げることができる。これらの中でも、ジビニルベンゼンが好ましい。

30

## 【 0 0 7 1 】

架橋性モノマー（D）は、架橋ポリマー粒子を製造する際に、共重合に用いる全モノマー100質量%に対して、1～20質量%であることが好ましく、更に好ましくは2～10質量%である。

## 【 0 0 7 2 】

その他モノマーとしては、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-ペンタジエンなどのジエン化合物類、（メタ）アクリロニトリル、  
 - クロロアクリロニトリル、  
 - クロロメチルアクリロニトリル、  
 - メトキシアクリロニトリル、  
 - 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など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）アクリレートなどの（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン、  
 - 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などの芳香族ビニル化合

40

50

物類、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などと(メタ)アクリル酸、ヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートなどとの反応によって得られるエポキシ(メタ)アクリレート類及び、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などのエポキシ基含有不飽和化合物類、(メタ)アクリル酸、イタコン酸、コハク酸 - - (メタ)アクリロキシエチル、マレイン酸 - - (メタ)アクリロキシエチル、フタル酸 - - (メタ)アクリロキシエチル、ヘキサヒドロフタル酸 - - (メタ)アクリロキシエチルなどの不飽和酸化合物類、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類、(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類、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)アクリレート等の水酸基含有不飽和化合物類などを挙げることができる。

10

## 【0073】

これらの中でも、ブタジエンなどのジエン化合物、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)アクリレート類などを好適に用いることができる。

## 【0074】

更にこれらの中でも、ブタジエンなどのジエン化合物を少なくとも1種、水酸基含有不飽和化合物類を少なくとも1種、不飽和酸化合物類を少なくとも1種用いることが特に好ましく、具体的にはジエン化合物としてはブタジエンを用いることが好ましく、水酸基含有不飽和化合物類としてはヒドロキシブチル(メタ)アクリレートが好ましく、不飽和酸化合物類としては(メタ)アクリル酸が好ましい。

20

## 【0075】

ジエン化合物を用いる場合、ジエン化合物の含有量は、共重合に用いる全モノマー100質量%に対して、20~80質量%であることが好ましく、更に好ましくは30~70質量%である。ジエン化合物を上記範囲の含有量で共重合させると、ゴム状の軟らかい微粒子が得られるため、接着層を形成した場合、特にクラック(割れ)の発生を防止することができる。そのため、耐久性に優れた接着層を得ることができる。ジエン化合物を用いる場合、架橋ポリマー粒子(D)は、ジエン化合物に由来する構造単位と不飽和二重結合を2個以上有する架橋性モノマーに由来する構造単位とを有する共重合体含有する。

30

## 【0076】

水酸基含有不飽和化合物類を用いる場合、その含有量は、共重合に用いる全モノマー100質量%に対して、1~50質量%であることが好ましく、更に好ましくは5~45質量%、特に好ましくは10~35質量%である。水酸基含有不飽和化合物類を上記範囲の含有量で共重合させると、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂との相溶性が向上するため、機械的特性・耐熱性に優れた接着層を得ることができる。

## 【0077】

不飽和酸化合物類を用いる場合、その含有量は、共重合に用いる全モノマー100質量%に対して、1~20質量%であることが好ましく、更に好ましくは2~10質量%である。不飽和酸化合物類を上記範囲の含有量で共重合させると、酸基を有するためアルカリ現像液への分散性が向上し、解像性に優れた組成物を得ることができる。

40

## 【0078】

(D)架橋ポリマー粒子の平均粒子径は、10~200nm、好ましくは20~100nm、更に好ましくは30~80nmである。(D)架橋ポリマー粒子の平均粒子径が上記範囲内にあると、分散性に優れ解像性を低下させないという利点がある。(D)架橋ポリマー粒子の粒径コントロール方法は、特に限定されるものではないが、乳化重合により(D)架橋ポリマー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し、粒径をコントロールする方法がある。

50

## 【 0 0 7 9 】

( D ) 架橋ポリマー粒子の配合量は、( A ) アルカリ可溶性樹脂 1 0 0 質量部に対して、0 . 5 ~ 2 0 質量部であることが好ましく、更に好ましくは 1 ~ 1 0 質量部である。配合量が上記 0 . 5 ~ 2 0 質量部の範囲内にあると、得られる硬化膜は優れた熱衝撃性及び高耐熱性を有し、高解像度のパターン形成が可能であり、他成分との相溶分散性に優れる点で好ましい。

## 【 0 0 8 0 】

( E ) 密着助剤 ;

前記密着助剤 ( E ) としては、官能性シランカップリング剤が好ましく、例えばカルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤が挙げられ、具体的にはトリメトキシシリル安息香酸、 $\gamma$ -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、 $\gamma$ -イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -( 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 ) イソシアヌレートなどが挙げられる。

10

## 【 0 0 8 1 】

本発明の組成物においては、前記密着助剤 ( E ) の配合量は、前記アルカリ可溶性樹脂 ( A ) と前記フェノール化合物 ( a ) との合計 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 0 . 5 ~ 1 0 質量部、より好ましくは 0 . 5 ~ 5 質量部である。配合量が上記範囲にあると、本発明の組成物を硬化してなる硬化物の、基材への密着性が向上する。

20

## 【 0 0 8 2 】

( F ) 平均粒径が 1 0 ~ 5 0 0 n m の金属酸化物粒子 ;

金属酸化物粒子 ( F ) は、線膨張係数を低下させるために添加される。金属酸化物粒子 ( F ) における金属酸化物としては、たとえば二酸化ケイ素、アルミナ、酸化チタン、酸化亜鉛等を挙げることができる。これらの金属酸化物粒子 ( F ) は、1 種単独でまたは 2 種以上を混合して使用することができる。

## 【 0 0 8 3 】

金属酸化物粒子 ( F ) の平均粒子径は、1 0 ~ 5 0 0 n m であり、好ましくは、1 5 ~ 2 0 0 n m であり、さらに好ましくは 2 0 ~ 1 0 0 n m である。金属酸化物粒子 ( F ) の平均粒子径が前記範囲内であると、解像度を低下させないという利点がある。

30

## 【 0 0 8 4 】

本発明の組成物においては、金属酸化物粒子 ( F ) の配合量は、前記アルカリ可溶性樹脂 ( A ) と前記フェノール化合物 ( a ) との合計 1 0 0 質量部に対して、好ましくは 5 ~ 1 0 0 質量部、より好ましくは 1 0 ~ 8 0 質量部である。配合量が上記範囲にあると接着性を低下させないという利点がある。

## 【 0 0 8 5 】

( G ) 溶剤 ;

前記溶剤 ( G ) は、樹脂組成物の取り扱い性を向上させたり、粘度や保存安定性を調節するために添加される。このような溶剤 ( G ) としては、特に制限されず、たと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 ;

40

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

50

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、ビルビン酸メチル、ビ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；

-ブチロラクン等のラクトン類を挙げることができる。これらの有機溶媒は、1種単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

#### 【0086】

溶剤(H)の配合量は、組成物中の溶液以外の成分の合計100質量部に対して、通常40～900質量部であり、好ましくは60～400質量部である。

#### 【0087】

(H)界面活性剤(レベリング剤)；

前記界面活性剤(レベリング剤)(H)は、樹脂組成物の塗布性を向上させるために通常添加される。このようなレベリング剤・界面活性剤(H)としては、特に制限されず、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リルエーテル類、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のノニオン系レベリング剤・界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352(トーケムプロダクツ)、メガファックF171、F172、F173(大日本インキ化学工業)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム)、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(旭硝子)、フタージェント250、251、222F、FTX-218(ネオス)等のフッ素系レベリング剤・界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341、X-70-092、X-70-093(信越化学工業)、SH8400(東レ・ダウコーニング)、アクリル酸系又はメタクリル酸系ポリフローNo.75、No.77、No.90、No.95(共栄社油脂化学工業)が挙げられる。これらを単独あるいは2種以上を組み合わせ使用することができる。

#### 【0088】

界面活性剤(レベリング剤)(H)の配合量は、樹脂溶液中、通常50～1000ppmが好ましく、より好ましくは70～800ppmである。50ppm未満の場合は段差基板上への均一塗布性が悪化し、1000ppmを超える場合は現像時や硬化後の密着性が低下する。

10

20

30

40

50

## 【 0 0 8 9 】

その他の添加剤；

本発明のポジ型感光性接着剤組成物中には、その他の添加剤として、増感剤、酸発生剤などを、本発明の組成物の特性を損なわない程度に含有させることもできる。

## 【 0 0 9 0 】

## (組成物の調製方法)

本発明のポジ型感光性接着剤組成物の調製方法は特に限定されず、通常の調製方法を適用することができる。また、各成分を中に入れ完全に栓をしたサンプル瓶を、ウェーブローターの上で攪拌することによっても調製できる。

## 【 0 0 9 1 】

## (組成物の用途)

本発明のポジ型感光性接着剤組成物中は、半導体素子や回路基板等の電子部品の永久膜用途において好適に用いられ、集積回路素子と回路基板との空隙に樹脂硬化体として形成されるアンダーフィル材、半導体デバイスを基板内に埋め込むときに用いられる封止剤、回路素子等の部品のパッケージの接着層や集積回路素子と回路基板とを接着する接着層として特に好適に用いることができる。

## 【 0 0 9 2 】

[ 接着方法 ]

本発明に係る接着方法は、前記ポジ型感光性接着剤組成物を基板に塗布し、プレバークした後、選択的に露光し、次いでアルカリ現像してレジストパターンを形成し、さらに加熱または露光した後、前記基板のレジストパターン形成面に被着体をプレスすることにより、基板と被着体とを接着させる。

## 【 0 0 9 3 】

本発明の接着方法は、まず本発明にかかるポジ型感光性接着剤組成物を基板（樹脂付き銅箔、銅張り積層板や金属スパッタ膜を付けたシリコンウエハーやアルミナ基板など）に塗布する。

## 【 0 0 9 4 】

接着剤組成物を基板に塗布する方法としては、たとえば、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、またはスピコート法などの塗布方法を用いることができる。また、塗布の厚さは、塗布手段、組成物溶液の固形分濃度や粘度を調節することにより、適宜制御することができる。

## 【 0 0 9 5 】

次いで、接着剤組成物を塗布した基板をプリバークする。このプリバークにより、本組成物中の有機溶剤が除去されるとともに、強固な被膜が形成される。このプリバークにおける加熱温度は、通常 50 ~ 150、好ましくは 80 ~ 120 であり、加熱時間は、通常 0.5 ~ 60 分間、好ましくは 1 ~ 30 分である。

## 【 0 0 9 6 】

次いで、選択的に露光を行う。露光に用いられる放射線としては、たとえば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、メタルハライドランプ、g線ステッパー、i線ステッパーなどの紫外線や電子線、レーザー光線などが挙げられる。露光量は、使用する光源や樹脂膜厚などによって適宜選定されるが、たとえば高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、樹脂膜厚 1 ~ 50  $\mu\text{m}$  では、1,000 ~ 50,000  $\text{J}/\text{m}^2$  程度である。

## 【 0 0 9 7 】

露光後、アルカリ性現像液により現像して、前記塗膜の露光部を溶解、除去することによって所望のパターンを形成する。この場合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、パドル現像法などを挙げることができ、現像条件は通常、20 ~ 40 で 1 ~ 10 分程度である。前記アルカリ性現像液としては、たとえば、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、コリンなどのアルカリ性化合物を濃度が 1 ~ 10 質量% 程度になるように水に溶解したアルカリ性水溶液を挙げることができる。前記アルカリ性水溶液には、たとえば、メタノール

10

20

30

40

50

、エタノールなどの水溶性の有機溶剤や界面活性剤などを適量添加することもできる。なお、前記塗膜は、アルカリ性現像液で現像した後に水で洗浄し、乾燥させる。

【0098】

次いで、パターンが形成された基板を加熱して、残存するキノンジアジド基を有する化合物を分解する。このときの加熱温度は、通常80～200、好ましくは100～170であり、加熱時間は、通常1～60分間、好ましくは5～30分である。あるいは、パターンが形成された基板を露光して、残存するキノンジアジド基を有する化合物を分解する。このときの露光量は、使用する光源や樹脂膜厚などによって適宜選定されるが、たとえば高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、樹脂膜厚1～50 $\mu\text{m}$ では、1,000～50,000 $\text{J}/\text{m}^2$ 程度である。本発明の接着方法は残存するキノンジアジド基を有する化合物を分解させることにより、後述するプレス処理の際にキノンジアジド基を有する化合物の分解によるガスの発生による接着性低下を抑制することができるため、基板と被着体とを良好に接着することができる。

10

【0099】

この後、前記基板におけるレジストパターンが形成された面に被着体をプレスする。このプレス処理は、たとえばアプライドパワー・ジャパン製プレス機(型番;ENERPAC ESE-924-00)を使用して行うことができる。このプレス処理における処理温度は、たとえば50～250であり、圧力は、たとえば0.1～10MPaであり、処理時間は、たとえば0.5秒～60分間である。

20

【0100】

このようにして、本発明の接着方法により、基板と被着体とが接着される。

このようにして基板と被着体との間に形成された接着層である硬化物は、接着性、熱衝撃性、接着性、電気絶縁性などに優れる。

【0101】

特にこの硬化物は電気絶縁性に優れ、そのマイグレーション試験後の抵抗値は好ましくは $10^8$ 以上であり、より好ましくは $10^9$ 以上、さらに好ましくは $10^{10}$ 以上である。ここで、本発明において前記マイグレーション試験とは、具体的には以下のように行われる試験をいう。

【0102】

接着剤組成物を図3に示す評価基材に塗布し、ホットプレートを用いて110で5分間加熱し、銅箔上での厚さが10 $\mu\text{m}$ である樹脂塗膜を作製する。その後、対流式オープンを用いて200で1時間加熱して樹脂塗膜を硬化させて硬化膜を得る。この基材をマイグレーション評価システム(タバイエスベック(株)社製 AEI,EHS-221MD)に投入し、温度121、湿度85%、圧力1.2気圧、印加電圧5Vの条件で200時間処理した後、試験基材の抵抗値( )を測定する。

30

【0103】

また、前記硬化物は熱衝撃性に優れ、-65/30分～150/30分を1サイクルとする冷熱衝撃試験において、硬化物にクラックが発生するまでのサイクル数は、好ましくは1000サイクル以上、より好ましくは1500サイクル以上、さらに好ましくは2000以上である。ここで、本発明において前記冷熱衝撃試験とは、具体的には以下のように行われる試験をいう。

40

【0104】

接着組成物を図1および図2に示す評価基材に塗布し、ホットプレートを用いて110で5分間加熱し、銅箔上での厚さが10 $\mu\text{m}$ である樹脂塗膜を作製する。その後、対流式オープンを用いて190で1時間加熱して硬化物を得る。この基板を冷熱衝撃試験器(タバイエスベック(株)社製 TSA-40L)で-65/30分～150/30分を1サイクルとして耐性試験を行う。硬化物にクラックなどの欠陥が発生するまでのサイクル数を100サイクル毎に確認する。したがって、硬化物にクラックなどの欠陥が発生するまでのサイクル数が多いほど、その硬化物は熱衝撃性に優れる。

【0105】

50

## [ 電子部品 ]

本発明に係る電子部品は、前記ポジ型感光性接着剤組成物を用いて製造される。すなわち、本発明に係る電子部品は、前述のように前記ポジ型感光性接着剤組成物を用いて基板と被着体とを接着する工程を含む製造工程により製造される部品である。ここで電子部品としては、半導体素子、回路基板、光回路部品、MEMS（マイクロエレクトロメカニカルデバイス）及びそれらの複合部品等が挙げられる。

## 【実施例】

## 【0106】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。なお、以下の実施例、比較例における部は特に断らない限り重量部の意味で用いる。また、硬化物の特性については、下記の方法で評価した。

10

## 【0107】

## &lt; 解像性 &gt;

6インチのシリコンウエハーに接着剤組成物をスピコートし、ホットプレートを用いて110で3分間加熱し、20 $\mu$ m厚の均一な塗膜を作製した。その後、アライナー（Suss Microtec社製MA-150）を用い、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長365nmにおける露光量が1,000mJ/cm<sup>2</sup>となるように露光した。次いで、2.38重量%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3分間浸漬現像した。得られたパターンの最小寸法を解像度とした。

20

## 【0108】

## &lt; 接着性：A法 &gt;

シリコンウエハーに接着剤組成物を塗布し、ホットプレートを用いて120で5分間加熱し、5 $\mu$ m厚の均一な接着剤塗布基板を作製した。塗布基板を1cm $\times$ 6cmに切片し、対流式オーブンをを用いて150で30分加熱し、接着剤を半硬化させて半硬化膜を有するシリコン基板切片を得た。この半硬化膜を有するシリコン基板切片と、さらに1cm $\times$ 6cmのシリコン基板切片とを図6に示すように直行するように貼り合わせて、上方温度180、下方温度30 / 1MPa / 3分間プレス処理（アブライドパワー・ジャパン製プレス機、型番；ENERPAC ESE-924-00）を行い、評価基板を作製した。この試験片を押し込み試験機（今田製作所製；型番；SDWS-0201）を用いて、図7に示すように応力を速度（5mm/分）で付加し、シリコン基板が剥がれる応力を測定した。

30

## 【0109】

## &lt; 接着性：B法 &gt;

シリコンウエハーに接着剤組成物を塗布し、ホットプレートを用いて120で5分間加熱し、5 $\mu$ m厚の均一な接着剤塗布基板を作製した。塗布基板を1cm $\times$ 6cmに切片し、アライナー（Suss Microtec社製MA-150）を用い、高圧水銀灯からの紫外線を波長365nmにおける露光量が500mJ/cm<sup>2</sup>となるように露光した。この基板切片と、さらに1cm $\times$ 6cmのシリコン基板切片とを図6に示すように直行するように貼り合わせて、上方温度180、下方温度30 / 10kgf / 3分間プレス処理（アブライドパワー・ジャパン製プレス機、型番；ENERPAC ESE-924-00）を行い、評価基板を作製した。この試験片を押し込み試験機（今田製作所製；型番；SDWS-0201）を用いて、図7に示すように応力を速度（5mm/分）で付加し、シリコン基板が剥がれる応力を測定した。

40

## 【0110】

## &lt; 流動性 &gt;

6インチのシリコンウエハーに接着剤組成物をスピコートし、ホットプレートを用いて110で3分間加熱し、20 $\mu$ m厚の均一な塗膜を作製した。その後、アライナー（Suss Microtec社製MA-150）を用い、パターンマスクを介して高圧水銀灯からの紫外線を波長365nmにおける露光量が1,000mJ/cm<sup>2</sup>となるように露光した。次いで、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキサイド水溶液を

50

用いて、23 で3分間浸漬現像した。パターンニング後のサンプルを1cm角に個片化し、接着剤面を下にした状態でガラス板上に載せ、上方温度180、下方温度30 / 10kgf / 3分間プレス処理（アブライドパワージャパン製プレス機、型番；ENERPAC ESE-924-00）を行い、冷却後、ガラス面側から観察を行い、20μmのビア開口パターンが流動により10μm以下になっていれば とし、10μmを超える場合は×とした。

#### 【0111】

##### <電気絶縁性>

シリコン基板上に接着剤組成物を塗布して絶縁膜を形成し、その上に図5に示すようなパターン状の銅箔10を形成して電気絶縁性評価用基材13を作製した。この電気絶縁性評価用基材13に、さらに接着剤組成物を塗布し、ホットプレートを用いて110で3分間加熱し、銅箔10上での厚さが10μmである樹脂塗膜を作製した。対流式オーブンを用いて200で1時間加熱して樹脂塗膜を硬化させて硬化膜を有する基材を得た。この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）製）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。その後、抵抗値（ ）を測定し、上層の硬化膜の絶縁性を確認した。

10

#### 【0112】

##### 〔合成例1〕 樹脂（A-1）の合成

スチレン/ビニル安息香酸 = 80 / 20（モル比）100重量部を乳酸エチル150重量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重量部を用いて10時間重合させた。この共重合体（A-1）の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が10,000であった。

20

#### 【0113】

##### 〔合成例2〕 樹脂（A-2）の合成

攪拌機、冷却管および温度計付きの3L三口セパラブルフラスコに、混合クレゾール（m-クレゾール/p-クレゾール = 60 / 40（モル比））840g、37質量%のホルムアルデヒド水溶液600gおよびシュウ酸0.36gを仕込んだ。攪拌しながら、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を100に保持して3時間反応させた。その後、油浴温度を180まで上昇させ、同時にセパラブルフラスコ内を減圧にして水、未反応クレゾール、ホルムアルデヒドおよびシュウ酸を除去した。次いで、溶解したノボラック樹脂を室温に戻して回収し、Mwが6,500のクレゾールノボラック樹脂（A-2）を得た。

30

#### 【0114】

##### 〔合成例3〕 樹脂（A-5）の合成

p-t-ブトキシスチレン/スチレン = 80 / 20（モル比）100重量部をプロピレングリコールモノメチルエーテル150重量部に溶解させ、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重量部を用いて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-t-ブトキシスチレンを脱保護してヒドロキシスチレンに変換した。得られた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、p-ヒドロキシスチレン単独重合体（A-5）を得た。この重合体（A-5）の分子量をゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したところ、重量平均分子量（Mw）が10,000であった。

40

#### 【0115】

##### 〔合成例4〕 樹脂（A-7）の合成

スチレン/アクリル酸/ベンジルメタクリレート/（メタ）アクリル酸（3-エチル-3-オキセタニル）メチル = 40 / 20 / 20 / 20（モル比）100重量部を乳酸エチル150重量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重量部を用いて10時間重合させた。この共重合体（A-7）の分子量をゲ

50

ルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）で測定したところ、ポリスチレン換算の重量平均分子量（Mw）が10,000であった。

【0116】

[実施例1~8]

表1に示す、アルカリ可溶性樹脂（A）、フェノール化合物（a）、キノンジアジド化合物（B）、架橋剤（C）、架橋ポリマー粒子（D）および密着助剤（E）を溶剤（G）に、それぞれ表1に示す量で溶解させ、感光性接着剤組成物を調製した。この組成物を用いて、上記評価方法に従って評価を行った。結果を表2に示す。

【0117】

[比較例1]

上記実施例と同様にして、表1~3に示す成分からなる樹脂組成物およびその硬化膜の調製および評価を行った。結果を表4および5に示す。

なお、表1に記載の成分は、以下のとおりである。

【0118】

<アルカリ可溶性樹脂（A）>

A-1：スチレン/ビニル安息香酸=85/15（モル比）からなる共重合体、重量平均分子量（Mw）=10,000

A-2：m-クレゾール/p-クレゾール=60/40（モル比）からなるクレゾールノボラック樹脂、Mw=6,500

A-3：ビスフェノールAのホルマリン縮合樹脂（大日本インキ（株）製、商品名；KH-6021）、Mw=3000

A-4：フェノールと1,4-ベンゼンジメタノールとからなる樹脂（三井化学（株）製、商品名；XLC-3L）、Mw=2000

A-5：p-ヒドロキシスチレン/スチレン=80/20（モル比）からなる共重合体、Mw=10,000

A-6：p-ヒドロキシスチレンの単独重合体、Mw=2,000（丸善石油化学（株）製、商品名；S-2P）

A-7：スチレン/アクリル酸/ベンジルメタクリレート/（メタ）アクリル酸（3-エチル-3-オキセタン）メチル=40/20/20/20（モル比）、Mw=10,000

【0119】

<フェノール化合物（a）>

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

【0120】

<キノンジアジド化合物〔B〕>

B-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-スルホン酸とをエステル化反応させて得られたキノンジアジドスルホン酸エステル（2.0モル縮合物）

B-2：1,1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）-1-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得られたキノンジアジドスルホン酸エステル（1.5モル縮合物）

【0121】

<架橋剤（C）>

C-1：1,4-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（株）製、商品名；OXT-121）

C-2：ソルビトールポリグリシジルエーテル（ナガセケムテックス（株）製、商品名；デナコールEX610U）

C-3：ヘキサメトキシメチルメラミン（商品名「ニカラックMW-30M」、三和ケミ

10

20

30

40

50

カル社製)

C - 4 : トリメチロールプロパンポリグリシジルエーテル (商品名「エポライト100MF」、共栄社化学社製)

C - 5 : ノボラック型エポキシ樹脂 (商品名「EP-152」、ジャパンエポキシレジン社製)

C - 6 : フェノール - ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂 (商品名「XD-1000」、日本化薬(株)製)

【0122】

< 溶剤 (G) >

G - 1 : 乳酸エチル

G - 2 : 2 - ヘプタノン

G - 3 : 1 - メトキシ - 2 - アセトキシプロパン

【0123】

< 架橋ポリマー粒子 (D) >

D - 1 : ブタジエン / 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 / 32 / 6 / 2 (重量%)、Tg = -40、平均粒径 = 65 nm

D - 2 : ブタジエン / スチレン / ヒドロキシブチルメタクリレート / ジビニルベンゼン = 60 / 24 / 14 / 2 (重量%)、Tg = -35、平均粒径 = 70 nm

【0124】

< 密着助剤 (E) >

E - 1 : -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン (チッソ(株)製、商品名; S-510)

E - 2 : 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 (GE東芝シリコーン(株)製 商品名; Y11597)

【0125】

< 界面活性剤 (H) >

H - 1 : 界面活性剤 (ネオス(株)製、商品名「FTX-218」)

H - 2 : 界面活性剤 (東レ・ダウコーニング製、商品名「SH8400」)

【0126】

< 酸発生剤 (I) >

I - 1 : 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(株)製、商品名: CPI-210S)

【0127】

10

20

30

【表 1】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(A) アルカリ可溶性樹脂 (a) フェノール化合物	A-1 : 100	A-2 : 70 A-6 : 20 a-1 : 10	A-5 : 100	A-4 : 50 A-5 : 50
(B) キノンジアジド化合物	B-1 : 20	B-2 : 25	B-2 : 25	B-1 : 25
(C) 架橋剤	C-1 : 20	C-3 : 20 C-4 : 5	C-3 : 15 C-4 : 5	C-3 : 10 C-6 : 10
(G) 溶剤	G-1 : 200	G-1 : 150 G-2 : 50	G-3 : 200	G-1 : 200
(D) 架橋ポリマー粒子	D-1 : 5	D-2 : 2	D-1 : 1	D-1 : 2
(E) 密着助剤	E-1 : 5	E-2 : 2.5	E-2 : 5	E-1 : 5
(H) 界面活性剤	H-1 : 0.1	H-2 : 0.1	H-1 : 0.1	H-1 : 0.1

10

20

【 0 1 2 8 】

【表 2】

	実施例 5	実施例 6
(A) アルカリ可溶性樹脂 (a) フェノール化合物	A-3 : 10 A-7 : 90	A-2 : 40 A-5 : 60
(B) キノンジアジド化合物	B-1 : 20	B-1 : 20
(C) 架橋剤	C-1 : 20 C-2 : 20	C-3 : 5 C-4 : 25
(G) 溶剤	G-1 : 200	G-2 : 100 G-3 : 100
(D) 架橋ポリマー粒子	D-2 : 10	D-1 : 20
(E) 密着助剤	E-2 : 5	E-1 : 5
(H) 界面活性剤	H-2 : 0.1	H-1 : 0.1

30

40

【 0 1 2 9 】

【表 3】

	比較例 1
(A) アルカリ可溶性樹脂	A-1 : 100
(C) 架橋剤	C-1 : 20 C-2 : 20
(I) 光酸発生剤	I-1 : 3
(G) 溶剤	G-1 : 200
(D) 架橋ポリマー粒子	D-2 : 10
(E) 密着助剤	E-2 : 3
(H) 界面活性剤	H-2 : 0.1

10

【 0 1 3 0 】

【表 4】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
解像度	1 0	1 0	1 0	1 0
接着強度 A 法	2 9	3 1	2 9	2 8
接着強度 B 法	3 0	2 8	2 8	3 0
流動性	○	○	○	○
電気絶縁性	$4 \times 10^{12}$ Ω	$5 \times 10^{12}$ Ω	$4 \times 10^{12}$ Ω	$7 \times 10^{12}$ Ω

20

【 0 1 3 1 】

【表 5】

	実施例 5	実施例 6	比較例 1
解像度	1 0	1 0	1 0
接着強度 A 法	3 0	3 3	接着せず
接着強度 B 法	3 1	3 0	2 7
流動性	○	○	×
電気絶縁性	$8 \times 10^{12}$ Ω	$6 \times 10^{12}$ Ω	$2 \times 10^{12}$ Ω

30

40

【図面の簡単な説明】

【 0 1 3 2 】

【図 1】図 1 は、熱衝撃性の評価用基材の断面図である。

【図 2】図 2 は、熱衝撃性の評価用基材の模式図である。

【図 3】図 3 は、電気絶縁性の評価用基材の模式図である。

【図 4】図 4 は、接着性の評価方法を説明するための模式図である。

【図 5】図 5 は、接着性の評価方法を説明するための模式図である。

【符号の説明】

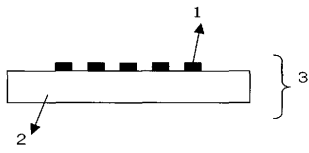
【 0 1 3 3 】

1・・・銅箔

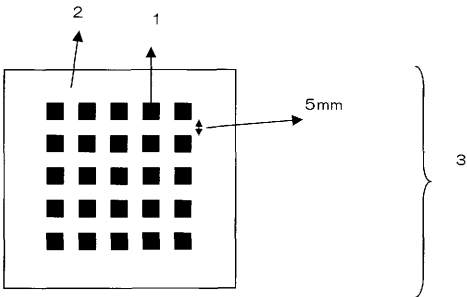
50

- 2 . . . 基板
- 3 . . . 基材
- 4 . . . 銅箔
- 5 . . . 基板
- 6 . . . 基材

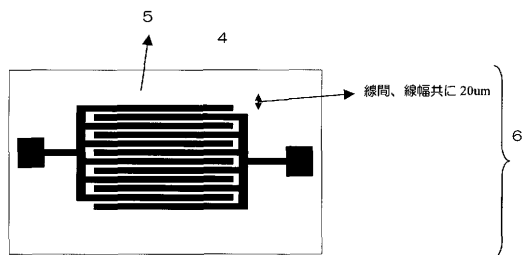
【 図 1 】



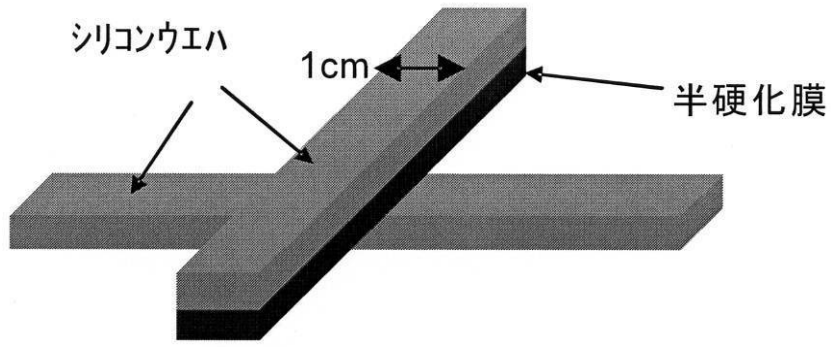
【 図 2 】



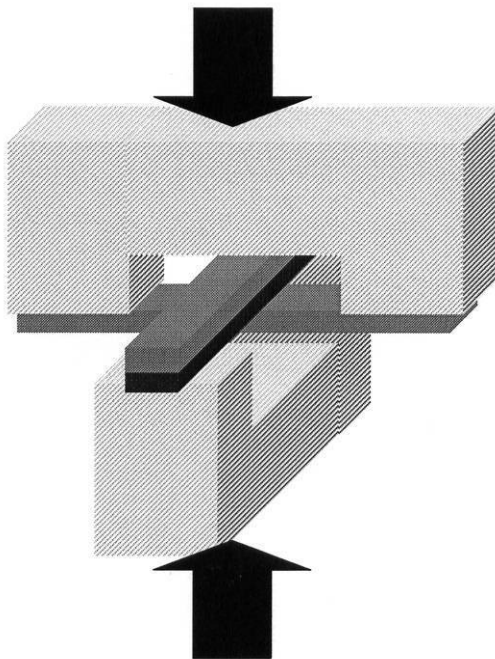
【 図 3 】



【図4】



【図5】



---

フロントページの続き

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開2007-334018(JP,A)  
特開2006-323128(JP,A)  
特開2009-230124(JP,A)  
国際公開第2008/026406(WO,A1)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/40  
G03F 7/004  
G03F 7/023