

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2016 年 10 月 6 日(06.10.2016)



(10) 国際公開番号

WO 2016/158271 A1

- (51) 国際特許分類:
C09D 171/10 (2006.01) G03F 7/023 (2006.01)
C08G 65/40 (2006.01) G03F 7/027 (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01) H01L 21/312 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2016/057426
- (22) 国際出願日: 2016 年 3 月 9 日(09.03.2016)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願 2015-069956 2015 年 3 月 30 日(30.03.2015) JP
- (71) 出願人: 日産化学工業株式会社(NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒1010054 東京都千代田区神田錦町三丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 田村 護(TAMURA, Mamoru); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP). 榎本智之(ENOMOTO, Tomoyuki); 〒9392792 富山県富山市婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 材料科学研究所内 Toyama (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人はなぶさ特許商標事務所 (HANABUSA PATENT & TRADEMARK OFFICE);

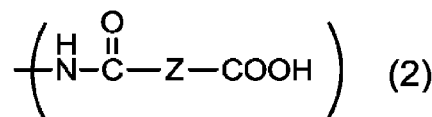
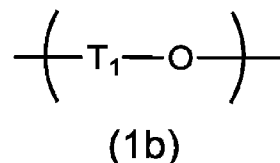
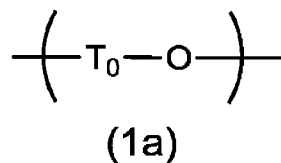
〒1010062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ Tokyo (JP).

- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), 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, METHOD FOR FORMING PATTERN USING SAME, AND METHOD FOR SYNTHESIZING POLYMER

(54) 発明の名称: 樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法、並びに重合体の合成方法



(57) Abstract: [Problem] To provide a resin composition containing a novel polymer, and a method for forming a pattern using the resin composition, as well as a method for synthesizing the polymer. [Solution] A resin composition for forming an insulating film, the resin composition containing an organic solvent and a polymer that has structural units represented by formula (1a) and structural units represented by formula (1b). (In the formulas, T₀ represents a divalent organic group including at least one arylene group in which at least one hydrogen atom has been substituted by an amino group, T₁ represents a divalent organic group including at least one arylene group that has at least one substituent, and the substituent is represented by formula (2): (in the formula, Z represents an optionally substituted divalent aliphatic group, aromatic group, or alicyclic group).)

(57) 要約:

[続葉有]



WO 2016/158271 A1



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

【課題】新規な重合体を含む樹脂組成物及び該樹脂組成物を用いたパターン形成方法、並びに前記重合体の合成方法を提供する。【解決手段】下記式 (1 a) で表される構造単位及び下記式 (1 b) で表される構造単位を有する重合体と有機溶剤とを含む、絶縁膜形成用樹脂組成物。〔式中、 T_0 は少なくとも1つの水素原子がアミノ基で置換されたアリーレン基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表し、 T_1 は置換基を少なくとも1つ有するアリーレン基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表し、該置換基は、下記式 (2) : (式中、 Z は置換基を有してもよい、二価の脂肪族基、芳香族基又は脂環式基を表す。) で表される置換基である。〕

明 細 書

発明の名称：

樹脂組成物及びそれを用いたパターン形成方法、並びに重合体の合成方法 技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ性水溶液に可溶な新規な重合体を含む樹脂組成物、及び該樹脂組成物を用いたパターン形成方法、並びに前記重合体の合成方法に関する。特に、例えば、ＩＣチップなどに代表される半導体デバイスを製造する工程における表面保護膜や層間絶縁膜として、及び表示装置用の平坦化膜や層間絶縁膜として好適な樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 近年、携帯電話やＩＣカード等の電子機器の高機能化、小型化に伴い、半導体デバイスの高集積化、実装面積の小面積化、配線間距離の縮小による配線抵抗の低減が求められている。その手法として、半導体素子間を縦方向に積み上げる積層構造、すなわちスタック構造が検討されている。

[0003] スタック構造作製方法の一例として、半導体素子が形成されたシリコンウェハを仮止めの接着剤等を使用して支持基板と接着後にシリコンウェハの裏面を薄化し、その後に異方性ドライエッチングなどの技術を用いて貫通孔を設けるＴＳＶ技術（Ｔｈｒｏｕｇｈ Ｓｉｌｉｃｏｎ Ｖｉａ）、その貫通孔に銅などの導電材を充填して裏面に電極を形成した後、電極形成したシリコンウェハ裏面に絶縁膜を形成し、別の半導体素子が形成されたチップあるいはシリコンウェハと電氣的に接合する工程が挙げられる。

[0004] 上記工程において、シリコンウェハ裏面に形成する絶縁膜は、電極間の電流リークや導電材料のマイグレーション防止などの電気絶縁性、溶剤耐性、電極接合工程における耐熱性などの特性を有し、更に部材の耐熱性の観点から低温、例えば２５０℃以下で特性を発現することが求められる。

[0005] 公知な絶縁膜として、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、芳香族ポリエーテルなどスピンコートによって形成される絶縁膜が挙げられる。中でも、

感光性を付与した絶縁膜は、活性光線によるパターンニング、現像、加熱によるイミド化処理、等を施すことによって、絶縁膜を容易に形成することができるため、非感光性の絶縁膜と比較して、大幅な工程短縮が可能になるという特徴を有している。一方で、感光性絶縁膜は、その現像工程において、現像液に有機溶剤を大量に用いる必要があり、近年の環境問題の高まりなどから、脱有機溶剤対策が求められている。このことを受けて近年、フォトレジストと同様に、アルカリ性水溶液で現像可能な感光性ポリイミド前駆体や感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体を用いた、感光性樹脂材料が開示されている（例えば、特許文献１）。

[0006] しかしながら、感光性ポリイミド前駆体や感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体を用いた感光性樹脂組成物は、良好な電気絶縁性を発現されるためには、例えば350℃乃至400℃程度の高温で長時間ベークを行い、脱水閉環によるイミド化を完全に進行させる必要があり、250℃程度の低温での使用は困難であった。より低温でイミド化を進行させる方法として、脂肪族鎖状構造を有するポリイミド又はポリベンゾオキサゾールを用いた感光性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献２）。特許文献２に記載のような、柔軟な脂肪族を主鎖構造とすることで、脱水閉環反応を低温化させることができる。しかしながら、脱水閉環反応が進行するのに伴い主鎖骨格の柔軟性が低下するため、完全にイミド化を進行させるのはやはり困難である。

[0007] また、アルカリ性水溶液で現像可能な芳香族ポリエーテルを用いた感光性樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献３及び特許文献４）。芳香族ポリエーテルは、ポリイミドやポリベンゾオキサゾールと比較して、電気絶縁性を発現するために高温ベークを必要としない優位性がある。しかしながら、特許文献３に記載の芳香族ポリエーテルは、アルカリ性水溶液へ溶解させるためにカルボン酸などの酸性基を有しており、パターン形成後も酸性基が樹脂中に含まれるため、電気絶縁性が十分でない問題がある。また、特許文献４に記載の芳香族ポリエーテルは、側鎖にアミック酸構造を有しており、脱水閉環反応によるイミド化が、主鎖骨格に影響されないため、低温でイ

ミド化を進行させることが可能であり、電気絶縁性も高い。しかしながら、芳香族ポリエーテルの合成の際に高温を要するため、合成中にアミック酸の加水分解やイミド化が進行してしまうため、アルカリ性水溶液への高い溶解性を発現することが困難であった。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献1：特開2004-133088号公報

特許文献2：特開2008-224984号公報

特許文献3：特開2009-098681号公報

特許文献4：特開2009-244801号公報

発明の概要

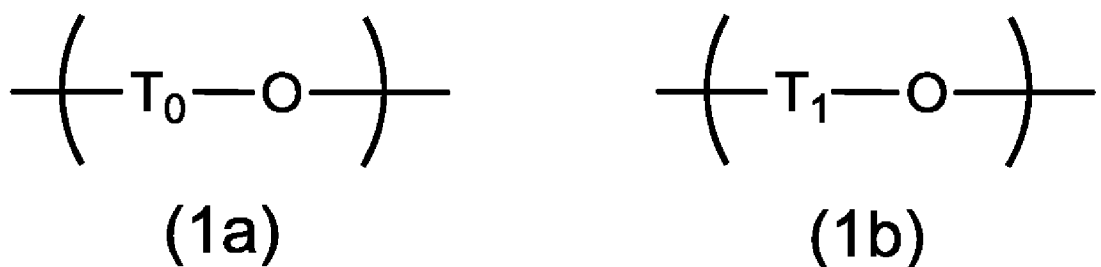
発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、アルカリ性水溶液にすみやかに溶解しかつ250℃という低温で優れた電気絶縁性を発現する新規な重合体を含む樹脂組成物、及び該樹脂組成物から得られるパターン形成方法、並びに前記重合体の合成方法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

[0010] 本発明は、下記式(1a)で表される構造単位及び下記式(1b)で表される構造単位を有する重合体と有機溶剤とを含む、絶縁膜形成用樹脂組成物である。

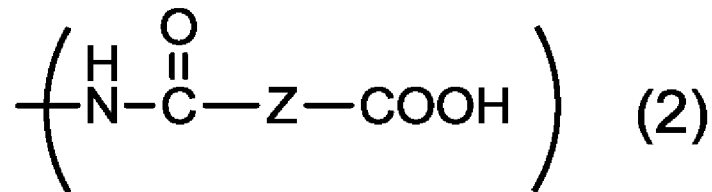
[化1]



[式中、T₀は少なくとも1つの水素原子がアミノ基で置換されたアリーレン

基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表し、 T_1 は置換基を少なくとも1つ有するアリーレン基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表し、該置換基は、下記式(2)：

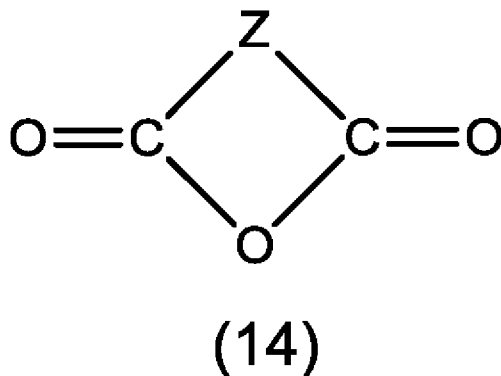
[化2]



(式中、Zは二価の脂肪族炭化水素基又は脂環式炭化水素基を表す。)で表される置換基である。]

[0011] 本発明はまた、前記式(1a)で表される構造単位を有する重合体と下記式(14)：

[化3]



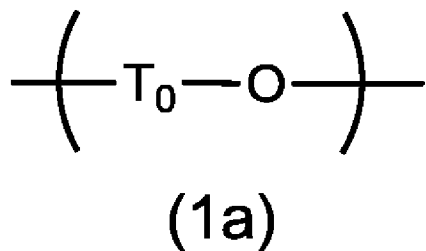
(式中、Zは置換基を有してもよい、二価の、脂肪族基、芳香族基又は脂環式基を表す。)で表されるモノマーとを反応させて得られる重合体及び有機溶剤を含む、絶縁膜形成用樹脂組成物である。ここで、前記式(1a)で表される構造単位を有する重合体は、前記式(1b)で表される構造単位を含まない。

[0012] 本発明はまた、上記本発明に係る絶縁膜形成用樹脂組成物を、基板上に塗布し乾燥させて塗膜を形成する工程、前記塗膜をg線、h線、i線、ghi線ブロードバンド又はKrFエキシマレーザーで露光する工程、及び露光後の

膜をアルカリ水溶液又は有機溶剤を用いて現像する工程を含むパターン形成方法である。

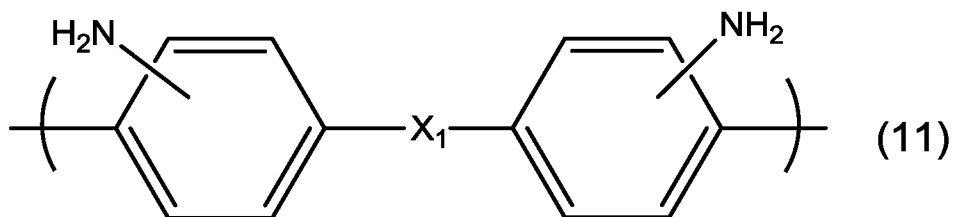
[0013] 本発明はまた、下記式（1 a）で表される構造単位を有する重合体、及び下記式（1 4）で表されるモノマーを有機溶剤に溶解させた溶液を加熱して、前記重合体と前記モノマーとを反応させることを特徴とする、下記式（1 a）で表される構造単位及び下記式（1 b）で表される構造単位を有する重合体の合成方法である。

[化4]



[式中、T₀は下記式（1 1）で表される二価の有機基を表す。

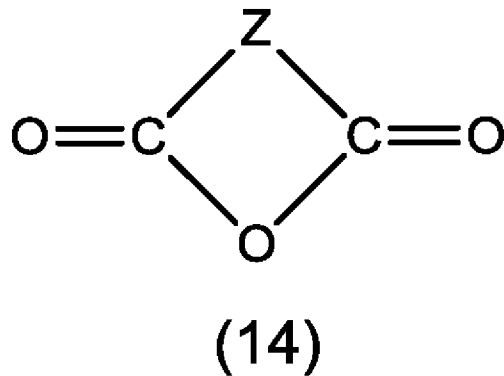
[化5]



（式中、X₁は、単結合、炭素原子数1乃至3のアルキレン基、炭素原子数1乃至3のフルオロアルキレン基、フェニレン基、－O－基、－S－基、スルホニル基、カルボニル基、又は該フェニレン基と炭素原子数1乃至3のアルキレン基、－O－基もしくは－S－基との組み合わせから成る基を表す。）

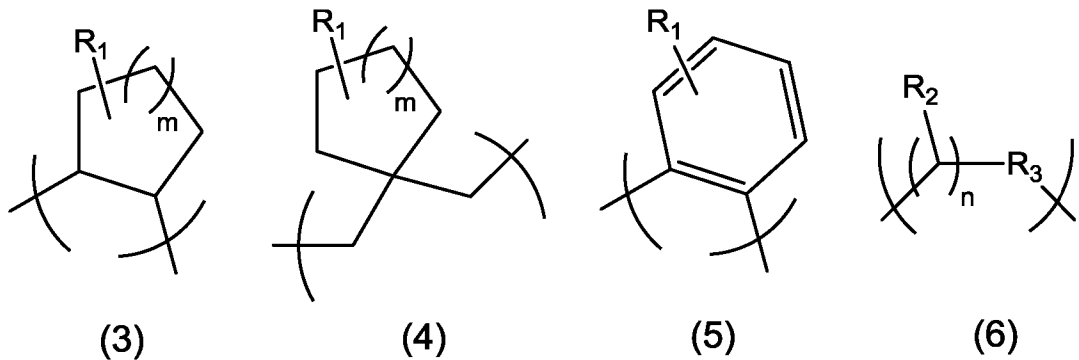
]

[化6]



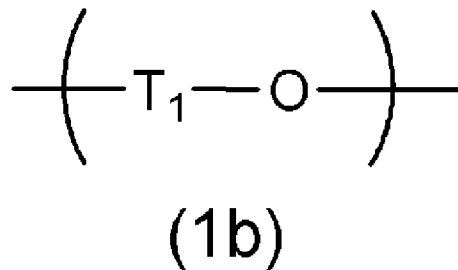
[式中、Zは下記式(3)、式(4)、式(5)又は式(6)：

[化7]



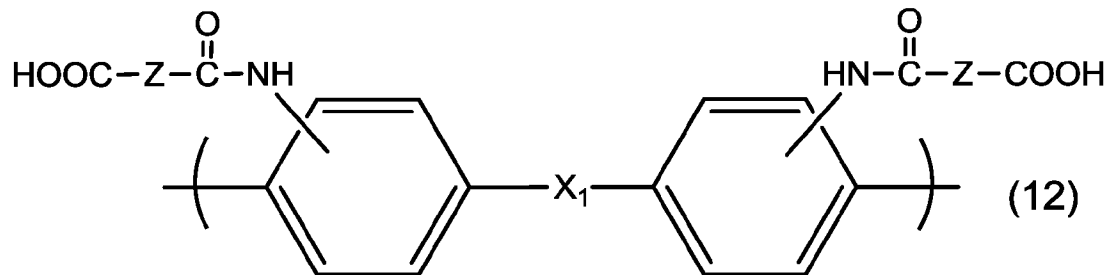
(式中、mは1又は2を表し、 R_1 は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基又はアルコキシシリル基を表し、nは0又は1を表し、 R_2 は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ビニル基、アリル基、2-ブテン-1-イル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-プロペニル基又はアルコキシシリル基を表し、該アルキル基は置換基としてアルコキシシリル基を有してもよく、 R_3 はメチレン基、エチレン基、エテン-1, 2-ジイル基又はビニリデン基を表す。)で表される二価の基を表す。]

[化8]



[式中、 T_1 は下記式(12)で表される二価の有機基を表す。]

[化9]



(式中、 X_1 は上記式(11)における定義と同義であり、 Z は上記式(14)における定義と同義である。)

発明の効果

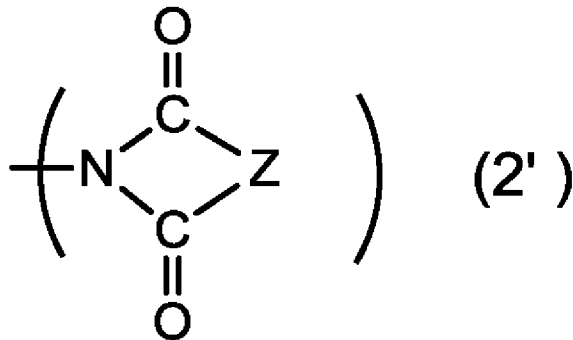
[0014] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物から得られる膜は、該組成物に含まれる重合体が前記式(2)で表される置換基を有するため、露光工程及び現像工程を経て所望のパターンを形成することができる。また本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物から得られる膜は、250℃を超えない温度、例えば200℃乃至250℃で加熱することで高い絶縁性が得られる。

発明を実施するための形態

[0015] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物は、前記式(1a)で表される構造単位及び前記式(1b)で表される構造単位を有する重合体を含む。前記式(1b)において、 T_1 は前記式(2)で表される置換基を少なくとも1つ有するアリーレン基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表す。該式(2)で表される置換基は、加熱によって脱水閉環し下記式(2')で表される基が形成さ

れる。

[化10]



[0016] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物に含まれる、前記式（1 a）で表される構造単位及び式（1 b）で表される構造単位を有する重合体は、前記式（1 a）で表される構造単位を有する重合体と前記式（1 4）で表されるモノマー（式中、Zは置換基を有してもよい、二価の脂肪族基、芳香族基又は脂環式基を表す。）とを反応させて得られる。具体的には、前記式（1 a）で表される構造単位を有する重合体と前記式（1 4）で表されるモノマーを有機溶剤に溶解させた溶液を、所定の温度に保持し、反応が終了するまで攪拌する。前記式（1 a）で表される構造単位を有する重合体に対する前記式（1 4）で表されるモノマーの量は、得られる重合体の特性を損なわなければ特に制限はないが、重合体のアミノ基に対して例えば10mol%乃至200mol%、好ましくは50mol%乃至150mol%、更に好ましくは70mol%乃至120mol%又は80mol%乃至120mol%である。反応させる際の溶液温度は例えば−20℃乃至100℃、好ましくは0℃乃至80℃である。反応時間は例えば1時間乃至48時間、好ましくは1時間乃至24時間である。有機溶剤としては、ヒドロキシ基を有さない有機溶剤が好ましい。ヒドロキシ基を有する有機溶剤を用いた場合、反応中に前記式（1 4）で表されるモノマーと有機溶剤が反応して副生成物が生じ、反応の制御が難しくなる。また、半導体素子の製造工程で利用できる有機溶剤がより好ましく、例えば、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコールモノアセテート、ジエチレング

リコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテル等の多価アルコール類の誘導体；ジオキサン等の環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；及びN-メチル-2-ピロリジノン、N, N-2-トリメチルプロピオンアミド等のアミド類を用いることが好ましい。

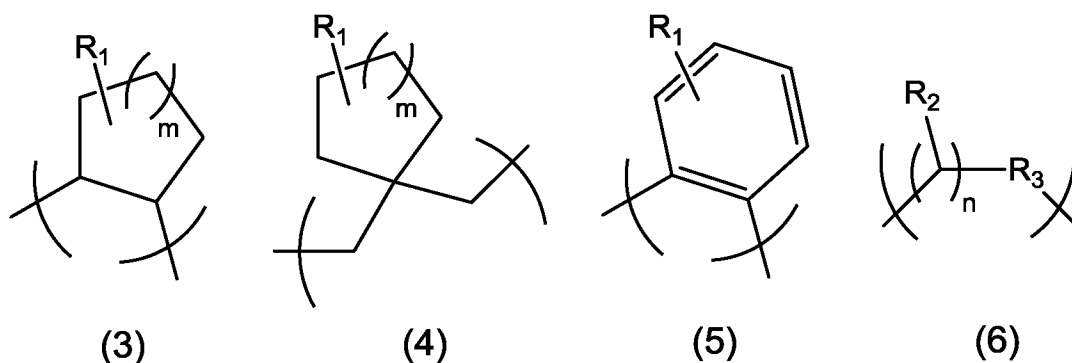
[0017] 前記式(14)で表されるモノマーとして、例えば、こはく酸無水物、2, 2-ジメチルこはく酸無水物、ブチルこはく酸無水物、n-オクチルこはく酸無水物、デシルこはく酸無水物、ドデシルこはく酸無水物、テトラデシルこはく酸無水物、ヘキサデシルこはく酸無水物、オクタデシルこはく酸無水物、イタコン酸無水物、アリルこはく酸無水物、(2-メチル-2-プロペニル)こはく酸無水物、2-ブテン-1-イルこはく酸無水物、2-ヘキセン-1-イルこはく酸無水物、2-オクテニルこはく酸無水物、(2, 7-オクタジエン-1-イル)こはく酸無水物、2-ドデセン-1-イルこはく酸無水物、トリメトキシシリルこはく酸無水物、トリエトキシシリルこはく酸無水物、トリメトキシシリルプロピルこはく酸無水物、トリエトキシシリルプロピルこはく酸無水物、cis-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、(±)-trans-1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸無水物、4-メチルシクロヘキサン-1, 2-ジカルボン酸無水物、cis-1, 2-シクロペンタンジカルボン酸無水物、1, 2-シクロプロパンジカルボン酸無水物、3, 3-ジメチル-1, 2-シクロプロパンジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、3, 3-ジメチルグルタル酸無水物、2, 2-ジメチルグルタル酸無水物、3-メチルグルタル酸無水物、1, 1-シクロペンタン二酢酸無水物、1, 1-シクロヘキサン二酢酸無水物、cis-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、3-メチル-4-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸無水物、4-メチル-4-シクロヘキセン-1

、2-ジカルボン酸無水物、フタル酸無水物、3-メチルフタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、1,2-ナフタレンジカルボン酸無水物、2,3-ナフタレンジカルボン酸無水物、1,8-ナフタレンジカルボン酸無水物、トリメリット酸無水物、4-ヒドロキシフタル酸無水物、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-トリメトキシシリルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-トリエトキシシリルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、及びビスクロ[2.2.2]オクト-5-エン-2,3-ジカルボン酸無水物が挙げられる。これらの酸無水物のうち、これは酸無水物、イタコン酸無水物、cis-1,2-シクロヘキサジカルボン酸無水物、4-メチルシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物、cis-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、フタル酸無水物、4-メチルフタル酸無水物、トリメリット酸無水物及びグルタル酸無水物は、比較的安価に入手しやすい点で好ましい。

[0018] 前記重合体の重量平均分子量は、GPC分析により得られる標準ポリスチレン換算値で、例えば1,000乃至100,000、又は3,000乃至50,000である。

[0019] 前記式(2)で表される置換基、前記式(2')で表される基、及び前記式(14)で表されるモノマーにおいて、Zは、例えば下記式(3)、式(4)、式(5)又は式(6)：

[化11]

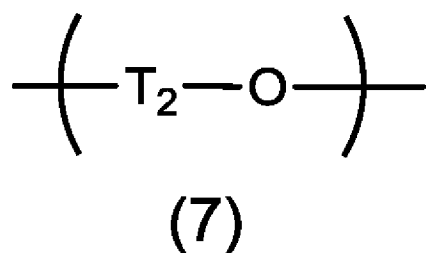


(式中、mは1又は2を表し、R₁は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基又はアルコキシシリル基を表し、nは

0又は1を表し、 R_2 は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ビニル基、アリル基、2-ブテン-1-イル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-プロペニル基又はアルコキシシリル基を表し、該アルキル基は置換基としてアルコキシシリル基を有してもよく、 R_3 はメチレン基、エチレン基、エテン-1, 2-ジイル基又はビニリデン基を表す。)で表される二価の基を表す。

[0020] 前記式(1a)で表される構造単位及び前記式(1b)で表される構造単位を有する重合体、又は前記式(1a)で表される構造単位を有する重合体は、下記式(7)：

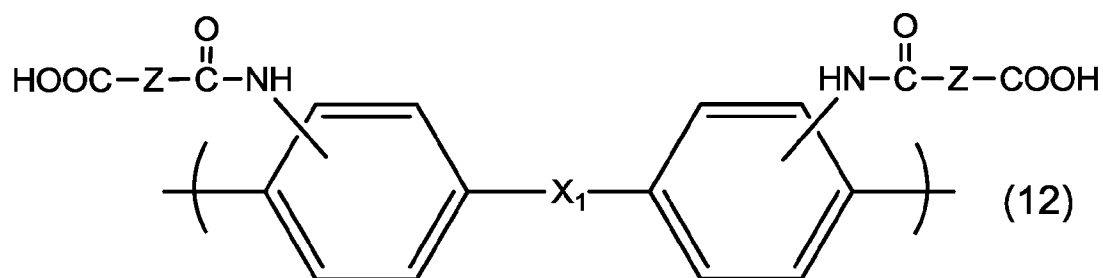
[化12]



(式中、 T_2 はアリーレン基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表す。)で表される構造単位をさらに含有してもよい。

[0021] 前記式(1a)で表される構造単位において T_0 は、例えば前記式(11)で表される二価の有機基を表し、前記式(1b)で表される構造単位において T_1 は、例えば下記式(12)で表される二価の有機基を表す。

[化13]

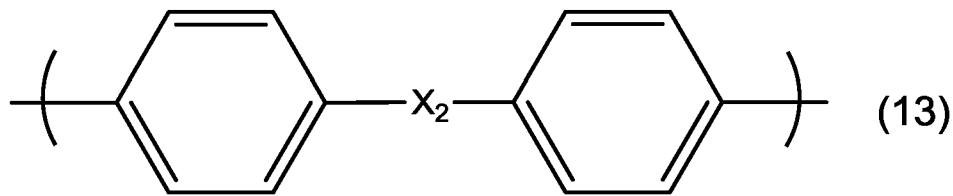


(式中、 Z は前記式(2)における定義と同義であり、 X_1 は単結合、炭素原子数1乃至3のアルキレン基、炭素原子数1乃至3のフルオロアルキレン基

、フェニレン基、－O－基、－S－基、スルホニル基、カルボニル基、又は該フェニレン基と炭素原子数1乃至3のアルキレン基、－O－基もしくは－S－基との組み合わせから成る基を表す。）

[0022] 前記式（7）で表される構造単位において T_2 は、例えば下記式（13）で表される二価の有機基を表す。

[化14]



（式中、 X_2 は単結合、炭素原子数1乃至3のアルキレン基、炭素原子数1乃至3のフルオロアルキレン基、ベンゼン環もしくはシクロヘキサン環を含む炭素原子数6乃至13の二価の炭化水素基、－O－基、－S－基、スルホニル基又はカルボニル基を表す。）

[0023] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物は、感光剤をさらに含有してもよい。該感光剤として、例えば、光ラジカル発生剤又は光酸発生剤を採用することができる。

[0024] 上記光ラジカル発生剤として、例えば、tert-ブチルペルオキシ-isobutレート、2,5-ジメチル-2,5-ビス（ベンゾイルジオキシ）ヘキサン、1,4-ビス[α-(tert-ブチルジオキシ)-isopropoxy]ベンゼン、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ビス（tert-ブチルジオキシ）ヘキセンヒドロペルオキシド、α-(isopropylphenyl)-isopropylヒドロペルオキシド、tert-ブチルヒドロペルオキシド、1,1-ビス（tert-ブチルジオキシ）-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ブチル-4,4-ビス（tert-ブチルジオキシ）バレレート、シクロヘキサノンペルオキシド、2,2',5,5'-テトラ（tert-ブチルペルオキシカルボニル）ベンゾフェノン、3,3',4,4'-テトラ（tert-ブチルペ

ルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ (tert -アミルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4' -テトラ (tert -ヘキシルペルオキシカルボニル) ベンゾフェノン、3, 3' -ビス (tert -ブチルペルオキシカルボニル) -4, 4' -ジカルボキシベンゾフェノン、tert -ブチルペルオキシベンゾエート、ジtert -ブチルジペルオキシイソフタレート等の有機過酸化物; 9, 10 -アントラキノ、1 -クロロアントラキノ、2 -クロロアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1, 2 -ベンズアントラキノ等のキノン類; ベンゾインメチル、ベンゾインエチルエーテル、 α -メチルベンゾイン、 α -フェニルベンゾイン等のベンゾイン誘導体; 2, 2 -ジメトキシ-1, 2 -ジフェニルエタン-1 -オン、1 -ヒドロキシ-シクロヘキシル-フェニル-ケトン、2 -ヒドロキシ-2 -メチル-1 -フェニル-プロパン-1 -オン、1 -[4 - (2 -ヒドロキシエトキシ) -フェニル] -2 -ヒドロキシ-2 -メチル-1 -プロパン-1 -オン、2 -ヒドロキシ-1 -[4 - {4 - (2 -ヒドロキシ-2 -メチル-プロピオニル) ベンジル} -フェニル] -2 -メチル-プロパン-1 -オン、フェニルグリオキシリックアシッドメチルエステル、2 -メチル-1 -[4 - (メチルチオ) フェニル] -2 -モルホリノプロパン-1 -オン、2 -ベンジル-2 -ジメチルアミノ-1 - (4 -モルホリノフェニル) -1 -ブタノン、2 -ジメチルアミノ-2 - (4 -メチル-ベンジル) -1 - (4 -モリホリン-4 -イル-フェニル) -ブタン-1 -オン等のアルキルフェノン系化合物; ビス (2, 4, 6 -トリメチルベンゾイル) -フェニルホスフィンオキシサイド、2, 4, 6 -トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキシサイド等のアシルホスフィンオキシサイド系化合物; 1 -[4 - (フェニルチオ) フェニル] -1, 2 -オクタンジオン2 - (O -ベンゾイルオキシム)、1 -[9 -エチル-6 - (2 -メチルベンゾイル) -9 H -カルバゾール-3 -イル] エタノンO -アセチルオキシム等のオキシムエステル系化合物が挙げられる。

[0025] 上記光ラジカル発生剤は、市販品として入手が可能であり、例えば、IRG

ACURE（登録商標）651、同184、同500、同2959、同127、同754、同907、同369、同379、同379EG、同819、同819DW、同1800、同1870、同784、同OXE01、同OXE02、同250、同1173、同MBF、同TPO、同4265（以上、BASFジャパン（株）製）、KAYACURE（登録商標）DETX、同MBP、同DMBI、同EPA、同OA（以上、日本化薬（株）製）、VICURE-10、同55（以上、STAUFFER Co. LTD製）、ESACURE KIP150、同TZT、同1001、同KTO46、同KBB1、同KL200、同KS300、同EB3、トリアジン-PMS、トリアジンA、トリアジンB（以上、日本シイベルヘグナー（株）製）、アデカオプトマーN-1717、同N-1414、同N-1606（以上、（株）ADEKA製）が挙げられる。これらの光ラジカル発生剤は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0026] 上記光酸発生剤としては、光を照射することで酸を発生する化合物であれば、特に限定されるものでないが、光照射部のアルカリ現像液への溶解性を高める機能を有するものが好ましく、特に1, 2-ナフトキノンジアジド化合物が好ましい。前記1, 2-ナフトキノンジアジド化合物としては、ヒドロキシ基を有する化合物であって、これらのヒドロキシ基のうち、10モル%乃至100モル%、好ましくは20モル%乃至100モル%が1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化された化合物を用いることができる。上記ヒドロキシ基を有する化合物として、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、ヒドロキノン、レゾルシノール、カテコール、ガリク酸メチル、ガリク酸エチル、1, 3, 3-トリリス（4-ヒドロキシフェニル）ブタン、4, 4'-イソプロピリデンジフェノール、1, 1-ビス（4-ヒドロキシフェニル）シクロヘキサン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフェノール、4, 4', 4'-トリリスヒドロキシフェニルエタン、1, 1, 1-トリリスヒドロキシフェニルエタン、4, 4'-[1-

[4- [1- (4-ヒドロキシフェニル) -1-メチルエチル] フェニル] エチリデン] ビスフェノール、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラ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, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノンなどのフェノール化合物、エタノール、2-プロパノール、4-ブタノール、シクロヘキサノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、2-メトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、2-メトキシプロパノール、2-ブトキシプロパノール、乳酸エチル、乳酸ブチルなどの脂肪族アルコール類が挙げられる。これらの光酸発生剤は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0027] 本発明の絶縁膜形成用組成物における感光剤の含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば0.1 phr乃至50 phr、又は1 phr乃至30 phrである。ここで、phrとは、重合体の質量100gに対する、感光剤の質量を表す。

[0028] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物は、架橋剤をさらに含有してもよい。該架橋剤は、例えば、熱又は酸によって反応する架橋剤及びラジカルによって反応する架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも一種である。

[0029] 上記熱又は酸によって反応する架橋剤として、例えばメチロール基、アルコキシメチル基、アシロキシメチル基から選ばれる少なくとも1つの基で置換されたメラミン化合物、グアナミン化合物、グリコールウリル化合物、ウレア化合物、フェノール化合物もしくはフェノールのエーテル化合物や、エポキシ化合物、オキセタン化合物、チオエポキシ化合物、イソシアネート化合物、アジド化合物、又はアルケニルエーテル基などの二重結合を含む化合物を挙げることができる。これらの化合物のうち、耐熱性、絶縁性の観点から、イソシアネート化合物が好ましく、特にブロックイソシアネート化合物が好ましい。これらの熱又は酸によって反応する架橋剤は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0030] 上記ブロックイソシアネート化合物としては、市販品として入手が可能であり、例えば、VESTANAT（登録商標）B1358/100、VESTAGON（登録商標）B1065（以上、エボニックインダストリーズ社製）、タケネート（登録商標）B-882N（三井化学（株）製）、DURANATE（登録商標）MF-K60X、同E402-B80B、同SBN-70D（以上、旭化成（株）製）、TRIXENEBI-7982、同BI-7990、同BI-7992（以上、バクセンデン社製）が挙げられる。これらのブロックイソシアネート化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0031] 上記ブロックイソシアネート化合物の反応性を向上させるために、触媒を添加してもよい。上記触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、トリエタノールアミン、トリブタノールアミン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノネンなどの塩基性化合物が挙げられる。

[0032] 上記ラジカルによって反応する架橋剤として、例えば、メタクリル化合物、アクリル化合物、ビニル化合物、アリル化合物が挙げられ、特にアクリル化合物が好ましい。

[0033] 上記アクリル化合物として、例えば、NKエステル（登録商標）A-9300、同A-9300-1CL、同A-GLY-9E、同A-GLY-20E、同A-TMM-3、同A-TMM-3L、同A-TMM-3LN、同A-TMPT、同AD-TMP、同ATM-35E、同A-TMMT、同A-9550、同A-DPH（以上、新中村化学工業（株）製）が挙げられる。これらのアクリル化合物は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0034] 本発明の絶縁膜形成用組成物における架橋剤の含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば5 phr乃至100 phr、好ましくは10 phr乃至100 phr又は5 phr乃至50 phr、より好ましくは10 phr乃至40 phr又は20 phr乃至50 phrである。

- [0035] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物は、必要に応じて、その他の添加剤をさらに含有してもよい。該添加剤として、例えば、連鎖移動剤、pH調製剤、界面活性剤、及びシランカップリング剤が挙げられる。
- [0036] 上記連鎖移動剤として、例えば多官能チオール化合物を採用することができる。該多官能チオール化合物として、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス（3-メルカプトブチレート）、1,4-ビス（3-メルカプトブチリルオキシ）ブタン、1,3,5-トリス（3-メルカプトブチリルオキシエチル）-1,3,5-トリアジン-2,4,6（1H,3H,5H）-トリオン、トリメチロールプロパントリス（3-メルカプトブチレート）、及びトリメチロールエタントリス（3-メルカプトブチレート）が挙げられる。
- [0037] 上記多官能チオール化合物は、市販品として入手が可能であり、例えば、カレンズMT（登録商標）PE1、同BD1、同NR1（以上、昭和電工（株）製）が挙げられる。これらの多官能チオール化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ使用することができる。
- [0038] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物が連鎖移動剤を含有する場合、その含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば0.1phr乃至10phrである。
- [0039] 上記pH調製剤としては、弱酸性の有機化合物が好ましく、例えば、フマル酸、マレイン酸、コハク酸、シュウ酸、酢酸、酒石酸、オクタン酸、ノナン酸、及びデカン酸が挙げられる。
- [0040] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物がpH調製剤を含有する場合、その含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば0.1phr乃至10phrである。
- [0041] 上記界面活性剤として、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アリルエーテル、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ル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ニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリールエー

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、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリス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等のノニオン系界面活性剤が挙げられる。

[0042] 上記界面活性剤は、市販品として入手が可能であり、例えば、エフトップ（登録商標）E F 3 0 1、同E F 3 0 3、同E F 3 5 2（三菱マテリアル電子化成（株）製）、メガファック（登録商標）F - 5 5 3、同F - 5 5 4、同F - 5 5 6、同F - 4 7 7、同F 1 7 1、同F 1 7 3、同R - 0 8、同R - 3 0、同R - 3 0 N、同R - 4 0、同R - 4 0 - L M（D I C（株）製）、フロラードF C 4 3 0、同F C 4 3 1（住友スリーエム（株）製）、商品名アサヒガード（登録商標）A G 7 1 0、サーフロン（登録商標）S - 3 8 2、同S C 1 0 1、同S C 1 0 2、同S C 1 0 3、同S C 1 0 4、同S C 1 0 5、同S C 1 0 6（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤；及びオルガノシロキサンポリマーK P 3 4 1（信越化学工業（株）製）が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で又は二種以上を組み合わせ使用することができる。

[0043] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物が界面活性剤を含有する場合、その含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば0.001 phr乃至1 phrである。

[0044] 上記シランカップリング剤として、例えば、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシ

ロピルトリエトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルプロピルトリメトキシシラン、3-グリシジルプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)プロピルトリエトキシシラン、2-(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、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリエトキシシラン、トリメトキシシリルこはく酸無水物、トリエトキシシリルこはく酸無水物、トリメトキシシリルプロピルこはく酸無水物、トリエトキシシリルプロピルこはく酸無水物、5-トリメトキシシリルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、5-トリエトキシシリルノルボルナン-2,3-ジカルボン酸無水物、及びN-(3-トリエトキシシリルプロピル)-4,5-ジヒドロイミダゾールを挙げることができる。

[0045] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物がシランカップリング剤を含有する場合、その含有量は、上記重合体の含有量に対して、例えば0.1 phr乃至5 phrである。

[0046] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物は、有機溶剤を粘度調整剤として含む。該有機溶剤として、半導体素子の製造工程で利用できる溶剤であれば特に限定はないが、例えば、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコール又はジプロピレングリコールモノアセテートのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテル又はモノフェニルエーテル等の多価アルコール類及びその誘導体；ジオキサン等の

環式エーテル類；乳酸メチル、乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエステル類；及びN-メチル-2-ピロリジノン、N, N-2-トリメチルプロピオンアミド等のアミド類を用いることが好ましい。これらの溶剤は、単独で又は二種以上を組み合わせで使用することができる。

[0047] 本発明の絶縁膜形成用樹脂組成物から上記有機溶剤を除いた固形分の濃度は、例えば10質量%乃至50質量%である。

実施例

[0048] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。

[0049] [ポリマー分子量]

以下に記載する合成例で得られたポリマーの重量平均分子量は、下記の装置を用いて測定される相対値で、測定条件は下記のとおりである。

装置：一体型高速GPCシステム HLC-8220GPC 東ソー（株）製

カラム：KF-G, KF803L, KF804L

カラム温度：40℃

溶媒：テトラヒドロフラン（THF）

流量：1.0 mL/分

標準試料：ポリスチレン

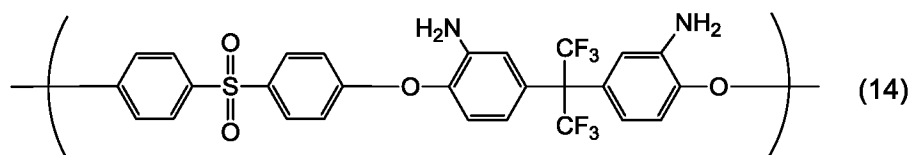
ディテクター：RI

[0050] (合成例1)

攪拌基、温度計、ジムロート冷却管を備えた三口フラスコにビス（4-フルオロフェニル）スルホン61.02gと、2, 2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン109.90gを1-メチル-2-ピロリジノン678.45gに溶解させ、炭酸カリウム83.18gを加え、系内を窒素置換した。その後140℃まで加熱し20時間反応させ

た。反応終了後、反応溶液を桐山ロートで吸引濾過し、得られたろ液に（2 N-塩酸）：（1-メチル-2-ピロリジノン）＝1：9（体積比）の溶液を酸性になるまで加え、pH試験紙を用いて溶液が酸性条件であることを確認した。その後、得られた溶液を水：メタノール＝3：7（体積比）の混合液に滴下し、再沈殿した。滴下後、ブフナーロートで吸引濾過し、前記水：メタノール＝3：7の混合液で洗浄し、得られた粉体を70℃に加熱した減圧乾燥機で12時間乾燥させ、下記式（14）で表される構造単位を有する芳香族ポリエーテルを得た。得られた芳香族ポリエーテルのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は6700であった。

[化15]

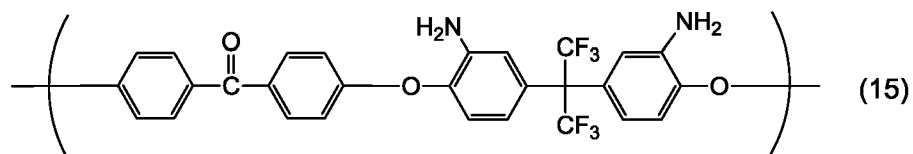


[0051]（合成例2）

攪拌基、温度計、ジムロート冷却管を備えた三口フラスコに4,4'-ジフルオロベンゾフェノン52.36gと、2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン109.88gを1-メチル-2-ピロリジノン655.97gに溶解させ、炭酸カリウム83.04gを加え、系内を窒素置換した。140℃まで加熱し20時間反応させた。反応終了後、反応溶液を桐山ロートで吸引濾過し、得られたろ液に（2 N-塩酸）：（1-メチル-2-ピロリジノン）＝1：9（体積比）の溶液を酸性になるまで加え、pH試験紙を用いて溶液が酸性条件であることを確認した。その後、得られた溶液を水：メタノール＝3：7（体積比）の混合液に滴下し、再沈殿した。滴下後、ブフナーロートで吸引濾過し、前記水：メタノール＝3：7の混合液で洗浄し、得られた粉体を70℃に加熱した減圧乾燥機で12時間乾燥させ、下記式（15）で表される構造単位を有する芳香族ポリエーテルを得た。得られた芳香族ポリエーテルのGPC分析を行ったとこ

ろ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は8000であった。

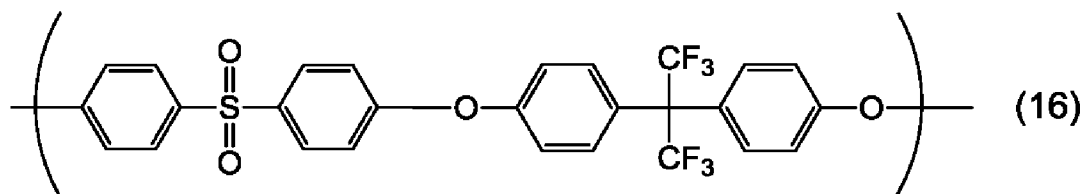
[化16]



[0052] (比較合成例1)

攪拌基、温度計、ジムロート冷却管を備えた三口フラスコにビス(4-フルオロフェニル)スルホン12.08gと、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン16.81gを1-メチル-2-ピロリジノン115.55gに溶解させ、炭酸カリウム20.73gを加え、系内を窒素置換した。その後140℃まで加熱し20時間反応させた。反応終了後、反応溶液を桐山ロートで吸引濾過し、得られたろ液に2N-塩酸：1-メチル-2-ピロリジノン=1：9(体積比)の溶液を酸性になるまで加え、pH試験紙を用いて溶液が酸性条件であることを確認した。その後、得られた溶液をメタノールに滴下し、再沈殿した。滴下後、ブフナーロートで吸引濾過し、メタノールで洗浄し、得られた粉体を70℃に加熱した減圧乾燥機で12時間乾燥させ、下記式(16)で表される構造単位を有する芳香族ポリエーテルを得た。得られた芳香族ポリエーテルのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は24000であった。

[化17]

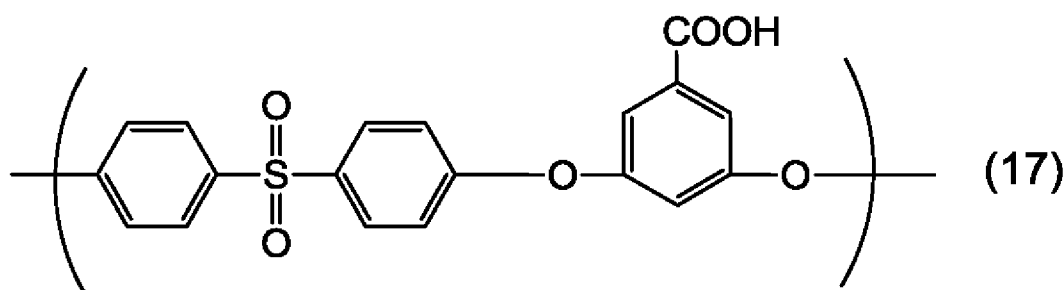


[0053] (比較合成例2)

攪拌基、温度計、ジムロート冷却管を備えた三口フラスコにビス(4-フルオロフェニル)スルホン25.43gと、3,5-ジヒドロキシ安息香酸1

5. 40 g を 1-メチル-2-ピロリジノン 164.65 g に溶解させ、炭酸カリウム 41.46 g を加え、系内を窒素置換した。その後 140℃ まで加熱し 20 時間反応させた。反応終了後、反応溶液を桐山ロートで吸引濾過し、得られたろ液に 2N-塩酸：1-メチル-2-ピロリジノン = 1：9（体積比）の溶液を酸性になるまで加え、pH 試験紙を用いて溶液が酸性条件であることを確認した。その後、得られた溶液をメタノールに滴下し、再沈殿した。滴下後、ブフナーロートで吸引濾過し、メタノールで洗浄し、得られた粉体を 70℃ に加熱した減圧乾燥機で 12 時間乾燥させ、下記式（17）で表される構造単位を有する芳香族ポリエーテルを得た。得られた芳香族ポリエーテルの GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 12000 であった。

[化18]

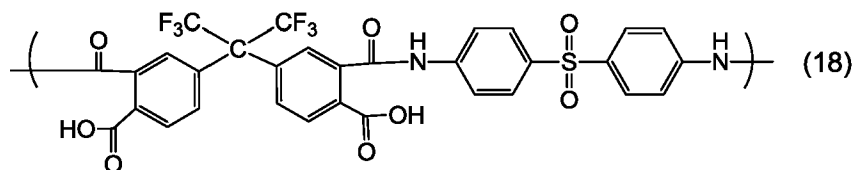


[0054]（比較合成例 3）

攪拌基、温度計、ジムロート冷却管を備えた三口フラスコに 4,4'-（ヘキサフルオロイソプロピリデン）ジフタル酸無水物 8.88 g とビス（4-アミノフェニル）スルホン 4.72 g を N,N,2-トリメチルプロピオンアミド 54.48 g に溶解させ、系内を窒素置換した。その後 40℃ まで加熱し 24 時間反応させた。反応終了後、得られた溶液を水：イソプロピルアルコール = 1：9（体積比）の混合液に滴下し、再沈殿した。滴下後、ブフナーロートで吸引濾過し、前記水イソプロピルアルコール = 1：9 の混合液で洗浄し、得られた粉体を 50℃ に加熱した減圧乾燥機で 12 時間乾燥させ、下記式（18）で表される構造単位を有するポリイミド前駆体を得た。得られたポリイミド前駆体の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換

算にて重量平均分子量は14000であった。

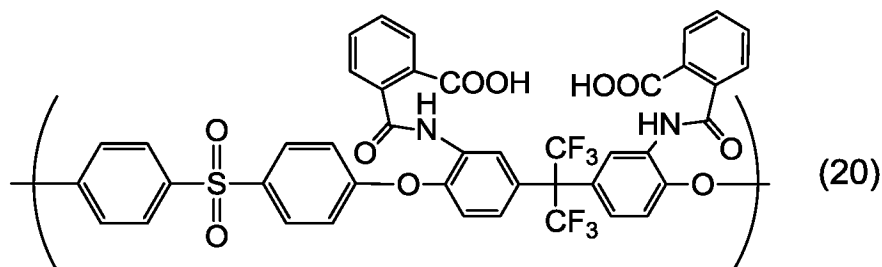
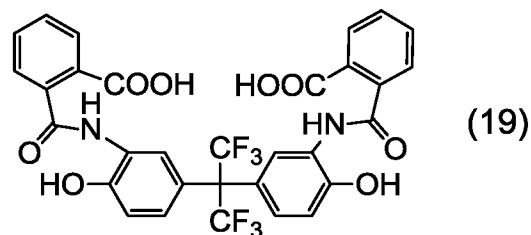
[化19]



[0055] (比較合成例4)

攪拌基、温度計、ジムロート冷却管を備えた三口フラスコにビス(4-フルオロフェニル)スルホン3.05gと、下記式(19)で表される化合物9.94gを1-メチル-2-ピロリジノン51.95gに溶解させ、炭酸カリウム4.15gを加え、系内を窒素置換した。その後140℃まで加熱し20時間反応させた。反応終了後、反応溶液を桐山ロートで吸引濾過し、得られたろ液に2N-塩酸：1-メチル-2-ピロリジノン=1：9(体積比)の溶液を酸性になるまで加え、pH試験紙を用いて溶液が酸性条件であることを確認した。その後、得られた溶液を水に滴下し、再沈殿した。滴下後、ブフナーロートで吸引濾過し、水で洗浄し、得られた粉体を50℃に加熱した減圧乾燥機で12時間乾燥させ、下記式(20)で表される構造単位を有する芳香族ポリエーテルを得た。得られた芳香族ポリエーテルのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は5100であった。

[化20]



[0056] [樹脂組成物の調製]

[アミノ基反応率]

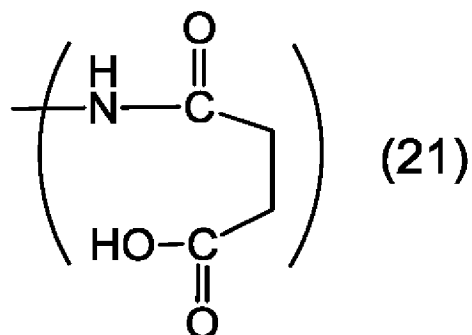
以下に記載する実施例で得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は、反応前後における全アミン価測定を行うことで算出した。全アミン価測定は、J I S K 7 2 3 7 に記載の方法で実施した。

[0057] (実施例 1)

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例 1 で得られた芳香族ポリエーテル 2.50 g とこはく酸無水物 0.84 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 13.36 g に溶解させ、系内を窒素置換した。その後 80℃まで加熱し 1 時間反応させ、室温まで冷却後、孔径 1.0 μm のポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFE と略称する。）製マイクロフィルターを用いてろ過して、下記式（21）で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを 20 質量%含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は 96%であった。

。

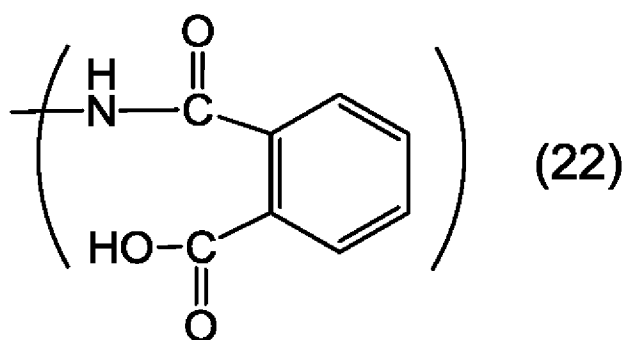
[化21]



[0058] (実施例2)

攪拌機、温度計、ジムロート冷却管を備えた三口フラスコに合成例1で得られた芳香族ポリエーテル3.00gとフタル酸無水物1.49gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート17.96gに溶解させ、系内を窒素置換した。その後80℃まで加熱し1時間反応させ、室温まで冷却後、孔径1.0μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、下記式(22)で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを20質量%含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は91%であった。

[化22]

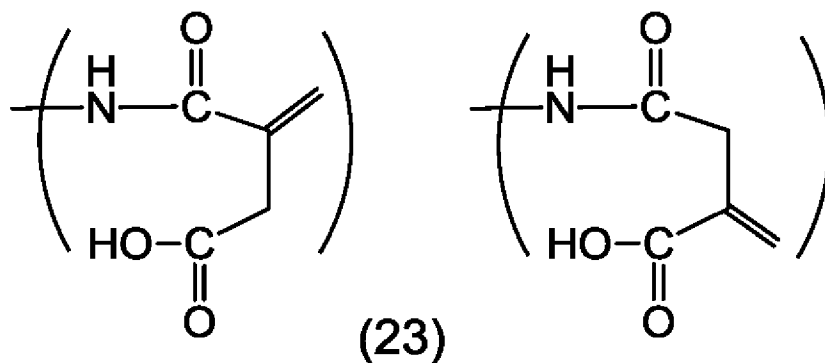


[0059] (実施例3)

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例1で得られた芳香族ポリエーテル3.00gとイタコン酸無水物1.09gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート16.37gに溶解させ、系内を窒素置換した。その後80℃まで加熱し1時間反応させ、室温まで

冷却後、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、下記式 (21) で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを 20 質量%含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は 95%であった。

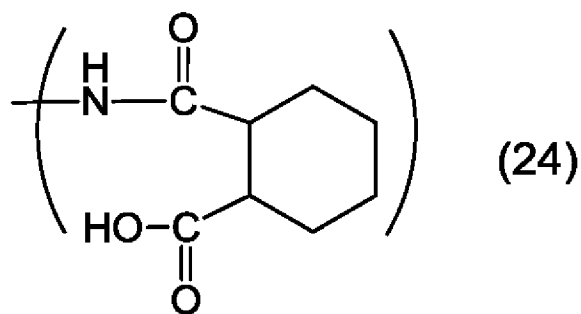
[化23]



[0060] (実施例 4)

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例 1 で得られた芳香族ポリエーテル 3.00 g と *cis*-シクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸無水物 1.50 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 18.01 g に溶解させ、系内を窒素置換した。その後 80℃ まで加熱し 1 時間反応させ、室温まで冷却後、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、下記式 (24) で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを 20 質量%含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は 95%であった。

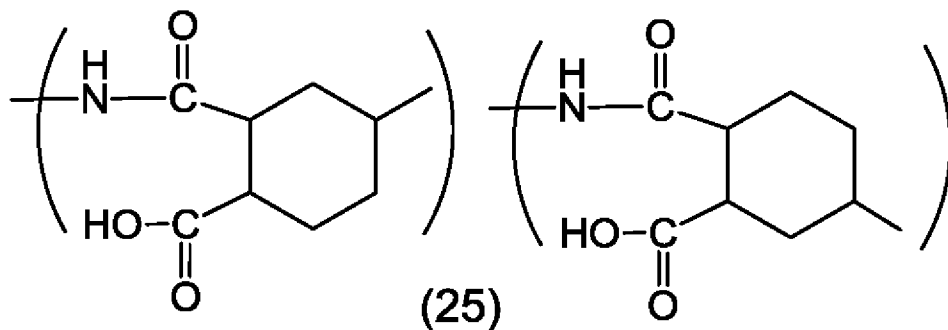
[化24]



[0061] (実施例 5)

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例 1 で得られた芳香族ポリエーテル 3.00 g と 4-メチルシクロヘキサノール-1, 2-ジカルボン酸無水物 1.64 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 18.56 g に溶解させ、系内を窒素置換した。その後 80℃まで加熱し 1 時間反応させ、室温まで冷却後、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、下記式 (25) で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを 20 質量%含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は 95%であった。

[化25]



[0062] (実施例 6)

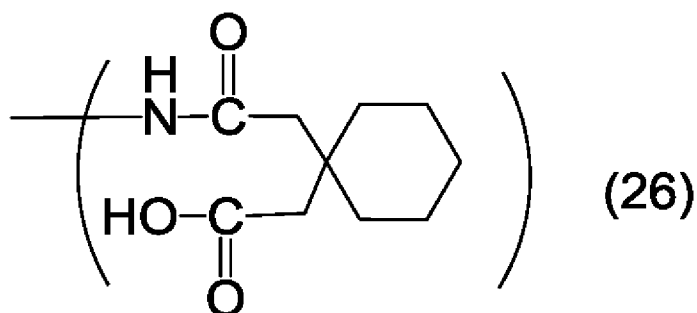
攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例 2 で得られた芳香族ポリエーテル 3.00 g と 4-メチルシクロヘキサノール-1, 2-ジカルボン酸無水物 1.85 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 19.41 g に溶解させ、系内を窒素置換した。その後 80℃まで加熱し 1 時間反応させ、室温まで冷却後、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、前記式 (22) で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを 20 質量%含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は 95%であった。

[0063] (実施例 7)

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例 1 で得られた芳香族ポリエーテル 3.00 g と 1, 1-シクロヘキサン二酢酸無

水物 1.58 g を、質量比が 1 : 1 のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと N, N-2-トリメチルプロピオンアミドとの混合溶液 18.32 g に溶解させ、系内を窒素置換した。その後 80℃ まで加熱し 1 時間反応させ、室温まで冷却後、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、下記式 (26) で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを 20 質量% 含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は 89% であった。

[化26]



[0064] (比較例 1)

比較合成例 1 で得られた芳香族ポリエーテル 5.00 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20.00 g に溶解させ、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂固形分を 20 質量% 含有する樹脂組成物を調製した。

[0065] (比較例 2)

比較合成例 2 で得られた芳香族ポリエーテル 5.00 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20.00 g に溶解させ、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂固形分を 20 質量% 含有する樹脂組成物を調製した。

[0066] (比較例 3)

比較合成例 3 で得られたポリイミド前駆体 5.00 g を N, N, 2-トリメチルプロピオンアミド 20.00 g に溶解させ、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂固形分を 20 質量% 含有する樹脂組成物を調製した。

脂組成物を調製した。

[0067] (比較例4)

比較合成例4で得られた芳香族ポリエーテル5.00gをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート20.00gに溶解させ、孔径1.0 μ mのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、樹脂固形分を20質量%含有する樹脂組成物を調製した。

[0068] [アルカリ水溶液に対する溶解性]

実施例1乃至実施例7、及び比較例1乃至比較例4で得られた樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において、100℃で2分間ベークを行い、膜厚1.0 μ mの膜を形成した。この膜を、2.38質量%の水酸化テトラメチルアンモニウム（以下、TMAHと略称する。）水溶液に1分間浸漬し、その後純水で洗浄し、ホットプレート上において、100℃で1分間ベークを行った後の残膜厚を測定することで、アルカリ水溶液への溶解性を評価した。その結果を表1に示す。以下に示す計算式により残膜率を算出し、その残膜率が1%未満の場合を○、1%以上の場合を×で表した。

$$\{ (\text{浸漬前の膜厚}) - (\text{浸漬後の残膜厚}) \} \div (\text{浸漬前の膜厚}) \times 100$$

[0069] [電気絶縁性評価]

実施例1乃至実施例7、及び比較例1乃至比較例4で得られた樹脂組成物に、シリコンウェハ上にスピンコーターを用いて膜を形成した際に膜厚が500nmとなるよう、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて希釈溶液を作製した。作製した希釈溶液をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において、100℃で2分間ベークを行い、更に窒素置換されたオーブンにおいて250℃で1時間ベークして膜を形成した。この膜の絶縁性について、水銀プローバ（Four Dimensions社製、CVmap92-B）による1MV/cm、2MV/cm、3MV/cmの電圧をかけた際のリーク電流値を測定した。その結果を表1に示す。リーク電流値が 1.0×10^{-9} A/cm²未満の場合を◎、

1. $0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 未満の場合を○、
 $0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 未満の場合を△、
 0×10^{-7} 以上の場合を×で表した。

[0070] [表1]

	アルカリ水溶液 に対する溶解性	電気絶縁性		
		1 MV/cm	2 MV/cm	3 MV/cm
実施例 1	○	○	○	△
実施例 2	○	◎	○	○
実施例 3	○	○	○	△
実施例 4	○	◎	○	○
実施例 5	○	◎	○	○
実施例 6	○	◎	○	○
実施例 7	○	◎	○	○
比較例 1	×	◎	◎	○
比較例 2	○	○	×	×
比較例 3	○	○	△	×
比較例 4	×	◎	○	○

[0071] 表 1 に示す結果からわかるように、実施例 1 乃至実施例 7 の樹脂組成物を用いて形成した膜は、いずれもアルカリ性水溶液に対する高い溶解性を有し、実施例 1 乃至実施例 7 の樹脂組成物を用いて形成した膜は優れた電気絶縁性を有していることがわかる。一方で、比較例 1 の樹脂組成物に含まれる芳香族ポリエーテルは、電気絶縁性は優れているが、アルカリ性水溶液に対する溶解性が全くない。比較例 2 の樹脂組成物に含まれる、酸性基を有する芳香族ポリエーテルは、アルカリ性水溶液に対する溶解性は良好だが、電気絶縁性が悪い。比較例 3 の樹脂組成物に含まれるポリイミド前駆体は、アルカリ性水溶液への溶解性は良好だが、250℃のベークでは、十分な電気特性が得られないことがわかる。さらに比較例 4 の樹脂組成物に含まれる芳香族ポリエーテルは、ポリマー合成中に長時間高温に曝されたことで、アミク酸の加水分解又はイミド化が進行し、アルカリ性水溶液に対する溶解性が著しく悪化してしまった。

[0072] 〔ネガ型感光性樹脂組成物の調製〕

(実施例 8)

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例 1 で得られた芳香族ポリエーテル 15.00 g とイタコン酸無水物 1.64 g と 4-メチルシクロヘキサノ-1,2-ジカルボン酸無水物 5.74 g とをプロピレングリコール-1-モノメチルエーテル-2-アセート 52.22 g に溶解させ、系内を窒素置換した。その後 80℃まで加熱し 1 時間反応させ、前記式 (21) で表される側鎖構造を有する構造単位と前記式 (23) で表される側鎖構造を有する構造単位を有し、前者の構造単位と後者の構造単位のマール比が 30 : 70 である芳香族ポリエーテルを 30 質量%含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は 95%であった。得られた樹脂組成物 60.00 g に、ラジカル架橋剤として A-DPH (新中村化学工業 (株) 製) を 5.40 g、連鎖移動剤としてカレンズ MT-PE1 (昭和電工 (株) 製) を 0.90 g、光ラジカル発生剤として IRGACURE OXE01 を 0.90 g、熱硬化性架橋剤として VESTANAT B1358/100 (エポニックスインダストリーズ社製) を 3.60 g、及び粘度調整剤としてプロピレングリコールモノメチルエーテルアセートを 1.20 g 加え、均一になるまで攪拌後、孔径 5.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、ネガ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0073] 〔露光前の膜のアルカリ水溶液に対する溶解性〕

実施例 8 で得られた感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において、100℃で 2 分間ベークを行い、膜厚 6 μm の膜を形成した。この膜を、2.38 質量%の TMAH 水溶液に 60 秒間浸漬し、その後純水 30 秒間で洗浄し、ホットプレート上において、100℃で 1 分間ベークを行った後の残膜厚を測定することで、アルカリ水溶液への溶解性を評価した。その結果を表 2 に示す。前述の計算式により残膜率を算出し、その残膜率が 1%未満の場合を○、1%以上の場合を

×で表した。

[0074] 〔露光後の膜のアルカリ水溶液に対する溶解性〕

実施例 8 で得られた感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において、 100°C で 2 分間ベークを行い、膜厚 $6\text{ }\mu\text{m}$ の膜を形成した。この膜に、高圧水銀灯によって、 i 線 (365 nm) を $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ (照度: $4.6\text{ mW}/\text{cm}^2$) 照射した後、ホットプレート上において 130°C で 2 分間ベークを行った。その後、2.38 質量%の TMAH 水溶液にて 60 秒間浸漬し、更に純水で 30 秒間洗浄し、ホットプレート上において、 100°C で 1 分間ベークを行った。パターン形成性は、2.38 質量%の TMAH 水溶液に浸漬前後の残膜率から評価を行った。その結果を表 2 に示す。残膜率が 90% 以上の場合を○、90% 未満の場合を×で表した。

[0075] 〔解像度〕

実施例 8 で得られた感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において、 100°C で 2 分間ベークを行い、膜厚 $6\text{ }\mu\text{m}$ の膜を形成した。この膜に、石英マスクを通して高圧水銀灯によって、 i 線 (365 nm) を $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ (照度: $4.6\text{ mW}/\text{cm}^2$) 照射した後、ホットプレート上において 130°C で 2 分間ベークを行った。その後、2.38 質量%の TMAH 水溶液にて 60 秒間パドル現像することで未露光部を溶解し、更に純水で 30 秒間洗浄し、ホットプレート上において、 100°C で 1 分間ベークを行った。解像度の評価は、シリコンウェハ上に直径 $10\text{ }\mu\text{m}$ のホールパターンが解像している場合を○、解像していない場合を×で表した。その結果を表 2 に示す。

[0076] 〔溶剤耐性〕

実施例 8 で得られた感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において、 100°C で 2 分間ベークを行い、高圧水銀灯によって、 i 線 (365 nm) を $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ (照度: $4.6\text{ mW}/\text{cm}^2$) 照射した後、ホットプレート上において 130°C で 2 分

間ベークを行った。次いで、窒素置換されたオーブン中で、250℃で1時間ベークすることで、膜厚が5 μ mの膜を形成した。この形成した膜の溶剤耐性を、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、シクロヘキサノン（CYH）、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）に23℃で1分間浸漬した後の残膜率から評価した。その結果を表2に示す。前述の計算式により残膜率を算出し、その残膜率が90%以上の場合を○、90%未満の場合を×で表した。

[0077] 〔電気絶縁性評価〕

実施例8で得られた感光性樹脂組成物に、膜を形成した際の膜厚が500 nmとなるよう、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて希釈した。この希釈溶液をシリコンウェハ上にスピコートを用いて塗布し、ホットプレート上において、100℃で2分間ベークを行い、高圧水銀灯によって、i線（365 nm）を100 mJ/cm²（照度：4.6 mW/cm²）照射した後、ホットプレート上において130℃で2分間ベークを行った。次いで、窒素置換されたオーブン中で、250℃で1時間ベークし膜を形成した。この膜の絶縁性について、水銀プローバ（Four Dimensions社製、CVmap92-B）による1 MV/cm、2 MV/cm、3 MV/cmの電圧をかけた際のリーク電流値を測定した。リーク電流値が 1.0×10^{-9} A/cm²未満を◎、 1.0×10^{-9} A/cm²以上 1.0×10^{-8} A/cm²未満を○、 1.0×10^{-8} A/cm²以上 1.0×10^{-7} A/cm²未満を△、 1.0×10^{-7} 以上を×とした。結果を表3に示す。

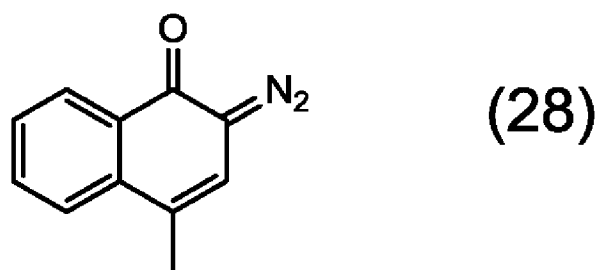
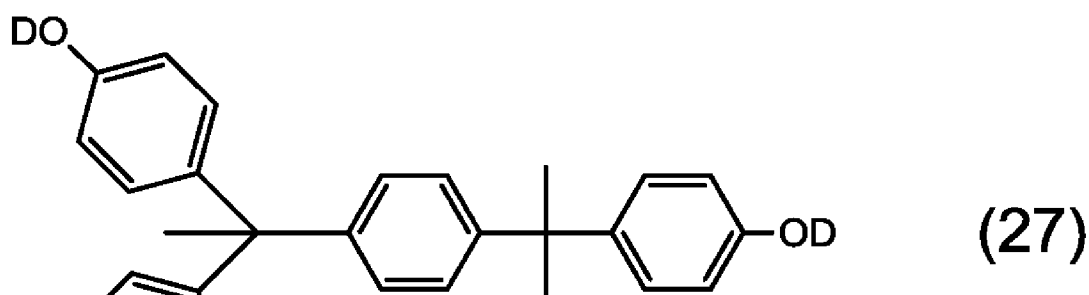
[0078] 〔ポジ型感光性樹脂組成物の調製〕

（実施例9）

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例1で得られた芳香族ポリエーテル10.00 gと4-メチルシクロヘキサノール1,2-ジカルボン酸無水物5.39 gとをプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート28.58 gに溶解させ、系内を窒素置換した。その後

80℃まで加熱し1時間反応させ、室温まで冷却後、孔径1.0μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、前記式(25)で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを35質量%含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は95%であった。得られた樹脂組成物30.00gに、下記式(27)で表され、Dが下記式(28)で表される基又は水素原子を表す光酸発生剤1.58g、熱硬化性架橋剤としてVESTANAT B1358/100(エボニックインダストリーズ社製)を2.10g、粘度調整剤として、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを1.77g加え、均一になるまで攪拌後、孔径5.0μmのPTFE製マイクロフィルターを用いてろ過して、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

[化27]



[0079] (実施例10)

攪拌機、温度計及びジムロート冷却管を備えた三口フラスコに、合成例1で得られた芳香族ポリエーテル30.00gと1,1-シクロヘキサン二酢酸無水物15.79gを、質量比が1:1のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとN,N-2-トリメチルプロピオンアミドとの混合溶

液 85.04 g に溶解させ、系内を窒素置換した。その後 80℃ まで加熱し 1 時間反応させ、室温まで冷却後、孔径 1.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、前記式 (26) で表される側鎖構造を有する芳香族ポリエーテルを 35 質量% 含有する樹脂組成物を調製した。得られた芳香族ポリエーテルのアミノ基反応率は 89% であった。得られた樹脂組成物 30.00 g に、前記式 (27) で表され、D が前記式 (28) で表される基又は水素原子を表す光酸発生剤 2.10 g、熱硬化性架橋剤として VESTANAT B1358/100 (エボニックインダストリーズ社製) を 4.20 g、TRIXENEBI-7992 (バクセンデン社製) 1.05 g、触媒として 1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] -7-ウンデセン 0.21 g、界面活性剤としてメガファック (登録商標) R-30-N (DIC (株) 製) 0.05 g、シランカップリング剤として 3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン 0.11 g、pH 調製剤としてマレイン酸 0.32 g、粘度調整剤として、質量比が 1:1 のプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートと N,N-2-トリメチルプロピオンアミドとの混合溶液 8.22 g を加え、均一になるまで攪拌後、孔径 5.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0080] (比較例 5)

比較合成例 4 で得られた芳香族ポリエーテル 10.00 g、前記式 (27) で表され、D が前記式 (28) で表される基又は水素原子を表す光酸発生剤 2.00 g、熱硬化性架橋剤として VESTANAT B1358/100 (エボニックインダストリーズ社製) 1.50 g をプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 20.25 g に加え、均一になるまで攪拌後、孔径 5.0 μm の PTFE 製マイクロフィルターを用いてろ過して、ポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

[0081] [露光前の膜のアルカリ水溶液に対する溶解性]

実施例 9 及び実施例 10 並びに比較例 5 で得られた感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において

、 100°C で2分間ベークを行い、膜厚 $6\mu\text{m}$ の膜を形成した。この膜を、
2. 38質量%のTMAH水溶液に60秒間浸漬し、その後純水30秒間で
洗浄し、ホットプレート上において、 100°C で1分間ベークを行った後の
残膜厚を測定することで、アルカリ水溶液への溶解性を評価した。前述の計
算式により残膜率を算出し、その残膜率が90%以上の場合を○、90%未
満の場合を×で表した。結果を表2に示す。

[0082] 〔露光後の膜のアルカリ水溶液に対する溶解性〕

実施例9及び実施例10並びに比較例5で得られた感光性樹脂組成物をシリ
コンウェハ上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上において
、 100°C で2分間ベークを行い、膜厚 $6\mu\text{m}$ の膜を形成した。この膜に、
高圧水銀灯によって、i線(365nm)を $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ (照度： $4.6\text{mW}/\text{cm}^2$)照射した後、2.38質量%のTMAH水溶液にて60秒間
浸漬し、更に純水で30秒間洗浄し、ホットプレート上において、 100°C
で1分間ベークを行った。パターン形成性は、2.38質量%のTMAH水
溶液浸漬前後の残膜率から評価を行った。残膜率が1%未満の場合を○、1
%以上の場合を×で表した。結果を表2に示す。

[0083] 〔解像度〕

実施例9及び実施例10並びに及び比較例5で得られた感光性樹脂組成物を
シリコンウェハ上にスピナーを用いて塗布し、ホットプレート上にお
いて、 100°C で2分間ベークを行い、膜厚 $6\mu\text{m}$ の膜を形成した。この膜
に、石英マスクを通して高圧水銀灯によって、i線(365nm)を 500
 mJ/cm^2 (照度： $4.6\text{mW}/\text{cm}^2$)照射した後、2.38質量%のT
MAH水溶液にて60秒間パドル現像することで未露光部を溶解し、更に純
水で30秒間洗浄し、ホットプレート上において、 200°C で1分間ベーク
を行った。解像度の評価は、シリコンウェハ上に $10\mu\text{m}$ のホールパターン
が解像している場合を○、解像していない場合を×で表した。結果を表2に
示す。

[0084] 〔溶剤耐性〕

実施例 9 及び実施例 10 並びに及び比較例 5 で得られた感光性樹脂組成物をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において、100℃で2分間ベークを行った。次いで、窒素置換されたオーブン中で、250℃で1時間ベークすることで、膜厚が5 μmの膜を形成した。この形成した膜の溶剤耐性を、プロピレングリコールモノメチルエーテル（PGME）、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（PGMEA）、シクロヘキサノン（CYH）、N-メチル-2-ピロリジノン（NMP）に23℃で1分間浸漬した後の残膜率から評価した。前述の計算式により残膜率を算出し、その残膜率が90%以上の場合を○、90%未満の場合を×で表した。結果を表2に示す。

[0085] [電気絶縁性評価]

実施例 9 及び実施例 10 並びに比較例 5 で得られた感光性樹脂組成物に、膜を形成した際の膜厚が500 nmとなるよう、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートを加えて希釈した。この希釈溶液をシリコンウェハ上にスピンコーターを用いて塗布し、ホットプレート上において、100℃で2分間ベークを行った。次いで、窒素置換されたオーブン中で、250℃で1時間ベークし膜を形成した。この膜の絶縁性について、水銀プローバ（Four Dimensions社製、CVmap92-B）による1 MV/cm、2 MV/cm、3 MV/cmの電圧をかけた際のリーク電流値を測定した。リーク電流値が $1.0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 未満を◎、 $1.0 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 未満を○、 $1.0 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 以上 $1.0 \times 10^{-7} \text{ A/cm}^2$ 未満を△、 1.0×10^{-7} 以上を×で表した。結果を表3に示す。

[0086]

[表2]

	アルカリ性水溶液に対する溶解性		解像度	溶剤耐性			
	露光前	露光後		PGME	PGMEA	CYH	NMP
実施例 8	○	○	○	○	○	○	○
実施例 9	○	○	○	○	○	○	○
実施例 1 0	○	○	○	○	○	○	○
比較例 5	○	×	×	○	○	○	○

[表3]

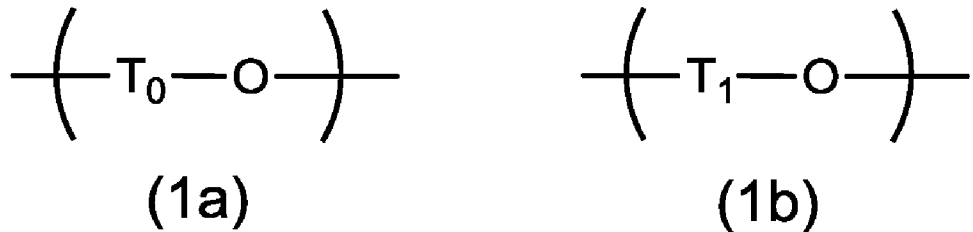
	電気絶縁性		
	1 MV / c m	2 MV / c m	3 MV / c m
実施例 8	◎	○	○
実施例 9	◎	◎	○
実施例 10	◎	◎	○
比較例 5	◎	◎	○

[0087] 表 2 及び表 3 に示す結果からわかるように、実施例 8 乃至実施例 10 の感光性樹脂組成物を用いて形成した膜は、アルカリ性水溶液を現像液として良好な解像度のパターンを形成することができ、更に 250℃でのベークで優れた溶剤耐性と電気絶縁性を有することがわかる。

請求の範囲

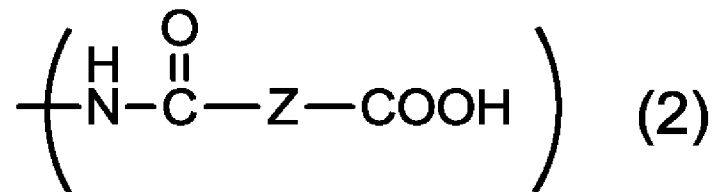
[請求項1] 下記式（1 a）で表される構造単位及び下記式（1 b）で表される構造単位を有する重合体と有機溶剤とを含む、絶縁膜形成用樹脂組成物。

[化1]



[式中、 T_0 は少なくとも1つの水素原子がアミノ基で置換されたアリーレン基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表し、 T_1 は置換基を少なくとも1つ有するアリーレン基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表し、該置換基は、下記式（2）：

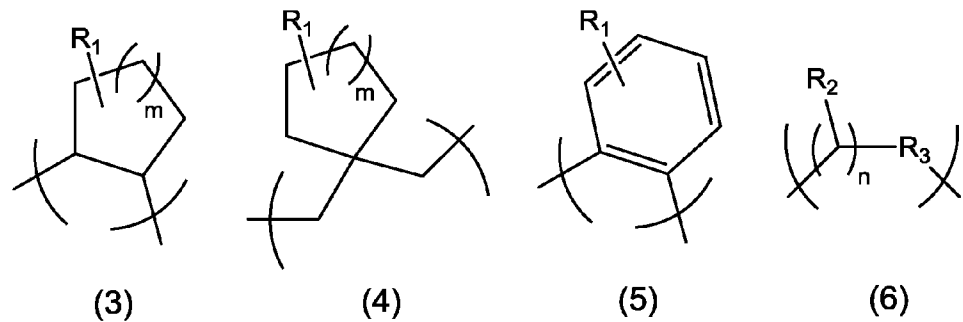
[化2]



（式中、Zは置換基を有してもよい、二価の、脂肪族基、芳香族基又は脂環基を表す。）で表される置換基である。]

[請求項2] 前記式（2）で表される置換基においてZは下記式（3）、式（4）、式（5）又は式（6）：

[化3]

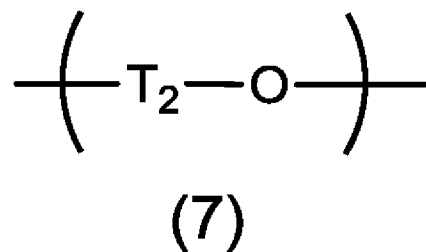


(式中、 m は1又は2を表し、 R_1 は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基又はアルコキシシリル基を表し、 n は0又は1を表し、 R_2 は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ビニル基、アリル基、2-ブテン-1-イル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-プロペニル基又はアルコキシシリル基を表し、該アルキル基は置換基としてアルコキシシリル基を有してもよく、 R_3 はメチレン基、エチレン基、エテン-1,2-ジイル基又はビニリデン基を表す。)

で表される二価の基を表す、請求項1に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。

[請求項3] 前記重合体は、下記式(7)：

[化4]

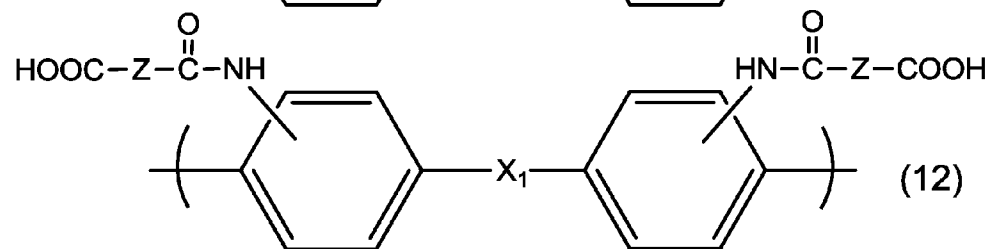
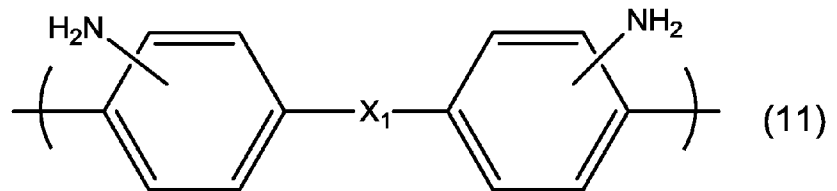


(式中、 T_2 はアリーレン基を少なくとも1つ含む二価の有機基を表す。)

で表される構造単位をさらに含有する、請求項1に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。

[請求項4] 前記式(1a)で表される構造単位において T_0 は下記式(11)で表される二価の有機基を表し、前記式(1b)で表される構造単位において T_1 は下記式(12)で表される二価の有機基を表す、請求項1に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。

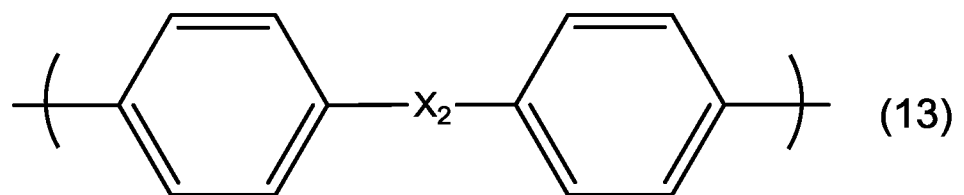
[化5]



(式中、Zは前記式(2)における定義と同義であり、 X_1 は単結合、炭素原子数1乃至3のアルキレン基、炭素原子数1乃至3のフルオロアルキレン基、フェニレン基、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{S}-$ 基、スルホニル基、カルボニル基、又は該フェニレン基と炭素原子数1乃至3のアルキレン基、 $-\text{O}-$ 基もしくは $-\text{S}-$ 基との組み合わせから成る基を表す。)

[請求項5] 前記式(7)で表される構造単位において T_2 は下記式(13)で表される二価の有機基を表す、請求項3に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。

[化6]

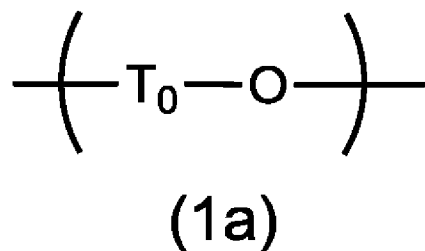


(式中、 X_2 は単結合、炭素原子数1乃至3のアルキレン基、炭素原子数1乃至3のフルオロアルキレン基、ベンゼン環もしくはシクロヘ

キサン環を含む炭素原子数 6 乃至 13 の二価の炭化水素基、 $-O-$ 基、 $-S-$ 基、スルホニル基又はカルボニル基を表す。)

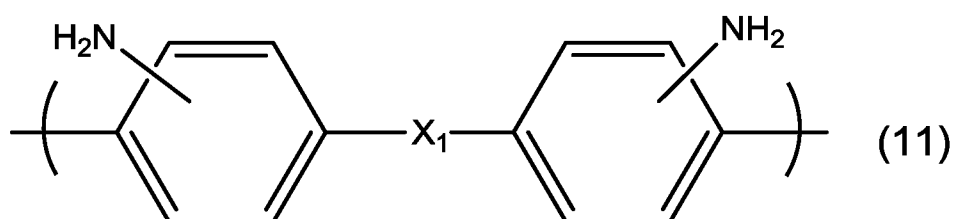
- [請求項6] 前記重合体の重量平均分子量は 1,000 乃至 100,000 である、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。
- [請求項7] 感光剤をさらに含む、請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。
- [請求項8] 前記感光剤が光ラジカル発生剤又は光酸発生剤である、請求項 7 に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。
- [請求項9] 架橋剤をさらに含む、請求項 1 乃至請求項 8 のいずれか一項に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。
- [請求項10] 前記架橋剤は前記重合体に対し 10 phr 乃至 100 phr 含まれる、請求項 9 に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。
- [請求項11] 前記架橋剤は、熱又は酸によって反応する架橋剤及びラジカルによって反応する架橋剤からなる群から選ばれる少なくとも 1 種である、請求項 9 又は請求項 10 に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物。
- [請求項12] 請求項 1 乃至請求項 11 のいずれか一項に記載の絶縁膜形成用樹脂組成物を、基板上に塗布し乾燥させて塗膜を形成する工程、前記塗膜を g 線、h 線、i 線、g h i 線ブロードバンド又は KrF エキシマレーザーで露光する工程、及び露光後の膜をアルカリ水溶液又は有機溶剤を用いて現像する工程を含むパターンの形成方法。
- [請求項13] 下記式 (1 a) で表される構造単位を有する重合体、及び下記式 (1 4) で表されるモノマーを有機溶剤に溶解させた溶液を加熱して、前記重合体と前記モノマーとを反応させることを特徴とする、下記式 (1 a) で表される構造単位及び下記式 (1 b) で表される構造単位を有する重合体の合成方法。

[化7]



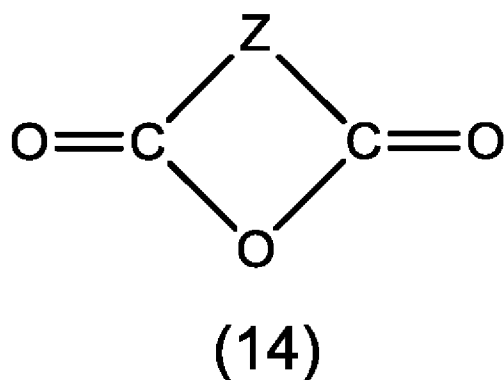
[式中、 T_0 は下記式(11)で表される二価の有機基を表す。]

[化8]



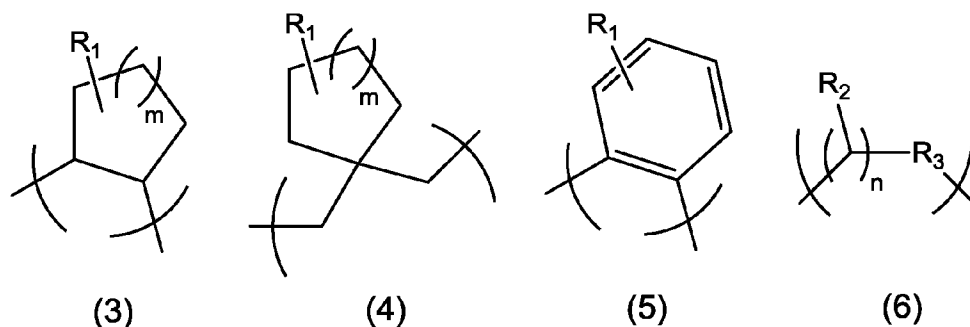
(式中、 X_1 は、単結合、炭素原子数1乃至3のアルキレン基、炭素原子数1乃至3のフルオロアルキレン基、フェニレン基、 $-\text{O}-$ 基、 $-\text{S}-$ 基、スルホニル基、カルボニル基、又は該フェニレン基と炭素原子数1乃至3のアルキレン基、 $-\text{O}-$ 基もしくは $-\text{S}-$ 基との組み合わせから成る基を表す。)]

[化9]



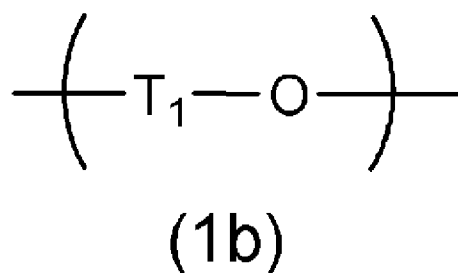
[式中、 Z は下記式(3)、式(4)、式(5)又は式(6)：

[化10]



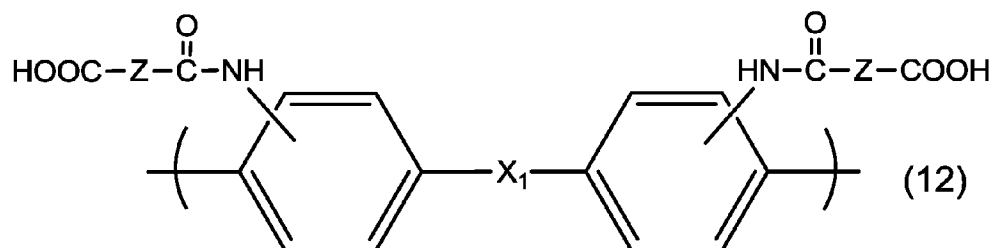
(式中、 m は1又は2を表し、 R_1 は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ヒドロキシ基、カルボキシ基又はアルコキシシリル基を表し、 n は0又は1を表し、 R_2 は水素原子、炭素原子数1乃至18のアルキル基、ビニル基、アリル基、2-ブテン-1-イル基、2-メチル-2-プロペニル基、1-プロペニル基又はアルコキシシリル基を表し、該アルキル基は置換基としてアルコキシシリル基を有してもよく、 R_3 はメチレン基、エチレン基、エテン-1,2-ジイル基又はビニリデン基を表す。)で表される二価の基を表す。]

[化11]



[式中、 T_1 は下記式(12)で表される二価の有機基を表す。]

[化12]



（式中、 X_1 は上記式（１１）における定義と同義であり、 Z は上記式（１４）における定義と同義である。）］

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2016/057426

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C09D171/10(2006.01)i, C08G65/40(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, H01L21/312(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)

C09D171/10, C08G65/40, C09D7/12, G03F7/023, G03F7/027, H01L21/312

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

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

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-230142 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 22 August 2000 (22.08.2000), claim 2; paragraph [0001] (Family: none)	1-13
A	JP 2009-244801 A (Fujifilm Corp.), 22 October 2009 (22.10.2009), claims; paragraphs [0001], [0010], [0022] (Family: none)	1-13
A	WO 2013/118871 A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), 15 August 2013 (15.08.2013), claims 2, 6; paragraph [0009] & US 2014/0374887 A1 paragraph [0036]; claims 2, 6 & CN 103946271 A & KR 10-2014-0128948 A	1-13

☐ 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
06 June 2016 (06.06.16)

Date of mailing of the international search report
14 June 2016 (14.06.16)

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

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C09D171/10(2006.01)i, C08G65/40(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, G03F7/027(2006.01)i, H01L21/312(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. C09D171/10, C08G65/40, C09D7/12, G03F7/023, G03F7/027, H01L21/312

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 6 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 6 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 6 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 2000-230142 A（日立化成工業株式会社）2000.08.22, 【請求項2】、【0001】（ファミリーなし）	1-13
A	JP 2009-244801 A（富士フイルム株式会社）2009.10.22, 【特許請求の範囲】、【0001】、【0010】、【0022】（ファミリーなし）	1-13

☒ 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 6 . 0 6 . 2 0 1 6

国際調査報告の発送日

1 4 . 0 6 . 2 0 1 6

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100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

村松 宏紀

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

4 V

4 1 6 9

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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	WO 2013/118871 A1 (日産化学工業株式会社) 2013.08.15, 【請求項2】、【請求項6】、【0009】 & US 2014/0374887 A1, [0036], claim2, 6 & CN 103946271 A & KR 10-2014-0128948 A	1-13