(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
2011 年 4 月 28 日(28.04.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/049142 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 75/04 (2006.01) *C09D 155/00* (2006.01)
C09D 7/12 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/068520

(22) 国際出願日: 2010 年 10 月 20 日(20.10.2010)

(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 2009-243682 2009 年 10 月 22 日(22.10.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 旭硝子株式会社(ASAHI GLASS COMPANY, LIMITED) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 石橋 雄一郎(ISHIBASHI, Yuichiro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 伊藤 昌宏(ITO, Masahiro) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP). 江里口 武(ERIGUCHI, Takeshi) [JP/JP]; 〒1008405 東京都千代田区有楽町一丁目１２番１号 旭硝子株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 泉名 謙治, 外(SENMYO, Kenji et al.); 〒1010035 東京都千代田区神田紺屋町１７番地 ＳＩＡ神田スクエア４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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/049142 A1

(54) **Title**: CURABLE COMPOSITION AND CURED FILM UTILIZING SAME

(54) 発明の名称 : 硬化性組成物およびそれを用いた硬化膜

(57) **Abstract**: Disclosed are: a curable composition which enables the production of a cured film having high toughness, low film stress and a low dielectric constant and does not undergo the occurrence of cracking during the process of producing the cured film; and a cured film produced using the curable composition. The curable composition comprises (A) a fluorinated polyarylene prepolymer having a crosslinkable functional group and (B) a thiol compound having 2 to 10 mercapto groups per molecule.

(57) 要約: 高靭性、低膜ストレス、低誘電率の硬化膜が得られ、プロセス中のクラック発生を抑制できる硬化性組成物、および該硬化性組成物を用いて得られる硬化膜を提供する。 架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）と、１分子あたりメルカプト基を２～１０個有するチオール系化合物（Ｂ）とを含む硬化性組成物。

明　細　書

発明の名称 ： 硬化性組成物およびそれを用いた硬化膜

技術分野

[0001] 本発明は硬化性組成物、および該硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜に関する。

背景技術

[0002] エレクトロニクス分野において、半導体素子の層間絶縁膜、再配線層の応力緩和層等用に、低誘電率の絶縁材料の開発が進んでいる。中でも感光性を有する絶縁材料は、例えばレジストと同様に、フォトリソグラフィによる微細加工が可能であることから、種々の光硬化性組成物が提案されている。

[0003] 一般的に感光性を有する絶縁材料としては、高靭性を有し、低温キュアが可能であり、低吸水率であることが求められている。現在主流のベンゾシクロブテンやポリイミド、エポキシ樹脂は、これらの要求特性すべてを併せ持つことができない。

[0004] 一方、ポリアリーレン樹脂に感光性を持たせた光硬化性組成物が提案されており、これらの要求特性すべてを併せ持つことができる。（特許文献１、および２参照。）

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表平７－５０３７４０号公報

特許文献2：国際公開第２００７／１１９３８４号パンフレット

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 半導体パッケージは今後さらなる大型化が進むと考えられ、その結果、パッケージ中の層間絶縁膜にかかる膜ストレスも増大することが予想される。そこで、さらなる高靭性を有した、低膜ストレスの層間絶縁膜が求められている。すなわち、高靭性、低膜ストレス、低誘電率の硬化膜、および該硬化

膜を形成することができる硬化性組成物が求められている。

[0007] 本発明は前記事情に鑑みてなされたもので、高靭性、低膜ストレス、低誘電率の硬化膜が得られる硬化性組成物、および該硬化性組成物を用いて得られる硬化膜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

[0008] 本発明は、下記［１］～［１０］を要旨とする。

［１］架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）と、

１分子あたりメルカプト基を２～１０個有するチオール系化合物（Ｂ）とを含むことを特徴とする、硬化性組成物。

［２］前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）の１００質量部に対する、チオール系化合物（Ｂ）の割合が０．０１～２０質量部である、［１］に記載の硬化性組成物。

［３］前記チオール系化合物（Ｂ）が１分子あたりメルカプト基を２～６個有する、［１］または［２］に記載の硬化性組成物。

［４］前記チオール系化合物（Ｂ）が下式（１）で表わされる基を１個以上有する化合物である、［１］～［３］のいずれかに記載の硬化性組成物。

ＨＳ－ＣＨ（R^1）－CH_2－ＣＯ－　　・・・式（１）

（ただし、R^1は炭素数が１～２０の１価炭化水素基。）

［５］前記チオール系化合物（Ｂ）が下式（２）で表わされる化合物である、［１］～［４］のいずれかに記載の硬化性組成物。

（R^aＯ－R^b）$_n$－R^c　　・・・式（２）

（ただし、R^aはＨＳ－ＣＨ（R^1）－CH_2－ＣＯ－基、R^1は炭素数が１～２０の１価炭化水素基、R^bは炭素数が１～１０の２価炭化水素基、R^cは窒素原子または酸素原子を含んでもよい炭素数が１～２０のｎ価炭化水素基、ｎは２～１０の整数。）

［６］前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）の架橋性官能基がビニル基、メタクリロイル基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、ア

クリロイルオキシ基、トリフルオロビニルオキシ基、エチニル基、およびシクロブタレン環からなる群から選ばれる１種以上である、［１］～［５］のいずれかに記載の硬化性組成物。

［７］さらに感光剤を含む、［１］～［６］のいずれかに記載の硬化性組成物。

［８］［１］～［７］のいずれかに記載の硬化性組成物と溶媒とを含む塗布用組成物。

［９］［１］～［７］のいずれかに記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜。

［１０］誘電率が２．５～３．５である、［９］に記載の硬化膜。

発明の効果

[0009] 本発明の硬化性組成物からは、高靭性、低膜ストレス、低誘電率の硬化膜が得られ、硬化膜作製プロセス中においては、クラック発生を抑制できる。

[0010] 本発明の硬化膜は、高靭性、低膜ストレス、低誘電率を有する膜である。

発明を実施するための形態

[0011] 本発明の明細書におけるメタクリロイル（オキシ）基とは、メタクリロイル基もしくはメタクリロイルオキシ基を意味する。アクリロイル（オキシ）基も同様である。

[0012] ＜硬化性組成物＞

本発明の硬化性組成物は含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）、およびチオール系化合物（Ｂ）等を含む。以下、各原料について説明する。

[0013] （含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ））

本発明の含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）（以下、単にプレポリマー（Ａ）ということもある。）は、複数の芳香族環が単結合または連結基を介して結合しているポリアリーレン構造を有するとともに、フッ素原子を有し、かつ架橋性官能基を有する。

[0014] ポリアリーレン構造における連結基は、例えばエーテル結合（－Ｏ－）、スルフィド結合（－Ｓ－）、カルボニル基（－ＣＯ－）、スルホニル基（－

SO_2－）等が挙げられる。プレポリマー（Ａ）のうち、特に芳香族環同士がエーテル結合（－Ｏ－）を含む連結基で結合されている構造を有するものを含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマー（Ａ１）（以下、単にプレポリマー（Ａ１）ということもある。）という。本発明におけるプレポリマー（Ａ）は含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマー（Ａ１）を含む概念である。

[0015] 該エーテル結合を含む連結基の具体例としては、エーテル性酸素原子のみからなるエーテル結合（－Ｏ－）、炭素鎖中にエーテル性酸素原子を含むアルキレン基等が例示される。

[0016] プレポリマー（Ａ）の架橋性官能基は、メルカプト基と反応しうる基であるとともに、メルカプト基と反応しなかった場合も外部エネルギーを与えることにより反応し、プレポリマー（Ａ）分子間の架橋または鎖延長を引き起こす、炭素原子間に不飽和結合を有する不飽和基を有する基である。炭素原子間に不飽和二重結合や不飽和三重結合を有する不飽和基は、メルカプト基とエンチオール反応で結合でき、また不飽和基同士が付加反応で結合できる。プレポリマー（Ａ）の架橋性官能基は、膜、フィルムまたは成形体等の硬化物を作製する時点、または作製後の任意の時点で、メルカプト基と反応し、また、メルカプト基と反応しなかった架橋性官能基は、外部エネルギーにより架橋性官能基同士が反応する。架橋性官能基同士を反応させるために、感光剤や熱硬化促進剤をチオール系化合物（Ｂ）と併用することが好ましい。

[0017] 架橋性官能基の具体例としては、ビニル基、アリル基、メタクリロイル（オキシ）基、アクリロイル（オキシ）基、ビニルオキシ基、トリフルオロビニル基、トリフルオロビニルオキシ基、エチニル基、１－オキソシクロペンター２，５－ジエン－３－イル基、およびシクロブタレン環からなる群から選ばれる１種以上の不飽和基や不飽和結合を有する基が挙げられる。反応性が高く、高い架橋密度が得られる点で、ビニル基、メタクリロイル（オキシ）基、アクリロイル（オキシ）基、トリフルオロビニルオキシ基、エチニル

基、およびシクロブタレン環からなる群から選ばれる１種以上が好ましく、得られる硬化膜の耐熱性が良好となる点から、ビニル基が最も好ましい。

[0018] 外部エネルギーとしては、熱、光、電子線等が挙げられる。これらを併用してもよい。外部エネルギーとして熱を用いる場合、４０～５００℃の温度で反応する架橋性官能基が好ましい。反応温度が低すぎると、プレポリマー（Ａ）または該プレポリマー（Ａ）を含む硬化性組成物の保存時における安定性が確保できず、高すぎると反応時にプレポリマー（Ａ）自体の熱分解が発生してしまうので、前記範囲にあることが好ましい。本発明の硬化性組成物を適用する半導体素子等に与える熱的負荷を抑制できる点では６０～３００℃の温度で反応する架橋性官能基がより好ましく、７０～２００℃が最も好ましい。

[0019] また、外部エネルギーとして紫外線などの光（化学線）を用いる場合は、プレポリマー（Ａ）または該プレポリマー（Ａ）を含む硬化性組成物に、感光剤を含有させることが好ましい。この場合、露光工程において化学線を選択的に照射することにより露光部のプレポリマー（Ａ）を高分子量化できるとともに、必要に応じて、露光および現像工程の後にも、化学線または熱等の外部エネルギーを与えてプレポリマー（Ａ）をさらに高分子量化させることができる。

[0020] プレポリマー（Ａ）は、芳香族環を有するため、耐熱性が良好であり、例えば半導体素子の構成部材に用いた場合に高い信頼性が得られる。

[0021] プレポリマー（Ａ）としては、芳香族環に結合したフッ素原子と芳香族環に結合した水酸基との縮合反応により、芳香族環同士をエーテル結合を介して結合させることにより得られるものが好ましい。この縮合反応により脱離するフッ素原子以外に芳香族環に結合したフッ素原子を存在させることにより、縮合反応後にも芳香族環にフッ素原子が残存し、フッ素原子を含むプレポリマー（Ａ）が得られる。

[0022] プレポリマー（Ａ）の原料化合物であるフッ素原子や水酸基を有する芳香族化合物は、少なくとも１個の芳香族環を有し、芳香族環としてはベンゼン

環が好ましい。芳香族環としてはナフタレン環等の縮合環であってもよい。芳香族化合物としては、芳香族環（特にベンゼン環）の２個以上が単結合や連結基で結合した多環系芳香族化合物が好ましく、芳香族環を２～６個有する多環系芳香族化合物が好ましい。ただし、芳香族環に結合した水酸基を有する化合物の場合は、芳香族環１個の化合物でもよい。連結基としては、２～４価の炭化水素基（その炭素数は１～６が好ましい）、エーテル結合（－Ｏ－）、スルフィド結合（－Ｓ－）、カルボニル基（－ＣＯ－）、スルホニル基（－SO_2－）が好ましい。具体的な連結構造としては、ビフェニル構造、テルフェニル構造、トリフェニルベンゼン構造、ジフェニルエーテル構造、ジフェニルスルフィド構造、ベンゾフェノン構造、ジフェニルスルホン構造等が挙げられる。

[0023] フッ素原子を有する芳香族化合物としては、芳香族環に結合した少なくとも３個のフッ素原子を有する含フッ素芳香族化合物が好ましく、特に、芳香族環に結合した水素原子のすべてがフッ素原子に置換された含フッ素芳香族化合物が好ましい。含フッ素芳香族化合物の好適な例としては、ペルフルオロ（１，３，５－トリフェニルベンゼン）、ペルフルオロビフェニル、ペルフルオロジフェニルエーテル等が挙げられる。

[0024] 水酸基を有する芳香族化合物としては、芳香族環に結合した少なくとも２個の水酸基を有するポリヒドロキシ芳香族化合物が好ましく、芳香族環に結合した水酸基を２～４個有するポリヒドロキシ芳香族化合物が好ましい。また、ポリヒドロキシ芳香族化合物は芳香族環に結合したフッ素原子を有していてもよい。このポリヒドロキシ芳香族化合物の好適な例としては、１，３，５－トリヒドロキシベンゼン、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン、ビスフェノールＡ、ビスフェノールＳ等が挙げられる。

[0025] 架橋性官能基を有する芳香族化合物を上記２種の芳香族化合物と共縮合させることによって架橋性官能基を有するプレポリマー（Ａ）が得られる。上記２種の芳香族化合物のいずれかの代わりに架橋性官能基を有する芳香族化合物を使用することによってもプレポリマー（Ａ）を製造することができる

。また、上記２種の芳香族化合物を縮合させてプレポリマーを製造し、その後得られたプレポリマーに架橋性官能基を導入してプレポリマー（Ａ）とすることもできる。プレポリマーに架橋性官能基を導入する場合は、架橋性官能基を有する芳香族化合物をプレポリマーに縮合反応させることにより製造することができる。また、プレポリマーの官能基（水酸基等）に架橋性官能基を有する反応性化合物（非芳香族化合物であってもよい）を反応させて架橋性官能基を導入することもできる。

[0026] 架橋性官能基を有する芳香族化合物としては、スチレンやその誘導体等の側鎖に架橋性官能基を有する芳香族化合物が好ましい。該芳香族化合物は、芳香族環に結合したフッ素原子や水酸基を有していてもよく、それら以外の反応性基を有していてもよい。架橋性官能基を有する芳香族化合物の好適な例としては、ペンタフルオロスチレン、アセトキシスチレン、クロルメチルスチレン等が挙げられる。

[0027] 上記２～３種の化合物を反応溶媒中、脱ハロゲン化水素剤の存在下で縮合させることにより、プレポリマー（Ａ）が得られる。脱ハロゲン化水素剤としては、アルカリ金属化合物が好ましく、例えば、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム等が挙げられる。反応温度は、架橋性官能基が反応しない温度であればよく、通常４０～１００℃が採用される。反応終了後、副生物を除去等の精製を行って、プレポリマー（Ａ）を得る。

[0028] プレポリマー（Ａ）の分子量は、プレポリマー（Ａ）が溶媒溶解性であればその上限は特に限定されない。通常は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（ＧＰＣ）によりポリスチレン換算で求めた数平均分子量（Ｍｎ）が２，０００～５０，０００であるものが好ましく、３，０００～２０，０００であるものがより好ましい。

[0029] プレポリマー（Ａ）のうちでも、特に、含フッ素ポリアリーレンエーテルプレポリマー（Ａ１）は、エーテル性酸素原子を有するため、分子構造が柔軟性を有し、樹脂の可とう性が良好である点で好ましい。ただし、プレポリ

マー（Ａ１）は、原料の多環系芳香族化合物に由来する単結合やエーテル性酸素原子以外の連結基等を有していてもよい。

[0030] プレポリマー（Ａ）はフッ素原子を有する。フッ素原子を有すると、硬化膜の誘電率および誘電損失が低くなりやすいため、絶縁膜を形成する材料として好ましい。絶縁膜の誘電率および誘電損失が低いと、信号伝播速度の遅延を抑制でき、電気特性に優れた素子が得られる。

[0031] また、プレポリマー（Ａ）がフッ素原子を有すると、硬化膜の吸水率が低くなるため、接合電極およびその周辺の配線部分等における接合状態の変化が抑制できる点、または金属の変質（錆等）が抑制できる点等において優れ、素子の信頼性向上という点で効果が大きい。

[0032] （チオール系化合物（Ｂ））

本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、１分子あたりメルカプト基を２～１０個有する。プレポリマー（Ａ）中の架橋性官能基と、チオール系化合物（Ｂ）中のメルカプト基とがエンチオール反応し、プレポリマー（Ａ）に架橋構造が形成する。この架橋構造により、硬化性組成物が硬化して得られた硬化膜の引張破断強度および伸度が向上する。また、エンチオール反応による架橋は、オレフィン同士の重合に比べて硬化収縮が小さいため、硬化時の応力歪みが小さく、硬化膜のストレスが低減できる。

[0033] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、１分子あたりメルカプト基を２～１０個有するのが好ましいが、より好ましくは２～８個であり、さらに好ましくは２～６個である。メルカプト基が１分子あたり２個以上だと、プレポリマー（Ａ）中の架橋性官能基とエンチオール反応して架橋構造を有することができ、引張破断強度および伸度が向上する。メルカプト基が１分子あたり１０個以下だと、硬化膜の柔軟性を維持することができる。入手容易な点で、メルカプト基が１分子あたり２～６個のチオール系化合物（Ｂ）が最も好ましい。

[0034] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、下式（１）で表わされる基を１個以上有する化合物（他にメルカプト基を有していてもよい）が好ましい。

ＨＳ－ＣＨ（Ｒ[1]）－ＣＨ$_2$－ＣＯ－　　・・・式（１）

式（１）中、Ｒ[1]は炭素数が１～２０の１価炭化水素基であり、好ましくは１～１０の１価炭化水素基であり、最も好ましくは１～５の１価炭化水素基である。

メルカプト基が２級であることで反応性は低下するが、貯蔵安定性が優れる点が好ましい。また、β位にカルボニル基があることで、メルカプト基が２級であっても反応性が向上する。すなわち、式（１）の構造にすることで反応性と貯蔵安定性のバランスのとれた化合物になる。式（１）の最も好ましい構造は、ＨＳ－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－ＣＨ$_2$－ＣＯ－である。

[0035] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、メルカプト基がどこにあってもよいが、主鎖の末端にあるのが好ましい。メルカプト基が末端にあると、プレポリマー（Ａ）中の架橋性官能基とのエンチオール反応を効率よく行うことができるので好ましい。

[0036] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、芳香族環を有していても有していなくても構わない。芳香族環を有するチオール系化合物（Ｂ）は、ラジカル開裂が容易で反応性に優れる点が好ましい。芳香族環を有しないチオール系化合物（Ｂ）は、ラジカル開裂が容易でないため、貯蔵安定性に優れる点が好ましい。

[0037] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、下式（２）で表わされる化合物であるのが好ましい。

（Ｒ[a]Ｏ－Ｒ[b]）$_n$－Ｒ[c]　　・・・式（２）

（Ｒ[a]は上記式（１）で表される基、Ｒ[b]は炭素数が１～１０の１価炭化水素基、Ｒ[c]は窒素原子や酸素原子を含んでもよい炭素数が１～２０のｎ価炭化水素基、ｎは２～１０の整数である。）

Ｒ[b]の炭素数は好ましくは１～５、さらに好ましくは１～３である。ｎは好ましくは２～８、さらに好ましくは２～６である。

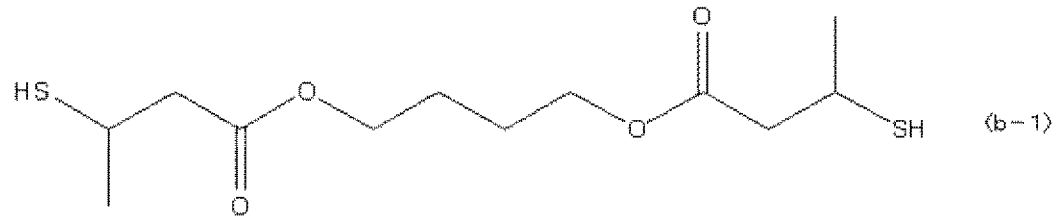
Ｒ[c]の炭素数は１～５が好ましく、１～３がより好ましい。

[0038] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、硬化性組成物から硬化膜を形成させ

る工程で蒸発しない沸点を有するのが好ましい。すなわち、溶媒を蒸発させる温度や硬化性組成物を硬化させる温度で蒸発しない沸点を有するのが好ましい。チオール系化合物（Ｂ）の沸点は２００℃以上が好ましい。

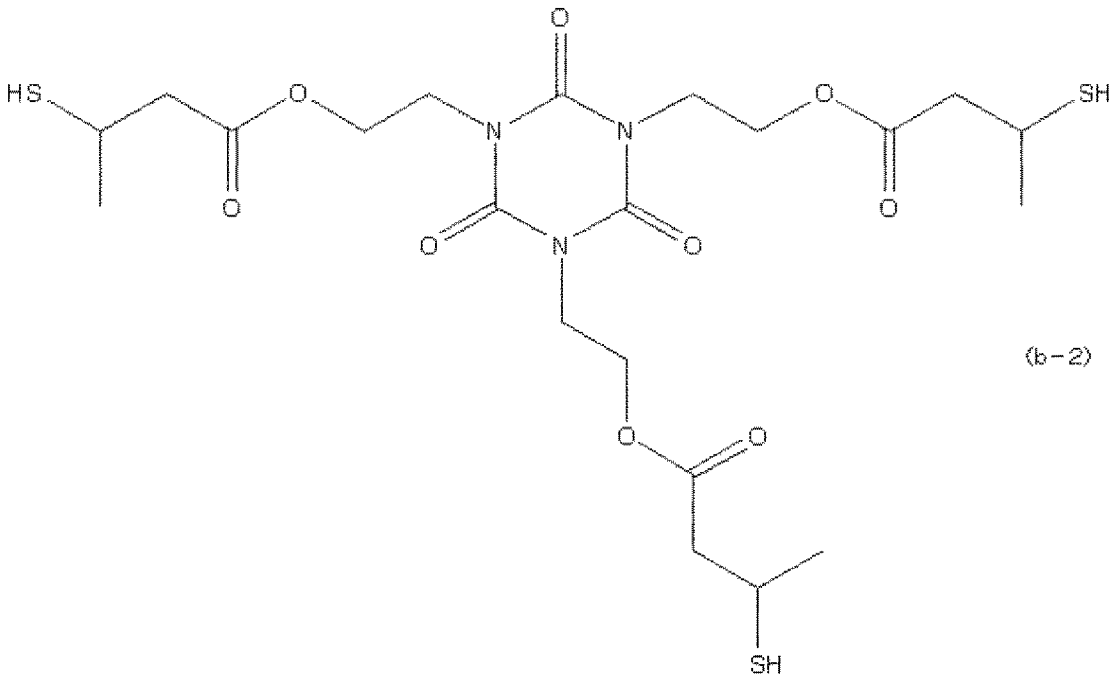
[0039] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）として好ましい例は、下記化合物（ｂ－１）～（ｂ－３）である。

[0040] [化1]



(b－1)

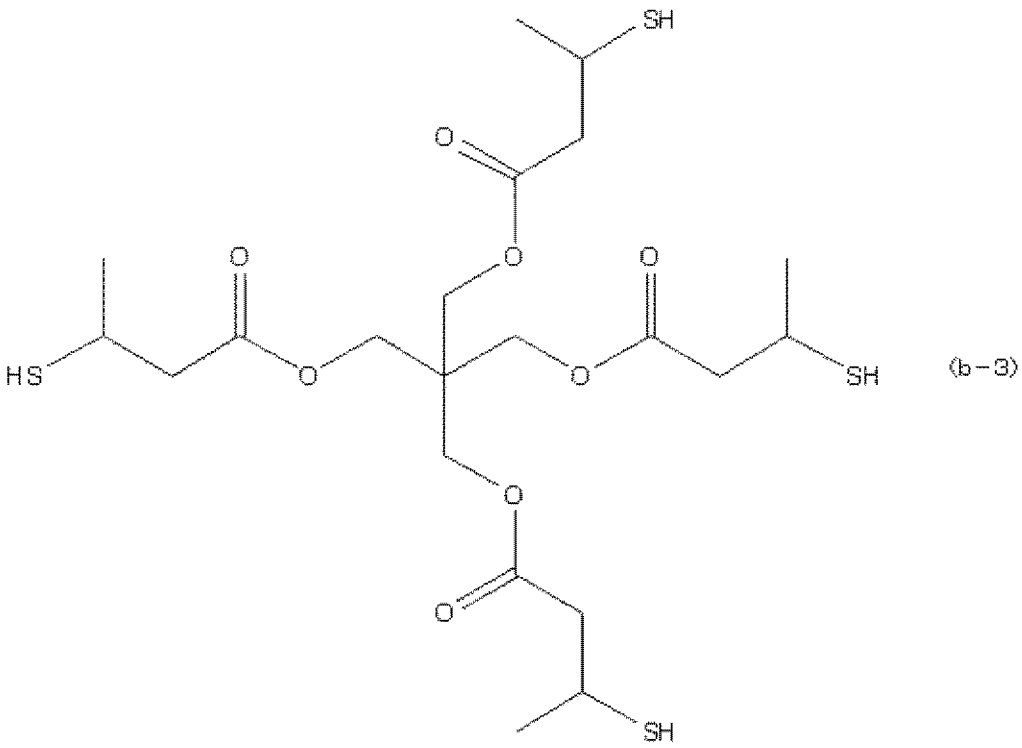
[0041] [化2]



(b－2)

[0042]

[化3]



(b-3)

[0043] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、市販品を用いてもよく、合成してもよい。

本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、公知の方法で製造することができる。

本発明のチオール系化合物（Ｂ）の市販品としては、カレンズＭＴ　ＢＤ１（商品名、昭和電工社製）、カレンズＭＴ　ＰＥ１（商品名、昭和電工社製）、カレンズＭＴ　ＮＲ１（商品名、昭和電工社製）、ＴＥＭＰＩＣ（商品名、ＳＣ有機化学社製）、ＴＭＭＰ（商品名、ＳＣ有機化学社製）、ＰＥＭＰ（商品名、ＳＣ有機化学社製）、ＤＰＭＰ（商品名、ＳＣ有機化学社製）等が挙げられる。

[0044] 本発明のチオール系化合物（Ｂ）は、プレポリマー（Ａ）の１００質量部に対して、０．０１～２０質量部用いるのが好ましい。下限値は０．０５質量部がより好ましく、０．１質量部が最も好ましい。上限値は１５質量部が

より好ましく、１０質量部が最も好ましい。０．０１質量部以上であると、プレポリマー（Ａ）に架橋構造が形成され、硬化性組成物が硬化して得られた硬化膜の引張破断強度および伸度が向上する。一方、２０質量部以下であると、硬化膜の低誘電率性、耐熱性を保持できる。

[0045] 本発明のチオール化合物（Ｂ）は１種類を用いてもよく、２種類以上を併用してもよい。

[0046] （感光剤）

本発明の硬化性組成物は光硬化性であってもよい。光硬化性を発現させるために、または光硬化による反応性を向上させるために、感光剤を含有させることが好ましい。

[0047] 感光剤は公知のものを使用できる。具体例としては、ＩＲＧＡＣＵＲＥ９０７（α－アミノアルキルフェノン系）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　３６９（α－アミノアルキルフェノン系）、ＤＡＲＯＣＵＲ　ＴＰＯ（アシルホスフィンオキサイド系）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０１（オキシムエステル誘導体）、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０２（オキシムエステル誘導体）（いずれもチバスペシャリティーケミカルズ社製）等が挙げられる。これらのうちで、硬化性組成物が十分に硬化し、フォトリソグラフ法で硬化膜パターンを製造する時に、より微細なパターンを作製できる点で、ＤＡＲＯＣＵＲ　ＴＰＯ、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０１、ＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０２が特に好ましい。

[0048] 本発明の硬化性組成物に用いる感光剤は、プレポリマー（Ａ）の１００質量部に対して、０．１～１０質量部が好ましく、１～８質量部がより好ましく、２～５質量部が最も好ましい。

[0049] （熱硬化促進剤）

本発明の硬化性組成物は熱硬化性であってもよい。この場合、熱硬化促進剤を含有させてもよい。

[0050] 熱硬化促進剤は公知のものを使用できる。具体例としては、過酸化ベンゾイル、過酸化ジｔｅｒｔ－ブチル、過酸化ジクミル、ｔｅｒｔ－ブチルヒ

ドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド等の過酸化物；アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物、等が挙げられる。

[0051] 本発明の硬化性組成物に用いる熱硬化促進剤は、プレポリマー（Ａ）の１００質量部に対して、０．１～１０質量部が好ましく、１～８質量部がより好ましく、２～５質量部が最も好ましい。

[0052] （その他の添加剤）

本発明の硬化性組成物には、その他の添加剤として、必要に応じて紫外線吸収剤、酸化防止剤、熱重合防止剤等の安定剤類；レベリング剤、消泡剤、沈殿防止剤、分散剤等の界面活性剤類；可塑剤；増粘剤等のコーティング分野で周知の各種添加剤の中から選択される少なくとも１種の添加剤を配合してもよい。

[0053] また硬化膜が、例えば層間絶縁膜等、製造工程途中で除去されずに最終製品において機能する部材として残る材料（以下、直材ともいう。）である場合には、硬化性組成物に、シランカップリング剤等の接着性付与剤を添加してもよい。硬化性組成物に接着性付与剤を含有させると、該硬化性組成物が硬化して得られた硬化膜と基材との接着性が向上するため好ましい。なお、基材に予め接着性付与剤を塗布する方法でも、硬化膜と基材との接着性を向上させることができる。

[0054] 本発明のその他の添加剤は、プレポリマー（Ａ）の１００質量部に対して、０．００１～１０質量部が好ましく、０．００１～８質量部がより好ましい。

[0055] ＜塗布用組成物＞

本発明の塗布用組成物は硬化性組成物と溶媒とを含む。塗布用組成物は後述するように、硬化膜を製造するために基材に塗布する組成物である。

[0056] （溶媒）

本発明の硬化性組成物は溶媒に溶解ないし分散して使用することが好ましい。溶媒としては、該硬化性組成物に含まれる各成分を溶解ないし分散させるものであればよく、少なくともプレポリマー（Ａ）を溶解する溶媒が用い

られる。他の成分を含む場合、プレポリマー（Ａ）を溶解する溶媒が、該他の成分を溶解するものであれば、該溶媒を単独で用いて均一な溶液とすることができる。また、該他の成分を溶解する他の溶媒を併用してもよい。さらに、所望の方法で所望の膜厚、均一性、または埋め込み平坦性を有する硬化膜が得られれば、溶媒の種類には特に制限は無い。例えば芳香族炭化水素類、双極子非プロトン系溶媒類、ケトン類、エステル類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類が挙げられる。溶媒としては、プレポリマー（Ａ）製造時の反応溶媒と同じであっても、異なっていても良い。異なる溶媒を使用する場合には、再沈殿法等でプレポリマー（Ａ）を一旦反応溶液より回収し、異なる溶媒に溶解もしくは分散させるか、またはエバポレーション法、限外濾過法等の公知の手法を用いて溶媒置換を行うことができる。

[0057] 芳香族炭化水素類としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、キュメン、メシチレン、テトラリン、メチルナフタレン等が挙げられる。

双極子非プロトン系溶媒類としては、Ｎ－メチルピロリドン、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、γ－ブチロラクトン、ジメチルスルホキシド等が挙げられる。

[0058] ケトン類としては、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、シクロヘプタノン、シクロオクタノン、メチルアミルケトン等が挙げられる。

エーテル類としては、テトラヒドロフラン、ピラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジエトキシエタン、ジフェニルエーテル、アニソール、フェネトール、ジグライム、トリグライム等が挙げられる。

[0059] エステル類としては、乳酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸ブチル、安息香酸ベンジル、メチルセルソルブアセテート、エチルセルソルブアセテート、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、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（以下、ＰＥＧＭＥＡともいう）、プロピレン

グリコールモノエチルエーテルアセテート等が挙げられる。

[0060] ハロゲン化炭化水素類としては、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、テトラクロロエチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等が挙げられる。

[0061] 本発明の塗布用組成物に用いる溶媒は、沸点が６０～２００℃が好ましく、より好ましくは７０～１５０℃である。上述の範囲にすることで、硬化膜を形成する前に溶媒を除去する工程において、溶媒以外の硬化性組成物の各成分に負担をかけずに溶媒を除去することができる。

[0062] 本発明の塗布用組成物に用いる溶媒は、安全性、溶解性、良好な塗膜が形成できる点から、ＰＥＧＭＥＡが最も好ましい。

[0063] 本発明の塗布用組成物に用いる溶媒は水分を含んでいてもよいが、プレポリマー（Ａ）の溶解度の観点から水分含量は溶媒の５質量%以下が望ましい。

[0064] 本発明の塗布用組成物におけるプレポリマー（Ａ）の濃度は、０．１～５０質量%が好ましく、１．０～４０質量%がより好ましく、５～４０質量%が最も好ましい。

[0065] ＜硬化膜＞

本発明の硬化膜は、前記硬化性組成物を硬化させて得られる膜である。好ましくは、基材上に硬化性組成物を塗布して塗膜を得、加熱により硬化（熱硬化）または光により硬化（光硬化）させた膜である。または、基材上に塗布用組成物を塗布して塗膜を得、溶媒の一部または全部を除去し、加熱により硬化（熱硬化）または光により硬化（光硬化）させた膜である。硬化前に溶媒が残っている場合には、硬化と同時に残りの溶媒が除去される。光硬化の場合は、基材上に硬化性組成物または塗布用組成物を塗布し、塗布用組成物を使用の場合は溶媒の一部または全部を除去し、必要に応じてプリベークを行い、光（例えば紫外線）を照射（露光）することにより硬化膜が得られる。光照射後に必要に応じて加熱を行ってもよい。フォトリソグラフィによる微細加工も可能である。熱硬化の場合、硬化中に基材が劣化しないことか

ら、４０～５００℃で硬化させるのが好ましく、１３０～３５０℃で硬化させるのがより好ましい。光硬化の場合、常温で１秒～１０分かけて硬化させるのが好ましく、１秒～１分かけて硬化させるのがより好ましい。

[0066] 基材の耐熱性を考慮せずに基材を選択できるので、光硬化がより好ましい。また、光硬化の場合、熱硬化促進剤を用いなくても硬化するため、熱硬化促進剤が残留しない硬化膜を形成できる。光としては紫外線が好ましい。

[0067] 上記塗布用組成物を使用する場合は、硬化膜を形成する前に溶媒の一部または全部を除去する工程を経る（以下、溶媒除去工程ともいう。）。溶媒除去工程における温度は、溶媒の沸点以上であればよいが、プレポリマー（Ａ）が分解する可能性があるため、４００℃以下であるのが好ましく、２００℃以下がより好ましい。溶媒除去工程における時間は、溶媒が除去できる時間であればよいが、作業性の観点から１分～２４時間が好ましく、より好ましくは１分～１時間である。

[0068] 基材の材料としては、シリコンや窒素ケイ素等のセラミックス、ガラス、石材、金属、樹脂等が挙げられる。電子デバイスへの適用可能性の点からガラス、金属、樹脂が好ましい。

[0069] 硬化性組成物および塗布用組成物の塗布方法としては、ロールコート法、キャスト法、ディップコート法、スピンコート法、スプレーコート法、フローコート法、スキージコート法、水上キャスト法、ダイコート法、ラングミュアープロジェット法、スリットコート法等が挙げられる。また、硬化性組成物を真空蒸着法で塗布することもできる。均一な塗膜ができる点から、スピンコート法、ディップコート法または真空蒸着法が好ましい。また、大量生産できる点から、塗布用組成物を使用して、スプレーコート法、フローコート法、スキージコート法、またはダイコート法で塗膜を形成することが好ましい。塗膜を形成する方法としては、特に、塗布用組成物を使用して、スピンコート法、ディップコート法で塗膜を形成することが好ましい。

[0070] 硬化膜の厚さは特に限定されず、用途に応じて適宜設定できる。例えば厚さ０．１～１００μｍ程度が好ましく、１～５０μｍがより好ましい。

[0071] 本発明の硬化性組成物は、誘電率が低く、かつ高靭性、低膜ストレスの硬化膜を形成することができる。

[0072] 本発明の硬化性組成物を硬化した硬化膜を適用可能な電子・電気部品としては、多層配線板、光伝送体である。前記多層配線板としては、電子デバイス等を実装するための各種基板であり、プリント配線板、ビルドアップ配線板、ＭＣＭ用基板、インターポーザー等の高密度配線板等が挙げられる。これらの電子・電気部品における絶縁膜としては、バッファコート膜、パッシベーション膜、層間絶縁膜、再配線用絶縁膜、アルファ線遮蔽膜等が挙げられる。

[0073] 前記光伝送体とは、光を通過させて伝送、分岐、増幅、または分波／合波等の機能を有する部材をいう。光伝送体は、例えば、光ファイバ、ロッドレンズ、光導波路、光分岐器、光合波器、光分波器、光減衰器、光スイッチ、光アイソレータ、光送信モジュール、光受信モジュール、カプラ、偏向子、光波長変換素子、光変調素子、光集積回路、光／電気混載回路または基板等のそのもの自体やその光伝送部分をいう。

実施例

[0074] 本発明を以下の実施例および比較例により具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

[0075] 例１～８が実施例であり、例９～１２が比較例である。

[0076] （合成例１：プレポリマー（Ａ－１）の合成）

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、およびメカニカルスターラの付いた５Ｌガラス製４つ口フラスコに、ペルフルオロビフェニル（２２５ｇ）、１，３，５－トリヒドロキシベンゼン（４０ｇ）、粉末状のモレキュラーシーブス４Ａ（１５３ｇ）、およびジメチルアセトアミド（以下、ＤＭＡｃともいう。）（２，３８８ｇ）を仕込んだ。毎分６０回転で撹拌しながらオイルバス上で加温し、液温が６０℃となった時点で炭酸ナトリウム（１５３ｇ）を素早く添加した。撹拌を継続しながら６０℃で３７時間加熱した。その後、反応液を室温に冷却し、激しく撹拌した０．５Ｎ塩酸水約１４Ｌに徐々

に滴下し、再沈殿を行った。ろ過後、さらに純水で２回洗浄した後に、７０℃で１２時間真空乾燥を行って、白色粉末状のプレポリマー中間体（２４２ｇ）を得た。真空乾燥したプレポリマー中間体をゲルパーミエーションクロマトグラフィー法（ＧＰＣ）（ＨＬＣ－８２２０、東ソー社製）によりポリスチレン換算の数平均分子量（Ｍｎ）を求めた。キャリア溶媒はテトラヒドロフランを使用した。数平均分子量（Ｍｎ）は７，８２４であった。

[0077] 続いて、ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、およびメカニカルスターラの付いた５Ｌガラス製４つ口フラスコに、得られたプレポリマー中間体（１２０ｇ）、４－アセトキシスチレン（３０ｇ）、およびジエチレングリコールジメチルエーテル（１，３４４ｇ）を仕込んだ。さらに、毎分６０回転で撹拌しながら室温下、４８質量%水酸化カリウム水溶液（６４ｇ）を仕込み、室温下、１５時間撹拌した。その後、激しく撹拌した０．５Ｎ塩酸水約７Ｌに徐々に滴下し、再沈殿を行った。ろ過後、さらに純水で２回洗浄した後に、７０℃で１２時間真空乾燥を行って、白色粉末状のプレポリマー（Ａ－１）（１０６ｇ）を得た。得られたプレポリマー（Ａ－１）はエーテル結合およびビニル基を有していた。数平均分子量（Ｍｎ）は７，７６４であった。

[0078] （合成例２：プレポリマー（Ａ－２）の合成）

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、およびメカニカルスターラの付いた１００ｍＬガラス製４つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン（１．０ｇ）、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン（２．４ｇ）、およびＤＭＡｃ（３１．１ｇ）を仕込んだ。毎分６０回転で撹拌しながらオイルバス上で加温し、液温が６０℃となった時点で炭酸ナトリウム（３．８ｇ）を素早く添加した。撹拌を継続しながら６０℃で２４時間加熱した。次いで、ペルフルオロ－１，３，５－トリフェニルベンゼン（５．０ｇ）をＤＭＡｃ（４５．０ｇ）に溶かした溶液を添加し、さらに６０℃で２４時間加熱した。その後、反応液を室温に冷却し、激しく撹拌した０．５Ｎ塩酸水約２００ｍＬに徐々に滴下し、再沈殿を行った。ろ過後、さらに純水で２回

洗浄した後に、６０℃で１２時間真空乾燥を行って、白色粉末状のプレポリマー（Ａ－２）（６．９ｇ）を得た。得られたプレポリマー（Ａ－２）はエーテル結合およびビニル基を有していた。数平均分子量（Ｍｎ）は５，３００であった。

[0079] （合成例３：プレポリマー（Ａ－３）の合成）

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、およびメカニカルスターラの付いた１００ｍＬガラス製４つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン（２．２ｇ）、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン（３．３ｇ）、およびＤＭＡｃ（４９．２ｇ）を仕込んだ。毎分６０回転で撹拌しながらオイルバス上で加温し、液温が６０℃となった時点で炭酸ナトリウム（５．１ｇ）を素早く添加した。撹拌を継続しながら６０℃で２４時間加熱した。次いで、ペルフルオロビフェニル（４．０ｇ）をＤＭＡｃ（３６．０ｇ）に溶かした溶液を添加し、さらに６０℃で１７時間加熱した。その後、反応液を室温に冷却し、激しく撹拌した０．５Ｎ塩酸水約３００ｍＬに徐々に滴下し、再沈殿を行った。ろ過後、さらに純水で２回洗浄した後に、６０℃で１２時間真空乾燥を行って、白色粉末状のプレポリマー（Ａ－３）（７．５ｇ）を得た。得られたプレポリマー（Ａ－３）はエーテル結合およびビニル基を有していた。数平均分子量（Ｍｎ）は６，５００であった。

[0080] （合成例４：プレポリマー（Ａ－４）の合成）

ジムロートコンデンサ、熱電対温度計、およびメカニカルスターラの付いた１００ｍＬガラス製４つ口フラスコに、ペンタフルオロスチレン（２．４ｇ）、１，１，１－トリス（４－ヒドロキシフェニル）エタン（３．２ｇ）、およびＤＭＡｃ（５０．８ｇ）を仕込んだ。毎分６０回転で撹拌しながらオイルバス上で加温し、液温が６０℃となった時点で炭酸ナトリウム（５．０ｇ）を素早く添加した。撹拌を継続しながら６０℃で２４時間加熱した。次いで、ペルフルオロビフェニル（３．５ｇ）をＤＭＡｃ（３１．５ｇ）に溶かした溶液を添加し、さらに６０℃で１７時間加熱した。その後、反応液を室温に冷却し、激しく撹拌した０．５Ｎ塩酸水約３００ｍＬに徐々に滴下

し、再沈殿を行った。ろ過後、さらに純水で２回洗浄した後に、６０℃で１２時間真空乾燥を行って、白色粉末状のプレポリマー（Ａ－４）（７．８０ｇ）を得た。得られたプレポリマー（Ａ－４）はエーテル結合およびビニル基を有していた。数平均分子量（Ｍｎ）は３，６００であった。

[0081] （例１）

サンプル瓶に合成例１で得られたプレポリマー（Ａ－１）の３．８ｇ、感光剤としてＩＲＧＡＣＵＲＥ　ＯＸＥ０１（チバスペシャリティーケミカルズ社製）の０．１９ｇ、チオール系化合物として前記化合物（ｂ－３）（商品名：カレンズＭＴ　ＰＥ１、昭和電工社製）の０．０３８ｇ、およびシクロヘキサノンの５．９７２ｇを仕込んで、ポリマー濃度３８質量%の溶液を調製した（プレポリマー溶液（１）とする）。このプレポリマー溶液（１）を用いて以下の評価を行った。各成分の配合量（質量部）および評価結果を表１に示した。

[0082] ［比誘電率］

プレポリマー溶液（１）にシクロヘキサノンを加え、ポリマー濃度２６質量%の溶液を調製した。得られた溶液を、４インチシリコンウェハ上に毎分１，５００回転で３０秒間スピンコートし、厚さ約１μｍの湿潤膜を形成した。この湿潤膜をホットプレート（ＡＤＴ－１０１、コレット工業社製）により１００℃で９０秒、２００℃で９０秒のプリベークを行い、溶媒の一部を蒸発させた。さらに縦型炉を用いて３２０℃で３０分、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行い、架橋反応を完結させ、硬化膜を得た。続いて水銀プローバー（ＳＳＭ－４９５、ＳＳＭ社製）によるＣＶ（Cyclic Voltammetry）測定を行い、１ＭＨｚでの比誘電率を求めた。なお、得られた硬化膜の厚さを薄膜測定システム（Ｆ２０、フィルメトリクス社製）によって計測したところ、１．０μｍであった。

[0083] ［残留応力］

プレポリマー溶液（１）にシクロヘキサノンを加え、ポリマー濃度３４質量%の溶液を調製した（プレポリマー溶液（１－２））。得られた溶液を用

いて、あらかじめウェハ形状を薄膜ストレス測定装置（ＦＬＸ－２３２０－Ｓ、ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製）によって測定しておいた４インチシリコンウェハ上に、毎分２，０００回転で３０秒間スピンコートし、厚さ約７μｍの湿潤膜を形成した。この湿潤膜をホットプレート（ＡＤＴ－１０１、コレット工業社製）による６０℃で９０秒のプリベークの後、露光機（ＵＬ－７０００、Ｑｕｉｎｔｅｌ社製）により照射エネルギーが１，５３０ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように紫外線による全面露光を行った。この膜をシクロヘキサノンで現像し、縦型炉を用いて１９０℃で２時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行い、膜厚約６．６μｍの硬化膜を得た。膜厚は触針式表面形状測定器（Ｄｅｋｔａｋ－３ＳＴ、Ｓｌｏａｎ社製）で測定した。硬化膜の残留応力を薄膜ストレス測定装置（ＦＬＸ－２３２０－Ｓ、ＫＬＡ－Ｔｅｎｃｏｒ社製）を用いて測定した。

[0084] ［弾性率、引張破断応力、および引張破断伸度］

プレポリマー溶液（１）を用いて、６インチシリコンウェハ上に毎分１，０００回転で３０秒間スピンコートし、湿潤膜を形成した。ホットプレート（ＡＤＴ－１０１、コレット工業社製）による６０℃で９０秒のプリベークの後、露光機（ＵＬ－７０００、Ｑｕｉｎｔｅｌ社製）により照射エネルギーが１，５３０ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように紫外線による全面露光を行った。この膜を現像し、縦型炉を用い１９０℃で２時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行い、膜厚約２０μｍの硬化膜を得た。続いて硬化膜をピンセットを用いてウェハから剥離し、自立膜を得た。この自立膜の弾性率、引張破断応力および伸度を、引張試験機（テンシロン（登録商標）、東洋ボールドウィン社製）を用い、ＡＳＴＭ－Ｄ８８２に準じて測定した。ただし、チャック間距離は１０ｍｍ、引張速度は０．５ｍｍ／ｍｉｎとした。また、測定に供するサンプル（フィルム）は、ＡＳＴＭ－Ｄ１８２２に準じた形状（細部の幅が３．１８ｍｍ、長さが９．５３ｍｍのダンベル形状）とし、厚さは２０μｍとした。

[0085] ［吸水率］

上記弾性率、引張破断応力、および引張破断伸度測定時に作製した２０μｍ厚の自立膜を５０ｍｇ取り分けて試料とした。試料を温度２５℃、湿度０％ＲＨに設定した吸水率測定機（ＩＧＡ　ＳＯＲＰ、Ｈｉｄｅｎ社製）に入れ、試料の質量が変化しなくなったのを確認した後、設定温度８５℃、湿度８５ＲＨ％に変更して１時間保持し、試料の質量変化から次のように吸水率を計算した。

吸水率＝（（［設定温度８５℃、湿度８５％ＲＨ時の試料の質量］－［設定温度２５℃、湿度０％ＲＨ時の試料の質量］）／［設定温度２５℃、湿度０％ＲＨ時の試料の質量］）×１００。

[0086] ［積層耐クラック性］

プレポリマー溶液（１－２）を用いて、６インチシリコンウェハ上に毎分１，５００回転で３０秒間スピンコートし、厚さ約７μｍの湿潤膜を形成した。ホットプレート（ＡＤＴ－１０１、コレット工業社製）による６０℃で９０秒のプリベークの後、露光機（ＵＬ－７０００、Ｑｕｉｎｔｅｌ社製）により照射エネルギーが１，５３０ｍＪ／ｃｍ^{2}になるように１００μｍ幅のライン＆スペースのパターン露光を行った。この膜をシクロヘキサノンで現像し、縦型炉を用い１９０℃で２時間、窒素雰囲気下でのファイナルベークを行い、膜厚約６．６μｍの硬化膜を得た。この１層目の硬化膜を塗布したウェハに、重ねて上記のプレポリマー溶液（１－２）を塗布し、プリベーク、露光、現像、ファイナルベークを順次行い、膜厚約７μｍの２層目の硬化膜を得た。露光を全面露光とした以外は１層目の形成時と同じにした。１層目のパターン部にクラックが発生しているかを顕微鏡（ＢＨ２－ＵＭＡ、オリンパス社製）で倍率５０倍にて観察した。クラックが発生していない膜をＯＫ、クラックが発生している膜をＮＧとした。

[0087] ［溶液貯蔵安定性］

プレポリマー溶液（１－２）の液調製直後の粘度を液粘度計（ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ　ＴＶ－２０、東機産業社製）で測定した。続いて、プレポリマー溶液（１－２）をバイアル管に入れて２５℃で保管し、２８日後の粘度を

液粘度計（ＶＩＳＣＯＭＥＴＥＲ　ＴＶ－２０、東機産業社製）で測定した。粘度変化率（液調製直後の粘度を基準とした時の、２８日後粘度の変化率）が５％以下の場合をＯＫ、５％を超える場合をＮＧとした。

[0088] ［ソフトベーク時の耐クラック性］

プレポリマー溶液（１－２）を用いて、６インチシリコンウェハ上に毎分２，０００回転で３０秒間スピンコートし、厚さ約７μｍの湿潤膜を形成した。この湿潤膜を所定温度に設定したホットプレート（ＡＤＴ－１０１、コレット工業社製）上に置いて、９０秒間加熱した。９０秒間加熱後、すぐにシリコンウェハを２０℃に設定したホットプレート（プレートＦＴＰ－２８１９０、アズワン社製）に置き、３０秒間冷却した。その後シリコンウェハを２５℃で保管し、クラックの発生を肉眼で観察した。クラックが発生していない膜をＯＫ、クラックが発生している膜をＮＧとした。

[0089] 例２～例１２における各成分の配合量（質量部）および評価結果は、（例１）とあわせて表１にまとめて示した。

（例２）

例１のカレンズＭＴ　ＰＥ１の添加量を０．１９ｇに変えた以外は実施例１と同様の方法で硬化性組成物を調製し、硬化膜を作製して評価を実施した。

[0090] （例３）

例１のカレンズＭＴ　ＰＥ１の添加量を０．３８ｇに変えた以外は実施例１と同様の方法で硬化性組成物を調製し、硬化膜を作製して評価を実施した。

[0091] （例４）

例１のカレンズＭＴ　ＰＥ１の添加量を０．００３８ｇに変えた以外は実施例１と同様の方法で硬化性組成物を調製し、硬化膜を作製して評価を実施した。

[0092] （例５）

例１のカレンズＭＴ　ＰＥ１の代わりに前記化合物（ｂ－１）（商品名：

カレンズＭＴ　ＢＤ１、昭和電工社製）を０．３８ｇ加えた以外は、実施例１と同様の方法で硬化性組成物を調製し、硬化膜を作製して評価を実施した。

[0093] （例６）

サンプル瓶に合成例２で得られたプレポリマー（Ａ－２）の３．８ｇ、感光剤としてＩＲＧＡＣＵＲＥ　３６９（チバスペシャリティーケミカルズ社製）の０．００７６ｇ、カレンズＭＴ　ＰＥ１（昭和電工社製）の０．３８ｇ、およびシクロヘキサノンの５．８１２ｇを加え、ポリマー濃度が３８質量%の溶液を調製した（プレポリマー溶液（２）とする）。このプレポリマー溶液（２）を用いて例１と同様に硬化膜を作製して評価を行った。

[0094] （例７）

サンプル瓶に合成例３で得られたプレポリマーを３．８ｇ、感光剤として２，６－ビス（４－アジドベンザル）－４－メチルシクロヘキサノンを０．０３８ｇ、カレンズＭＴ　ＰＥ１（昭和電工社製）を０．３８ｇ、およびシクロヘキサノンを５．８１２ｇ加えてポリマー濃度が３８質量%の溶液を調製した（プレポリマー溶液２とする）。このプレポリマー溶液２を用いて例１と同様に硬化膜を作製して評価を行った。

[0095] （例８）

サンプル瓶に合成例４で得られたプレポリマーを３．８ｇ、感光剤としてＩＲＧＡＣＵＲＥ　３６９（チバスペシャリティーケミカルズ社製）を０．０３８ｇ、カレンズＭＴ　ＢＤ１（昭和電工社製）を０．３８ｇ、およびシクロヘキサノンを５．８１２ｇ加えてポリマー濃度が３８質量%の溶液を調製した（プレポリマー溶液２とする）。このプレポリマー溶液２を用いて例１と同様に硬化膜を作製して評価を行った。

[0096] （例９）

例１のカレンズＭＴ　ＰＥ１を添加しなかった以外は例１と同様の方法で硬化性組成物を調製し、硬化膜を作製して評価を実施した。

[0097] （例１０）

例６のカレンズＭＴ　ＰＥ１を添加しなかった以外は例６と同様の方法で硬化性組成物を調製し、硬化膜を作製して評価を実施した。

[0098] （例１１）

例７のカレンズＭＴ　ＰＥ１を添加しなかった以外は例７と同様の方法で硬化性組成物を調製し、硬化膜を作製して評価を実施した。

[0099] （例１２）

例８のカレンズＭＴ　ＢＤ１を添加しなかった以外は例８と同様の方法で硬化性組成物を調製し、硬化膜を作製して評価を実施した。

[0100]

[表1]

例			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
硬化性組成物（質量部）	プレポリマー（A）	（A－1）	100	100	100	100	100				100			
		（A－2）						100				100		
		（A－3）							100				100	
		（A－4）								100				100
	チオール系化合物（B）	PE1	1	5	10	01		10	10					
		BD1					10			10				
物性	比誘電率（1MHz）	（－）			2.87			2.50	2.56	2.59	2.82	2.42	2.48	2.53
	残留応力	（MPa）	29.1	27.6	27.0		26.2				32.0			
	弾性率	（GPa）	1.6	1.5	1.5		1.6				1.3			
	引張破断応力	（MPa）	108	96	89		82				90			
	引張破断伸度	（%）	29	39	38		34				17			
	吸水率（85C/85%RH）	（%）			0.498						0.445			
	積層耐クラック性	（－）			OK		OK				OK			
	溶液貯蔵安定性	液調整直後粘度（mPa・s）		775	857									
		28日後粘度（mPa・s）		773	865									
		粘度変化率(%)		0.3	0.9									
		評価		OK	OK									
プロセス	ソフトベーク時の耐クラック性	65℃	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG			
		80℃	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	NG	NG	NG	NG
		120℃	OK	OK	OK	NG	OK	OK	OK	OK				

[0101] 表１に示されているように、例２、および例３のプレポリマー溶液の貯蔵安定性は良好であった。また、例１～８で得られた硬化膜は、比誘電率が低く、残留応力が小さく、弾性率が高く、引張破断伸度が高く、ソフトベーク時の耐クラック性が、８０℃でもクラックが発生しないという、優れた特性を有していた。特に例１～３および５では、ソフトベーク時の耐クラック性が、１２０℃でもクラックが発生しなかった。また、例４はチオール系化合物（Ｂ）としてＰＥ１を０．１質量部（プレポリマーの１００質量部に対して）使用しただけでも、使用しない例９と比べて良好なソフトベーク時の耐クラック性を有していた。すなわち、例９が６５℃でもクラックが発生するのに対し、例４は８０℃でもクラックが発生しなかった。

[0102] 一方、硬化性組成物にチオール系化合物（Ｂ）を添加しなかった例９～１２で得られた硬化膜は、比誘電率は低いが、残留応力が高く、弾性率が低く、引張破断伸度が低く、ソフトベーク時クラック試験において、８０℃でもクラックが発生した。

産業上の利用可能性

[0103] 本発明の硬化性組成物を用いれば、高靭性、低膜ストレス、低誘電率の硬化膜が提供され、得られた硬化膜は多層配線板、光伝送体用の膜として使用できる。

なお、２００９年１０月２２日に出願された日本特許出願２００９－２４３６８２号の明細書、特許請求の範囲、及び要約書の全内容をここに引用し、本発明の明細書の開示として、取り入れるものである。

請求の範囲

[請求項1] 架橋性官能基を有する含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）と、

１分子あたりメルカプト基を２～１０個有するチオール系化合物（Ｂ）とを含むことを特徴とする、硬化性組成物。

[請求項2] 前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）の１００質量部に対する、チオール系化合物（Ｂ）の割合が０．０１～２０質量部である、請求項１に記載の硬化性組成物。

[請求項3] 前記チオール系化合物（Ｂ）が１分子あたりメルカプト基を２～６個有する、請求項１または２に記載の硬化性組成物。

[請求項4] 前記チオール系化合物（Ｂ）が下式（１）で表わされる基を１個以上有する化合物である、請求項１～３のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

$HS-CH(R^1)-CH_2-CO-$ ・・・式（１）

（ただし、R^1は炭素数が１～２０の１価炭化水素基。）

[請求項5] 前記チオール系化合物（Ｂ）が下式（２）で表わされる化合物である、請求項１～４のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

$(R^aO-R^b)_n-R^c$ ・・・式（２）

（ただし、R^aはＨＳ－ＣＨ（R^1）－CH_2－ＣＯ－基、R^1は炭素数が１～２０の１価炭化水素基、R^bは炭素数が１～１０の２価炭化水素基、R^cは窒素原子または酸素原子を含んでもよい炭素数が１～２０のｎ価炭化水素基、ｎは２～１０の整数。）

[請求項6] 前記含フッ素ポリアリーレンプレポリマー（Ａ）の架橋性官能基が、ビニル基、メタクリロイル基、メタクリロイルオキシ基、アクリロイル基、アクリロイルオキシ基、トリフルオロビニルオキシ基、エチニル基、およびシクロブタレン環からなる群から選ばれる１種以上である、請求項１～５のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

[請求項7] さらに感光剤を含む、請求項１～６のいずれか一項に記載の硬化性

組成物。

[請求項8] 請求項１～７のいずれか一項に記載の硬化性組成物と溶媒とを含む塗布用組成物。

[請求項9] 請求項１～７のいずれか一項に記載の硬化性組成物を硬化させて得られる硬化膜。

[請求項10] 誘電率が２．５～３．５である、請求項９に記載の硬化膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/068520

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G75/04(2006.01)i, *C09D7/12*(2006.01)i, *C09D155/00*(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G75/00-75/32, C09D7/00-7/14, C09D155/00-155/04, C09D181/00-181/10

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	1996-2011
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2011	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2011

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 61-73740 A (Asahi Chemical Industry Co., Ltd.), 15 April 1986 (15.04.1986), claims; page 3, upper right column, line 11 to page 6, lower left column, line 14; page 10, upper left column, line 18 to lower left column, line 9 (Family: none)	1-10
A	JP 11-80308 A (Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.), 26 March 1999 (26.03.1999), claims; paragraphs [0058] to [0059] (Family: none)	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
06 January, 2011 (06.01.11)	18 January, 2011 (18.01.11)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/068520

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 2008-231409 A (Mitsubishi Rayon Co., Ltd.), 02 October 2008 (02.10.2008), claims (Family: none)	1-10
A	JP 2005-533873 A (CDT Oxford Ltd.), 10 November 2005 (10.11.2005), claims & US 2006/0057423 A1 & EP 1483354 A & WO 2003/076548 A1	1-10
A	JP 2005-139401 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 02 June 2005 (02.06.2005), claims (Family: none)	1-10
A	WO 2007/119384 A1 (Asahi Glass Co., Ltd.), 25 October 2007 (25.10.2007), claims & US 2009/0017265 A1 & EP 1995635 A1	1-10
P,A	JP 2010-168452 A (Nippon Steel Chemical Co., Ltd.), 05 August 2010 (05.08.2010), claims (Family: none)	1-10

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／０６８５２０

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G75/04(2006.01)i, C09D7/12(2006.01)i, C09D155/00(2006.01)i

Ｂ．　調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G75/00-75/32, C09D7/00-7/14, C09D155/00-155/04, C09D181/00-181/10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１１年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１１年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１１年

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

Ｃ．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
X	JP 61-73740 A (旭化成工業株式会社) 1986.04.15, 特許請求の範囲, 第3頁右上欄第11行-第6頁左下欄第14行, 第10頁左上欄第18行-左下欄第9行（ファミリーなし）	1-10
A	JP 11-80308 A (住友精化株式会社) 1999.03.26, 特許請求の範囲, 【0058】-【0059】（ファミリーなし）	1-10
A	JP 2008-231409 A (三菱レイヨン株式会社) 2008.10.02, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-10

☑　Ｃ欄の続きにも文献が列挙されている。

☐　パテントファミリーに関する別紙を参照。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「Ｅ」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「Ｌ」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「Ｏ」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「Ｐ」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
「Ｔ」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「Ｘ」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Ｙ」特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ０６．０１．２０１１	国際調査報告の発送日 １８．０１．２０１１
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 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）　４Ｊ　４５１３ 佐藤　のぞみ 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７

Ｃ（続き）．　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー＊	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2005-533873 A (シーディーティー　オックスフォード　リミテッド) 2005.11.10, 特許請求の範囲 & US 2006/0057423 A1 & EP 1483354 A & WO 2003/076548 A1	1-10
A	JP 2005-139401 A (積水化学工業株式会社) 2005.06.02, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-10
A	WO 2007/119384 A1 (旭硝子株式会社) 2007.10.25, 請求の範囲 & US 2009/0017265 A1 & EP 1995635 A1	1-10
PA	JP 2010-168452 A (新日鐵化学株式会社) 2010.08.05, 特許請求の範囲（ファミリーなし）	1-10