

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性樹脂シート、硬化物、中空構造体、電子部品および弾性波フィルター

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、感光性樹脂シート、硬化物、中空構造体、電子部品および弾性波フィルターに関する。

背景技術

[0002] 感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィー技術によって微細加工が可能であることから、配線基板の絶縁膜として広く使用されている。さらに感光性樹脂組成物をシート状に成形した材料では、シート状である特徴を活かし、電子部品の中空構造体形成のための屋根材への適用が進んでいる。近年では、中空構造体の屋根を形成する感光性樹脂シートに対し、微細な貫通孔を形成するためのパターン加工性、封止工程に耐える耐圧性が要求されている。耐圧性向上のために無機フィラーを添加し、弾性率を高める手法が提案されており、中でも特許文献1で提案された、感光性樹脂組成物と屈折率を整合させたガラスフィラーを添加する技術は、フィラー添加による耐圧性向上に加え、露光に用いる光の散乱を抑制し、パターン加工性も両立できることが期待される。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2015-118194号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] しかしながら、特許文献1に記載の感光性樹脂組成物は、要求特性が高まっている中空構造体の屋根材に適応するにあたり、十分なパターン加工性お

よび耐圧性を有していない課題があった。

[0005] 本発明は、以上の問題を解決するためのものであって、パターン加工性および耐圧性に優れた感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0006] 上記課題を解決するための本発明は、以下である。

(A) ポリマー、(B) ラジカル重合性化合物、(C) 光重合開始剤、及び(D) 無機フィラーを含む感光性樹脂組成物であって、

前記(B) ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量が、平均で 70 g/eq 以上 200 g/eq 以下である、感光性樹脂組成物。

発明の効果

[0007] 本発明によれば、微細な加工がされた耐圧性に優れる絶縁膜を形成することができる。本発明の感光性樹脂組成物は、高解像度および高弾性率を要求される基板用途や、さらに耐圧性も要求される中空構造体を有する電子部品用途に好適に用いることができる。

図面の簡単な説明

[0008] [図1]本発明の中空構造体を形成するための凸部が形成された一態様を示した平面模式図である。

[図2]本発明の感光性樹脂シートを用いて中空構造体を形成する方法の例を示した模式図である。

発明を実施するための形態

[0009] 本発明は、(A) ポリマー、(B) ラジカル重合性化合物、(C) 光重合開始剤、及び(D) 無機フィラーを含む感光性樹脂組成物であって、前記(B) ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量が、平均で 70 g/eq 以上 200 g/eq 以下である、感光性樹脂組成物である。以下、これについて詳細を下記する。

[0010] [(A) ポリマー]

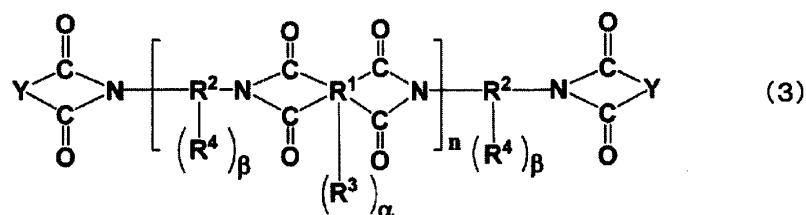
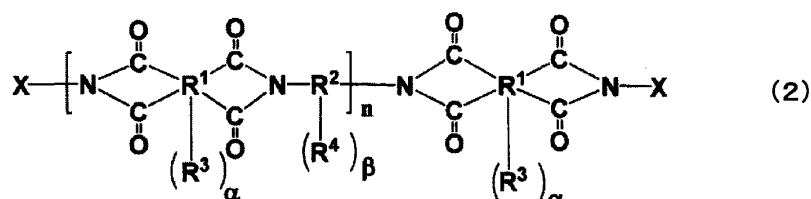
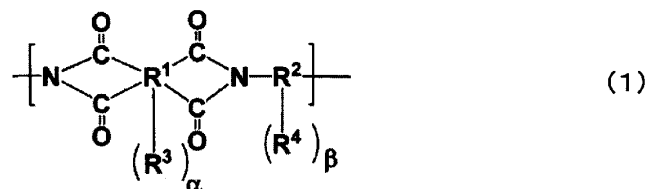
本発明の感光性樹脂組成物は、(A) ポリマーを含有する。(A) ポリマ

ーを含有することで、感光性樹脂組成物の厚膜形成が容易となり、用途に応じた膜厚調整が容易となる。(A) ポリマーの主骨格は特に限定されないが、(メタ) アクリルポリマー、エポキシポリマー、ポリウレタン、ポリベンゾオキサジン、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミド前駆体、ポリイミドなどを用いることができる。中でも耐熱性の観点から、(A) ポリマーは、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、それらいずれかの前駆体、及びそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂を含むこと、つまり、ポリベンゾオキサゾール前駆体、ポリベンゾオキサゾール、ポリイミド前駆体、ポリイミド、これらの共重合体を含むことが好ましい。そして(A) ポリマーは、ポリイミド前駆体、ポリイミドを含むことがより好ましく、パターン加工後の熱処理温度を下げられる観点からポリイミドを含むことが特に好ましい。

[0011] (A) ポリマーに含まれる樹脂は、現像液に溶解することが好ましく、特にアルカリ可溶性であることが好ましい。ここでいうアルカリ可溶性とは、2.38重量%水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液への溶解度が0.1g/100mL以上になることを指す。感光性樹脂組成物の主成分である(A) ポリマーにアルカリ可溶性を付与することで、感光性樹脂組成物のアルカリ現像液への溶解が促進されて、良好なパターン形状を得ることができる。(A) ポリマーに対してアルカリ可溶性を付与する官能基、つまりアルカリ可溶性基としては、フェノール性水酸基、チオール基、カルボキシル基、スルホン酸基などが挙げられるが、アルカリ可溶性基としてフェノール性水酸基、カルボキシル基のいずれか又は両方を有することが好ましい。

[0012] (A) ポリマーについて、ポリイミドの好適な例を以下に示す。(A) ポリマーとしてポリイミドを用いる場合、下記一般式(1)で表される構造単位を有する一種以上のポリイミドを含有することが好ましく、下記一般式(2)または(3)で表される一種以上のポリイミドを含有することがさらに好ましい。

[0013] [化1]



[0014] 一般式(1)～(3)中、Xは、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基のうち少なくとも一つを有する1価の有機基を表す。Yは、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基のうち少なくとも一つを有する2価の有機基を表す。XおよびYは、フェノール性水酸基またはチオール基を有することが好ましく、フェノール性水酸基を有することが特に好ましい。

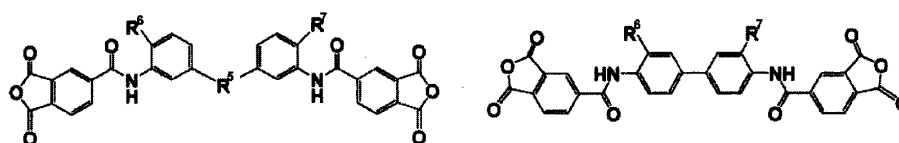
[0015] また、R¹は4～14価の有機基を表し、R²は2～12価の有機基を表す。R³およびR⁴は、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基を表す。R³およびR⁴は、フェノール性水酸基またはカルボキシル基であることが好ましく、フェノール性水酸基であることが特に好ましい。

- [0016] また、 α および β は、それぞれ独立に0～10の範囲の整数を表す。このような α および β において、 $\alpha + \beta$ が1以上であることが好ましい。 n は、ポリマーの構造単位の繰り返し数を表す。この n の範囲は、3～200である。 n が3以上であれば、感光性樹脂組成物の厚膜加工性をより向上させることができる。この厚膜加工性の向上という観点から、 n は5以上であることが好ましい。一方、 n が200以下であれば、アルカリ現像液に対するアルカリ可溶性ポリイミド(a)の溶解性を向上させることができる。この溶解性の向上という観点から、 n は100以下であることが好ましい。
- [0017] 上記一般式(1)～(3)において、 R^1 は、テトラカルボン酸二無水物由来の構造を有する4～14価の有機基である。なかでも R^1 は、芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基であることが好ましい。
- [0018] テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族のテトラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、9, 9-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)フルオレン酸二無水物、9, 9-ビス{4-

3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル}フルオレン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物などが挙げられる。脂肪族のテトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物などが挙げられる。

[0019] また、テトラカルボン酸二無水物としては、下記に示す構造を有する酸二無水物を挙げることができる。本実施形態では、テトラカルボン酸二無水物として、上述した芳香族テトラカルボン酸二無水物、脂肪族のテトラカルボン酸二無水物、および下記に示す構造を有する酸二無水物のうちの2種類以上を用いてもよい。

[0020] [化2]



[0021] ここで、 R^5 は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ および SO_2 より選ばれる基を、 R^6 および R^7 は、それぞれ独立に、カルボキシル基、水酸基、スルホン酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0022] 上記一般式(1)～(3)において、 R^2 は、ジアミン由来の構造を有する2～12価の有機基である。なかでも芳香族基または環状脂肪族基を含有する炭素原子数5～40の有機基であることが好ましい。

[0023] ジアミンとしては、例えば、ヒドロキシル基含有ジアミン、カルボキシル基含有ジアミン、チオール基含有ジアミン、芳香族ジアミン、これらの芳香族環の水素原子のうち少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、脂肪族ジアミンなどが挙げられる。

[0024] ヒドロキシル基含有ジアミンとしては、例えば、ビスー（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、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）メチレン、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシ）ビフェニル、ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）フルオレンなどが挙げられる。カルボキシル基含有ジアミンとしては、例えば、２，２－ビス〔３－アミノ－４－カルボキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－アミノ－３－カルボキシフェニル〕プロパン、２，２－ビス〔３－アミノ－４－カルボキシフェニル〕ヘキサフルオロプロパン、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシジフェニルメタン、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジカルボキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－３，３’－ジカルボキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－２，２’－ジカルボキシジフェニルスルホン、４，４’－ジアミノ－２，２’，５，５’－テトラカルボキシジフェニルスルホン、２，２－ビス〔４－（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）フェニル〕プロパン、２，２－ビス〔４－（４－アミノ－３－カルボキシフェノキシ）フェニル〕スルホンなどが挙げられる。チオール基含有ジアミンとしては、例えば、ジメルカプトフェニレンジアミンなどが挙げられる。

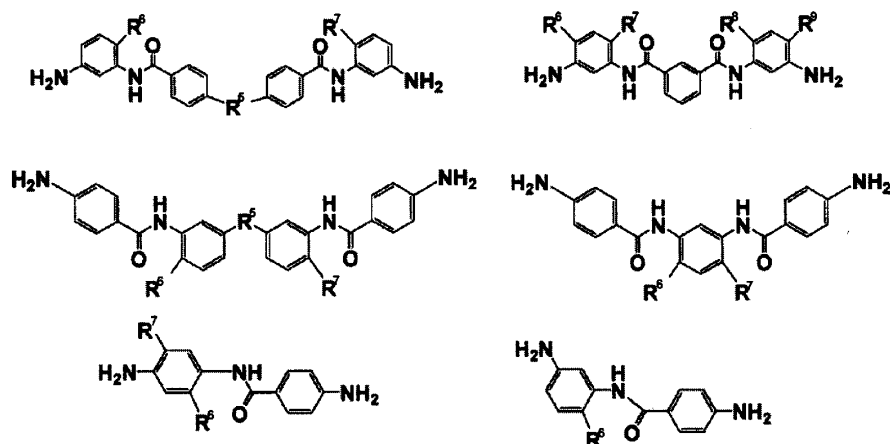
[0025] 芳香族ジアミンとしては、例えば、３，３’－ジアミノジフェニルエーテル、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル、３，３’－ジアミノジフェニルメタン、３，４’－ジアミノジフェニルメタン、４，４’－ジアミノジフェニルメタン、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン、３，４’－ジアミノジフェニルスルホン、４，４’

ージアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 5-ナフタレンジアミン、2, 6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}エーテル、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジエチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2', 3, 3'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンなどが挙げられる。脂肪族ジアミンとしては、例えば、シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどが挙げられる。

[0026] また、ジアミンとしては、例えば、下記に示す構造を有するジアミンが挙げられる。本実施形態では、ジアミンとして、上述したヒドロキシル基含有ジアミン、カルボキシル基含有ジアミン、チオール基含有ジアミン、芳香族ジアミン、これらの芳香族環の水素原子のうち少なくとも一部をアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、脂肪族ジアミン、および下記に示す構造を有するジアミンのうちの2種類以上を用いてもよい。

[0027]

[化3]

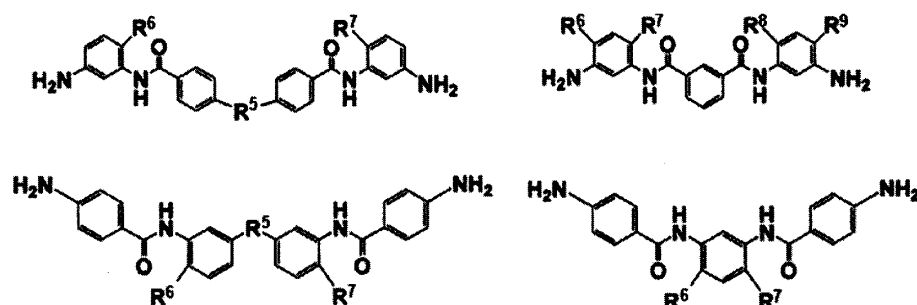


[0028] ここで、 R^5 は酸素原子、 $C(CF_3)_2$ 、 $C(CH_3)_2$ および SO_2 より選ばれる基を、 $R^6 \sim R^9$ はそれぞれ独立に、カルボキシ基、水酸基、スルホン酸基およびチオール基より選ばれる基を表す。

[0029] 上述したジアミンのうち、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、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メチレン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシ)ビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)フルオレン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-アミノ-3-カルボキシフェニル]プロパン、2, 2-ビス[3-アミノ-4-カルボキシフェニル]ヘキサフルオロプロパン、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノ-2, 2', 5, 5'-テトラカルボキシジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノ-3,

3 ‘-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4’-ジアミノ-2, 2 ‘-ジカルボキシジフェニルスルホン、4, 4’-ジアミノ-2, 2 ‘, 5, 5’-テトラカルボキシジフェニルスルホン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]プロパン、2, 2-ビス[4-(4-アミノ-3-カルボキシフェノキシ)フェニル]スルホン、3, 3’-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4’-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4’-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3’-ジアミノジフェニルメタン、3, 4’-ジアミノジフェニルメタン、4, 4’-ジアミノジフェニルメタン、3, 3’-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4’-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4’-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4’-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4’-ジアミノジフェニルスルフィド、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレンおよび下記に示す構造を有するジアミンが好ましい。

[0030] [化4]



[0031] また、上記一般式(1)～(3)において、R³およびR⁴は、上述したように、それぞれ独立にカルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基またはチオール基を表す。これらのR³およびR⁴のアルカリ可溶性基の量を調整することにより、アルカリ可溶性ポリイミド(a)のアルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するため、所望の溶解速度を有する感光性樹脂組成物を得ることができる。

- [0032] さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で R^2 にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン、ビス（p-アミノフェニル）オクタメチルペンタシロキサンなどを1～10モル%共重合したものなどがあげられる。
- [0033] 一般式（2）において、Xは末端封止剤である1級モノアミンに由来する。末端封止剤として用いられる1級モノアミンとしては、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4, 6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。
- [0034] また、一般式（3）において、Yは末端封止剤であるジカルボン酸無水物に由来する。末端封止剤として用いられる酸無水物としては、4-カルボキシフタル酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物、シス-アコニット酸無水物などが好ましい。これらは単独でまたは2種以上を組み合わせ使用される。
- [0035] 本発明に用いられるアルカリ可溶性ポリイミドは、一般式（1）～（3）

で表される構造のみからなるものであっても良いし、アルカリ可溶性を有する他の構造との混合体であっても良い。その際、一般式(1)～(3)で表される構造のアルカリ可溶性ポリイミドを、アルカリ可溶性ポリイミド全体の重量に対して30重量%以上含有していることが好ましい。さらに、好ましくは60重量%以上である。30重量%以上であれば、熱硬化時の収縮を抑えることができ、厚膜作製に好適である。混合されるポリイミドの種類および量は、最終加熱処理によって得られるポリイミドの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

[0036] アルカリ可溶性ポリイミドは、ジアミンの一部を末端封止剤であるモノアミンに置き換えて、または、テトラカルボン酸二無水物を、末端封止剤であるジカルボン酸無水物に置き換えて、公知の方法を利用して合成することができる。例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物とモノアミンを反応させる方法、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジカルボン酸無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後ジアミンとモノアミンと縮合剤の存在下で反応させる方法などの方法を利用して、ポリイミド前駆体を得る。その後、得られたポリイミド前駆体を、公知のイミド化反応法を用いて完全イミド化させる方法を利用してポリイミドを合成することができる。

[0037] また、アルカリ可溶性ポリイミドのイミド化率は、例えば、以下の方法で容易に求めることができる。ここで、イミド化率とは、前記のようにポリイミド前駆体を経てポリイミドを合成するにあたって、ポリイミド前駆体のうち、何モル%がポリイミドに転換しているかを意味する。まず、ポリマーの赤外吸収スペクトルを測定し、ポリイミドに起因するイミド構造の吸収ピーク(1780 cm⁻¹付近、1377 cm⁻¹付近)の存在を確認する。次に、そのポリマーについて、350℃で1時間熱処理した後、再度、赤外吸収スペクトルを測定し、熱処理前と熱処理後の1377 cm⁻¹付近のピーク強度を比較する。熱処理後のポリマーのイミド化率を100%として、熱処理前のポリマーのイミド化率を求める。ポリマーのイミド化率は90%以上であ

ることが好ましい。

[0038] アルカリ可溶性ポリイミドに導入された末端封止剤は、以下の方法で検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリイミドを、酸性溶液に溶解して、ポリイミドの構成単位であるアミン成分とカルボン酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー（GC）や、NMRにより測定する。これとは別に、末端封止剤が導入されたポリイミドを直接、熱分解ガスクロマトグラフ（PGC）や赤外スペクトルおよび ^{13}C NMRスペクトルを用いて測定しても、検出可能である。

[0039] （A）ポリマーの含有量は、後述する（D）無機フィラーを除いた、感光性樹脂組成物の固形分100質量%中、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。（A）ポリマーの含有量が多いほど、硬化物の貯蔵弾性率および耐圧性を向上することが可能である。一方で（A）ポリマーの含有量は、後述する（D）無機フィラーを除いた、感光性樹脂組成物の固形分100質量%中、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることがさらに好ましい。（A）ポリマーの含有量が少ないほど、感光性樹脂シートのラミネート性を向上することができる。

[0040] 〔（B）ラジカル重合性化合物〕

本発明の感光性樹脂組成物は、（B）ラジカル重合性化合物を含有する。

（B）ラジカル重合性化合物は、分子内にラジカル重合性を示す官能基を有する。ラジカル重合性を示す官能基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、プロパルギル基等などが挙げられる。これらの中でも、アクリロイル基、メタクリロイル基を有する化合物が重合性の面で好ましい。以下、アクリロイル基またはメタクリロイル基を有する化合物を（メタ）アクリル化合物と称する。

[0041] 本発明においては、（B）ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量が平均で70 g / e q 以上200 g / e q 以下である。

- [0042] (B) ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量は、平均で 70 g/e q 以上であり、 80 g/e q 以上であることがより好ましく、 90 g/e q 以上であることがさらに好ましく、 100 g/e q 以上であることが特に好ましい。ラジカル重合性官能基当量が大きいほど、硬化物の伸度を向上することができ、クラックの発生を抑制することが可能となる。一方で、
- (B) ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量が平均で、 200 g/e q 以下であり、 180 g/e q 以下であることがより好ましく、 160 g/e q 以下であることがさらに好ましく、 140 g/e q 以下であることが特に好ましい。ラジカル重合性官能基当量が小さいほど、硬化物の貯蔵弾性率および耐圧性を向上することが可能であり、封止工程時に屋根の形状を保持することが可能となる。また、後述する (D) 無機フィラー由来のパターン膨潤を抑え、高解像度なパターンを形成することが可能となる。これは、ラジカル重合性官能基当量が小さくなったことで、光硬化時の架橋密度が向上し、露光部と未露光部の溶解コントラスト差が大きくなったためと推測される。
- [0043] ラジカル重合性官能基当量は、下記式より求められる。
- [0044] ラジカル重合性官能基当量 = (分子量 / 同一分子中のラジカル重合性を示す官能基の数)
- また、その平均とは、各 (B) ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量を質量割合で平均値化したものである。
- [0045] (B) ラジカル重合性化合物の平均官能基数としては、2 以上であることが好ましく、3 以上であることがより好ましい。平均官能基数が大きいほど、硬化物の耐熱性を向上することが可能となる。一方で (B) ラジカル重合性化合物の平均官能基数としては、6 以下であることが好ましく、4 以下であることがより好ましい。平均官能基数が小さいほど、硬化物のクラックの発生を抑制することが可能となる。
- [0046] (B) ラジカル重合性化合物は、ラジカル重合性官能基当量が平均で 70 g/e q 以上 200 g/e q 以下となれば特に限定されず、(メタ) アクリ

ル化合物としては、例えば、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ブチルアクリレート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルアクリレートグリシジルエーテル、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジアクリレート、1, 4-ブタンジオールジメタクリレート、1, 6-ヘキサジオールジアクリレート、1, 6-ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9-ノナンジオールジメタクリレート、1, 10-デカンジオールジメタクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、1, 3-アダマンタンジアクリレート、1, 3-アダマンタンジメタクリレート、1, 3, 5-アダマンタントリアクリレート、1, 3, 5-アダマンタントリメタクリレート、5-ヒドロキシ-1, 3-アダマンタンジアクリレート、5-ヒドロキシ-1, 3-アダマンタンジメタクリレート、ペンタシクロペンタデカンジメタノールジアクリレート、ペンタシクロペンタデカンジメタノールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1, 3-ジアクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、1, 3-ジメタクリロ

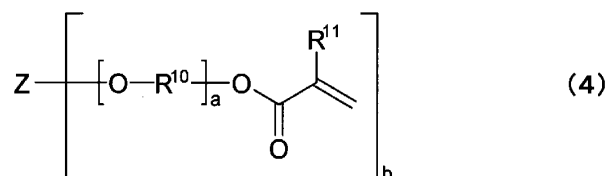
イルオキシ-2-ヒドロキシプロパン、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジニルアクリレート、ジオキサングリコールジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールAメタクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロポキシ化エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、プロピレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジメタクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリアクリレート、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性トリメタクリレート等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせて使用される。

[0047] (B) ラジカル重合性化合物の含有量は、(A) ポリマー100質量部に対して、10質量部以上が好ましく、20質量部以上がより好ましく、30質量部以上がさらに好ましく、50質量部以上が特に好ましい。10質量部以上とすることで、現像時の露光部の膜減りを低減することができる。一方で、(B) ラジカル重合性化合物の含有量は、(A) ポリマー100質量部に対して、300質量部以下が好ましく、200質量部以下がより好ましく、100質量部以下がさらに好ましく、80質量部以下が特に好ましい。300質量部以下とすることで、硬化物の耐熱性を向上させることができる。

[0048] (B) ラジカル重合性化合物として、一般式(4)で表される化合物を含有することが好ましい。

[0049]

[化5]



[0050] 一般式(4)中、 R^{10} は炭素数1～5の炭化水素基、 R^{11} は水素又はメチル基を表す。 Z は有機基を表す。 a は0～1の整数を表し、 b は2～10の整数を表す。 a は0であることが好ましい。 Z が環状骨格を持たない場合、 b は4～8であることが好ましく、 Z が環状骨格を持つ場合、 b は2～4であることが好ましく、環状骨格を持つ場合、環状骨格が脂環骨格であることが好ましい。

[0051] (B)ラジカル重合性化合物の総質量を100質量%とした際に、下記一般式(4)で表される化合物の含有量が70質量%以上100質量%以下であることが好ましく、80質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、90質量%以上100質量%以下であることがさらに好ましい。硬化物の貯蔵弾性率および耐圧性を向上することが可能であり、封止工程時に屋根の形状を保持することが可能となる。また、後述する(D)無機フィラー由来のパターン膨潤を抑え、高解像度なパターンを形成することが可能となる。

[0052] さらに本発明の感光性樹脂組成物中の(B)ラジカル重合性化合物は、(B1)環状構造を持たず、ラジカル重合性官能基当量が80～120 g/eqであるラジカル重合性化合物(以下、(B1)成分という)を含有することが好ましい。(B1)成分を含有することで、硬化物の貯蔵弾性率および耐圧性を向上することが可能である。

[0053] (B1)成分の官能基数は3以上であることが好ましく、4以上であることがさらに好ましい。官能基数を3以上とすることで、硬化物の耐熱性を向上することが可能である。一方で、(B1)成分の官能基数は、10以下が

好ましく、8以下がより好ましい。官能基数を10以下とすることで硬化物のクラックの発生を抑制することが可能となる。

[0054] (B1) 成分の具体例としては、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0055] (B) ラジカル重合性化合物は、(B2) 脂環構造を有し、ラジカル重合性官能基当量が130~200 g/e qであるラジカル重合性化合物（以下、(B2) 成分という）を含有することが好ましい。(B2) 成分を含有することで、硬化物の貯蔵弾性率および耐圧性を向上しつつ、伸度を向上することが可能である。

[0056] (B2) 成分の官能基数は2以上であることが好ましい。官能基数を2以上とすることで、硬化物の耐熱性を向上することが可能である。一方で、(B2) 成分の官能基数は、6以下が好ましく、4以下がより好ましい。官能基数を6以下とすることで硬化物のクラックの発生を抑制することが可能となる。

[0057] (B2) 成分の具体例としては、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、1, 3-アダマンタンジアクリレート、1, 3-アダマンタンジメタクリレート、1, 3, 5-アダマンタントリアクリレート、1, 3, 5-アダマンタントリメタクリレート、5-ヒドロキシー1, 3-アダマンタンジアクリレート、5-ヒドロキシー1, 3-アダマンタンジメタクリレート、ビス-(2-アクリロキシエチル) イソシアヌレート、トリス-(2-アクリロキシエチル) イソ

シアヌレート等を挙げることができるが、これらに限定されない。

[0058] (B) ラジカル重合性化合物の総質量を100質量%とした際に、(B1)成分及び(B2)成分の総質量が、70質量%以上100質量%以下であることが好ましく、80質量%以上100質量%以下であることがより好ましく、90質量%以上100質量%以下であることがさらに好ましい。硬化物の貯蔵弾性率および耐圧性を向上することが可能であり、封止工程時に屋根の形状を保持することが可能となる。また、後述する(D)無機フィラー由来のパターン膨潤を抑え、高解像度なパターンを形成することが可能となる。

[0059] また本発明においては、(B1)成分及び(B2)成分の総質量を100質量%とした際に、(B1)成分の含有量が20質量%以上80質量%以下であることが好ましい。つまり(B1)成分及び(B2)成分の総質量を100質量%とした際に、(B1)成分の含有量が、20質量%以上であることが好ましく、30質量%以上であることがより好ましく、40質量%以上であることがさらに好ましい。20質量%以上とすることで硬化物の貯蔵弾性率および耐圧性を向上することが可能である。一方で(B1)成分及び(B2)成分の総質量を100質量%とした際に、(B1)成分の含有量が、80質量%以下であることが好ましく、70質量%以下であることがより好ましく、60質量%以下であることがさらに好ましい。80質量%以下とすることで硬化物の伸度を向上することが可能である。

[0060] [(C) 光重合開始剤]

本発明の感光性樹脂組成物は、(C)光重合開始剤を含有する。(C)光重合開始剤を含有させることで、前述した(B)ラジカル重合性化合物のラジカル重合が進行し、樹脂組成物の膜の露光部がアルカリ現像液に対して不溶化することで、ネガ型のパターンを形成することができる。

[0061] (C) 光重合開始剤の例としては、ベンゾフェノン類、グリシン類、メルカプト類、オキシム類、アシルフォスフィン類、 α -アミノアルキルフェノン類などが挙げられ、中でもアシルフォスフィン類、オキシム類が好適に用

いられる。光重合開始剤は1種で用いてもよく、2種以上を組み合わせで使用してもよい。

[0062] (C) 光重合開始剤の具体例としては、ベンゾフェノン、ミヒラースケトン、4, 4, -ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、3, 3, 4, 4, -テトラ(t-ブチルパーオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドン、3, 5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-エチル-4-ピペリドンなどのベンジリデン類、7-ジエチルアミノ-3-ノニルクマリン、4, 6-ジメチル-3-エチルアミノクマリン、3, 3-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)、7-ジエチルアミノ-3-(1-メチルメチルベンゾイミダゾリル)クマリン、3-(2-ベンゾチアゾリル)-7-ジエチルアミノクマリンなどのクマリン類、2-t-ブチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、1, 2-ベンズアントラキノンなどのアントラキノン類、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのベンゾイン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントンなどのチオキサントン類、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンゾキサゾール、2-メルカプトベンズイミダゾールなどのメルカプト類、N-フェニルグリシン、N-メチル-N-フェニルグリシン、N-エチル-N-(p-クロロフェニル)グリシン、N-(4-シアノフェニル)グリシンなどのグリシン類、1-フェニル-1, 2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(o-ベンゾイル)オキシム、ビス(α -イソニトロソプロピオフェノンオキシム)イソフタル、1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)]

フェニル] - 2 - (o-ベンゾイルオキシム)、エタノン-1 - [9-エチル-6 - (2-メチルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] - 1 - (o-アセチルオキシム) などのオキシム類、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイドなどのアシルフォスフィン類、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1 - (4-モルフォリノフェニル) - ブタン-1-オン、2-メチル-1 [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2-モルフォリノプロパン-1-オンなどの α -アミノアルキルフェノン類、2, 2' - ビス(o-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニルビイミダゾール、などが挙げられる。

[0063] なかでも好ましいアシルフォスフィン類およびオキシム類の例としては、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-フォスフィンオキサイド、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) - フェニルフォスフィンオキサイド、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2 - (o-エトキシカルボニル) オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2 - (o-ベンゾイル) オキシム、ビス(α -イソニトロソプロピオフェノンオキシム) イソフタル、1, 2-オクタンジオン-1 - [4 - (フェニルチオ) フェニル] - 2 - (o-ベンゾイルオキシム)、エタノン-1 - [9-エチル-6 - (2-メチルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] - 1 - (o-アセチルオキシム)、(株)株式会社ADEKA製のアデカアークルズ(登録商標)N-1919、NCI-831、NCI-930、BASF株式会社製OXE-01、OXE-02、OXE-03、OXE-04から選ばれた化合物である。

[0064] (C) 光重合開始剤の含有量は、(A) ポリマー100質量部中、0.5質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、2質量部以上であることがさらに好ましい。(C) 光重合開始剤の含有量を0.5質量部以上とすることで、感光性樹脂組成物の露光に対する感度を向上することができる。一方で(C) 光重合開始剤の含有量は、(A) ポリ

マー１００質量部中、３０質量部以下であることが好ましく、２０質量部以下であることがより好ましく、１５０質量部以下であることがさらに好ましい。（Ｃ）光重合開始剤の含有量を３０質量部以下とすることで、深部まで光を透過することが可能となり、良好なパターン形状を得ることができる。

[0065] 〔（Ｄ）無機フィラー〕

本発明の感光性樹脂組成物は、（Ｄ）無機フィラーを含有する。（Ｄ）無機フィラーを含有することにより貯蔵弾性率などの機械特性や耐薬品性を向上させることができる。それによって、封止工程時に屋根の形状を保持することが可能となる。（Ｄ）無機フィラーとしては、タルク、無定形シリカ、結晶性シリカ、溶融シリカおよび球状シリカ等のケイ素酸化物、酸化チタン、酸化アルミニウム、酸化カルシウム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、フライアッシュ、脱水汚泥、天然シリカ、合成シリカ、カオリン、クレー、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、マイカ、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、珪酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、焼成タルク、ウォラストナイト、チタン酸カリウム、硫酸マグネシウム、硫酸カルシウム、燐酸マグネシウム、セピオライト、ゾノライト、窒化ホウ素、ホウ酸アルミニウム、ガラス、シリカバルーン、ガラスバルーン、製鉄スラグ、銅、鉄、酸化鉄、セングスト、アルニコ磁石、各種フェライト等の磁性粉、セメント、ノイブルグ珪土、珪藻土、三酸化アンチモン、マグネシウムオキシサルフェイト、水和アルミニウム、水和石膏、ミョウバンおよび硫酸バリウム等が挙げられる。本発明のガラスとは、非晶質性を有し、かつ複数の無機酸化物が結合した無機物を指す。例えば、溶融シリカは非晶質性を示すが、単一の無機物となるため、本発明においては、ガラスに含めない。非晶質性および結合の有無については、Ｘ線回折のピークがブロードであることにより確認することが可能である。複数の無機酸化物を有するかどうかは蛍光Ｘ線分析等の組成分析手法により確認することが可能である。

[0066] これらのうち、（Ｄ）無機フィラーは、屈折率を調節することで光散乱を

抑制し、解像性の向上が可能なことから、ガラスフィラーを含むことが好ましい。ガラスフィラーは（D）無機フィラー100質量%中、50質量%以上含まれることが好ましく、90質量%以上含まれることがより好ましく、100質量%含まれることがさらに好ましい。

[0067] ガラスフィラーは、樹脂成分との屈折率整合の観点から、波長405nmにおける屈折率が1.55～1.75であることが好ましい。

[0068] ガラスフィラーは酸化ケイ素、酸化アルミニウム、及び酸化ホウ素からなる群から選ばれる少なくとも二種を含有し、さらに希土類酸化物を含有することが好ましい。希土類酸化物を含有することで、後述する湿度によるガラス成分の溶出を防ぎ、かつ、屈折率を好適に調整することができる。ガラスフィラー中に含まれる希土類酸化物は1種類でもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。そしてガラスフィラーは、湿度の影響により成分の溶出が起こる酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛の含有量が少ないことが好ましく、これらを含まないことがより好ましい。さらにガラスフィラーは、絶縁信頼性の観点から、アルカリ金属酸化物を含まないことがさらに好ましい。また、ガラスフィラーは、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、及び酸化ホウ素のうち少なくとも二つ以上の酸化物への混じりやすさから、希土類酸化物のうち、酸化イットリウム、又は酸化ランタノイドが好ましく、さらには、ガラスフィラーの屈折率の調整を緻密に行える観点から、酸化イットリウムを用いることがより好ましい。

[0069] 前述のとおり、ガラスフィラーは酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化亜鉛の含有量が少ないことが好ましいため、ガラスフィラーを121℃飽和水蒸気圧条件で24時間抽出処理をした抽出液から検出されるマグネシウムイオン、カルシウムイオン、及び亜鉛イオンの総量は、ガラスフィラー中に100ppm（重量基準）以下であることが好ましい。なお、測定は後述する実施例に記載の方法によって行うことができる。

[0070] 121℃飽和水蒸気圧条件で24時間抽出処理をした抽出液から検出されるマグネシウムイオン、カルシウムイオン、及び亜鉛イオンの総量をガラス

フィラー中に100ppm（重量基準）以下として、さらに405nmにおける屈折率が1.55～1.75となるガラスフィラーを得るために、ガラスフィラー100質量%中、酸化ケイ素、酸化アルミニウム、及び酸化ホウ素からなる群から選ばれる少なくとも二つの合計の含有量が65～85質量%、希土類酸化物の合計の含有量が15～35質量%であるガラスフィラーとすることが好ましい。より好ましくは、ガラスフィラー100質量%中、酸化ケイ素を40～50質量%、酸化アルミニウムを20～30質量%、酸化ホウ素を0～10質量%、希土類酸化物を15～35質量%含有するガラスフィラーとすることである。ガラスフィラー中に含まれる希土類酸化物の含有量は、一般的に公知である無機元素の定量測定法で測定することが可能であり、SEM-EDX、TEM-EDX、ICP-MS、蛍光X線分析、X線回折、電子線回折などを組み合わせることで測定することができる。なお、SEM-EDXは走査電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光、TEM-EDXは透過電子顕微鏡－エネルギー分散型X線分光、ICP-MSは誘導結合プラズマ質量分析のことである。

[0071] 本発明におけるガラスフィラーとは、 $2\theta - \theta$ の粉末X線回折測定において、特定成分の結晶構造を現す鋭いピーク（半値幅 2° 以下）を持たないものを言う。

[0072] (D) 無機フィラーの屈折率はVブロック法により測定でき、本発明においては波長405nmで測定した結果を屈折率とする。(D) 無機フィラーと感光性樹脂組成物の固形分の屈折率の差が大きい場合、界面での反射や散乱が起こるため、解像性が低下する。良好な解像性を得るために、(D) 無機フィラーの屈折率、及び、(D) 無機フィラーを除いた感光性樹脂組成物の固形分の屈折率との差の絶対値は、0.05以下であることが好ましい。

(D) 無機フィラーを除いた感光性樹脂組成物の固形分の屈折率は、主に(A) ポリマーの屈折率によるところが大きく、(A) ポリマーがポリイミドの場合、屈折率は1.55～1.75となる。(D) 無機フィラーを除いた感光性樹脂組成物の固形分の屈折率は、感光性樹脂組成物の有機成分だけを

調製して、塗布および乾燥工程後に、エリブソメトリー法によって、25℃における405nmの波長の光に関して測定を行うことで求めることができる。(D)無機フィラーの屈折率、及び、(D)無機フィラーを除いた感光性樹脂組成物の固形分の屈折率との差の絶対値は、小さいほど好ましく、差がない、つまり差の絶対値が0であることが特に好ましい。

[0073] (D)無機フィラーの平均粒子径は0.1~3.0μmであることが好ましく、0.1~2.0μmであることがより好ましい。平均粒子径が小さいほどパターン加工後の絶縁膜表面の平滑性をよくすることができる。本発明でいう(D)無機フィラーの平均粒子径は、レーザー回折散乱法を利用した粒度分布計(マイクロトラック粒度分析計 MODEL MT3000)を用いて測定した50%体積粒径の値である。測定は、試料1g程度をとり、精製水中で1~3分間40Wの出力の超音波で分散させて行う。(D)無機フィラーの形状が球状でない場合は、レーザー回折散乱法で得られた平均粒子径は、体積相当球の直径を表すが、(D)無機フィラーがいかなる形状であっても、平均粒子径は、上記範囲であることが好適である。(D)無機フィラーの形状としては、球状、針状、繊維状、無定形の粒状、板状、破砕状などが挙げられるが、特に限定されない。

[0074] (D)無機フィラーの含有量は、貯蔵弾性率などの機械特性や耐薬品性向上の観点から、感光性樹脂組成物の固形分の総質量を100質量%とした際に、30質量%以上であることが好ましく、50質量%以上であることがより好ましく、60質量%以上であることがさらに好ましい。一方で、(D)無機フィラーの含有量は、伸度向上の観点から、感光性樹脂組成物の固形分の総質量100質量%に対して、80質量%以下であることが好ましい。

[0075] また、(D)無機フィラーを感光性樹脂組成物中に分散させるため、必要に応じてシランカップリング剤による表面処理を行ってもよい。シランカップリング剤の具体例としては、信越化学工業のビニルトリメトキシシラン(KBM-1003)、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-403)、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン(KBM-

503)、N-2-(アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-603)、N-フェニル-3-アミノプロピルトリメトキシシラン(KBM-573)などを用いることができる。(D)無機フィラーの表面処理は、(D)無機フィラーに対してシランカップリング剤、及び少量の水を添加し攪拌する乾式表面処理によって行うことができる。

[0076] [その他の成分]

本発明の感光性樹脂組成物は、(E)熱架橋剤を含有することが好ましい。(E)熱架橋剤は、パターン加工後の加熱処理によって硬化する成分であり、これによって硬化物の機械特性や耐薬品性を向上させることができる。

(E)熱架橋剤としては、アルコキシメチル基、メチロール基およびエポキシ基のうち少なくとも1つを含有する化合物が好ましく、アルコキシメチル基、メチロール基およびエポキシ基のうち少なくとも2つを含有する化合物がより好ましい。

[0077] (E)熱架橋剤のうち、アルコキシメチル基またはメチロール基を有する化合物としては、例えば、46DMOC、46DMOEP(以上、商品名、旭有機材工業社製)、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DMLBisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TrimL-P、TrimL-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP(以上、商品名、本州化学工業社製)、“NIKALAC”(登録商標)MX-290、“NIKALAC”MX-280、“NIKALAC”MX-270、

“NIKALAC” MX-279、“NIKALAC” MW-100LM、
“NIKALAC” MX-750LM（以上、商品名、三和ケミカル社製）
などが挙げられる。

[0078] (E) 熱架橋剤のうち、エポキシ基を有する化合物としては、例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリメチル（グリシジロキシプロピル）、エポキシ基含有シリコンなどが挙げられる。具体的には、“エピクロン”（登録商標）850-S、“エピクロン” HP-4032、“エピクロン” HP-7200、“エピクロン” HP-820、“エピクロン” HP-4700、“エピクロン” EXA-4710、“エピクロン” HP-4770、“エピクロン” EXA-859CRP、“エピクロン” EXA-1514、“エピクロン” EXA-4880、“エピクロン” EXA-4850-150、“エピクロン” EXA-4850-1000、“エピクロン” EXA-4816、“エピクロン” EXA-4822（以上、商品名、大日本インキ化学工業社製）、“リカレジン”（登録商標）BEO-60E、“リカレジン” BPO-20E、“リカレジン” HBE-100、“リカレジン” DME-100（以上、商品名、新日本理化社製）、EP-4003S、EP-4000S（以上、商品名、ADEKA社製）、PG-100、CG-500、EG-200（以上、商品名、大阪ガスケミカル社製）、NC-3000、NC-6000（以上、商品名、日本化薬社製）、“EPOX”（登録商標）-MK R508、“EPOX” -MK R540、“EPOX” -MK R710、“EPOX” -MK R1710、VG3101L、VG3101M80（以上、商品名、プリンテック社製）、“セロキサイド”（登録商標）2021P、“セロキサイド” 2081、“セロキサイド” 2083、“セロキサイド” 2085（以上、商品名、ダイセル化学工業社製）などが挙げられる。

(E) 熱架橋剤は2種類以上を組み合わせ用いることができる。

[0079] 本発明の感光性樹脂組成物における（E）熱架橋剤の含有量は、（A）ポリマー100質量%に対して、1質量%以上が好ましく、5質量%以上がより好ましい。（E）熱架橋剤の含有量を1質量%以上とすることで、硬化物の機械特性や耐薬品性を向上させることができる。一方、（E）熱架橋剤の含有量は、（A）ポリマー100質量%に対して、50質量%以下であることが好ましく、30質量%以下であることがより好ましい。（E）熱架橋剤の含有量を50質量%以下とすることで、感光性樹脂組成物の保存安定性を向上することができる。

[0080] また、本発明の感光性樹脂組成物は、重合禁止剤をさらに含有することもできる。重合禁止剤を含有することで、励起子の濃度が調節されるため、断面形状が矩形状のパターンを形成することができる。また、重合禁止剤により過度な光応答性の抑制が可能であり、露光マージンを広くすることができる。

[0081] 重合禁止剤の例としては、例えば、ハイドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、*t*-ブチルカテコールなどのフェノール系重合禁止剤、フェノチアジン、2-メトキシフェノチアジン、1-ナフトール、1,4-ジヒドロキシナフタレン、4-メトキシ-1-ナフトール、1-メトキシナフタレン、1,4-ジメトキシナフタレン、2,6-ジメトキシナフタレン、2,7-ジメトキシナフタレン、1,4-ジエトキシナフタレン、2,6-ジエトキシナフタレン、2,7-ジエトキシナフタレン、2,6-ジブトキシナフタレン、2-エチル-1,4-ジエトキシナフタレン、1,4-ジブトキシナフタレン、1,4-ジフェネチルオキシナフタレン、1,4-ナフトキノン、2-ヒドロキシ-1,4-ナフトキノン、2-メチル-1,4-ナフトキノン、9-ブトキシアントラセン、9,10-ブトキシアントラセン、9-アントロン、9,10-アントラキノン、2-エチル-9,10-アントラキノンなどが挙げられる。これらの重合禁止剤は、単独でまたは二種類以上を組み合わせ使用される。

[0082] 本発明の感光性樹脂組成物は必要に応じて、増感剤、密着改良剤、着色剤

、分散剤などを含有してもよい。

[0083] 〔感光性樹脂組成物の製造方法〕

次に本発明の感光性樹脂組成物の製造方法の例を示す。本発明の感光性樹脂組成物の形態の1つは、各種原料を溶剤に溶解、希釈したワニス材料である。溶解する方法としては、超音波、羽根攪拌、ボールミルなどが挙げられ、必要に応じてフィルターろ過を行ってもよい。濾過方法は特に限定されないが、保留粒子径1 μm ～50 μm のフィルターを用いて加圧濾過により濾過する方法が好ましい。希釈する溶剤としては特に限定されないが、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチ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、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテルなどのエーテル類、エチ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メチルエーテルアセテート、プロピルアセテート、ブチルアセテート、イソブチルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチルなどのアセテート類、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロペンタノン、2-ヘプタノンなどのケトン類、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-2-ブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール、ジアセトンアルコールなどのアルコール類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類、その他、N-メチル-2-ピロリドン、N-シクロヘキシル-2-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、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。

[0084] 〔感光性樹脂シート〕

本発明の感光性樹脂組成物は、上述のワニス材料の形態をした感光性樹脂組成物を、支持するフィルム（支持フィルムともいう）上に塗工、乾燥し、

感光性樹脂組成物からなる層を支持フィルム上に形成することで感光性樹脂シートとなる。つまり本発明の感光性樹脂シートは、支持フィルムと、その支持フィルム上に本発明の感光性樹脂組成物からなる層（感光性樹脂層、という）を有する感光性樹脂シートである。

[0085] 本発明の感光性樹脂シートで用いられる支持フィルムは特に限定されないが、ポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルム、ポリイミドフィルムなど、通常市販されている各種のフィルムが使用可能である。支持フィルムと感光性樹脂からなる層との接合面には、密着性と剥離性を向上させるために、シリコーン、シランカップリング剤、アルミキレート剤、ポリ尿素などの表面処理を施してもよい。支持フィルムの厚みは特に限定されないが、作業性の観点から、 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の範囲であることが好ましい。感光性樹脂組成物からなる層に露光を行う際、支持フィルムを介して露光できるため、支持フィルムのヘイズは2.0%以下であることが好ましい。ヘイズが2.0%より大きいと露光光の散乱が発生するため、パターン加工性が悪化する。

[0086] また、感光性樹脂シートを保護するために、感光性樹脂組成物からなる層及び支持フィルムから構成される感光性樹脂シートにおける前記層の側に、保護フィルムを有してもよい。これにより、大気中のゴミやチリ等の汚染物質から感光性樹脂シートの感光性樹脂組成物からなる層の表面を保護することができる。保護フィルムとしては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエステルフィルム、ポリビニルアルコールフィルム等が挙げられる。保護フィルムは、感光性樹脂組成物からなる層と保護フィルムが容易に剥離しない程度となるものが好ましい。

[0087] 感光性樹脂組成物を支持フィルムに塗布する方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スクリーン印刷、ブレードコーター、ダイコーター、カレンダーコーター、メニスカスコーター、バーコーター、ロールコーター、コンマロールコーター、グラビアコーター、スクリーンコーター、スリットダイコーターなどの方法が挙げられる。

また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $3\text{ }\mu\text{m}$ 以上 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。

[0088] 本発明の感光性樹脂シートは、感光性樹脂組成物からなる層の厚さが、 $10\sim50\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。特に本発明の硬化物を電子部品の中空構造体の屋根材として用いる場合には、耐圧性の観点から、感光性樹脂組成物からなる層の厚みが $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることが好ましく、 $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがより好ましく、 $30\text{ }\mu\text{m}$ 以上であることがさらに好ましい。一方で、電子部品の低背化の観点から、感光性樹脂組成物からなる層の厚みが $50\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、 $40\text{ }\mu\text{m}$ 以下であることがより好ましい。乾燥には、オーブン、ホットプレート、赤外線などを使用することができる。乾燥温度および乾燥時間は、有機溶媒を揮発させることが可能な範囲であればよく、感光性樹脂シートが未硬化または半硬化状態となるような範囲を適宜設定することが好ましい。具体的には、 40°C から 120°C の範囲で1分から数十分行うことが好ましい。また、これらの温度を組み合わせで段階的に昇温してもよく、例えば、 50°C 、 60°C 、 70°C で各1分ずつ熱処理してもよい。

[0089] 本発明の感光性樹脂シートは、その感光性樹脂層の厚みを $25\text{ }\mu\text{m}$ とした際の感光性樹脂層の可視光線透過率 T_{25} が、 40% 以上 100% 以下であることが好ましく、 50% 以上 100% 以下であることがより好ましい。感光性樹脂層の厚みを $25\text{ }\mu\text{m}$ とした際の感光性樹脂層の可視光線透過率 T_{25} を 40% 以上とすることで、フォトマスクの位置を調整して露光する際に、基板上の位置合わせ用のマークの視認性が良好となり、位置の調整が容易となる。可視光線透過率 T_{25} は、紫外可視分光光度計により波長 $400\sim800\text{ nm}$ の透過率を測定し、平均値化することで算出することができる。

[0090] [硬化物]

本発明の硬化物は、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物である。本発明の硬化物は、本発明の感光性樹脂組成物を光硬化および熱硬化させることによ

って得ることができる。

[0091] 本発明の硬化物の 180°C 貯蔵弾性率は、 10 GPa 以上であることが好ましく、 12 GPa 以上であることがより好ましく、 13 GPa 以上であることがさらに好ましく、 14 GPa 以上であることが特に好ましい。 180°C 貯蔵弾性率を 10 GPa 以上とすることで、屋根材として適用した際に封止工程に耐えることが容易になる。一方で、クラック抑制の観点から、硬化物の 180°C 貯蔵弾性率は 20 GPa 以下であることが好ましく、 18 GPa 以下であることがより好ましく、 16 GPa 以下であることがさらに好ましい。

[0092] 加熱処理によって得られる硬化物の伸度は、 0.5% 以上であることが好ましく、 1.0% 以上であることがより好ましく、 2.0% であることがさらに好ましい。伸度を 0.5% 以上とすることで、屋根材として適用した際に封止工程時にクラックが発生することを抑制することができる。

[0093] 本発明の硬化物は、損失弾性率が最大となる温度を $T_E (^{\circ}\text{C})$ 、ガラス転移温度を $T_G (^{\circ}\text{C})$ としたとき、 $15 < T_G - T_E < 25$ の関係を満たすことが好ましい。 $T_G - T_E$ を 15 よりも高くすることで、屋根材として適用した際に封止工程に耐えることが容易になる。一方で、 $T_G - T_E$ を 25 よりも小さくすることで、クラックを抑制することができる。

[0094] 本発明の硬化物は、損失弾性率の最大値を $E_{MAX} (\text{GPa})$ 、 180°C における損失弾性率を $E_{180} (\text{GPa})$ としたとき、 $1.5 < E_{MAX} / E_{180} < 3.2$ の関係を満たすことが好ましい。 E_{MAX} / E_{180} を 1.5 よりも高くすることで、屋根材として適用した際に封止工程に耐えることが容易になる。一方で、 E_{MAX} / E_{180} を 3.2 よりも小さくすることで、クラックを抑制することができる。

[0095] 〔中空構造体〕

本発明の中空構造体は、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物を屋根材として有する中空構造体である。ここでいう中空構造体とは、基板、前記基板上に形成された基板の表面の一部を囲むように設けられた凸部、及び前記凸部

の頂部に接する膜状物（以下、屋根材という）を有し、基板、凸部、及び屋根材によって閉じた空間（以下、中空部という）が形成され、屋根材中に本発明の硬化物を含む構造体のことをいう。つまり、本発明の中空構造体は、基板、前記基板上に形成された前記基板の表面の一部を囲むように設けられた凸部、及び前記凸部の頂部に接する膜状物（以下、屋根材という）を有し、前記基板、前記凸部、及び前記屋根材によって閉じた空間（以下、中空部という）が形成され、前記屋根材が、本発明の硬化物を含む、中空構造体である。中空構造体の基板に形成された凸部のことを、壁や壁材と呼ぶことがある。また、前記凸部の頂部に接するよう設けられた膜状物を、屋根や屋根材と呼ぶことがある。

[0096] 中空構造体の凸部は、基板上に樹脂材料の印刷や感光性材料のフォトリソ加工で形成されてもよく、基板をドライエッチングなどの手法で削ることで凹みを形成し相対的に凸部が形成されてもよい。凸部が感光性材料で形成された場合は、信頼性の観点からポリイミドを含むことが好ましい。

[0097] 本発明の中空構造体において、凸部の厚みが $5 \sim 25 \mu\text{m}$ であり、さらに中空部中の基板の短辺の幅は、 $200 \sim 400 \mu\text{m}$ であることが好ましい。中空部中の基板の短辺の幅が $200 \mu\text{m}$ 以上であると中空部に内部電極を配置することが容易になり、 $400 \mu\text{m}$ 以下であると封止工程時に屋根の形状を保持することが容易となる。凸部で囲まれた内側には独立した凸部、外壁と連続した凸部を有していてもよい。なお中空部中の基板の短辺の幅は、基板の凸部で囲まれた内側の短辺の幅（図1の y_1 ）であり、測長のできる顕微鏡で測定することができる。

[0098] 本発明の中空構造体は、屋根材が貫通孔を有することが好ましい。屋根材が貫通孔を有することで、屋根材内部に配線を形成することが可能となる。これにより、中空構造体の外壁に配線を形成する必要がなくなり、電子部品の小型化をすることが可能となる。

[0099] 本発明の感光性樹脂シートを用いて中空構造体を形成する方法は、以下の工程を有する。

工程 1 : 基板上に凸部を形成する工程、

工程 2 : 感光性樹脂シートの感光性樹脂層側を、基板の凸部上に貼り合わせる工程、

工程 3 : 感光性樹脂層を露光する工程、

工程 4 : 支持フィルムを剥離する工程、

工程 5 : 感光性樹脂層を現像する工程、

工程 6 : 感光性樹脂層を熱硬化して硬化物とする工程。

[0100] 各工程について、図 1 および図 2 を用いて詳細に説明する。

[0101] まず、上述のように、基板上に樹脂材料の印刷や感光性材料のフォトリソ加工によって凸部が形成される方法や、基板をドライエッチングなどの手法で削ることで凹みを形成し相対的に凸部が形成される方法等により基板上に凸部を形成する。

[0102] 次いで、感光性樹脂シートの感光性樹脂層側を、基板の凸部上に貼り合わせる。図 1 および図 2 (a) では、代表例として凸部 2 の幅 x を $50\text{ }\mu\text{m}$ 、凸部 2 の高さ z を $20\text{ }\mu\text{m}$ 、中空部中の基板 1 の短辺の幅 y_1 を $300\text{ }\mu\text{m}$ 、中空部中の基板 1 の長辺の幅 y_2 を $500\text{ }\mu\text{m}$ としているが、寸法はこの限りではない。

[0103] 感光性樹脂シートから保護フィルムを剥離し、感光性樹脂組成物からなる層 4 を凸部 2 が形成された基板 1 に対向するように配置し、ロールラミネーターにて支持フィルム 3 の側からロールを当て貼り合わせる (図 2 (b))。貼り合わせ温度や圧力は基板に形成された凸部の形状などによるが、 $50\sim 80^{\circ}\text{C}$ 、 $0.05\sim 0.3\text{ MPa}$ が好適である。

[0104] 続いて、波長 405 nm の紫外線を含む光を発する超高圧水銀灯、LED、レーザーなどを光源とした露光機にて、凸部 2 を覆うパターンが形成できるフォトリソマスクを介して露光を行う。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯の i 線 (365 nm)、h 線 (405 nm)、g 線 (436 nm) を用いることが好ましい。感光性樹脂組成物からなる層 4 は、露光により所望のパターンが光硬化

した層5となる(図2(c))。なお、露光後ベークをしても構わない。露光後ベークを行うことによって、反応が良好に進行し、現像後の解像度向上又は現像条件の許容幅増大などの効果が期待できる。露光後ベークは、オーブン、ホットプレート、赤外線、フラッシュアニール装置又はレーザーアニール装置などを使用することができる。露光後ベーク温度としては、40～150℃が好ましく、60～150℃がより好ましい。露光後ベーク時間は、10秒～数時間が好ましい。

[0105] 続いて、支持フィルム3を剥離する(図2(d))。支持フィルムは、露光前にも剥離してもよく、露光直後に剥離してもよく、露光後の加熱処理後に剥離してもよい。

続いて現像液を用いて未露光部を除去する(図2(e))。現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液や、炭酸ナトリウム水溶液などのアルカリ水溶液、シクロヘキサノンやプロピレングリコールメチルエーテルアセテート(PGMEA)など有機溶剤が挙げられ、感光性樹脂層の溶解性によって適宜選択することができる。現像液の温度、現像時間についてはパターン形状などにより適宜設定されるが、それぞれ20～30℃、30秒～10分が好適である。現像方式としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

[0106] 次に、現像によって形成したパターンを蒸留水にてリンス処理をすることが好ましい。エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを蒸留水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0107] さらに、熱処理を行い、感光性樹脂組成物を完全に硬化させ、感光性樹脂組成物の硬化物6を有する中空構造体を得る(図2(f))。熱硬化によって感光性樹脂組成物を完全に硬化させることにより、耐熱性、耐薬性を向上させることができる。

[0108] これら特性を向上させられる加熱温度としては150℃以上が好ましく、180℃以上がより好ましい。また、感光性樹脂層の熱分解が起きると特性

が低下することから、加熱温度は350℃以下が好ましく、300℃以下がより好ましい。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分間～5時間実施する。一例としては、150℃、250℃で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より300℃まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

[0109] 〔電子部品、弾性波フィルター〕

本発明の中空構造体は、中空構造体を有する電子部品に用いられる。中空構造体を有する電子部品としては、弾性波フィルターが挙げられる。同様に本発明の硬化物は、硬化物を有する電子部品に用いられ、特に好ましい本発明の硬化物を有する電子部品としては、弾性波フィルターが挙げられる。つまり、本発明の電子部品は本発明の硬化物または本発明の中空構造体を有する。また、本発明の弾性波フィルターは本発明の硬化物または本発明の中空構造体を有する。

[0110] また、本発明の硬化物は、パターン加工性に優れ、且つ信頼性の高い絶縁膜を形成できることから、中空構造体を有する電子部品以外にも好適に用いることができる。

[0111] 硬化物の用途は特に限定されないが、例えば、実装基板やウェハレベルパッケージなどの半導体を用いるシステム用の基板やパッケージに内蔵する表面保護膜、層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜などのレジスト、多種の電子部品、装置への適用が可能である。また、その優れた耐熱性から、特に永久レジスト、すなわち、パターン形成された層間絶縁膜や、パターン形成後の基板、ガラス、半導体素子等と被着体とを熱圧着する接着剤用途に好適に用いることができる。

実施例

[0112] 以下に実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

[0113] ＜（Ｂ）ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量の平均の求め方＞

ラジカル重合性官能基当量は、下記式より求められる。

ラジカル重合性官能基当量 = (分子量 / 同一分子中のラジカル重合性を示す官能基の数)

また、ラジカル重合性官能基当量の平均とは、各 (B) ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量を質量割合で平均値化したものである。具体的には、(B) ラジカル重合性化合物として、 B_x 、 B_y 、 B_z が含まれ、それぞれのラジカル重合性官能基当量が R_x 、 R_y 、 R_z で、それぞれの質量が W_x 、 W_y 、 W_z で、それらの合計が W である場合、ラジカル重合性官能基当量の平均は、 $R_x (W_x / W) + R_y (W_y / W) + R_z (W_z / W)$ である。

[0114] <(D) 無機フィラーの屈折率>

Vブロック法により測定した。(D) 無機フィラー 50 g を白金製のるつぼを用いて 1500℃ で 4 時間溶融した後、融液をカーボン製の型に流し入れ、徐冷した後、(D) 無機フィラーの塊を得た。得られた (D) 無機フィラーの塊を 10 mm 以上 × 10 mm 以上 × 10 mm 以上の直方体状に加工し、(株) 島津デバイス製造製精密屈折計 KPR-2000 を用いて、波長 405 nm における屈折率を測定した。

[0115] <(D) 無機フィラーを除いた感光性樹脂組成物の固形分の屈折率>

感光性樹脂組成物から (D) 無機フィラーを除いた溶液を調製し、シリコンウエハ上に塗布し乾燥させた。日本セミラボ (株) 製分光エリプソメーター SE-2000 を用い、エリプソメトリー法によって、25℃ における波長 405 nm の屈折率を測定した。

[0116] <180℃ 貯蔵弾性率、TE、TG、EMAX、E180 の評価>

各実施例および各比較例により得られた感光性樹脂シートの保護フィルムを剥離し、感光性樹脂組成物からなる層がシリコンウエハに向くように配置し、80℃、0.3 MPa の条件で 4 インチのシリコンウエハ上にロールラミネートした。

[0117] 得られた支持フィルムと感光性樹脂組成物からなる層に、超高圧水銀灯を

光源とした露光機にて露光量 $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ (i 線カットフィルター使用、h 線換算) で露光を行った。露光後、支持フィルムを剥離し、イナートオープンにて 200°C 、60 分の熱処理を行い、シリコンウエハ上に硬化物を形成した。

[0118] 得られた硬化物について、シリコンウエハから剥離し、単膜を作製した。この単膜を $5 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ に片刃で切り取り、動的粘弾性測定装置 (日立ハイテクサイエンス社製、DMS 6100) により 180°C における貯蔵弾性率、損失弾性率が最大となる温度 T_E 、ガラス転移温度 T_G 、損失弾性率の最大値 E_{MAX} 、 180°C における損失弾性率 E_{180} を測定した。

[0119] なお、この測定は、試験モード：引張り、試験温度：室温 (23°C) $\sim 350^\circ\text{C}$ 、昇温速度： $5^\circ\text{C} / \text{min}$ 、試験周波数： 1 Hz 、チャック間距離： 10 mm 、サンプル幅： 5 mm の条件にて実施した。得られた 180°C 貯蔵弾性率を評価結果とした。

[0120] <解像性の評価>

各実施例および各比較例により得られた感光性樹脂シートの保護フィルムを剥離し、感光性樹脂組成物からなる層がシリコンウエハに向くように配置し、 80°C 、 0.3 MPa の条件で4インチのシリコンウエハ上にロールラミネートした。

[0121] 得られた支持フィルムと感光性樹脂組成物からなる層に、ビアの径が5、10、15、と $5 \mu\text{m}$ 刻みで $100 \mu\text{m}$ までのビアパターンが20個配置されたフォトリソマスクを載せ、超高圧水銀灯を光源とした露光機にて露光量 $400 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ (i 線カットフィルター使用、h 線換算) で露光を行った。露光後、支持フィルムを剥離し、 100°C のホットプレートで5分間加熱した。次に、水酸化テトラメチルアンモニウム $2.38 \text{ 重量}\%$ 水溶液を用いて、480秒間のシャワー現像により未露光部を除去し、水にてリンス処理を60秒間行い、その後、スピン乾燥を行った。さらに、イナートオープンにて 200°C 、60 分の熱処理を行い、シリコンウエハ上にビアパターンが加工された硬化物をシリコンウエハ上に形成した。

[0122] ビアパターンを顕微鏡で観察し、ビアが開口した最小寸法を解像性とした。ここでいうビアの開口は、フォトマスクの設計値に対して50%以上が開口することを以てビア開口とした。45 μm 以下のビアが開口したものをA、50 μm ～100 μm のビアが開口したものをBと判定した。

[0123] <感光性樹脂層の可視光線透過率T25の評価>

各実施例および各比較例により得られた感光性樹脂シートの保護フィルムを剥離し、評価用のサンプルとした。このサンプルを紫外可視分光光度計（日立ハイテクサイエンス社製、U-3900）を用いて波長400～800 nmの透過率を測定し、平均値化することで可視光線透過率T25を算出した。

[0124] なお、この測定は、リファレンス：支持フィルム、スキャンスピード：300 nm/min、サンプリング間隔：0.5 nmの条件にて実施した。可視光線透過率T25が40%以上であるものをA、40%未満であるものをBと判定した。

[0125] <伸度の評価>

上述した180℃貯蔵弾性率の評価の場合と同様の方法に沿って処理を行い、これにより、感光性樹脂組成物の硬化物の単膜を作製した。この単膜を10 mm×100 mmに片刃で切り取り、引っ張り試験機（ボールドウィン社製、UTM-4-100）により伸度を測定した。

[0126] なお、この測定は、引張速度50 mm/min、チャック間距離50 mm、サンプル幅：10 mmの条件にて実施した。伸度が2%以上のものをA、1%以上2%未満のものをB、1%未満のものをCとした。

[0127] <(A) ポリマー>

ポリイミド1：

以下の方法により合成したアルカリ可溶性ポリイミドを用いた。

[0128] 乾燥窒素気流下、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（32.78 g（0.0895 mol））と、1, 3-ビス（3-アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン（1.24 g（0

、0.05モル)とを、N-メチル-2-ピロリドン(100g)に溶解させた。以下、「N-メチル-2-ピロリドン」は、「NMP」と称する。この溶液に、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物(31.02g(0.10モル))をNMP(30g)とともに加えて、20℃で1時間攪拌し、次いで50℃で4時間攪拌した。この攪拌後の溶液に、3-アミノフェノール(1.09g(0.01モル))を加え、50℃で2時間攪拌した後、180℃で5時間攪拌して樹脂溶液を得た。次に、この樹脂溶液を水(3L)に投入して、白色沈殿を生成させた。この白色沈殿を、濾過で集めて水で3回洗浄した後、80℃の真空乾燥機で5時間乾燥した。得られたポリイミドのイミド化率は、94%であった。また、23℃のテトラメチランモニウム水溶液(2.38質量%)に対するポリイミドA1の溶解度は、0.5g/100g以上であった。

[0129] <(B)ラジカル重合性化合物>

DPE-6A(共栄化学株式会社)。化合物名:ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ラジカル重合性官能基当量:96g/eq、官能基数:6。(B1)成分に該当。一般式(4)に該当。

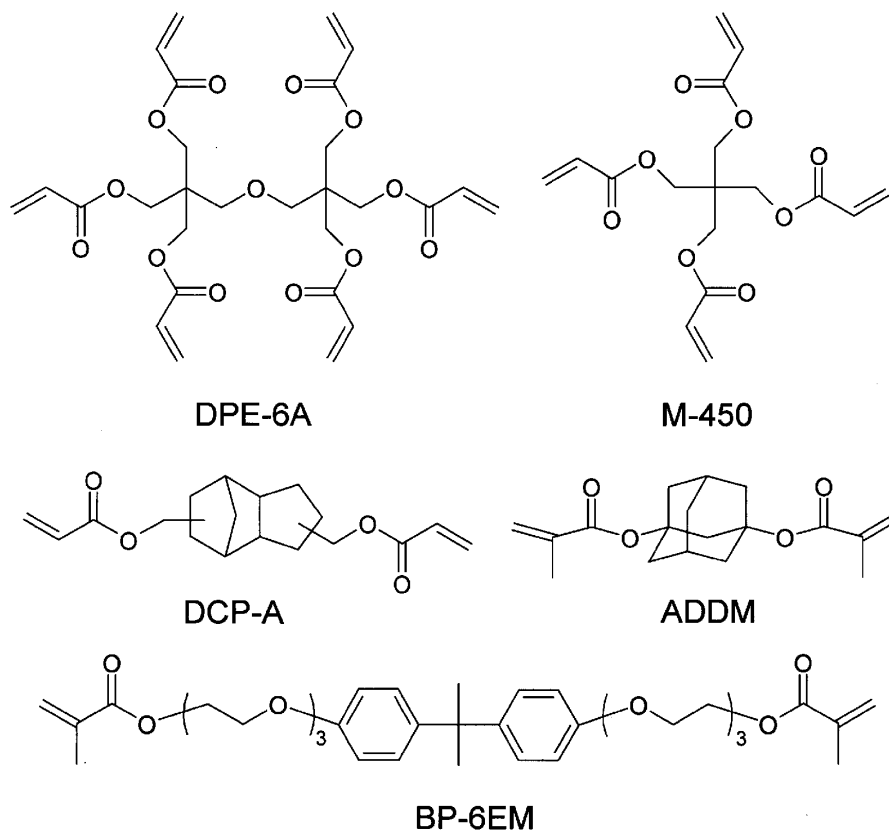
[0130] M-450(東亜合成株式会社)。化合物名:ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ラジカル重合性官能基当量:88g/eq、官能基数:4。(B1)成分に該当。一般式(4)に該当。

[0131] DCP-A(共栄化学株式会社)。化合物名:ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ラジカル重合性官能基当量:152g/eq、官能基数:2。(B2)成分に該当。一般式(4)に該当。

[0132] ADDM(三菱化学株式会社)。化学名:1,3-アダマンタンジメタクリレート、ラジカル重合性官能基当量:152g/eq、官能基数:2。(B2)成分に該当。一般式(4)に該当。

[0133] BP-6EM(共栄化学株式会社)。化学名:エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、ラジカル重合性官能基当量:314g/eq、官能基数:2。一般式(4)に非該当。

[0134] [化6]



[0135] < (C) 光重合開始剤 >

OXE-04 (BASF株式会社)。オキシムエステル系光重合開始剤。

[0136] < (D) 無機フィラー >

ガラスフィラー1

酸化ケイ素（以下、 SiO_2 とも記す）を45重量%、酸化アルミニウム（以下、 Al_2O_3 とも記す）を25重量%、酸化ホウ素（以下、 B_2O_3 とも記す）を4重量%、酸化イットリウム（以下、 Y_2O_3 とも記す）を26重量%含有するガラスフィラー。屈折率（波長405nm）：1.61、平均粒子径：1.2 μm 、抽出イオン量（マグネシウムイオン、カルシウムイオン、及び亜鉛イオンの総量）：7ppm（重量基準）。

[0137] シリカ 1

SO-E2（アドマテックス株式会社）。酸化ケイ素100重量%の熔融シリカ。屈折率（波長405 nm）：1.47、平均粒子径：0.5 μ m、抽出イオン量（マグネシウムイオン、カルシウムイオン、及び亜鉛イオンの総量）：2 ppm（重量基準）。

[0138] <（E）熱架橋剤>

HMOM-TPHAP（本州化学工業株式会社）。化学名：4, 4', 4"-エチリデントリス[2, 6-ビス（メトキシメチル）フェノール]。

[0139] <重合禁止剤>

フェノチアジン（東京化成工業株式会社）

<密着改良剤>

KBM-403（信越化学工業株式会社）。化学名：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

[0140] <実施例1>

以下に一例として実施例1の感光性樹脂組成物の調合を示す。

[0141] （A）ポリマーとして、ポリイミド1（35 g）、（B）光重合性化合物として、DPE-6A（20 g）、（C）光重合開始剤として OXE-04（1.5 g）、（D）無機フィラーとしてガラスフィラー1（150 g）、（E）熱架橋剤としてHMOM-TPHAPの γ -ブチロラクトン溶液（30 g（固形分として6 g））、重合禁止剤としてフェノチアジン（0.01 g）、密着改良剤としてKBM-403（2 g）、希釈溶剤として乳酸エチル（68 g）を添加し、120分間室温にて攪拌し、得られた溶液を、保留粒子径10 μ mのフィルターを用いて加圧濾過し、これにより感光性樹脂組成物を得た。

[0142] 得られた感光性樹脂組成物を、コンマロールコーターを用いて、支持フィルム（厚さ50 μ mのPETフィルム）上に塗布し、65℃で5分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ50 μ mのPPフィルムをラミネートし、感光性樹脂層の厚みが25 μ mの感光性樹脂シートを得た。得られた感

光性樹脂シートを前述の方法により評価し、実施例 1 の評価結果を表 1 に示した。

[0143] <実施例 2 ～ 1 2、比較例 1 ～ 2>

本発明の実施例 2 ～ 1 2 および本発明に対する比較例 1 ～ 2 では、上述した実施例 1 における組成を表 1 に示す組成に変更したこと以外は実施例 1 と同様の方法に沿って処理を行い、これにより、感光性樹脂シートを作製した。得られた感光性樹脂組シートを用いて、前述の方法により評価し、実施例 2 ～ 1 2、比較例 1 ～ 2 の評価結果は表 1 に示した。

[0144]

[表1-1]

【表1-1】		実施例					
		1	2	3	4	5	6
組成	(A)ポリマー	ポリイミド1	35	35	35	35	35
		DPE-6A	20			10	10
		M-450		20			
	(B)ラジカル重合性化合物	DCP-A		20		10	
		ADDM			20		10
		BP-6EM					
	(C)光重合開始剤	OXE-04	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		ガラスファイラー1	150	150	150	150	150
	(D)無機ファイラー	シリカ1					
	(E)熱架橋剤	HMOM-TPHAP	6	6	6	6	6
評価結果	重合禁止剤	フェノチアジン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	密着改良剤	KBM-403	2	2	2	2	2
	(B)ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量の平均値 [g/eq]		96	88	152	152	124
	固形分100質量%中の(D)無機ファイラーの含有量(質量%)		70	70	70	70	70
	(D)無機ファイラーの屈折率及び(D)無機ファイラーを除く固形分の屈折率の差の絶対値		≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05
	180℃貯蔵弾性率 [GPa]		14.4	14.1	13.0	12.9	13.8
	TG-TE		18	18	21	21	19
	EMAX/E180		2.8	2.7	2.0	2.0	2.5
	解像性		A	A	A	A	A
	可視光線透過率T25		A	A	A	A	A
	伸度		C	C	A	A	B

[0145]

[表1-2]

【表1-2】			実施例										比較例	
			7	8	9	10	11	12	1	2				
組成	(A)ポリマー	ポリイミド ¹	35	35	35	35	35	35	35	35	35	1	2	
		DPE-6A										35	35	
		M-450	5	10	15							20	20	
	(B)ラジカル重合性化合物	DCP-A	15	10	5	15	20							
		ADDM												
		BP-6EM				5				20				
	(C)光重合開始剤	OXE-04	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
	(D)無機ファイラー	ガラスファイラー-1	150	150	150	150		43	150					
		シリカ1					150							
	(E)熱架橋剤	HMOM-TPHAP	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	
評価結果	重合禁止剤	フェノチアジン	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	
	密着改良剤	KBM-403	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	(B)ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量の平均値 [g/eq]		136	120	104	169	96	96	314	96	314	96	96	
	固形分100質量%中の(D)無機ファイラーの含有量(質量%)		70	70	70	70	70	40	70	0				
	(D)無機ファイラーの屈折率及び(D)無機ファイラーを除く固形分の屈折率の差の絶対値		≤0.05	≤0.05	≤0.05	≤0.05	0.15	≤0.05	≤0.05	-				
	180℃貯蔵弾性率 [GPa]		13.4	13.7	13.9	11.8	13.1	6.4	9.2	3.0				
	TG-TE		19	18	18	24	20	29	27	31				
	EMAX/E180		2.4	2.5	2.6	1.6	2.0	2.8	1.2	2.8				
	解像性		A	A	A	B	B	A	B	A				
	可視光線透過率T25		A	A	A	A	B	A	A	A				
	伸度		A	B	A	A	A	A	A					

[0146] 表中、「組成」欄の数値は、質量（g）を意味する。

[0147] 表 1 に示すように、(B) ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量が、平均で 70 g/e q 以上 200 g/e q 以下である、実施例 1 ～ 11 において、(D) 無機フィラー量が同じ比較例 1 と比較して 180°C 貯蔵弾性率が高く、 10 GPa 以上と良好な結果となった。(D) 無機フィラーがガラスフィラーであり、一般式 (4) に該当する (B) ラジカル重合性化合物のみからなる実施例 1 ～ 9 では、 180°C 貯蔵弾性率、解像性が良好であった。(B) ラジカル重合性化合物が、(B 1) 成分及び (B 2) 成分からなる、実施例 5 ～ 9 では、 180°C 貯蔵弾性率、伸度ともに良好な結果を示した。(D) 無機フィラーを含有する、実施例 1 および実施例 12 は、比較例 2 と比較して、 180°C 弾性率が高い結果となった。

産業上の利用可能性

[0148] パターン加工性および耐圧性に優れた硬化物を形成することができる。本発明の感光性樹脂組成物から得られる硬化物は、電気特性、機械特性および耐熱性に優れ、高い信頼性を有することから半導体素子や電子部品の表面保護膜や層間絶縁膜、回路基板の配線保護絶縁膜などの用途に有用である。さらに耐圧性を要求される中空構造体を有する電子部品、特に、弾性波フィルターや水晶デバイスなどの中空構造体の屋根用途に有用である。

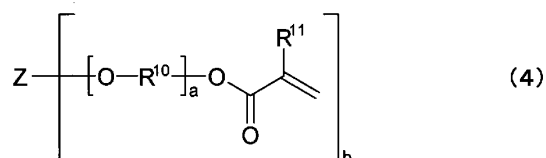
符号の説明

- [0149] 1 : 基板
2 : 凸部
3 : 支持フィルム
4 : 感光性樹脂組成物からなる層
5 : 光硬化した層
6 : 硬化物
x : 凸部の幅
y 1 : 基板の凸部で囲まれた内側の短辺の幅
y 2 : 基板の凸部で囲まれた内側の長辺の幅
z : 凸部の高さ

請求の範囲

- [請求項1] (A) ポリマー、(B) ラジカル重合性化合物、(C) 光重合開始剤、及び(D) 無機フィラーを含む感光性樹脂組成物であって、
前記(B) ラジカル重合性化合物のラジカル重合性官能基当量の平均値が、 70 g/eq 以上 200 g/eq 以下である、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記感光性樹脂組成物の固形分の総質量を100質量%とした際に、前記(D) 無機フィラーの含有量が30質量%以上80質量%以下である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(D) 無機フィラーの屈折率、及び、前記(D) 無機フィラーを除いた前記感光性樹脂組成物の固形分の屈折率の差の絶対値が、0.05以下である、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記(D) 無機フィラーがガラスフィラーを含む、請求項1～3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記ガラスフィラーは酸化ケイ素、酸化アルミニウム、及び酸化ホウ素からなる群から選ばれる少なくとも二種を含有し、さらに希土類酸化物を含有することを特徴とする、請求項4に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記(A) ポリマーが、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、それらいずれかの前駆体、及びそれらの共重合体からなる群より選択される少なくとも1つの樹脂を含む、請求項1～5のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記(B) ラジカル重合性化合物は、下記一般式(4)で表される化合物を含み、
前記(B) ラジカル重合性化合物の総質量を100質量%とした際に、下記一般式(4)で表される化合物の含有量が70質量%以上100質量%以下である、請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



(一般式(4)中、 R^{10} は炭素数1～5の炭化水素基、 R^{11} は水素又はメチル基を表す。 Z は有機基を表す。 a は0～1の整数を表し、 b は2～10の整数を表す。)

[請求項8] 前記(B)ラジカル重合性化合物は、(B1)環状構造を持たず、ラジカル重合性官能基当量が80～120g/eqであるラジカル重合性化合物(以下、(B1)成分という)を含む、請求項1～7のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項9] 前記(B)ラジカル重合性化合物は、(B2)脂環構造を有し、ラジカル重合性官能基当量が130～200g/eqであるラジカル重合性化合物(以下、(B2)成分という)を含む、請求項1～8のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 前記(B)ラジカル重合性化合物の総質量を100質量%とした際に、前記(B1)成分及び前記(B2)成分の総量が70質量%以上100質量%以下である、請求項8または9に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記(B1)成分及び前記(B2)成分の総質量を100質量%とした際に、前記(B1)成分の含有量が20質量%以上80質量%以下である、請求項9または10に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] 支持フィルムと、前記支持フィルム上に請求項1～11のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる層(感光性樹脂層)を有する感光性樹脂シート。

[請求項13] 前記感光性樹脂層の厚みを25μmとした際の感光性樹脂層の可視

光線透過率 T_{25} が、40%以上100%以下である、請求項12に記載の感光性樹脂シート。

- [請求項14] 請求項1～11のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の硬化物。
- [請求項15] 前記硬化物の180℃における貯蔵弾性率が10GPa以上20GPa以下である、請求項14に記載の硬化物。
- [請求項16] 前記硬化物の損失弾性率が最大となる温度を T_E (℃)、ガラス転移温度を T_G (℃)としたとき、 $15 < T_G - T_E < 25$ の関係を満たす、請求項14または15に記載の硬化物。
- [請求項17] 前記硬化物の損失弾性率の最大値を E_{MAX} (GPa)、180℃における損失弾性率を E_{180} (GPa)としたとき、 $1.5 < E_{MAX} / E_{180} < 3.2$ の関係を満たす、請求項14～16のいずれかに記載の硬化物。
- [請求項18] 基板、前記基板上に形成された前記基板の表面の一部を囲むように設けられた凸部、及び前記凸部の頂部に接する膜状物（以下、屋根材という）を有し、
前記基板、前記凸部、及び前記屋根材によって閉じた空間（以下、中空部という）が形成され、
前記屋根材が、請求項14～17のいずれかに記載の硬化物を含む、中空構造体。
- [請求項19] 前記屋根材が貫通孔を有する、請求項18に記載の中空構造体。
- [請求項20] 前記凸部の厚みが5～25 μm であり、
前記中空部中の基板の短辺の幅が200～400 μm である、請求項18または19に記載の中空構造体。
- [請求項21] 請求項14～17のいずれかに記載の硬化物、または請求項18～20のいずれかに記載の中空構造体を有する電子部品。
- [請求項22] 請求項14～17のいずれかに記載の硬化物、または請求項18～20のいずれかに記載の中空構造体を有する弾性波フィルター。