

明 細 書

発明の名称：

中空構造体およびそれを用いた電子部品、ネガ型感光性樹脂組成物

技術分野

[0001] 本発明は、中空構造体およびそれを用いた電子部品、ネガ型感光性樹脂組成物に関する。

背景技術

[0002] 電子機器の高速・高品質通信にはMEMS (MICRO ELECTRO MECHANICAL SYSTEMS) などの電子部品は不可欠な技術である。MEMSの中でもセンサやノイズフィルタ等は中空構造が必要であり、中空構造支持材と中空構造屋根材に感光性樹脂組成物が使用されている（特許文献1～3）。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2014-74773号公報
特許文献2：特開2013-178526号公報
特許文献3：国際公開第2016/158760号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 従来の感光性樹脂組成物を用いた中空構造体は、高温高湿条件下において金属配線腐食性が高い課題があった。

課題を解決するための手段

[0005] 上記課題を解決するため、本発明は次のものに関する。
金属配線を有する基板の上面から、
中空構造支持材として膜厚が5～30 μm である有機膜（I）と
中空構造屋根材として膜厚が5～30 μm である有機膜（II）がこの順に

積層された中空構造体であって、

下記のイオン溶出量の評価方法で前記有機膜（１）と前記有機膜（１１）をそれぞれ単独で評価したときに、有機膜（１）のイオン溶出量と有機膜（１１）のイオン溶出量の合計が４０００ppm以下である中空構造体。

（イオン溶出量の評価方法）

有機膜を質量比１０倍量の純水に入れ、１００～１２１℃で１０～２０時間熱水抽出した後、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマト分析装置に検液及び目的イオンの標準液を導入し、検量線法により検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの濃度を求め、その合計を有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

発明の効果

[0006] 本発明は、高温高湿条件下の保存時の金属配線腐食を抑制することができる。

図面の簡単な説明

[0007] [図1]本発明の中空構造体の断面図である。

[図2]本発明に用いられる有機膜の断面を示した図である。

発明を実施するための形態

[0008] 本発明は、金属配線を有する基板の上面から、

中空構造支持材として膜厚が５～３０μmである有機膜（１）と

中空構造屋根材として膜厚が５～３０μmである有機膜（１１）がこの順に積層された中空構造体であって、

下記のイオン溶出量の評価方法で前記有機膜（１）と前記有機膜（１１）をそれぞれ単独で評価したときに、有機膜（１）のイオン溶出量と有機膜（１１）のイオン溶出量の合計が４０００ppm以下である中空構造体である。

（イオン溶出量の評価方法）

有機膜を質量比１０倍量の純水に入れ、１００～１２１℃で１０～２０時間熱水抽出した後、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマト分析装置に検液及び目的イオンの標準液を導入し、検量線法により検液中の蟻酸イオン

と酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの濃度を求め、その合計を有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

[0009] 本発明の中空構造体は、金属配線を有する基板の上面から、中空構造支持材として有機膜（Ⅰ）と中空構造屋根材として有機膜（ⅠⅠ）がこの順に積層された中空構造体である。

[0010] 金属配線を有する基板としては、アルミニウム配線や銅配線が形成されたシリコン、シリコンオキシド、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム、ヒ化ガリウムなどが主に用いられるがこの限りではない。

[0011] 下記のイオン溶出量の評価方法で前記有機膜（Ⅰ）と前記有機膜（ⅠⅠ）をそれぞれ単独で評価したときのイオン溶出量の合計が4000ppm以下であれば、高温、高湿条件下における中空構造内の金属配線の腐食を抑制することができ、2000ppm以下であれば腐食抑制の観点でより好ましく、1000ppm以下であればさらに好ましく、500～0ppmであることが最も好ましい。下記評価方法における検出下限を0ppmとする。

[0012] イオン溶出量の評価方法について、具体的には以下の通り行う。

イオン溶出量を評価する各有機膜は、中空構造体から所定量を分離させて評価する。各有機膜を形成するための樹脂組成物からイオン溶出量を評価しても構わない。各有機膜を形成するための樹脂組成物からイオン溶出量を評価する場合は、液状またはシート状の樹脂組成物を加熱処理した硬化物を使用してもよい。硬化物の作成方法としては、シリコン基板上に樹脂組成物を塗布またはラミネートし、オーブンで加熱処理したものをフッ酸水溶液に浸漬し、剥離する方法や、ポリエチレンテレフタレート（PET）上に形成した樹脂シートをホットプレート上で加熱したポリテトラフルオロエチレン（PTFE）フィルムにゴムローラーを用いて転写した後、加熱処理し、PTFEフィルムから剥がす方法が挙げられる。

[0013] 作製した硬化物は、液体窒素を用いて凍結粉碎した後、硬化物1.0～2.0gと10～20g（硬化物に対して質量比10倍量）の純水をPTFE製の加圧密閉容器に入れて100～121℃の高温器で10～20時間熱水

抽出し、抽出液の上澄みをメンブレンフィルターで濾過して検液とする。ここで用いる純水は、蒸留、イオン交換したもので、J I S K 0557 (1998) に規定する試薬調製、微量分析の試験等に用いるものを使用する。熱水加圧抽出法手順については、橋本芳美：分析化学 (Bunseki Kagaku), 49, 8 (2000). を、抽出温度条件については北村あい：ネットワークポリマー, 33, 3 (2012) を参考にした。

[0014] この検液を日本工業規格 J I S K 0127 (2013) イオンクロマトグラフィ通則イオンクロマトグラフ法に従い分析する。イオンクロマト分析装置に蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの標準液をそれぞれ導入して検量線を作成し、次に検液 25 μ L を導入して得られたピーク面積と検量線から、蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンそれぞれの濃度を求め、その合計を有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換算した値をイオン溶出量とする。

[0015] 本発明の中空構造体は、中空構造支持材である有機膜 (I) を前記のイオン溶出量の評価方法で評価したときのイオン溶出量が 2000 ppm 以下であることが好ましい。2000 ppm 以下であれば、高温、高湿条件下における中空構造内の金属配線の腐食を抑制することができ、1000 ppm 以下であれば腐食抑制の観点でより好ましく、500 ppm 以下であればさらに好ましい。

[0016] 本発明の中空構造体は、中空構造屋根材である有機膜 (II) を前記のイオン溶出量の評価方法で評価したときのイオン溶出量が 2000 ppm 以下であることが好ましい。2000 ppm 以下であれば、高温、高湿条件下における中空構造内の金属配線の腐食を抑制することができ、1000 ppm 以下であれば腐食抑制の観点でより好ましく、500 ppm 以下であればさらに好ましい。

[0017] 本発明の中空構造体は、前記イオン溶出量の評価方法で得られた前記有機膜 (I) の検液の導電率が 500 μ S/cm 以下であることが好ましい。検液の導電率が 500 μ S/cm 以下であることで、高温、高湿条件下におけ

る酸イオンの拡散が少なくなるため、中空構造内の金属配線の腐食を抑制することができる。腐食抑制の観点から、検液の導電率が $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であればさらに好ましい。

[0018] 本発明の中空構造体は、前記イオン溶出量の評価方法で得られた前記有機膜(11)の検液の導電率が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることが好ましい。検液の導電率が $500\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であることで、高温、高湿条件下における酸イオンの拡散が少なくなるため、中空構造内の金属配線の腐食を抑制することができる。腐食抑制の観点から、検液の導電率が $300\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であればさらに好ましい。検液の導電率は、前記イオン溶出量の評価方法に記載のイオンクロマト分析装置を用いて測定することができる。

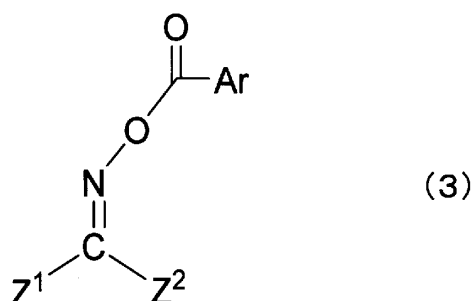
[0019] 前記有機膜(1)および前記有機膜(11)の膜厚は $5\sim30\mu\text{m}$ である。上記範囲とすることで、金属配線の腐食抑制効果と、弾性波を利用するのに十分な中空構造を得ることができる。十分な中空を得られる点と加工性の点で、より好ましくは $10\sim20\mu\text{m}$ である。

[0020] 前記有機膜(1)および前記有機膜(11)はポリイミド、ポリベンゾオキサゾールまたはこれらの前駆体、ポリアミドシロキサン、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリヒドロキシスチレン、またそれらにメチロール基、アルコキシメチル基やエポキシ基などの架橋基を導入した変性体、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種類の樹脂を含有する樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を用いることができる。

[0021] 有機膜(1)は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およ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種類のアルカリ可溶性樹脂(A)と、熱架橋性化合物(C)と、オキシム系光重合開始剤(D)と、重合性化合物(E)を含有し、該オキシム系光重合開始剤(D)が式(3)で表される化合物を含有するネガ型感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含むことが好ましい。

[0022]

[化1]



[0023] 式(3)中、Arはアリール基を表し、Z¹は炭素数6～20の有機基を表し、Z²は水素原子または炭素数1～20の有機基を表す。

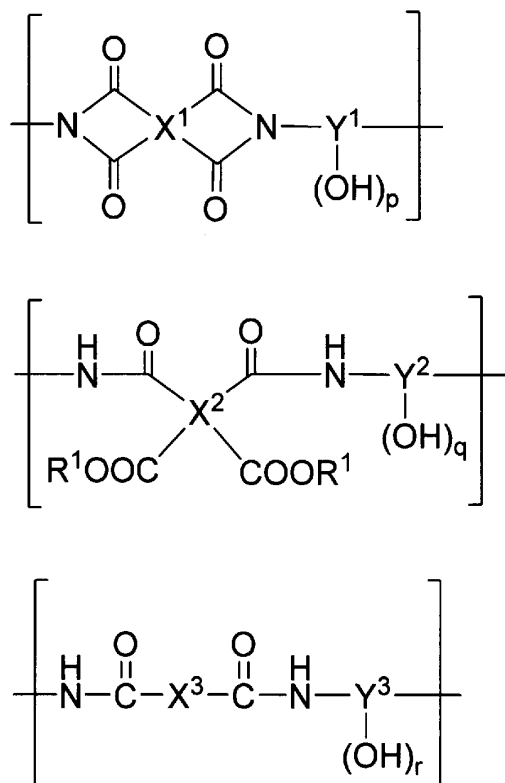
[0024] ネガ型感光性樹脂組成物が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドを含有することで、高耐熱性、高温保存や熱衝撃などに対する信頼性、高機械強度を有する中空構造体を得ることができる。

[0025] 本発明においてアルカリ可溶性とは、現像液としてのアルカリ水溶液への溶解速度が50nm/分以上であることをいう。詳細には、γ-ブチロラクトンに樹脂を溶解した溶液をシリコンウエハ上に塗布し、120℃のホットプレート上で4分間プリベークを行って膜厚10μm±0.5μmのプリベーク膜を形成し、前記プリベーク膜を23±1℃の2.38質量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、1質量%水酸化カリウム水溶液、1質量%水酸化ナトリウム水溶液のいずれかから選ばれるアルカリ水溶液に1分間浸漬した後、純水でリンス処理したときの膜厚減少から求められる溶解速度が50nm/分以上であることをいう。

[0026] アルカリ可溶性樹脂(A)は、下記で表される繰り返し単位のうち少なくとも一つの繰り返し単位を有することが好ましい。

[0027]

[化2]



[0028] 繰り返し単位における X^1 および X^2 はそれぞれ酸二無水物残基、 X^3 はジカルボン酸残基を表し、 $Y^1(\text{OH})_p$ および $Y^2(\text{OH})_q$ および $Y^3(\text{OH})_r$ はそれぞれジアミン残基を表す。 p および q および r はそれぞれ0～4の範囲の整数を表し、 R^1 は水素原子または炭素数1～10の有機基を表す。前記酸二無水物およびジアミンとしては公知の物を使用することができる。

[0029] アルカリ可溶性樹脂(A)は、公知のモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物で主鎖末端を封止してもよい。

[0030] アルカリ可溶性樹脂(A)の重量平均分子量(Mw)はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)によるポリスチレン換算で、展開溶媒をN-メチル-2-ピロリドン99.3質量%、塩化リチウム0.2質量%、

リン酸0.5質量%としたとき、Mwは3000以上であれば加熱処理によって硬化物を得られやすく、高い伸度、耐熱性を有する硬化物を得るために、より好ましくは10000以上、さらには20000以上であることが好ましい。また、200000以下であれば感光性樹脂として加工が可能であり、良好なパターン加工性を得るために、より好ましくは100000以下、さらには70000以下であることが好ましい。

[0031] ネガ型感光性樹脂組成物がオキシム系光重合開始剤(D)を含有することで、高感度、高解像度の樹脂組成物を得られ、中空構造体の柱材料を細幅化することができる。オキシム系光重合開始剤(D)は、式(3)で表される化合物を含有する。式(3)で表される化合物は分解による低分子酸イオンの発生量が少なく、高感度でありながら硬化物としたときに金属配線腐食を抑制することができる。

[0032] 式(3)で表される化合物としては、1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(o-ベンゾイルオキシム)、1,2-プロパンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(o-ベンゾイルオキシム)-3-シクロペンタン、“IRGACURE”(登録商標)OXE-01(商品名、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)、PBG-305(商品名、常州強力電子新材料(株)製)などが挙げられる。

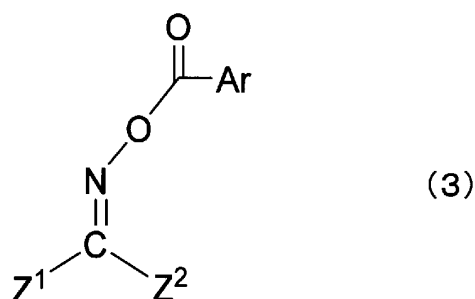
[0033] その他のオキシム系光重合開始剤(D)としては、1-フェニル-1,2-ブタンジオン-2-(o-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-(メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、ビス(α -イソニトロソプロピオフェノンオキシム)イソフタル、“IRGACURE”(登録商標)OXE-02、OXE-04(商品名、チバスペシャルティケミカルズ(株)製)、アデカアークルズNCI-831、NCI-930(商品名、株式会社ADEKA製)などが挙げられる。

[0034] また、その他の光重合開始剤として酸イオン発生による配線腐食を悪化さ

せない範囲で、以下のような光重合開始剤を使用することができる。

- [0035] その他の光重合開始剤としては例えば、ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4,4-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類や3,5-ビス(ジエチルアミノベンジリデン)-N-メチル-4-ピペリドンなどのベンジリデン類、7-ジエチルアミノ-3-テノニルクマリンなどのクマリン類、2-tert-ブチル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などのベンゾイン類、エチレングリコールジ(3-メルカプトプロピオネート)などのメルカプト類、N-フェニルグリシンなどのグリシン類、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-ol-2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モリフォリノプロパン-1-オンなどの α -アミノアルキルフェノン類などが挙げられる。
- [0036] オキシム系光重合開始剤(D)の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(A)の総量100質量部に対して、0.1~40質量部が好ましく、より好ましくは1~20質量部である。また、オキシム系光重合開始剤(D)の全量100質量%のうち、式(3)で表される化合物を70~100質量%含有することが好ましい。この範囲であることで、良好な加工性が得られ、酸イオン含有量の合計溶出量が2000ppm以下の有機膜を得ることができる。
- [0037] 本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およ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種類のアルカリ可溶性樹脂(A)と、熱架橋性化合物(C)と、オキシム系光重合開始剤(D)と、重合性化合物(E)を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、アルカリ可溶性樹脂(A)100質量部に対し、該オキシム系光重合開始剤(D)の含有量が1~20質量部であり、該オキシム系光重合開始剤(D)の全量100質量%のうち、式(3)で表される化合物を70~100質量%含有することが好ましい。

[0038] [化3]



[0039] (式(3)中、Arはアリール基を表し、Z¹は炭素数6～20の有機基を表し、Z²は水素原子または炭素数1～20の有機基を表す。)

前記熱架橋性化合物(C)とは、ラジカル重合性基以外の、樹脂および同種分子と結合可能な架橋性基を有する化合物をいう。熱架橋性化合物(C)としては、多官能エポキシ基含有化合物(C-1)や多官能アルコキシメチル基含有化合物(C-2)などが挙げられる。前記熱架橋性化合物(C)を含有することで、熱処理時に樹脂および同種分子と縮合反応して架橋構造体とし、耐薬品性が高く、高弾性で撓みにくい中空構造体を得ることができる。また、熱処理時のリフローが起こりにくくなることで中空構造支持材の矩形化に寄与するため、屋根材との設置面積が拡大し、支持材と屋根材の密着力が高い中空構造体を得ることができる。

[0040] 多官能エポキシ基含有化合物(C-1)としては、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等のアルキレングリコール型エポキシ樹脂、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル等のポリアルキレングリコール型エポキシ樹脂、ポリメチル(グリシジロキシプロピル)シロキサン等のエポキシ基含有シリコン、ノボラックエポキシ樹脂などを挙げることができるが、これらに限定されない。

[0041] 具体的には、TECHMORE VG3101L(商品名、(株)プリンテック製)“TEPIC”(登録商標)VL、“TEPIC”(登録商標)

UC（商品名、日産化学工業（株）製）、“エピクロン”（登録商標）850-S、“エピクロン”（登録商標）HP-4032、“エピクロン”（登録商標）HP-7200、“エピクロン”（登録商標）HP-820、“エピクロン”（登録商標）HP-4700、“エピクロン”（登録商標）EXA-4710、“エピクロン”（登録商標）HP-4770、“エピクロン”（登録商標）EXA-859CRP、“エピクロン”（登録商標）EXA-1514、“エピクロン”（登録商標）EXA-4880、“エピクロン”（登録商標）EXA-4850-150、“エピクロン”（登録商標）EXA-4850-1000、“エピクロン”（登録商標）EXA-4816、“エピクロン”（登録商標）EXA-4822（以上商品名、大日本インキ化学工業（株）製）、リカレジン（登録商標）BEO-60E（商品名、新日本理化学株式会社）、EP-4003S、EP-4000S（以上商品名、（株）ADEKA製）、JER157s70（商品名、三菱化学（株）製）などが挙げられる。

[0042] 多官能アルコキシメチル基含有化合物（C-2）として具体的には、官能基を2つ有するものとしてDM-BI25X-F、46DMOC、46DMOIPP、46DMOEP（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）、DMLMBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PC、DML-PCHP、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、DML-OC、ジメチロール-Bis-C、ジメチロール-BisOC-P、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MB25、DML-MTrisPC、DML-Bis25X-34XL、DML-Bis25X-PCHP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、“ニカラック”（登録商標）MX-290（商品名、（株）三和ケミカル製）、B-a型ベンゾオキサジン、B-m型ベンゾオキサジン（以上、商品名、四国化成工業（株）製）、2,6-ジメトキシメチル-4-t-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾールなど、

3つ有するものとしてT r i M L - P、T r i M L - 3 5 X L、T r i M L - T r i s C R - H A P（以上、商品名、本州化学工業（株）製）など、4つ有するものとしてT M - B I P - A（商品名、旭有機材工業（株）製）、T M L - B P、T M L - H Q、T M L - p p - B P F、T M L - B P A、T M O M - B P（以上、商品名、本州化学工業（株）製），“ニカラック”（登録商標）M X - 2 8 0、“ニカラック”（登録商標）M X - 2 7 0（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）など、6つ有するものとしてH M L - T P P H B A、H M L - T P H A P、H M O M - T P P H B A、H M O M - T P H A P（以上、商品名、本州化学工業（株）製），“ニカラック”（登録商標）M W - 3 9 0、“ニカラック”（登録商標）M W - 1 0 0 L M（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。

[0043] 多官能エポキシ基含有化合物（C-1）は有機酸を低減しつつ耐薬品性を得ることができるがアルカリ可溶性を低下させる傾向がある。一方多官能アルコキシメチル基含有化合物（C-2）は高い耐薬品性を得られるが、不純物として蟻酸イオンなどを含みやすい。このため、これらの化合物を適切な量含有することが好ましい。

[0044] 熱架橋性化合物（C）の含有量は、アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対して、1～40質量部が好ましく、10～30質量部がより好ましい。熱架橋性化合物（C）の含有量をこの範囲とすることにより、酸イオン含有量の合計溶出量が2000ppm以下の中空構造体を得ることができ、高耐薬品性、高弾性、高矩形で、支持材と屋根材の密着力の高い中空構造体を得ることができる。

[0045] またアルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、多官能エポキシ基含有化合物（C-1）の含有量が5～30質量部であり、多官能アルコキシメチル基含有化合物（C-2）の含有量が1～10質量部であることが好ましい。

[0046] 熱架橋性化合物（C）の含有量をこの範囲とすることにより、酸イオン含有量を抑えながら、高耐薬品性、高矩形で、支持材と屋根材の密着力の高い

中空構造体を得ることができる。

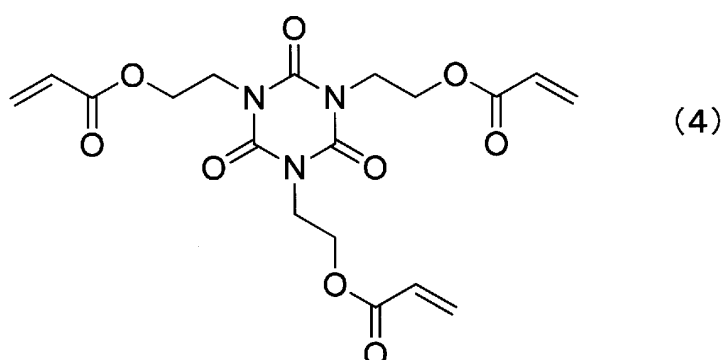
[0047] 重合性化合物（E）とは、分子内にラジカル重合可能な官能基を一つ以上有する化合物をいう。

[0048] 重合性化合物（E）としては、具体的には、エチレングリコールジアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジ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ア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アクリレート、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、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、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トリメタクリレート、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、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、N，N－メチレンビスアクリルアミド、BP－6EM、DCP－A（商品名、共栄社化学株式会社製）、AH－600（商品名、共栄社化学（株）製）、AT－600（商品名、共栄社化学（株）製）、UA－306H（商品名、共栄社化学（株）製）、UA－306T（商品名、共栄社化学（株）製）、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、イソシアヌル酸エチレンオキシド変性ジアクリレート、“アロニ

ックス”（登録商標）M-315（商品名、東亜合成（株）製）などの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などが挙げられるがこれらに限定されない。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせる含有することができる。

[0049] 前記重合性化合物（E）は、式（4）で表される化合物を含有することが好ましい。

[0050] [化4]



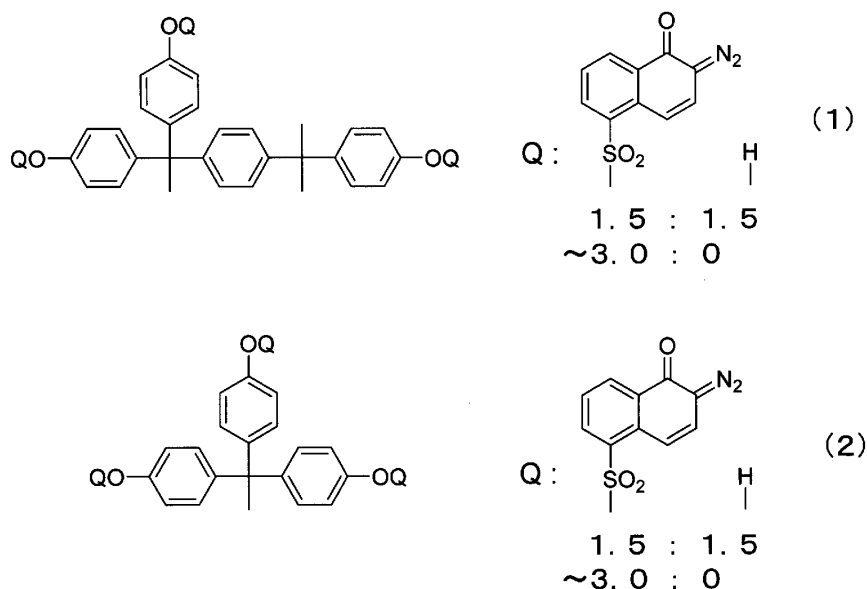
[0051] 式（4）で表される化合物を含有することで、良好なパターン加工性と耐熱性が得られるため、中空構造支持材の細幅化が可能であり、耐熱性の高い硬化物が得られる。

[0052] 重合性化合物（E）の含有量は、アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対して、5～200質量部とすることが好ましく、相溶性の点から5～150質量部とすることがより好ましい。重合性化合物（E）の含有量を5質量部以上とすることで、現像時の露光部の溶出を防ぎ、現像後の残膜率の高い樹脂組成物を得ることができる。重合性化合物（E）の含有量を200質量部以下とすることで、膜形成時の膜の白化を抑えることができる。

[0053] また、式（4）で表される化合物は、重合性化合物（E）の全量100質量%のうち、55～90質量%含有することが好ましい。55質量%以上とすることで、高い解像度と耐熱性が得ることができ、90質量%以下とすることで、硬化物の柔軟性を保ち、高い機械強度を得ることができる。

- [0054] 重合性化合物（E）は、単独または2種以上組み合わせて含有することができる。
- [0055] 有機膜（I）を得るための感光性樹脂組成物としては前記のネガ型感光性樹脂組成物のほか、有機膜のイオン溶出量を増加させない範囲で、カチオン重合開始剤として光酸発生剤と、カチオン重合性化合物としてエポキシ化合物、オキセタン化合物、エポキシ樹脂を用いたネガ型感光性樹脂組成物や、光酸発生剤としてナフトキノンジアジド化合物を用いたポジ型感光性樹脂組成物を用いることもできる。
- [0056] 有機膜（I）は、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およ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種類のアルカリ可溶性樹脂（A）と、ナフトキノンジアジド化合物（B）と熱架橋性化合物（C）を含有するポジ型感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含むことが好ましい。
- [0057] 前記ナフトキノンジアジド化合物（B）としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物、ポリヒドロキシポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていなくてもよいが、平均して官能基全体の40モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。このようなキノンジアジド化合物を含有させることで、一般的な紫外線である水銀灯のi線（波長365nm）、h線（波長405nm）、g線（波長436nm）に感光するポジ型の感光性樹脂組成物を得ることができる。
- [0058] 前記ナフトキノンジアジド化合物（B）は、式（1）および／または式（2）で表される化合物を含有することが好ましい。
- [0059]

[化5]



[0060] 前記式(1)や式(2)で表される化合物は熱に対して安定であるため、熱処理時の硫酸イオンの発生を抑え、酸イオン含有量の少ない中空構造体を得ることができる。

[0061] 前記ナフトキノンジアジド化合物(B)の含有量は、アルカリ可溶性樹脂(A)100質量部に対して、1~30質量部が好ましく、10~20質量部がより好ましい。キノンジアジド化合物の含有量をこの範囲とすることにより、酸イオン含有量の合計溶出量が2000ppm以下の中空構造体を得ることができ、高い解像度が得られるため、中空構造支持材を細幅化することができる。中空構造支持材を細幅化することは、中空構造体の中空スペースを維持したままMEMSパッケージ全体を小さくするために重要である。

[0062] その他、上記のポジ型またはネガ型感光性樹脂組成物は、界面活性剤や密着改良剤を含有してもよく、これにより基板との濡れ性や密着性を向上させることができる。

[0063] 本発明の中空構造体において、有機膜(1)を得るための感光性樹脂組成物は液状またはシート状であることが好ましい。液状のポジ型またはネガ型

感光性樹脂組成物は、溶剤を含有することが好ましい。溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン、 δ -バレロラクトン、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、1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、N, N'-ジメチルプロピレン尿素、N, N-ジメチルイソ酪酸アミド、N, N-ジメチルプロパンアミド、3-メトキシ-N, N-ジメチルプロパンアミド、N, N-ジメチルラクトアミドなどの非プロトン性極性溶媒や、芳香族炭化水素類等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

[0064] 上記溶剤の含有量はアルカリ可溶性樹脂(A) 100質量部に対して、100～1,500質量部含有することが好ましく、この範囲であれば有機膜(1)として膜厚5～30 μ mの硬化物を形成できる。

[0065] 有機膜(1)が有機膜(1) 100質量%中、30～80質量%の無機粒子を含有し、かつ有機膜(11)が有機膜(11) 100質量%中、0～80質量%の無機粒子を含有する、あるいは、

有機膜(11)が有機膜(11) 100質量%中、30～80質量%の無機粒子を含有し、有機膜(1)が有機膜(1) 100質量%中、0～80質量%の無機粒子を含有することで、高弾性な中空構造体を得ることができる。中空構造体を高弾性にすることで、撓みにくい中空構造体とすることができる。

[0066] 有機膜(1)は有機膜(1) 100質量%中、30～80質量%の無機粒子を含有することで高弾性になる。この場合、有機膜(11)も有機膜(11) 100質量%中、30～80質量%の無機粒子を含有することが好ましいが、30質量%未満でも構わない。しかし、有機膜(11)が80質量%を超える無機粒子を含有することは加工性の観点で好ましくない。同様に、有機膜(11)は有機膜(11) 100質量%中、30～80質量%の無機粒子を含有することで高弾性になる。この場合、有機膜(1)も有機膜(1) 100質量%中、30～80質量%の無機粒子を含有することが好ましいが、30質量%未満でも構わない。しかし、有機膜(1)が80質量%を超

える無機粒子を含有することは加工性の観点で好ましくない。

[0067] 無機粒子の含有量が上記の範囲であることで、感光性樹脂組成物としたときに良好な加工性と、硬化物として高い弾性率を得ることができる。

[0068] 無機粒子としては、有機膜を得るための感光性樹脂組成物の加工性の観点から、ガラス粒子が好ましい。本発明におけるガラスとは、 $2\theta - \theta$ の粉末X線解析測定において、特定成分の結晶構造を表す鋭いピーク（半値幅 2° 以下）を持たないものを示す。

[0069] ガラス粒子は酸化ケイ素、酸化アルミニウムおよ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、さらにガラス粒子は希土類酸化物を含有することが好ましい。希土類酸化物としては酸化イットリウムまたは酸化ランタノイドが好ましい。

[0070] ガラス粒子の屈折率は、 $1.55 \sim 1.75$ であることが好ましい。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 405 nm で測定した結果を屈折率とする。屈折率が $1.55 \sim 1.75$ であることで、有機膜を得るための感光性樹脂組成物を加工する際に、露光時の散乱や反射が起きにくく、良好なパターン加工性を得ることができる。

[0071] 本発明に用いる無機粒子の平均粒子径は $0.1 \sim 3.0\text{ }\mu\text{m}$ であることが好ましい。この範囲であることで、感光性樹脂組成物としたときに良好な加工性と、硬化物として高い弾性率を得ることができる。

[0072] 本発明の中空構造体において、有機膜（ 11 ）を得るための感光性樹脂組成物はシート状であることが好ましい。シート状の感光性樹脂組成物を屋根材として用いることによって、中空構造を形成することができる。上記の感光性樹脂組成物を支持フィルム上に塗布し、次いでこれを乾燥することにより支持フィルム上に感光層を有する感光性シートを得ることができる。

[0073] 次に、本発明の中空構造体を形成する方法の一例を、図面を用いて説明する。

本発明の中空構造体の断面図を図1に示す。

まず、有機膜（ 1 ）2を形成するための感光性樹脂組成物を、金属配線4を

有する基板 1 上に塗布する。基板 1 としては、アルミニウム配線や銅配線が形成されたシリコン、シリコンオキサイド、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウム、ヒ化ガリウムなどが主に用いられるがこの限りではない。金属配線 4 の厚みは 0.1 ~ 5 μm であることが好ましい。

[0074] 有機膜 (1) に用いられる感光性樹脂組成物の塗布方法としてはスピンコータ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 5 ~ 30 μm になるように塗布される。組成物の固形分濃度は 50 ~ 70 % が好ましく、粘度は 500 ~ 5000 cP が好ましい。この範囲であることで、上記の塗布膜厚を形成することができる。

[0075] 有機膜 (1) に用いられる感光性樹脂組成物を感光性シートとして使用する場合は、感光性樹脂組成物を基材上に塗布し、有機溶剤を除去し、感光性シートを製造する。

感光性樹脂組成物を塗布する基材には PET フィルムなどを用いることができる。感光性シートをシリコンウエハなどの基板に貼り合わせて用いる際に、基材である PET フィルムを剥離除去する必要がある場合は、表面にシリコン樹脂などの離型剤がコーティングされている PET フィルムを用いると、容易に感光性シートと PET フィルムを剥離できるので好ましい。

[0076] 感光性樹脂組成物を PET フィルム上へ塗布する方法としては、スクリーン印刷、スプレーコーター、バーコーター、ブレードコーター、ダイコーター、スピンコーターなどを用いることができる。有機溶媒を除去する方法としては、オープンやホットプレートによる加熱の他、真空乾燥、赤外線やマイクロ波などの電磁波による加熱などが挙げられる。ここで、有機溶媒の除去が不十分である場合、次の硬化処理により得られる硬化物が未硬化状態と

なったり、熱機械特性が不良となったりすることがある。PET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、30～80 μm の範囲であることが好ましい。また、感光性シートの表面を大気中のゴミ等から保護するために、表面にカバーフィルムを貼り合わせてもよい。また、感光性樹脂組成物の固形分濃度が低く、所望する膜厚の感光性シートを作製できない場合は、有機溶媒除去後の感光性シートを2枚以上貼り合わせても良い。

[0077] 上記の方法にて製造した感光性シートを別の基板上に貼り合わせる場合は、ロールラミネーターや真空ラミネーターなどのラミネート装置を使用しても、ホットプレート上で加熱した基板にゴムローラーを用いて手動で貼り合わせても良い。基板へ貼り合わせた後、十分に冷却してからPETフィルムを剥離する。

[0078] 基板と感光性樹脂組成物との接着性を高めるために、基板を前述のシランカップリング剤で前処理することもできる。例えば、シランカップリング剤をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5～20質量%溶解させた溶液を、スピコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などにより表面処理をする。場合によっては、その後50℃～300℃までの熱処理を行い、基板とシランカップリング剤との反応を進行させる。次に感光性樹脂組成物を基板上に塗布または感光性シートをラミネートした基板を乾燥して、感光性樹脂組成物被膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50℃～150℃の範囲で1分間～数時間行うことが好ましい。

[0079] 次に、この感光性樹脂組成物被膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。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。ネガ型の場合、基板表面まで露光による反応を進行させるため、露光後にホ

ットプレートを使用し、50℃～150℃の範囲で1分間～1時間加熱を行うことが好ましい。

[0080] パターンを形成するには、露光後、現像液を用いて、ポジ型の場合は露光部を、ネガ型の場合は未露光部を除去する。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、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の溶液が好ましい。

[0081] また場合によっては、これらのアルカリ溶液にN-メチル-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、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、グリセリン、メタノール、エタノール、イソプロパノ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、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。

[0082] また場合によっては、ケトン系溶剤、エステル系溶剤、アルコール系溶剤、ニトリル系溶剤、アミド系溶剤、エーテル系溶剤等の有機溶剤を現像液として用いることもできる。現像は上記の現像液を被膜面にスプレーする、現像液中に浸漬する、あるいは浸漬しながら超音波をかける、基板を回転させながら現像液をスプレーするなどの方法によって行うことができる。現像後は水にてリンス処理をすることが好ましい。ここでもエタノール、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水に加えてリンス処理をしてもよい。

[0083] 現像後、150℃～500℃の温度を加えて溶媒の揮発と、樹脂の閉環反

応、熱架橋性化合物の架橋反応を進行させる。本発明での硬化物とはこの加熱処理を行った樹脂組成物を表す。この加熱処理の方法は、温度を選び、段階的に昇温する方法や、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分間～5時間実施する方法を選択できる。前者の一例として、130℃、200℃で各30分ずつ熱処理する方法が挙げられる。後者の一例として室温より400℃まで2時間かけて直線的に昇温する方法が挙げられる。本発明においての加熱処理温度としては150～350℃が好ましく、基板へのダメージを低減し、かつ良好な有機膜特性を得られる点で、170～300℃がより好ましい。

[0084] 図1のように基板1上に有機膜(1)2を形成したのち、感光性シート材料を用いて有機膜(1)3を形成する。有機膜(1)3の形成方法は、有機膜(1)を感光性シートから形成する前記の方法と同様の方法をとることができる。

[0085] 図2に、基板1と有機膜(1)2の壁面に対して垂直方向に切断した有機膜(1)の断面を示す。図1の破線で囲った部分の拡大図である。基板の上面と有機膜(1)の壁面に対して垂直な断面において、該有機膜(1)と前記基板との接地面の長さを x とし、該有機膜(1)と前記有機膜(1)との接地面の長さを y としたとき、 $1 \geq y/x \geq 0.6$ であることが好ましい。上記範囲を満たすことによって、中空構造支持材を細幅化した場合においても、屋根材の有機膜(1)との接着面積を確保でき、剥がれの起きにくい中空構造体を得ることができる。 x は5～100 μm の範囲であることが好ましく、十分な中空スペースと屋根材との密着性を確保する観点で、10～50 μm の範囲であることがより好ましく、10～30 μm の範囲であることがさらに好ましい。

[0086] 本発明の電子部品は、MEMS等の本発明の中空構造体を有する電子部品である。

実施例

[0087] 以下、実施例を挙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。

まず、各実施例および比較例における評価方法について説明する。

[0088] (1) 基板の作成

シリコン基板上に、スパッタリングによりチタン (Ti) を 100 nm の厚さで積層した Ti スパッタ膜を作製した。Ti スパッタ膜上にスパッタリングにより銅を 250 nm の厚さで積層した。スパッタ後、電解めっきにて厚さ 5 μ m の銅めっき膜を形成した。

[0089] (2) 中空構造体の形成

前記基板上にスピncerコーターを用いて感光性ワニス塗布し、ホットプレートを用いて 120℃ で 3 分間ベークすることにより、厚さ 10 ~ 13 μ m のプリベーク膜を得た。次に幅 30 μ m、200 μ m 間隔の格子状のパターンを有するマスクを使用し、ghi アライナーを用いて 500 ~ 1000 mJ / cm² で露光した。露光後、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウム (TMAH) 水溶液で 100 ~ 200 秒間現像し、ついで純水でリンスして、膜厚が 10 μ m、幅 30 μ m、200 μ m 間隔の格子状の残しパターンを有する現像膜を得た。現像膜を、イナータオープンを用いて、窒素気流下において酸素濃度 20 ppm 以下で毎分 3.5℃ の昇温速度で 200℃ まで昇温し、200℃ で 1 時間加熱処理を行い、有機膜 (I) による厚さ 10 μ m の中空構造支持材を形成した。

次に、有機膜 (II) として厚さ 20 ~ 23 μ m の感光性シートを、ラミネート装置 ((株) タカトリ製、VTM-200M) を用い、ステージ温度 80℃、ロール温度 80℃、真空度 150 Pa、貼付速度 5 mm / 秒、貼付圧力 0.2 MPa の条件で行った。ghi アライナーを用いて 500 ~ 1000 mJ / cm² 露光した後、イナータオープンを用いて、窒素気流下において酸素濃度 20 ppm 以下で毎分 3.5℃ の昇温速度で 200℃ まで昇温し、200℃ で 1 時間加熱処理を行い、有機膜 (II) による厚さ 20 μ m の中空構造屋根材を形成した中空構造体とした。

[0090] (3) 中空構造体の腐食耐性評価

(2) で作成した中空構造体を、高度加速寿命試験装置（飽和型プレッシャークッカーテスト装置）を用いて 121℃、湿度 100%、2 気圧の条件で 100 時間保存した後、ダイシング装置を用いて中空部分を切断した。基板の銅めっき断面をクロスセクションポリッシャー（J E O L 製 I B - O 9 0 1 0 C P）で研磨した後、走査型電子顕微鏡（日立製作所製 S - 4 8 0 0）を用いて観察した。銅めっき上に形成された酸化銅の厚みを測長し、150 nm 以下であるものを A、150 nm 超 200 nm 以下であるものを B、200 nm 超であるものを C とした。

[0091] (4) 中空構造支持材と屋根材の密着性評価

(2) で作成した中空構造体を用いて、光学顕微鏡で剥がれの有無を観察した。有機膜 (I) と有機膜 (II) の間に剥がれや気泡が無いものを A、剥がれはなく、気泡があるものを B、剥がれがあるものを C とした。

[0092] (5) 酸イオン溶出量と導電率の評価

(5-1) 有機膜 (I) の酸イオン溶出量と導電率の評価

まず有機膜 (I) の硬化物を以下の方法で作成した。

[0093] 感光性ワニス、コンマロールコーターを用いて厚さ 38 μm の PET フィルム上に塗布し、80℃で8分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ 10 μm の PP フィルムをラミネートし、感光性シートを得た。感光性シートの膜厚は 30 μm となるように調整した。

[0094] この感光性シートを 120℃のホットプレート上で加熱した PTFE フィルムにゴムローラーを用いて張り合わせた後、PET フィルムを剥がし、PTFE フィルム上の感光性シートを、イナートオープンを用いて、窒素気流下において酸素濃度 20 ppm 以下で毎分 3.5℃の昇温速度で 200℃まで昇温し、200℃で1時間加熱処理を行い、硬化物を得た。

[0095] 次に、PTFE フィルムから剥がした硬化物を、液体窒素を用いて凍結粉砕した後、2.0 g を測りとり 20 g の純水とともに PTFE 製の密閉式耐圧分解容器に入れ、高度加速寿命試験装置（飽和型プレッシャークッカーテスト装置）を用いて 121℃、湿度 100%、2 気圧の条件で 20 時間保存

した。抽出液の上澄みを0.45 μm 孔径のメンブレンフィルターで濾過して検液とした。

[0096] 次に、日本工業規格 J I S K 0 1 2 7 (2 0 1 3) イオンクロマトグラフィ通則イオンクロマトグラフ法に従いイオンクロマト分析装置（ダイオネクス社製 I C S - 3 0 0 0 ）に蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンの標準液をそれぞれ導入し、検量線を作成した。検液25 μL を導入し、得られたピークと検量線から、検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオンそれぞれの濃度を求め、溶出イオン質量の合計量を求めた。有機膜の質量に対する溶出イオン質量として求めたイオン溶出量が500 ppm以下であるものをA、500 ppm超2000 ppm以下であるものをB、2000 ppm超であるものをCとした。また、同イオンクロマト分析装置で測定された検液の導電率が300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であるものをA、300 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 超500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下であるものをB、500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 超であるものをCとした。

[0097] (5-2) 有機膜 (I I) の酸イオン溶出量と導電率の評価

感光性シートを用いて (5-1) と同様に有機膜 (I I) の硬化物を作成し、溶出イオンの合計量と検液の導電率を求めた。

[0098] (5-3) 有機膜 (I) と有機膜 (I I) の酸イオン溶出量の合計

(5-1) と (5-2) で得られたイオン溶出量の合計を求めた。合計が、1000 ppm以下であるものをA、1000 ppm超4000 ppm以下であるものをB、4000 ppm超であるものをCとした。

[0099] (6) 有機膜 (I) の断面形状評価

(2) で形成した中空構造体をダイシング装置で切断し、有機膜 (I) の格子パターンの短手方向の断面を走査型電子顕微（日立製作所製 S - 4 8 0 0 ）を用いて観察し、測長した。基板1と有機膜 (I) の接地面の長さを x とし、有機膜 (I I) と有機膜 (I) の接地面の長さを y としたとき、 $1 \geq y/x \geq 0.8$ であるものをA、 $0.8 > y/x \geq 0.6$ であるものをB、 $0.6 > y/x$ であるものをCとした。

[0100] (7) 有機膜 (I) の重量減少温度の評価

(5-1) において P T F E フィルムから剥がした硬化物を 1 5 m g 測り取り、熱重量測定装置 (島津製作所製 T G A - 5 0) を用いて昇温速度 1 0 ° C / 分の条件で 2 5 ° C から 4 0 0 ° C まで昇温し、耐熱性を評価した。昇温前の重量から 5 % 重量が減少するときの温度が 3 5 0 ° C 以上のものを A、3 5 0 ° C 未満 3 0 0 ° C 以上のものを B、3 0 0 ° C 未満のものを C とした。

[0101] (8) 有機膜 (I) の弾性率評価

(5-1) において P T F E フィルムから剥がした硬化物を 1 0 m m × 5 m m の短冊状に切り取り、動的粘弾性測定装置 (島津製作所製 D M S 6 1 0 0) を用いて、周波数 1 H z、昇温速度 1 0 ° C / 分の条件で 2 5 ° C から 4 0 0 ° C まで昇温し、5 0 ° C における貯蔵弾性率を測定した。

[0102] (9) 有機膜 (I I) の弾性率評価

感光性シートを用いて (5-1) と同様に有機膜 (I I) の硬化物を作成し、P T F E フィルムから剥がした硬化物を 1 0 m m × 5 m m の短冊状に切り取り、(8) と同様にして貯蔵弾性率を測定した。

(10) 中空構造体の封止率評価

(2) で基板上に格子状に形成した 1 0 0 マスの中空構造体のうち、中空構造屋根材が基板に接することなく中空を形成しているマス目を数え、正常率として割合を算出した。9 0 % 以上であるものを A、9 0 % 未満 8 0 % 以上のものを B とした。

[0103] 以下の実施例、比較例で使用した化合物の略記号の名称と構造は下記の通りである。

(酸二無水物)

O D P A : 3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物

(ジアミン)

B A H F : 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

RT-1000 : ジェファーミン RT-1000 (商品名、HUNTSMAN (株) 製)

SIDA : 1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ジシロキサン

(末端封止剤)

MAP : 3-アミノフェノール

NA : 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸

(溶剤)

NMP : N-メチル-2-ピロリドン

GBL : γ -ブチロラクトン

EL : 乳酸エチル

(熱架橋性化合物)

HMOM-TPHAP (商品名、本州化学工業 (株) 製) 多官能アルコキシメチル基含有化合物

VG-3101L (TECHMORE VG3101L 商品名、株式会社プリンテック製) 多官能エポキシ基含有化合物

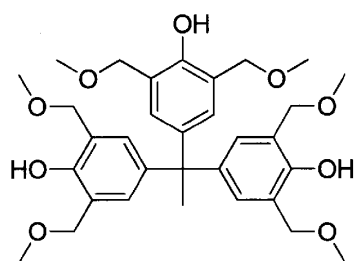
MW-100LM (NIKALAC MW-100LM 商品名、株式会社三和ケミカル製) 多官能アルコキシメチル基含有化合物

TEPIC-VL (商品名、日産化学工業 (株) 製)

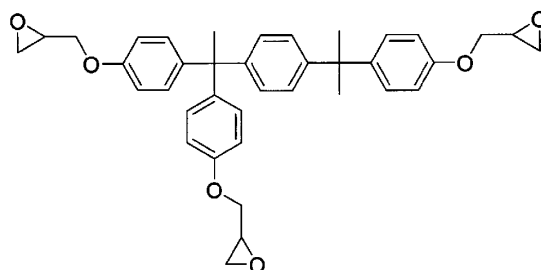
JER157s70 (商品名、三菱化学 (株) 製)

[0104]

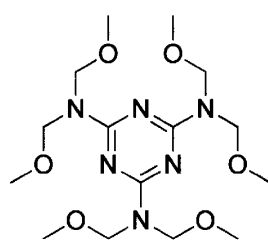
[化6]



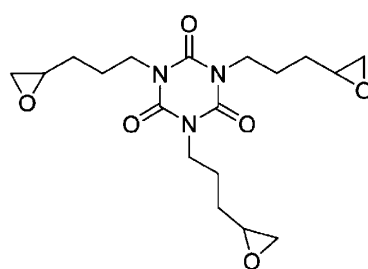
HMOM-TPHAP



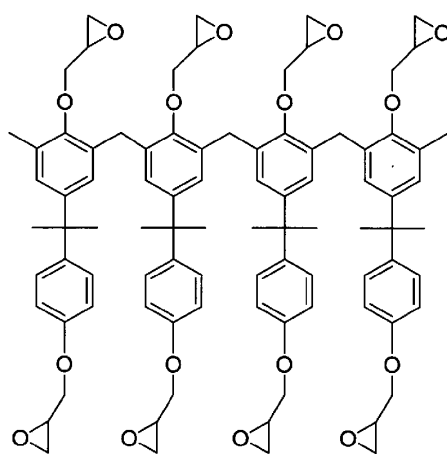
VG-3101L



MW-100LM



TEPIC-VL



JER157s70

[0105] (密着改良剤)

KBM-403 (商品名、信越化学工業(株)製) 3-グリシドキシプロピ
ルトリエトキシシラン
(界面活性剤)

P F 7 7 : ポリフロー 7 7 (商品名、共栄社化学 (株) 製) アクリルポリマ
ー

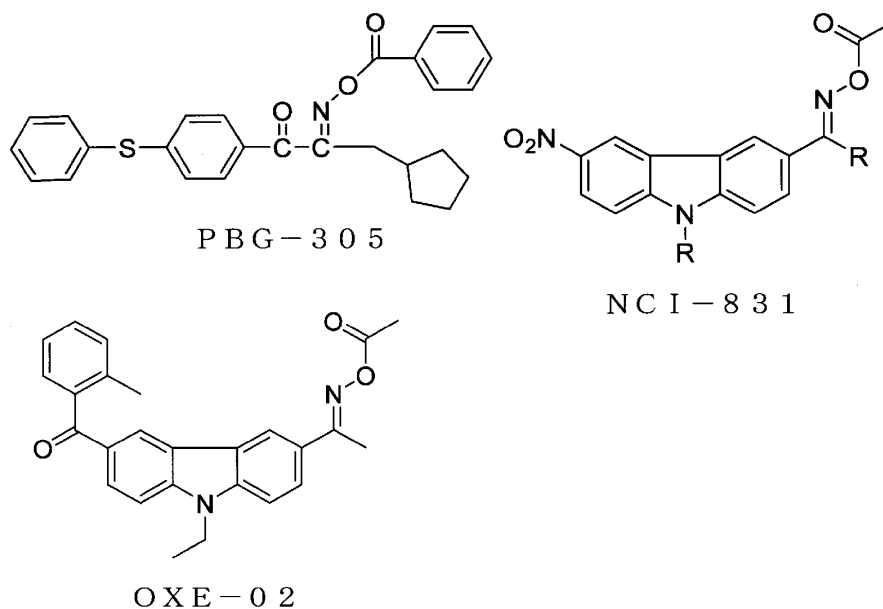
(オキシム系光重合開始剤)

P B G - 3 0 5 (商品名、常州強力電子新材料 (株) 製)

N C I - 8 3 1 (アデカアークルズ 商品名、株式会社 A D E K A 製)

O X E - 0 2 (“ I R G A C U R E ” 商品名、チバスペシャルティケミカル
ズ (株) 製)

[0106] [化7]



[0107] (重合性化合物 (アクリルモノマー))

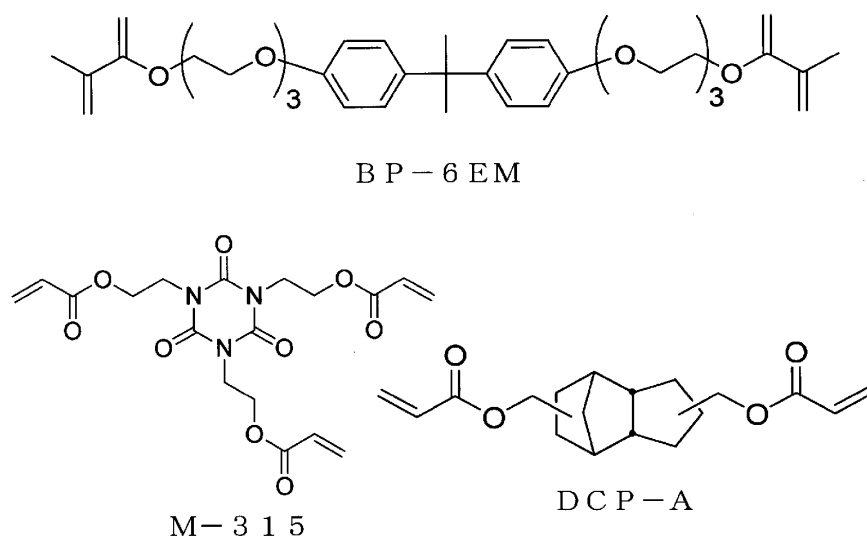
B P - 6 E M (“ ライトエステル ” B P - 6 E M 商品名、共栄社化学 (株)
) 製)

M - 3 1 5 (“ アロニックス ” 商品名、東亜合成 (株) 製)

D C P - A (ライトアクリレート D C P - A 商品名、共栄社化学 (株)
製)

[0108]

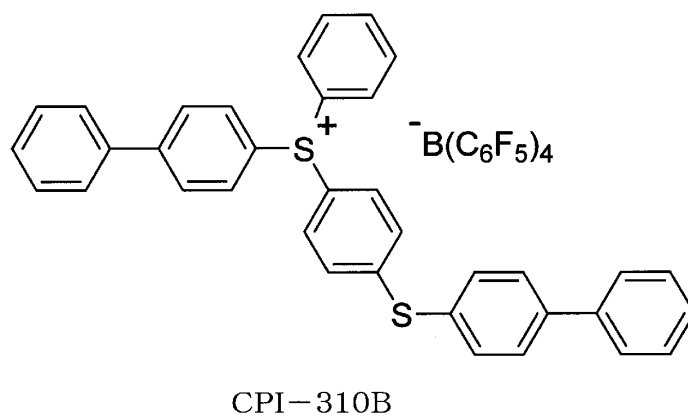
[化8]



[0109] (光酸発生剤 (カチオン重合開始剤))

CPI-310B (商品名、サンアプロ (株) 製)

[0110] [化9]



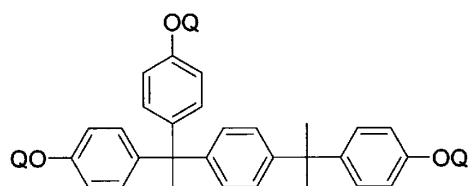
[0111] (ナフトキノンジアジド化合物)

ナフトキノンジアジド化合物 B 1

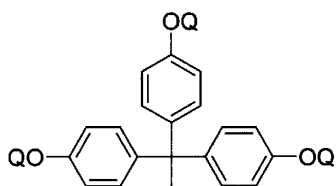
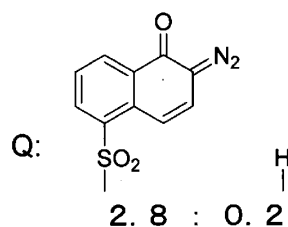
ナフトキノンジアジド化合物 B 2

ナフトキノンジアジド化合物 B 3

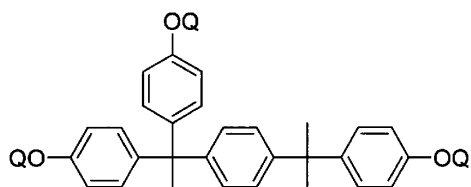
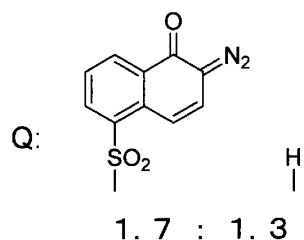
[0112] [化10]



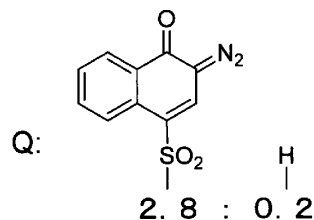
B1



B2



B3

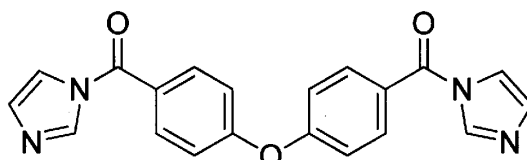


[0113] 合成例 1 ジカルボン酸誘導体 (a) の合成

窒素気流下、250 ml の三頸フラスコ中にイミダゾール 27.2 g (0.4 モル) を入れ、塩化メチレン 100 g を入れて室温で攪拌した。これを -5℃以下に冷却し、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド 29.5 g (0.1 モル) を 100 g の塩化メチレンに分散させた液体を、反応溶液の温度が 0℃を越えないようにして 1 時間かけて滴下した。滴下後、室温にて反応溶液をさらに 3 時間攪拌し、反応中に生じた沈殿物を濾過

した。濾過した沈殿物を純水で数回洗浄し、50℃の真空オーブンで100時間乾燥して、下記式で示されるジカルボン酸誘導体（a）を得た。

[0114] [化11]



[0115] 合成例2 アルカリ可溶性樹脂（A）ポリイミドA1の合成

乾燥窒素気流下、ODPA 15.51 g（0.050モル）、MAP 1.09 g（0.010モル）をNMP 100 gに溶解させた。ここにBAHF 15.57 g（0.043モル）、SiDA 0.62 g（0.003モル）をNMP 20 gとともに加えて、60℃で1時間反応させ、次いで200℃で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水2 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミドA1の粉末を得た。

[0116] 合成例3 アルカリ可溶性樹脂（A）ポリベンゾオキサゾール前駆体A2の合成

乾燥窒素気流下、BAHF（15.57 g、0.045モル）、RT-1000（5.00 g、0.0050モル）をNMP 100 gに溶解させた。ここに、ジカルボン酸誘導体（a）（15.23 g、0.043モル）をNMP 25 gとともに加えて、85℃で3時間反応させた。次に、SiDA（0.62 g、0.0025モル）、ODPA（0.78 g、0.0025モル）、NA（2.46 g、0.015モル）をNMP 25 gとともに加えて、85℃で1時間反応させた。反応終了後、室温まで冷却し、酢酸（13.20 g、0.25モル）をNMP 25 gとともに加えて、室温で1時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水1.5 Lに投入して白色沈殿を得た。この沈殿

を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、50℃の通風乾燥機で3日間乾燥し、ポリベンゾオキサゾール前駆体A2の粉末を得た。

- [0117] 合成例4 アルカリ可溶性樹脂(A) ポリヒドロキシスチレンA3の合成
テトラヒドロフラン500ml、開始剤としてsec-ブチルリチウム0.01モルを加えた混合溶液に、p-tert-ブトキシスチレンとスチレンをモル比3:1の割合で合計20gを添加し、3時間攪拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール0.1モルを添加して行った。次にポリマーを精製するために反応混合物をメタノール中に注ぎ、沈降した重合体を乾燥させたところ白色重合体を得られた。更に、アセトン400mlに溶解し、60℃で少量の濃塩酸を加えて7時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈澱させ、p-tert-ブトキシスチレンを脱保護してヒドロキシスチレンに変換し、洗浄乾燥したところ、精製されたp-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体であるポリヒドロキシスチレンA3を得た。

- [0118] 調製例1～25 感光性ワニス1～25の調整

表1、2の通りに感光性ワニスの材料を加えて攪拌し、粘度2000cPの感光性ワニス1～25を得た。

- [0119] 調製例26, 27 感光性ワニス26, 27の調整

表2の通りに感光性ワニスの材料を加えて攪拌し、粘度2000cPの感光性ワニス25を得た。使用した無機粒子は、酸化ケイ素45質量%、酸化アルミニウム25質量%、酸化ホウ素4質量%、酸化イットリウム26質量%を含有するガラス粒子Aを用いた。ガラス粒子Aの波長405nmでの屈折率は1.61、平均粒子径は1.2μmであった。

- [0120]

[表1]

【表1】

実施例	樹脂組成物	アルカリ可溶性樹脂(A) (ワニス総質量100%に対する質量%)	添加剤 (ワニス総質量100%中の質量%)	ナフトキノンジアド化合物(B)	熱架橋性化合物(C)	オキシム系光重合開始剤(D)	重合性化合物(E)	密着改良剤	界面活性剤	無機粒子	光酸発生剤	溶剤
1	感光性ワニス1	A1(25) A3(6)	B1(5)	HMOM-TPHAP(9)	-	-	-	KBM-403(0.4)	PF77(0.01)	-	-	GBL(54.59)
2	感光性ワニス2	A1(24) A3(6)	B1(7)	HMOM-TPHAP(9)	-	-	-	KBM-403(0.4)	PF77(0.01)	-	-	GBL(53.59)
3	感光性ワニス3	A1(31)	B1(5)	HMOM-TPHAP(7) VG-3101L(2)	-	-	-	KBM-403(0.4)	PF77(0.01)	-	-	GBL(54.59)
4	感光性ワニス4	A2(32)	B1(5)	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(5)	-	-	-	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(52.49)
5	感光性ワニス5	A2(33)	B1(7)	HMOM-TPHAP(7)	-	-	-	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(52.49)
6	感光性ワニス6	A2(33)	B2(7)	HMOM-TPHAP(7)	-	-	-	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(52.49)
7	感光性ワニス7	A2(33)	B3(7)	HMOM-TPHAP(7)	-	-	-	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(52.49)
8	感光性ワニス8	A2(24) A3(6)	B1(6)	HMOM-TPHAP(9)	-	-	-	KBM-403(0.4)	PF77(0.01)	-	-	GBL(54.59)
9	感光性ワニス9	A1(34)	-	HMOM-TPHAP(7)	PBG-305(3)	PBG-305(3)	BP-6EM(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
10	感光性ワニス10	A1(31)	-	HMOM-TPHAP(6)	PBG-305(8)	PBG-305(3)	BP-6EM(14)	KBM-403(0.4)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.59)
11	感光性ワニス11	A1(34)	-	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(2)	PBG-305(3)	PBG-305(3)	BP-6EM(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
12	感光性ワニス12	A1(34)	-	VG-3101L(2) HMOM-TPHAP(5)	PBG-305(3)	PBG-305(3)	BP-6EM(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
13	感光性ワニス13	A1(34)	-	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(2)	PBG-305(3)	PBG-305(3)	M-315(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
14	感光性ワニス14	A1(33)	-	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(2)	PBG-305(3)	PBG-305(3)	M-315(12) DCP-A(5)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(39.49)
15	感光性ワニス15	A1(33)	-	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(2)	PBG-305(5) NCI-831(1)	PBG-305(3)	M-315(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(38.49)
16	感光性ワニス16	A2(34)	-	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(2)	PBG-305(3)	PBG-305(3)	M-315(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)

【表1】

[0121]

[表2]

【表2】

実施例	樹脂組成物	アルカリ可溶性樹脂(A) (ワニス総質量100%に対する質量%)	添加剤 (ワニス総質量100%中の質量%)	ナフトキノジアド化合物(B)	熱架橋性化合物(C)	オキシム系光重合開始剤(D)	重合性化合物(E)	密着改良剤	界面活性剤	無機粒子	光酸発生剤	溶剤
17	感光性ワニス17	-	-	-	JER157s70(48) TEPIC-VL(10)	-	-	KBM-403(0.5)	PF77(0.02)	-	CPI-310B(1)	GBL(40.48)
18	感光性ワニス18	A3(33)	-	-	TEPIC-VL(30)	-	-	KBM-403(0.5)	PF77(0.02)	-	CPI-310B(2)	GBL(34.48)
19	感光性ワニス19	A3(34)	-	-	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(2)	PBG-305(3)	BP-6EM(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
20	感光性ワニス20	A1(33)	B1(5)	-	HMOM-TPHAP(4) MW-100LM(4)	-	-	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(53.49)
21	感光性ワニス21	A2(33)	B1(5)	-	HMOM-TPHAP(4) MW-100LM(4)	-	-	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(53.49)
22	感光性ワニス22	A2(29)	B3(8)	-	HMOM-TPHAP(9)	-	-	KBM-403(0.4)	PF77(0.01)	-	-	GBL(53.59)
23	感光性ワニス23	A1(33)	-	-	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(2)	OXE-02(5)	BP-6EM(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(39.49)
24	感光性ワニス24	A1(35)	-	-	HMOM-TPHAP(2) MW-100LM(3)	NCI-831(3)	BP-6EM(16)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
25	感光性ワニス25	A1(29)	-	-	HMOM-TPHAP(2) MW-100LM(3)	PBG-305(7) NCI-831(3)	BP-6EM(16)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(39.49)
26	感光性ワニス26	A1(21)	-	-	HMOM-TPHAP(4)	PBG-305(2) NCI-831(1)	BP-6EM(12)	KBM-403(0.3)	PF77(0.01)	ガラス粒子A(28)	-	EL(31.69)
27	感光性ワニス27	A1(18)	-	-	HMOM-TPHAP(4)	PBG-305(2) NCI-831(1)	BP-6EM(8)	KBM-403(0.3)	PF77(0.01)	ガラス粒子A(40)	-	EL(26.69)
28	感光性シート1	A1(34)	-	-	VG-3101L(2) HMOM-TPHAP(5)	PBG-305(3)	BP-6EM(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
29	感光性シート2	A1(33)	-	-	VG-3101L(5) HMOM-TPHAP(2)	PBG-305(5) NCI-831(1)	M-315(15)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
30	感光性シート3	A1(35)	-	-	HMOM-TPHAP(2) MW-100LM(3)	NCI-831(3)	BP-6EM(16)	KBM-403(0.5)	PF77(0.01)	-	-	GBL(40.49)
31	感光性シート4	A1(21)	-	-	HMOM-TPHAP(4)	NCI-831(1)	BP-6EM(12)	KBM-403(0.3)	PF77(0.01)	ガラス粒子A(28)	-	EL(31.69)
32	感光性シート5	A1(18)	-	-	HMOM-TPHAP(4)	NCI-831(1)	BP-6EM(8)	KBM-403(0.3)	PF77(0.01)	ガラス粒子A(40)	-	EL(26.69)

[0122] 調製例28～32 感光性シート1～5の調整

表2の通りに感光性ワニス材料を加えて攪拌し、得られた感光性ワニスをコンマロールコーターを用いて厚さ $38\mu\text{m}$ のPETフィルム上に塗布し、 80°C で8分間乾燥を行った後、保護フィルムとして、厚さ $10\mu\text{m}$ のPPフィルムをラミネートし、厚さ $23\mu\text{m}$ の感光性シート1～5を得た。

[0123] 実施例1～31、比較例1～6

上記調製例1～27の感光性ワニスを有機膜(I)の材料として使用し、調製例28～32の感光性シートを有機膜(II)の材料として使用し、前記(1)、(2)を行い、中空構造体を得て、(3)～(10)の評価を行った。実施例17のみ、前記(2)中空構造体の形成において、2.38質量%のテトラメチルアンモニウム(TMAH)水溶液の代わりに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用いて現像した。有機膜(I)と(II)の材料の組み合わせと評価結果を表3～5に示す。

[0124]

[表3]

【表3】	有機膜 (I) の材料	有機膜 (II) の材料	(3) 中空構造体 の高導電性 の陽極性		(4) 中空構造体 支持材と 有機膜との 密着性	(5-1) 有機膜 (I) の 陽イオン透過量						(5-2) 有機膜 (II) の陽イオン 透過量		(5-3) 有機膜 (I) と 有機膜 (II) の陽イオン 透過量の 合計		(6) 有機膜 (I) の所定形状 評価		(7) 有機膜 (I) の 重量減少温度 評価		(8) 有機膜 (I) の弾性率 GPa	(9) 有機膜 (II) の弾性率 GPa	(10) 中空構造体 の封止率 %		
			陽極化膜 厚度 (nm)	評価		ppm	評価	(内訳) 新設 イオン	(内訳) ギ線 イオン	(内訳) プロビオン イオン	(内訳) 磁線 イオン	μS/cm	評価	ppm	評価	y/x	℃	評価	GPa			%	評価	
実施例1	感光性ワニス1	感光性シート1	140	A	B	130	A	10	70	-	50	320	B	180	A	300	A	0.6	B	330	B	3.5	80	B
実施例2	感光性ワニス2	感光性シート1	170	B	B	250	A	10	100	5	135	400	B	180	A	300	A	0.6	B	330	B	3.5	80	B
実施例3	感光性ワニス3	感光性シート1	140	A	B	120	A	20	50	5	45	320	B	180	A	300	A	0.6	B	360	A	3.0	80	B
実施例4	感光性ワニス4	感光性シート1	130	A	B	100	A	20	25	5	50	320	B	180	A	300	A	0.7	B	350	A	2.5	75	B
実施例5	感光性ワニス5	感光性シート1	150	A	B	200	A	25	50	5	120	370	B	180	A	300	A	0.6	B	350	A	2.5	75	B
実施例6	感光性ワニス6	感光性シート1	140	A	B	200	A	30	60	5	105	370	B	180	A	300	A	0.6	B	350	A	2.5	75	B
実施例7	感光性ワニス7	感光性シート1	190	B	B	600	B	30	60	5	505	370	B	180	A	300	A	0.6	B	350	A	2.5	75	B
実施例8	感光性ワニス8	感光性シート1	150	A	B	150	A	10	100	-	40	350	B	160	A	300	A	0.6	B	330	B	3.5	80	B
実施例9	感光性ワニス9	感光性シート1	120	A	B	180	A	70	100	10	-	300	A	160	A	300	A	0.8	A	350	A	3.5	80	B
実施例10	感光性ワニス10	感光性シート1	130	A	B	180	A	80	90	10	-	320	B	160	A	300	A	0.8	A	350	A	3.5	80	B
実施例11	感光性ワニス11	感光性シート1	100	A	B	160	A	90	60	10	-	300	A	160	A	300	A	0.8	A	350	A	3.5	80	B
実施例12	感光性ワニス12	感光性シート1	120	A	B	170	A	80	80	10	-	300	A	160	A	300	A	0.8	A	350	A	3.5	80	B

[0125]

[表4]

実施例	有機膜(I)の材料	有機膜(II)の材料	(3)中空構造体の腐食耐性の評価		(4)中空構造体支持材と原料との密着性	(5-1)有機膜(II)の酸素透過率				(5-2)有機膜(II)の導電率		(5-3)有機膜(II)と有機膜(III)の酸素透過率の合計		(6)有機膜(II)の耐熱性の評価		(7)有機膜(II)の重量減少率	(8)有機膜(II)の弾性率	(9)有機膜(II)の弾性率	(10)中空構造体の耐熱率								
			酸化銅厚さ (nm)	評価		ppm	評価	(内訳)酸素透過率 酸素透過率	(内訳)酸素透過率 酸素透過率	(内訳)酸素透過率 酸素透過率	ppm	評価	μS/cm	評価	°C					評価							
実施例13	感光性ワニス13	感光性シート1	100	A	A	190	A	80	100	10	-	300	A	160	A	300	A	350	A	380	A	3.5	3.5	80	B		
実施例14	感光性ワニス14	感光性シート1	100	A	A	180	A	90	80	10	-	300	A	160	A	300	A	340	A	360	A	3.5	3.5	80	B		
実施例15	感光性ワニス15	感光性シート1	160	B	A	500	A	400	90	10	-	400	B	160	A	300	A	660	A	370	A	3.5	3.5	80	B		
実施例16	感光性ワニス16	感光性シート1	120	A	A	200	A	100	90	10	-	300	A	160	A	300	A	360	A	370	A	3.0	3.5	80	B		
実施例17	感光性ワニス17	感光性シート1	190	B	A	1510	B	305	1200	5	-	420	B	160	A	300	A	1670	B	1	A	310	B	3.0	3.5	80	B
実施例18	感光性ワニス18	感光性シート1	190	B	A	1805	B	300	1500	5	-	420	B	160	A	300	A	1865	B	1	A	300	B	3.5	3.5	80	B
実施例19	感光性ワニス19	感光性シート1	160	B	B	405	A	300	100	5	-	400	B	160	A	300	A	565	A	0.9	A	290	C	3.5	3.5	80	B
実施例20	感光性ワニス11	感光性シート2	160	B	A	160	A	80	60	10	-	300	A	500	A	300	A	660	A	0.9	A	350	A	3.5	3.5	80	B
実施例21	感光性ワニス11	感光性シート3	200	B	A	160	A	80	60	10	-	300	A	3410	C	560	C	3570	B	0.9	A	350	A	3.5	3.5	80	B
実施例22	感光性ワニス20	感光性シート1	220	C	B	2160	B	90	2000	10	60	530	C	160	A	300	A	2320	B	0.6	B	360	A	3.0	3.5	80	B
実施例23	感光性ワニス21	感光性シート1	230	C	B	2180	B	120	2000	10	50	530	C	160	A	300	A	2340	B	0.6	B	350	A	3.5	3.5	80	B
実施例24	感光性ワニス22	感光性シート1	220	C	B	1100	B	60	100	10	930	500	B	160	A	300	A	1260	B	0.6	B	350	A	3.5	3.5	80	B
実施例25	感光性ワニス23	感光性シート1	240	C	B	2400	C	2300	90	10	-	480	B	160	A	300	A	2560	B	0.6	B	350	A	3.5	3.5	80	B
実施例26	感光性ワニス25	感光性シート1	240	C	B	3510	C	1700	1800	10	-	570	C	160	A	300	A	3670	B	0.9	A	350	A	3.5	3.5	80	B

[0126]

[表5]

表5]	有機膜(I) の材料	有機膜(II) の材料	(3) 中空構造体 の腐食耐性	(4) 中空構造 支持材と 膜材料の 密着性	(5-1) 有機膜(I)の 陽イオン透過量					(5-2) 有機膜(II) の陽イオン 透過量		(5-2) 有機膜(II) の導電率		(5-3) 有機膜(I)と 有機膜(II)の 陽イオン 透過量の 合計		(6) 有機膜(I) の断面形状 評価		(7) 有機膜(I)の 重量減少温度 評価	(8) 有機膜(I) の弾性率 GPa	(9) 有機膜(II) の弾性率 GPa	(10) 中空構造体 の封止率						
					酸化膜厚 (nm)	評価	ppm	(内訳) 酢酸 イオン	(内訳) ギ酸 イオン	(内訳) プロトン イオン	(内訳) 硫酸 イオン	μS/cm	評価	ppm	評価	y/x	評価					℃	評価	%	評価		
実施例27	感光性ワニス26	感光性シート1	160	B	B	470	A	365	100	5	-	400	B	160	A	300	A	630	A	0.9	A	350	A	7.0	3.5	85	B
実施例28	感光性ワニス27	感光性シート1	160	B	B	455	A	350	100	5	-	400	B	160	A	300	A	615	A	0.9	A	360	A	10	3.5	85	B
実施例29	感光性ワニス11	感光性シート4	160	B	B	160	A	90	60	10	-	300	A	1600	B	500	B	1760	B	0.9	A	370	A	3.5	7.0	90	A
実施例30	感光性ワニス11	感光性シート5	200	B	A	160	A	90	60	10	-	300	A	1500	B	500	B	1660	B	0.9	A	350	A	3.5	12	95	A
実施例31	感光性ワニス26	感光性シート5	170	B	B	470	A	365	100	5	-	400	B	1600	B	500	B	2070	B	0.9	A	350	A	7.0	12	100	A
比較例 1	感光性ワニス20	感光性シート3	250	C	B	2160	B	90	2000	10	60	530	C	3410	C	560	C	5570	C	0.6	B	360	A	3.0	3.5	80	B
比較例 2	感光性ワニス21	感光性シート3	250	C	B	2180	B	120	2000	10	50	530	C	3410	C	560	C	5590	C	0.6	B	350	A	3.5	3.5	80	B
比較例 3	感光性ワニス22	感光性シート3	250	C	B	1100	B	60	100	10	930	500	B	3410	C	560	C	4510	C	0.6	B	350	A	3.5	3.5	80	B
比較例 4	感光性ワニス23	感光性シート3	250	C	B	2400	C	2300	90	10	-	480	B	3410	C	560	C	5810	C	0.6	B	350	A	3.5	3.5	80	B
比較例 5	感光性ワニス25	感光性シート3	260	C	B	3510	C	1700	1800	10	-	570	C	3410	C	560	C	8920	C	0.9	A	360	A	3.5	3.5	80	B
比較例 6	感光性ワニス24	感光性シート3	250	C	B	3410	C	1600	1800	10	-	560	C	3410	C	560	C	8820	C	0.6	B	350	A	3.5	3.5	80	B

符号の説明

[0127] 1 基板

1 (a) 基板の上面

2 有機膜 (I)

2 (a) 有機膜 (I) の壁面

3 有機膜 (II)

4 金属配線 (Al、Cu等)

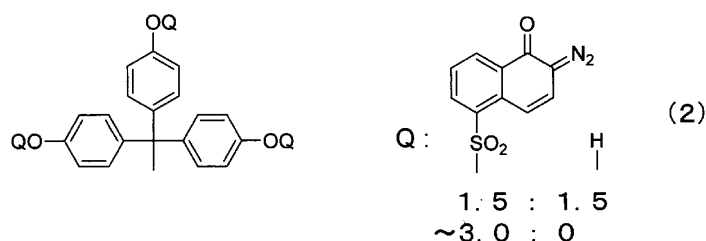
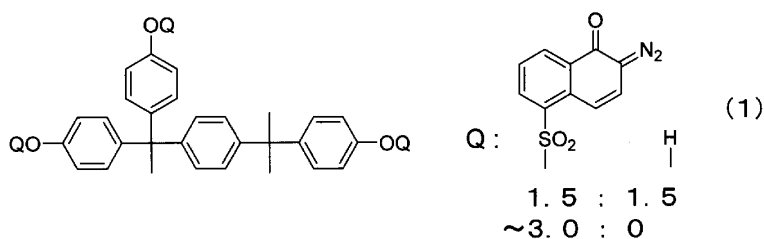
請求の範囲

- [請求項1] 金属配線を有する基板の上面から、
中空構造支持材として膜厚が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である有機膜（Ⅰ）と
中空構造屋根材として膜厚が $5 \sim 30 \mu\text{m}$ である有機膜（ⅠⅠ）がこ
の順に積層された中空構造体であって、
下記のイオン溶出量の評価方法で前記有機膜（Ⅰ）と前記有機膜（Ⅰ
Ⅰ）をそれぞれ単独で評価したときに、有機膜（Ⅰ）のイオン溶出量
と有機膜（ⅠⅠ）のイオン溶出量の合計が 4000 ppm 以下である
中空構造体。
（イオン溶出量の評価方法）
有機膜を質量比10倍量の純水に入れ、 $100 \sim 121^\circ\text{C}$ で10～2
0時間熱水抽出した後、抽出液の上澄みを検液とする。イオンクロマ
ト分析装置に検液及び目的イオンの標準液を導入し、検量線法により
検液中の蟻酸イオンと酢酸イオンとプロピオン酸イオンと硫酸イオン
の濃度を求め、その合計を有機膜の質量に対する溶出イオン質量に換
算した値をイオン溶出量とする。
- [請求項2] 前記イオン溶出量の評価方法で前記有機膜（Ⅰ）を評価したときのイ
オン溶出量が 2000 ppm 以下である、請求項1に記載の中空構造
体。
- [請求項3] 前記イオン溶出量の評価方法で前記有機膜（ⅠⅠ）を評価したときの
イオン溶出量が 2000 ppm 以下である、請求項1または2に記載
の中空構造体。
- [請求項4] 前記イオン溶出量の評価方法で得られた前記有機膜（Ⅰ）の検液の導
電率が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である、請求項1～3のいずれかに記載
の中空構造体。
- [請求項5] 前記イオン溶出量の評価方法で得られた前記有機膜（ⅠⅠ）の検液の
導電率が $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ 以下である、請求項1～4のいずれかに記
載の中空構造体。

[請求項6] 前記有機膜 (I) が、
 ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの
 前駆体およ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
 も 1 種類のアルカリ可溶性樹脂 (A) と、
 ナフトキノンジアジド化合物 (B) と、
 熱架橋性化合物 (C) を含有するポジ型感光性樹脂組成物を硬化させ
 て得られる硬化物を含む、請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の中空構造
 体。

[請求項7] 前記ナフトキノンジアジド化合物 (B) が式 (1) および／または式
 (2) で表される化合物を含有する、請求項 6 に記載の中空構造体。

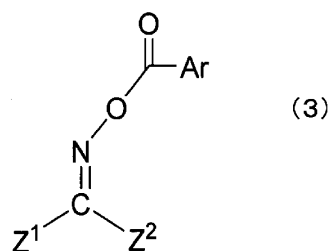
[化1]



[請求項8] 前記有機膜 (I) が
 ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの
 前駆体およ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 種類のアルカリ可溶性樹脂 (A) と、
 熱架橋性化合物 (C) と、
 オキシム系光重合開始剤 (D) と、

重合性化合物（E）を含有し、該オキシム系光重合開始剤（D）が式（3）で表される化合物を含有するネガ型感光性樹脂組成物を硬化させて得られる硬化物を含む、請求項1～5のいずれかに記載の中空構造体。

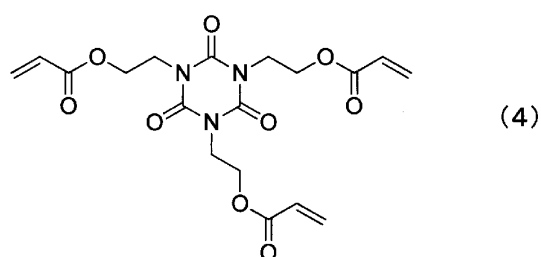
[化2]



（式（3）中、Arはアリール基を表し、Z¹は炭素数6～20の有機基を表し、Z²は水素原子または炭素数1～20の有機基を表す。）

[請求項9] 前記重合性化合物（E）が式（4）で表される化合物を含有し、前記重合性化合物（E）の全量100質量%のうち、該式（4）で表される化合物を55～90質量%含有する請求項8のいずれかに記載の中空構造体。

[化3]



[請求項10] 前記熱架橋性化合物（C）が多官能エポキシ基含有化合物（C-1）および多官能アルコキシメチル基含有化合物（C-2）を含有し、アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、多官能エポキシ基含有

化合物（C-1）の含有量が5～30質量部であり、多官能アルコキシメチル基含有化合物（C-2）の含有量が1～10質量部である請求項6～9のいずれかに記載の中空構造体。

[請求項11] 前記有機膜（I）が有機膜（I）100質量%中、30～80質量%の無機粒子を含有し、かつ前記有機膜（II）が有機膜（II）100質量%中、0～80質量%の無機粒子を含有する、あるいは、前記有機膜（II）が有機膜（II）100質量%中、30～80質量%の無機粒子を含有し、前記有機膜（I）が有機膜（I）100質量%中、0～80質量%の無機粒子を含有する、請求項1～10のいずれかに記載の中空構造体。

[請求項12] 前記無機粒子が、屈折率1.55～1.75のガラス粒子である、請求項11に記載の中空構造体。

[請求項13] 前記基板の上面と有機膜（I）の壁面に対して垂直な断面において、該有機膜（I）と前記基板との接地面の長さを x とし、該有機膜（I）と前記有機膜（II）との接地面の長さを y としたとき、 $1 \geq y/x$ 、 $x \geq 0.6$ である、請求項1～12のいずれかに記載の中空構造体。

[請求項14] 請求項1～13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15] ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミド、これらいずれかの前駆体およ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種類のアルカリ可溶性樹脂（A）と、
熱架橋性化合物（C）と、
オキシム系光重合開始剤（D）と、
重合性化合物（E）を含有するネガ型感光性樹脂組成物であって、
アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、該オキシム系光重合開始剤（D）の含有量が1～20質量部であり、該オキシム系光重合開始剤（D）の全量100質量%のうち、式（3）で表される化合物を70～100質量%含有する、ネガ型感光性樹脂組成物。

[化4]

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}-\text{C}-\text{Ar} \\ | \\ \text{N} \\ \parallel \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{Z}^1 \quad \text{Z}^2 \end{array} \quad (3)$$

(式(3)中、Arはアリール基を表し、Z¹は炭素数6～20の有機基を表し、Z²は水素原子または炭素数1～20の有機基を表す。

〔請求項16〕 前記重合性化合物（E）が式（4）で表される化合物を含有し、
前記重合性化合物（E）の全量100質量%のうち、該式（4）で表
される化合物を55～90質量%含有する請求項15に記載のネガ型
感光性樹脂組成物。

[化5]

C=CC(=O)OCCN1C(=O)N(CCOC(=O)C=C)C(=O)N1CCOC(=O)C=C (4)

[請求項17] 前記熱架橋性化合物（C）が多官能エポキシ基含有化合物（C-1）および多官能アルコキシメチル基含有化合物（C-2）を含有し、アルカリ可溶性樹脂（A）100質量部に対し、多官能エポキシ基含有化合物（C-1）の含有量が5～30質量部であり、多官能アルコキシメチル基含有化合物（C-2）の含有量が1～10質量部である請求項15または16に記載のネガ型感光性樹脂組成物。