

(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
2012 年 10 月 4 日(04.10.2012)



(10) 国際公開番号
WO 2012/133580 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/031 (2006.01) *C08F 290/06* (2006.01)
C08F 2/50 (2006.01) *G03F 7/029* (2006.01)
C08F 20/36 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2012/058234
- (22) 国際出願日: 2012 年 3 月 28 日(28.03.2012)
- (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 2011-070173 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
特願 2011-070186 2011 年 3 月 28 日(28.03.2011) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目 1 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): 加藤 禎明 (KATOU, Sadaaki) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP). 藤井 真二郎 (FUJII, Shinjiro) [JP/JP]; 〒3178555 茨城県日立市東町四丁目 1 3 番 1 号 日立化成工業株式会社内 Ibaraki (JP).
- (74) 代理人: 大谷 保, 外(OHTANI, Tamotsu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目 2 5 番 2 号

ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 特許業務法人大谷特許事務所 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, 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, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, 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))

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE FILM, PATTERN FORMING METHOD, FORMING METHOD FOR HOLLOW STRUCTURE, AND ELECTRONIC COMPONENT

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性フィルム、パターン形成方法、中空構造の形成方法、及び電子部品

(57) Abstract: A photosensitive resin composition comprising (A) a photopolymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated group and (B) an oxime ester compound and/or an acylphosphine oxide compound as a photopolymerizable initiator, or a photosensitive resin composition comprising (A) a photopolymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated group, (B) a photopolymerizable initiator, and (C) a thermal radical generator as a thermal polymerization initiator, has excellent heat and moisture resistance, has a high elasticity in a cured product, also has excellent hollow-structure maintainability, and is suitable as a forming material for a rib section and/or a lid section that form the hollow structure in an electronic component having a hollow structure.

(57) 要約: (A) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(B) 光重合開始剤としてオキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイド系化合物を含有する感光性樹脂組成物、もしくは、(A) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(B) 光重合開始剤、及び (C) 熱重合開始剤として熱ラジカル発生剤を含有する感光性樹脂組成物は、耐湿熱性に優れ、硬化物が高温で高い弾性率を有し、中空構造保持性にも優れ、中空構造を有する電子部品において前記中空構造を形成するリブ部及び／又は蓋部の形成材料として好適である。



WO 2012/133580 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性フィルム、パターン形成方法、中空構造の形成方法、及び電子部品

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物並びにそれを用いた感光性フィルム、パターン形成方法、中空構造の形成方法、及び電子部品に関する。

背景技術

[0002] 近年、半導体素子の高集積化、小型化が進むことで、急速な大容量化、低コスト化を実現している。表面弾性波（S A W）フィルタに代表される、単結晶ウエハ表面に電極パターンや微細構造を形成して特定の電氣的機能を発揮する素子のパッケージは、機能部表面を樹脂等で覆うと特性が変化するため、素子表面の特に機能的に重要な部分に他の物体が接触しないように、中空構造を有することが必要とされる。また、C M O S、C C Dセンサーに代表されるイメージセンサーは、撮像の妨げとなる湿気や埃から素子を守り、且つ外部からの光を遮蔽しないために、ガラス蓋にて受光部を覆った中空構造を有している。その他にも、ジャイロセンサーやミリ波レーダー等の高周波用途のM E M S（M i c r o E l e c t r o M e c h a n i c a l S y s t e m）においても、可動部分の保護のため、中空構造を有する。

[0003] これらの中空構造を有することが必要とされる素子においては、従来、無機材料の加工・接合により中空構造体を形成していた。しかしながら、部品点数や工数の低減によるコスト低減及び構造の小型化・低背化の要求のために、樹脂によって形成された枠部及び／又は蓋部を有する中空構造の形成法が検討されるようになってきた。特に、感光性樹脂材料を用いることで、フォトリソグラフィ技術によって、中空構造の形状及び電極部形成のための穴の形成が容易となり、非常に大きなコスト低減の効果が得られる。

特許文献1～3には、中空構造を有する電子部品において、中空部を形成

するための外囲壁部（枠部）及び／又は天井部（蓋部）の感光性樹脂材料として、感光性ポリイミドや感光性エポキシ樹脂、又はそれらの樹脂フィルムを用いることが記載されている。

[0004] 一方、表面弾性波装置（SAWデバイス）等の中空構造を有する電子部品は、搭載基板への実装を行うために、圧電基板の配線電極と電氣的接続を行った外部端子や外部電極を有するパッケージ構造として製造される。その際、中空部を形成する枠部及び蓋部の周りは、素子の保護と共に取扱い性を向上させるために、例えばトランスファモールド法等によって樹脂封止される場合が多い（例えば、特許文献4～7を参照）。

[0005] また、表面弾性波装置は、携帯端末電話装置等に搭載される電子装置として、IC等の複数の素子と共に同一基板に実装して、モジュール化された電子部品として採用される場合がある。このモジュール化された電子部品は、同一基板に実装された各素子を保護するために、半導体用封止材料を用いるトランスファモールド法又は感光性エポキシ樹脂を用いる真空ラミネート法や真空プレス法によって、素子を樹脂封止している（例えば、特許文献8～9）。

[0006] トランスファモールド法による樹脂封止は、通常は高温高压（150～200℃、50～150kg/cm²）でモールド成形が行われるため、基板上に実装された素子に高い圧力が加わる。それによって、中空部を形成する枠部及び蓋部が変形して、圧電基板の配線電極への接触や振動空間の大きな歪みを発生させるという問題が発生する。前記の特許文献4～8には、このような中空構造の変形の問題を解決するための様々な方法が提案されている。

[0007] また、前記の特許文献9には、空洞（中空）を形成する第1封止部に対して、第1封止部の周囲に設けられる第2封止部の弾性率を低くする方法が開示されている。

[0008] さらに、感光性樹脂を用いて中空構造の枠部及び／又は蓋部を形成する構造は、表面弾性波装置等の電子部品を一枚の基板を用いて一括製造するウエハレベルパッケージに近い方法で製造できることが知られている（前記の特

許文献 2、6～8 を参照)。この基板一括で製造するパッケージは製造コストを大幅に低減することが可能であり、特許文献 10～12 にも、その構造と製造方法が開示されている。

先行技術文献

特許文献

- [0009] 特許文献1：特開 2010-10812 号公報
特許文献2：特表 2003-523082 号公報
特許文献3：特開 2008-250200 号公報
特許文献4：特開 2007-142770 号公報
特許文献5：特開 2001-185976 号公報
特許文献6：特開 2009-200996 号公報
特許文献7：特開 2009-212760 号公報
特許文献8：国際公開第 2009/057699 号
特許文献9：特開 2007-208665 号公報
特許文献10：特開 2009-117730 号公報
特許文献11：国際公開第 2008/018452 号
特許文献12：国際公開第 2010/061821 号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

- [0010] しかしながら、前記の特許文献 1～12 に感光性樹脂として開示されているエポキシ樹脂又はポリイミド樹脂は、従来からフォトリソグラフィ技術の分野において使用されている汎用の材料であるものの、微細で強固な中空構造を形成できる材料なのかどうか、並びに、高温における中空構造の形状保持性と電子部品としての各種の信頼性を樹脂単独で十分に確保できる材料なのかどうか、については具体的に報告されておらず、それらの検討はほとんど行われていなかった。
- [0011] 一般的に、感光性樹脂は、加熱だけで硬化する熱硬化性樹脂と比べて、材

料の選択幅が限られるため、耐熱耐湿性や基板への接着性に優れる組成とすることが、熱硬化性樹脂に比べて難しい。つまり、感光性エポキシ樹脂の場合、熱硬化エポキシ樹脂よりも吸湿率や透湿率が高くなる傾向にあり、十分な耐湿熱性が得られず、中空構造デバイスとしての所望の信頼性を確保することができないという問題がある。

[0012] また、上記特許文献では、光硬化後の高温における感光性エポキシ樹脂の弾性率についても具体的な検討がされていない。そのため、それらの特許文献に記載の感光性エポキシ樹脂を用いた場合、製造中や使用中に樹脂の変形、ダレ又は凹み等が発生して、中空構造保持性が損なわれて特性的に大きなダメージを被ることが考えられる。特に、信頼性の確保や他のデバイスとのモジュール化のために、中空構造デバイスを後の工程の封止樹脂によるモールドを行う際に、高温高圧条件において中空構造に圧力がかかった場合、中空構造が潰れる恐れが高いために、形状及び電気特性の維持に不安な点があり大きな問題となる。

[0013] さらに、これらの感光性エポキシ樹脂は、基板上に搭載する際に実施されるはんだリフロー時の高温繰り返しプロセスにおいて、変形だけではなく、クラックや剥離が発生する可能性が高くなるという製造上の問題を有していた。加えて、感光性エポキシ樹脂を用いたフォトリソグラフィにおいて、開口径 $100\text{ }\mu\text{m}$ 以上の大きさにパターン形成することが一般的である。上記の特許文献には、それ以下の微細なパターン形成性に関しては開示されておらず、感光性エポキシ樹脂によって、微細なパターンが形成できるか否かは不明である。

[0014] 一方、上記特許文献において、高耐熱性及び高信頼性を有する感光性樹脂として挙げられる感光性ポリイミド樹脂は、一般的に、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以上の厚さの膜を形成することが難しいという問題がある。そのため、感光性ポリイミド樹脂を用いた場合、中空構造のリブ形成に必要とされる十分な厚さを形成することが困難である。中空構造デバイスの小型化や高精密化においては、厚膜で、且つ、微細なパターンを有するリブ形成が不可欠であるが、感光ポ

リイミド樹脂では適用できる材料の選択幅が小さく、この要求に十分に答えることが難しい。

また、感光性ポリイミド樹脂は、上述のとおり厚膜形成が困難であるため、当該樹脂を中空構造の蓋部の形成材料として適用した場合、厚みが十分な蓋部の形成が困難であり、薄いフィルム状となるため、高温高压条件での耐久性に劣る。補強材として剛性の高い材料と併用することも可能であるが、コストや作成工数が増えるという新たな問題が発生する。

[0015] 加えて、感光性ポリイミド樹脂は、所望の物性や特性を実現するために、250℃以上で硬化する必要がある。そのような高温で加熱する場合、発生する応力の増大や基板破損の恐れがあるSAWデバイス等への適用が困難である。

このように、従来の感光性ポリイミド樹脂は、中空構造のリブ部と蓋部を形成するには適用範囲が狭められると共に、材料そのものの構造、及び物性や特性を大幅に改良する必要がある。

[0016] なお、特許文献8及び12には、感光性エポキシ樹脂や感光性ポリイミド樹脂以外の感光性アクリレート系樹脂が例示されている。この例示された感光性アクリレート系樹脂は、様々な材料の組み合わせに応じて、物性や特性が変化することはよく知られている。しかしながら、上記の感光性エポキシ樹脂や感光性ポリイミド樹脂と同様に、中空構造の変形防止と耐湿熱性等の信頼性向上については十分な検討が行われていなかった。

そのため、上記の特許文献には、これらの特性を同時に満足できる樹脂組成物の組成（樹脂の種類及び構造、光重合開始剤、並びにそれ以外の添加剤）については具体的な開示がされておらず不明であり、最適な材料設計を行うことが求められている。

[0017] 本発明は、以上のような問題を解決するためになされたものであって、微細なパターン形成性に優れると共に、高温で高い弾性率を有し、耐湿熱性に優れ、且つ、中空構造保持性にも優れる硬化物となり得る、感光性樹脂組成物、それを用いた感光性フィルム、該感光性樹脂組成物又は該感光性フィル

ムを用いたパターン形成方法、中空構造の形成方法、及び電子部品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

[0018] 本発明者等は、上記課題を解決するために、中空構造を構成するリブ部及び／又は蓋部の形成材料として適用し得る感光性樹脂組成物の組成について、信頼性向上、高弾性率、厚膜形成性及びパターン形成性を総合的に鋭意検討した。

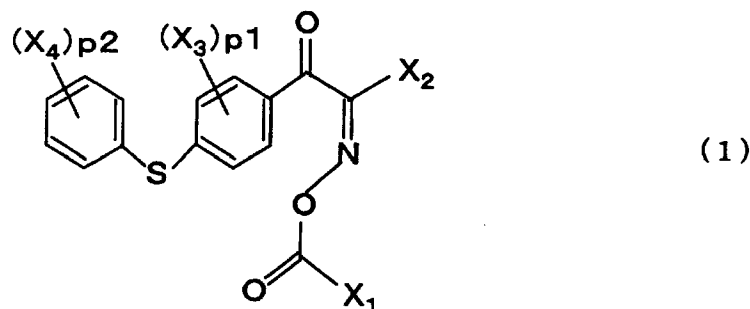
その結果、少なくとも１つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と共に、光重合開始剤として特定の化合物を含有する感光性樹脂組成物、もしくは、上記光重合性化合物、光重合開始剤、及び熱重合開始剤として熱ラジカル発生剤を含有する感光性樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0019] すなわち、本発明は、以下〔１〕～〔２４〕に関する。

〔１〕（Ａ）少なくとも１つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、（Ｂ）光重合開始剤とを含有し、（Ｂ）光重合開始剤として、オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイド系化合物を含む、感光性樹脂組成物。

〔２〕（Ｂ）光重合開始剤は、少なくとも下記式（１）、（２）、（３）及び（４）で表される化合物のいずれか１つを含有する、上記〔１〕に記載の感光性樹脂組成物。

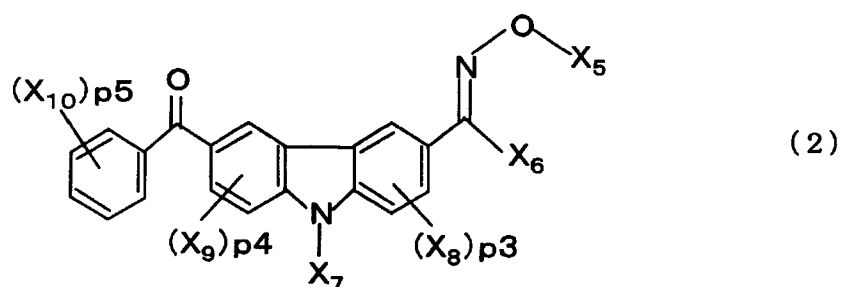
[0020] [化１]



[0021] [式（１）中、 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１２の

環状、直鎖状、もしくは分岐状のアルキル基、又はアリール基を示し、前記アルキル基及び前記アリール基は、ハロゲン原子、炭素数 1～6 のアルコキシ基及びアリール基からなる群から選ばれる置換基で置換されてもよい。 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 p_1 及び p_2 は、それぞれ独立に、0～5 の整数を示す。]

[0022] [化2]



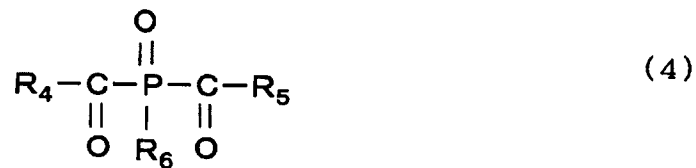
[0023] [式 (2) 中、 X_5 は、炭素数 2～20 のアルカノイル基又はベンゾイル基を示す。 X_6 は、炭素数 1～12 のアルキル基、炭素数 2～12 のアルカノイル基、二重結合がカルボニル基と共役していない炭素数 4～6 のアルケノイル基、ベンゾイル基、炭素数 2～6 のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 X_7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、シクロペンチル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 X_8 、 X_9 及び X_{10} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 p_3 、 p_4 及び p_5 は、それぞれ独立に、0～5 の整数を示す。]

[0024] [化3]



[式(3)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を示す。]

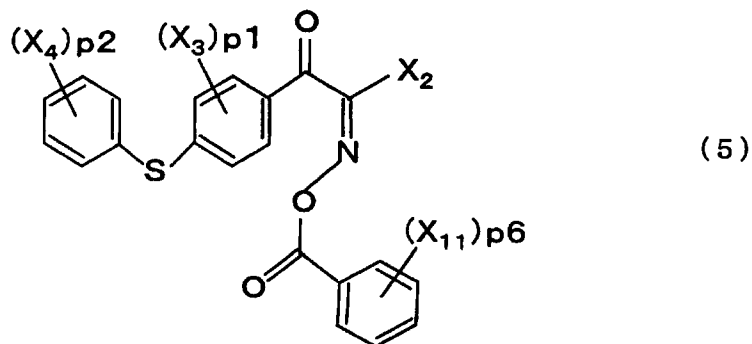
[0025] [化4]



[式(4)中、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を示す。]

[0026] [3] (B) 光重合開始剤は、少なくとも下記式(5)、(6)、(7)及び(8)で表される化合物のいずれか1つを含有する、上記[2]に記載の感光性樹脂組成物。

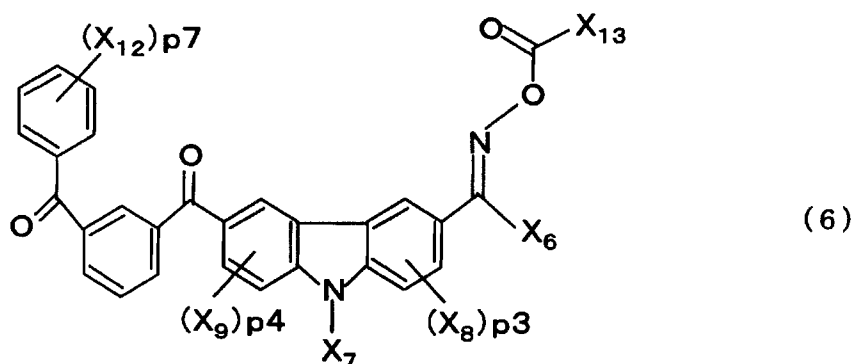
[0027] [化5]



[0028] [式(5)中、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、前記一般式(1)と同義である。 X_{11} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素

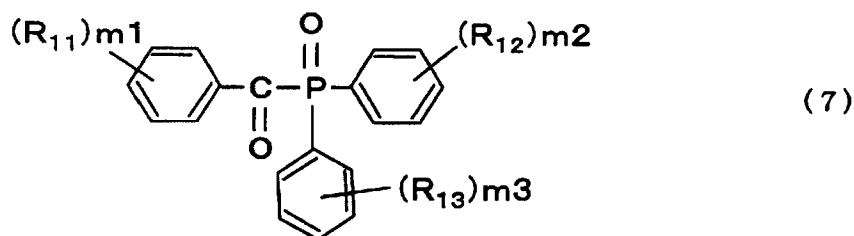
数 2 ～ 12 のアルカノイル基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。p 1 及び p 2 は、前記一般式 (1) と同義である。p 6 は、0 ～ 5 の整数を示す。]

[0029] [化6]



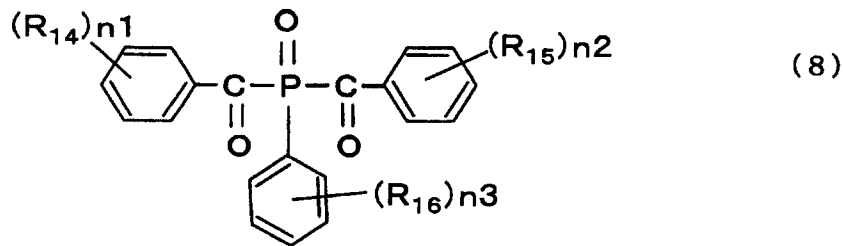
[0030] [式 (6) 中、 X_6 、 X_7 、 X_8 、及び X_9 は、上記式 (2) と同義である。 X_{12} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 12 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2 ～ 12 のアルカノイル基、炭素数 2 ～ 12 のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 X_{13} は、炭素数 1 ～ 12 の環状、直鎖状、もしくは分岐状のアルキル基、又はフェニル基を示す。p 3 及び p 4 は、上記一般式 (2) と同義である。p 7 は、0 ～ 5 の整数を示す。]

[0031] [化7]



[0032] [式 (7) 中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を示す。m 1、m 2、及び m 3 は、それぞれ独立に、0 ～ 5 の整数を示す。m 1、m 2、及び m 3 が 2 以上のとき、複数存在する R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[0033] [化8]



[0034] [式(8)中、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。 n_1 、 n_2 、 n_3 は、それぞれ独立に、0～5の整数を示す。 n_1 、 n_2 、及び n_3 が2以上のとき、複数存在する R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[0035] [4] (A) 光重合性化合物は、少なくともアミド基を有するアクリレート化合物又はメタクリレート化合物を含有する、上記[1]～[3]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[5] (A) 光重合性化合物は、少なくとも一分子中にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するウレタン系化合物を含有する、上記[1]～[3]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[6] (B) 光重合開始剤の含有量が、(A) 光重合性化合物の固形分総量100質量部に対して、0.3～10質量部である、上記[1]～[5]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[7] 更に(C) 熱重合開始剤を含有する、上記[1]～[6]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[8] 更に(D) 無機フィラーを含有する、上記[1]～[7]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[9] 前記感光性樹脂組成物の硬化物の150℃における弾性率が、0.5 GPa以上である、上記[1]～[8]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[10] 中空構造を有する電子部品において前記中空構造を構成するリブ部及び蓋部の一方又は両方の形成材料として用いられる、上記[1]～[9]

のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[0036] [11] (A) 少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(B) 光重合開始剤、及び(C) 熱重合開始剤を含有し、(C) 熱重合開始剤として、熱ラジカル発生剤を含む、感光性樹脂組成物。

[12] 前記熱ラジカル発生剤が、有機過酸化物である、上記[11]に記載の感光性樹脂組成物。

[13] (C) 熱重合発生剤が、10時間半減期温度が90～150℃の有機過酸化物である、上記[11]又は[12]に記載の感光性樹脂組成物。

[14] (A) 光重合性化合物は、少なくともアミド基を有するアクリレート化合物又はメタクリレート化合物を含有する、上記[11]～[13]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[15] (A) 光重合性化合物は、少なくともアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するウレタン系化合物を含有する、上記[11]～[13]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[16] 更に(D) 無機フィラーを含有する、上記[11]～[15]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[17] 前記感光性樹脂組成物の硬化物の150℃における弾性率が、0.5 GPa以上である、上記[11]～[16]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[18] 中空構造を有する電子部品において前記中空構造を構成するリブ部及び蓋部の一方又は両方の形成材料として用いられる、上記[11]～[17]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[19] 上記[1]～[18]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を有する、感光性フィルム。

[20] 基板上に、上記[1]～[18]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物又は上記[19]に記載の感光性フィルムを積層して、感光性樹脂層を形成する積層工程と、前記感光性樹脂層の所定部分にマスクを通して活性光線を照射して露光部を光硬化せしめる露光工程と、前記感光性樹脂層の前記

露光部以外の部分を、現像液を用いて除去する現像工程と、前記感光性樹脂層の前記露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程とを有する、パターン形成方法。

〔21〕基板上に中空構造を形成するために設けられたリブパターン上に、上記〔19〕に記載の感光性樹脂層を有する感光性フィルムを積層する積層工程と、前記感光性樹脂層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめる露光工程と、前記感光性樹脂層の前記露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程とを有する、中空構造の形成方法。

〔22〕前記リブパターンが、上記〔20〕に記載のパターン形成方法によって形成されたものである、上記〔21〕に記載の中空構造の形成方法。

〔23〕上記〔1〕～〔18〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物又は上記〔19〕に記載の感光性フィルムを用いて中空構造のリブ部及び／又は蓋部が形成されてなる中空構造を有する、電子部品。

〔24〕前記電子部品が、表面弾性波フィルタである、上記〔23〕に記載の電子部品。

発明の効果

[0037] 本発明の感光性樹脂組成物は、優れた光硬化性と光解像度を有するため、厚膜で微細パターン形成ができるばかりでなく、該樹脂組成物の硬化物は、高温での高弾性率化や、基板との高接着性を発現させることができる。そのため、本発明の感光性樹脂組成物を適用した中空構造を有する電子デバイスは、高温の高弾性率化と剛直性及び耐湿熱性を有し、中空構造保持性にも優れる。また、光硬化性の向上は樹脂硬化物の高耐熱化と基板との高接着化に対しても寄与することから、厚膜における耐リフロークラック性を向上することができると共に、優れた耐湿熱性が得られ、例えば、PCT（プレッシャークーラー）試験のような過酷な高温高湿度雰囲気においても高い接着性を保持し、中空構造デバイスの信頼性を確保できる。

図面の簡単な説明

[0038] [図1]本発明の電子部品の一つであるSAWフィルタ及びその製造方法の好適

な一実施形態を示す図である。

[図2]本発明の別の実施形態である金属ボールが搭載されたSAWフィルタを示す図である。

[図3]本発明の金属ボールが搭載されたSAWフィルタの製造方法を示す図である。

[図4]本発明の電子部品の一つである2層配線層を有するSAWフィルタの配線形成方法を示す図である。

[図5]本発明の別の実施形態である封止材で封止されたSAWフィルタを示す図である。

[図6]本発明の別の実施形態である封止材で封止されたSAWフィルタの製造方法を示す図である。

[図7]本発明の感光性樹脂組成物について、解像度の評価基準を示す図である。

発明を実施するための形態

[0039] 以下、場合により図面を参照しつつ本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、以下の説明では、同一又は相当部分には同一符号を付し、重複する説明は省略する。また、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。

また、本明細書の以下の記載において、例えば、「(メタ)アクリレート化合物」との標記は、「アクリレート化合物」、「メタクリレート化合物」の一方もしくは双方を意味する用語として、「(メタ)アクリロイル基」との標記は、「アクリロイル基」、「メタクリロイル基」の一方もしくは双方を意味する用語として使用する。また、他の類似用語についても、同様である。

さらに、本明細書において、リブ部とは、中空構造の側周壁を構成可能な枠体のことをいう。この枠体は、中空構造の側周壁を構成可能な形状であれば特に制限はなく、平面視の外形が、三角形、四角形、及び五角形以上の多角形であってもよく、真円、楕円等の円形であってもよい。また、上記枠体

は、その一部が欠けているような枠体であってもよい。一部が欠けているような枠体としては、例えば、コの字型の形状、アルファベットのC型の形状等が挙げられる。また、リブパターンとは、フォトリソグラフィにより形成されたリブ部のパターンのことをいう。

[0040] 中空構造のリブ部と蓋部の材料となる感光性樹脂には、光露光によってパターン形成するため、厚膜でも光透過性と微細パターン性に優れると共に、耐熱耐湿性の向上のために、樹脂硬化物の耐熱性が高く、低吸湿性及び低透湿性を有することが好ましい。上記で述べたように、従来からリソグラフィ技術で使用されていたような感光性エポキシ樹脂又は感光性ポリイミド樹脂では、この要求に応えることは難しい。

[0041] 本発明者らは、まず、(A) 少なくとも1つのエチレン性不飽和を有する光重合性化合物（以下、「(A) 成分」又は「(A) 光重合性化合物」ともいう）が、光重合反応性が高い点に着目し、(A) 光重合性化合物を含む感光性樹脂組成物が、厚膜形成性と微細パターン形成性の感光特性に優れるだけでなく、樹脂硬化物の耐熱性を向上させることができることを見出した。

[0042] 具体的には、(A) 光重合性化合物を用いることで、ガラス転移温度を向上させ、低吸湿率化を図ることが容易となる。また、低粘度の材料として選択幅が広がるため、リブ部又は蓋部を形成する際に基板上に塗布する感光性樹脂組成物の粘度を任意に調整することが容易である。塗布する感光性樹脂組成物の低粘度化は溶剤を用いても可能であるが、少なくともこの(A) 光重合性化合物を用いることで、樹脂組成物の硬化物の特性や信頼性に悪影響を与える溶剤の量を低減することができる。加えて、感光性樹脂組成物に無機フィラー等を多めに含有した場合でも、得られる感光性樹脂組成物の塗布性やフィルム形成性を維持することができる。

[0043] しかしながら、中空構造のリブ部と蓋部の形成材料となる感光性樹脂組成物には、厚膜形成性、中空構造の保持性及び高信頼性の向上の観点から、従来よりも光硬化性と光解像度を大幅に向上しうる特性が要求される。

本発明者らは、第１の感光性樹脂組成物として、（Ａ）光重合性化合物と（Ｂ）光重合開始剤とを含有し、（Ｂ）成分として、オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイド系化合物を含有する感光性樹脂組成物（以下、「感光性樹脂組成物（１）」ともいう）が上記問題を解決することを見出した。

[0044] 本発明の感光性樹脂組成物（１）は、（Ａ）成分の光硬化性と光解像度を向上するために、（Ｂ）光重合開始剤として特定の化合物を適用することで、厚膜形成性と微細パターン性を向上させて、例えば、中空構造のリブ部と蓋部の形成材料として用いた場合に、樹脂硬化物の特性向上を図ることができ、中空構造保持性と信頼性とを両立しうる。

[0045] また、本発明者らは、第２の感光性樹脂組成物として、（Ａ）光重合性化合物、（Ｂ）光重合開始剤、（Ｃ）熱重合開始剤を含有し、（Ｃ）成分として、熱ラジカル発生剤を含む感光性樹脂組成物（以下、「感光性樹脂組成物（２）」ともいう）によっても、高信頼性と中空保持性を向上できることを見出した。つまり、（Ａ）成分中に（Ｂ）光重合開始剤と共に、（Ｃ）熱重合開始剤として含有される熱ラジカル発生剤が、樹脂硬化物の物性や特性を中空構造形成用の材料として求められるレベルにまで向上できるという効果を有することを見出した。

本発明の感光性樹脂組成物（２）は、厚膜塗布性及び光硬化性と光解像度等の感光特性はほとんど影響を受けずに、耐湿熱性及び中空保持性を大幅に向上させることができる。

[0046] そのため、本発明の感光性樹脂組成物（１）及び（２）は、中空構造を有する電子部品において、該中空構造を構成するリブ部及び蓋部の一方又は両方の形成材料として好適に用いることができる。

以下、本発明の感光性樹脂組成物（１）及び（２）について説明する。なお、以下の記載において、「感光性樹脂組成物（１）」と「感光性樹脂組成物（２）」とを、まとめて「感光性樹脂組成物」ともいう。

[0047] [感光性樹脂組成物（１）]

本発明の感光性樹脂組成物（１）は、（Ａ）少なくとも１つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と（Ｂ）光重合開始剤を含有する。なお、感光性樹脂組成物（１）では、（Ｂ）光重合開始剤として、オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイド系化合物を含む。

また、本発明の感光性樹脂組成物（１）は、さらに（Ｃ）熱重合開始剤、（Ｄ）無機フィラーを含むことが好ましく、さらに（Ｅ）増感剤、（Ｆ）耐熱性高分子、（Ｇ）熱架橋剤、（Ｈ）熱酸発生剤、及び接着助剤等のその他の成分を配合することができる。

以下、本発明の感光性樹脂組成物（１）に含まれる各成分について説明する。

[0048] ＜（Ａ）少なくとも１つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物＞

本発明の感光性樹脂組成物（１）は、（Ａ）成分として、少なくとも１つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物（（Ａ）光重合性化合物）を含有する。

（Ａ）光重合性化合物としては、例えば、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、アミド結合を有する（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物、ビスフェノールＡ系（メタ）アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体に対してエチレン性不飽和基が導入された化合物等が挙げられる。

これらの（Ａ）光重合性化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせてもよい。

[0049] これらの中でも、基板との接着性を高めると共に、その接着性を高温でも保持し、耐リフロークラック性を向上させる観点、及び解像度を向上させる観点から、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましい。

[0050] また、光重合反応性が高いため、厚膜形成性とパターン形成性を向上することができる観点、並びに、得られる感光性樹脂組成物の硬化物の高耐熱化

と高接着化を両立できる観点から、（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物が好ましい。

[0051] アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物及び／又は（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物を用いた感光性樹脂組成物は、例えば、中空構造を有する電子部品に適用することで、電子部品の信頼性を大幅に向上させることができる。

以上の観点から、（A）成分は、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物及び／又は（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物を含むことが好ましく、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物及び（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物を併用して含むことがより好ましい。

[0052] 本発明の感光性樹脂組成物（１）における、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物の含有量は、解像度の向上の観点から、（A）成分の全量に対して、好ましくは３０質量％以上であり、さらに密着性の向上の観点から、好ましくは３５質量％以上、より好ましくは５０質量％以上である。

[0053] 本発明の感光性樹脂組成物（１）における、（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物の含有量は、塗布性、厚膜形成性、及びパターン形成性の向上の観点から、（A）成分の全量に対して、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは５５質量％以上、更に好ましくは６５質量％以上である。

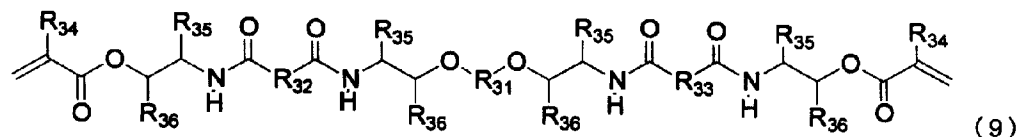
[0054] 本発明の感光性樹脂組成物（１）において、（A）成分として、上記のアミド基を有する（メタ）アクリレート化合物と、上記の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物とを併用する場合は、両者を合わせた含有量としては、（A）成分の全量に対して、好ましくは５０質量％以上、より好ましくは６５質量％以上、更に好ましくは８０質量％以上、より更に好ましくは９０質量％以上である。当該含有量が５０質量％以上であれば、感光特性に優れるだけでなく、中空構造保持性と信頼性向上を同時に実現できる感光性樹脂組成物を得ることができる。

[0055] また、本発明の感光性樹脂組成物（１）において、（Ａ）成分として、上記のアミド基を有する（メタ）アクリレート化合物と、上記の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物とを併用する場合、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物と（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物の含有割合〔アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物／ウレタン系化合物〕（質量比）は、好ましくは２０／８０～７０／３０、より好ましくは３０／７０～６０／４０、更に好ましくは３２／６８～５０／５０である。

[0056] （アミド結合を有する（メタ）アクリレート化合物）

上記アミド結合を有する（メタ）アクリレート化合物としては、解像度と接着性の観点から、下記一般式（９）で表される化合物が好ましい。

[化９]



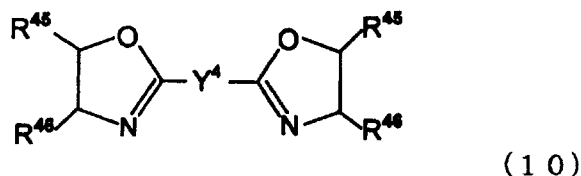
[0057] 上記式（９）中、 R_{31} 、 R_{32} 及び R_{33} は、各々独立に、２価の有機基を示し、 R_{34} は水素原子又はメチル基を示し、 R_{35} 及び R_{36} は、各々独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基又はフェニル基を示す。

２価の有機基としては、フェニレン基、ピリジレン基、炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、炭素数１～１０の脂環構造含有基等が挙げられる。また、これらの基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基、アリール基等の置換基で置換されていてもよい。

[0058] 上記一般式（９）で表される化合物は、オキサゾリン基含有化合物と、カルボキシ基含有化合物及び／又はフェノール性水酸基含有化合物とを反応させて得られる、アミド結合を有するジ（メタ）アクリレートであることが好ましい。この化合物を用いることにより、高弾性で、且つ高耐熱性の樹脂硬化物が得やすくなる。

[0059] かかる上記一般式（９）で表される化合物は、例えば、下記一般式（１０）で表されるビスオキサゾリンと、１分子中にフェノール性水酸基を２つ有する化合物と、（メタ）アクリル酸とを反応させることにより得ることができる。

[0060] [化10]



[0061] 一般式（１０）中、 Y^4 は２価の有機基を示すが、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいピリジレン基、置換基を有していてもよい炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数１～１０の脂環構造含有基であることが好ましく、耐熱性向上の観点から、置換基を有していてもよいフェニレン基、置換基を有していてもよいピリジレン基がより好ましく、耐湿性向上の観点から、置換基を有していてもよい炭素数１～１０の直鎖又は分岐鎖のアルキレン基、置換基を有していてもよい炭素数１～１０の脂環構造含有基がより好ましい。

また、 R^{45} 及び R^{46} は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～４のアルキル基、又はフェニル基を示す。

[0062] 上記一般式（１０）で表されるビスオキサゾリンとしては、例えば、２，２′－（１，３－フェニレン）ビス－２－オキサゾリン、２，６－ビス（４－イソプロピル－２－オキサゾリン－２－イル）ピリジン、２－２′－イソプロピリデンビス（４－フェニル－２－オキサゾリン）、２－２′－イソプロピリデンビス（４－ターシャリーブチル－２－オキサゾリン）等が挙げられる。

これらの化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせ用いることができる。

[0063] １分子中にフェノール性水酸基を２つ有する化合物としては、例えば、ビ

フェノール、テトラメチルビフェノール、ジヒドロキシナフタレン、ジヒドロキシメチルナフタレン、ジヒドロキシジメチルナフタレン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ケトン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）ケトン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）ケトン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）スルホン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）ヘキサフルオロプロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）ジメチルシラン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）ジメチルシラン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）ジメチルシラン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）メタン、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジブromoフェニル）メタン、２，２－ビス（４－ヒドロキシフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）プロパン、２，２－ビス（４－ヒドロキシ－３－クロロフェニル）プロパン、ビス（４－ヒドロキシフェニル）エーテル、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）エーテル、ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）エーテル、９，９－ビス（４－ヒドロキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－クロロフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－ブromoフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－フルオロフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３－メトキシフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジメチルフェニル）フルオレン、９，９－ビス（４－ヒドロキシ－３，５－ジクロロフェニル）フルオレ

ン、9, 9-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)フルオレン等が挙げられる。

これらの中でも、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパンが好ましい。

なお、これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0064] オキサゾリン基含有化合物と、カルボキシ基含有化合物及び／又はフェノール性水酸基含有化合物との反応は、反応温度50～200℃で行うことが好ましい。

反応温度が50℃以上であれば、反応を効率良く進行させることができる。一方、反応温度が200℃以下であれば、副反応を十分に抑えることができる。

また、上記反応において、必要に応じて、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド等の極性有機溶剤中で反応を行ってもよい。

[0065] ((メタ)アクリロイル基を有するウレタン系化合物)

上記(メタ)アクリロイル基を有するウレタン系化合物としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等のβ位にOH基を有する(メタ)アクリルモノマーと、イソホロンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート、2, 4-トルエンジイソシアネート、1, 6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物；EO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート；PO変性ウレタンジ(メタ)アクリレート；カルボキシル基含有ウレタン(メタ)アクリレート；ジオール化合物、2官能エポキシ(メタ)アクリレート及びポリイソシアネートの反応物等が挙げられる。

[0066] 上記(メタ)アクリロイル基を有するウレタン化合物の一分子中における、官能基である(メタ)アクリロイル基の数は、耐熱性、密着性、塗布性、

及びパターン形成性の観点から、好ましくは2～15個である。

当該（メタ）アクリロイル基の数が2個以上であれば、樹脂組成物から得られる硬化物の耐熱性を向上させ、剛性を高めることができる。一方、15個以下であれば、高接着性との両立を図ることができるため信頼性が向上する。

また、（メタ）アクリロイル基の数が2～15個であれば、重量平均分子量を最適化してウレタン化合物の粘度を低く調整できるため、感光性樹脂組成物の塗布が容易となる。加えて、塗布後の感光性樹脂組成物に対して光照射を行った場合に、表面部分だけが急速に光硬化するといった現象を抑えることができるため、解像度が低下してパターン形成性が低下するという現象を抑制することができる。さらに、光硬化及び／又は熱硬化後でも未反応の（メタ）アクリロイル基が残存しやすいという問題が発生せず、樹脂の物性や特性の変動を抑制することができる。

[0067] なお、当該（メタ）アクリロイル基の数は、上記観点から、好ましくは2～15個であるが、塗布性と解像度を向上させる共に、光硬化後の硬化物の物性や特性を安定化させる観点から、より好ましくは2～12個、更に好ましくは2～10個である。

[0068] 上記ウレタン系化合物の重量平均分子量（M_w）は、好ましくは950～25000である。なお、当該重量平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ（GPC）法によって、テトラヒドロフランを展開溶媒として用いて測定した値を意味する。

当該重量平均分子量が950以上であれば、得られる樹脂組成物の粘度が低くなり過ぎず、基板上に塗布した際に、塗布した樹脂組成物のだれを抑制することができ、塗布性を向上させることができる。また、光硬化時にウレタン化合物の体積収縮を小さくできるため、厚膜の形成が容易となり、硬化収縮による樹脂の応力も小さくなって信頼性を向上させることができる。

一方、当該重量平均分子量が25000以下であれば、得られる感光性樹脂組成物の粘度が高くなり過ぎず、塗布性を良好とすることができると共に

、厚膜形成性も向上する。また、光重合反応中に官能基同士の接近が容易となるように調整された重量平均分子量であるため、光硬化性が高くなり、厚膜形成性とパターン形成性が向上する。

[0069] 上記ウレタン系化合物の重量平均分子量は、好ましくは950～25000であるが、塗布性と解像度を更に向上させると共に、光硬化後の感光性樹脂組成物の物性や特性を安定化させる観点から、より好ましくは950～15000、更に好ましくは950～12000である。

[0070] アクリロイル基を有するウレタン系化合物の市販品としては、例えば、UN-904（官能基数：10、Mw：4900）、UN-952（官能基数：10、Mw：6500～11000）、UN-333（官能基数：2、Mw：5000）、UN-1255（官能基数：2、Mw：8000）、UN-2600（官能基数：2、Mw：2500）、UN-6200（官能基数：2、Mw：6500）、UN-3320HA（官能基数：6、Mw：15000）、UN-3320HC（官能基数：6、Mw：15000）、UN-9000PEP（官能基数：2、Mw：5000）、UN-9200A（官能基数：2、Mw：15000）、UN-3320HS（官能基数：15、Mw：4900）、UN-6301（官能基数：2、Mw：33000）（以上はいずれも商品名、根上工業株式会社製）、TMCH-5R（商品名、日立化成工業社製）、KRM8452（官能基数=10、Mw=1200）、EBECRYL8405（ウレタンアクリレート／1，6-ヘキサンジオールジアクリレート=80／20の付加反応物、官能基数=4、Mw=2700）（以上はいずれも商品名、ダイセル・サイテック株式会社製）等が挙げられる。

メタクリロイル基を有するウレタン系化合物としては、例えば、UN-6060PTM（官能基数：2、Mw：6000、商品名、根上工業株式会社製）、JTX-0309（商品名、日立化成工業社製）、UA-21（商品名、新中村化学工業株式会社製）等が挙げられる。

[0071] （多価アルコールに α ， β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物

)

上記多価アルコールに α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が2~14であるポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレン基の数が2~14であるポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、エチレン基の数が2~14でありプロピレン基の数が2~14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド(EO)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド(PO)変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、EO, PO変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0072] (ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物)

ビスフェノールA系(メタ)アクリレート化合物としては、例えば、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリブトキシ)フェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。

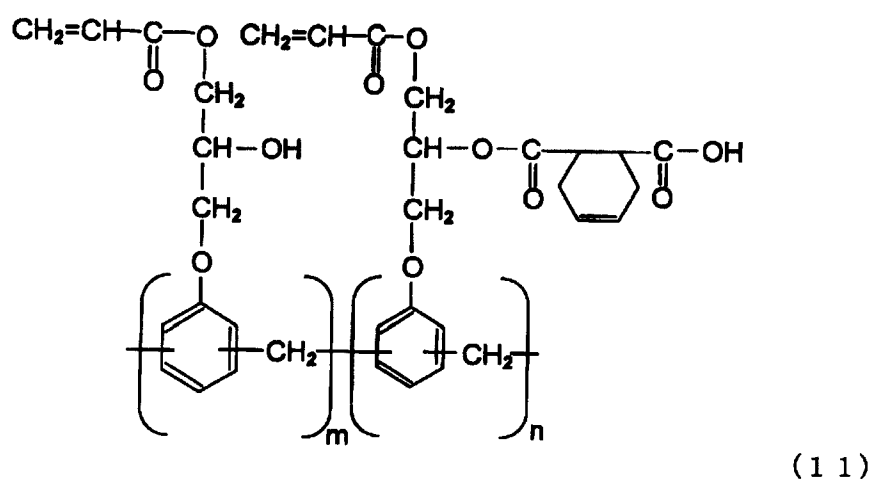
これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

[0073] (グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物)

上記グリシジル基含有化合物に α , β -不飽和カルボン酸を反応させて得

られる化合物としては、例えば、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、サリチルアルデヒド型エポキシ樹脂等のエポキシ樹脂と、（メタ）アクリル酸と、を反応させて得られるエポキシ（メタ）アクリレート化合物等が挙げられる。また、上記エポキシ（メタ）アクリレート化合物のOH基に、テトラヒドロフタル酸無水物等の酸無水物を反応させて得られる酸変性エポキシアクリレート化合物を用いることもできる。このような酸変性エポキシアクリレート化合物としては、例えば、下記一般式（11）で表されるEA-6340（新中村化学製、商品名）が商業的に入手可能である。

[0074] [化11]



[式（11）中、mとnとの比は、100/0～0/100である。]

[0075] （（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体に対してエチレン性不飽和基が導入された化合物）

（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体に対してエチレン性不飽和基が導入された化合物としては、例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル等の共重合体に対して、（メタ）アクリロイル基等のエチレン性不飽和基が導入された化合物等が挙げられる。

これらの化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせる用いることができる。

[0076] <（Ｂ）光重合開始剤>

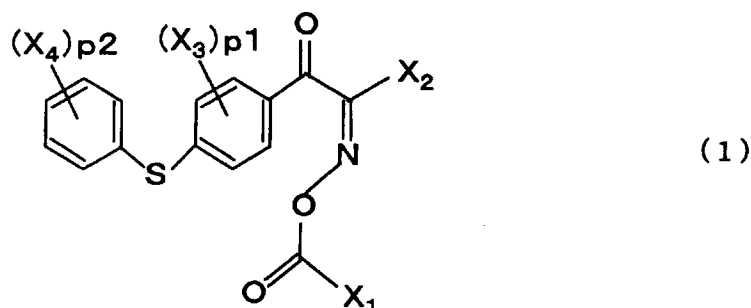
本発明の感光性樹脂組成物（１）では、上記（Ａ）成分と共に含有される（Ｂ）光重合開始剤として、活性光線により遊離ラジカルを生成するものの中で、特に光硬化性の向上、高感度化及び高解像度の観点から、オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイドを含む。

本発明の感光性樹脂組成物（１）は、オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイドを（Ｂ）光重合開始剤として含有することで、光硬化性を向上させることができ、リブ部及び／又は蓋部の形成材料として適用したときに、中空構造保持性を向上させることができる。

[0077] （オキシムエステル系化合物）

本発明の感光性樹脂組成物（１）において、（Ｂ）成分として含有されるオキシムエステル系化合物としては、光硬化性を向上させ、得られる感光性樹脂組成物をリブ部及び／又は蓋部の形成材料に適用した際に、優れた中空構造保持性を発現させる観点から、下記一般式（１）又は下記一般式（２）で表される化合物が好ましい。

[0078] [化12]



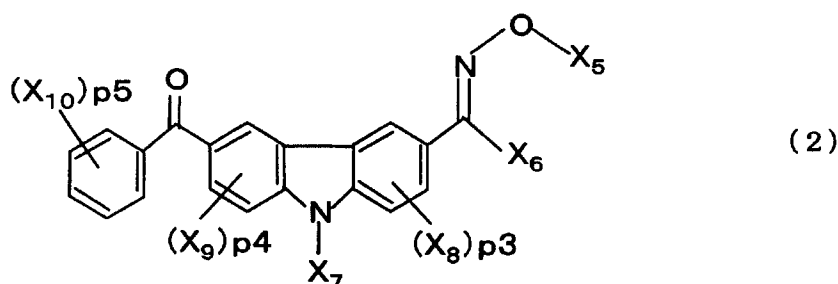
[0079] 上記式（１）中、 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数１～１２の環状、直鎖状、もしくは分岐状のアルキル基、又はアリール基を示し、前記アルキル基及び前記アリール基は、ハロゲン原子、炭素数１～６のアルコキシ基及びアリール基からなる群から選ばれる置換基で置換されてもよい。

。

X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。

p_1 及び p_2 は、それぞれ独立に、0～5の整数を示す。

[0080] [化13]



[0081] 上記式(2)中、 X_5 は、炭素数2～20のアルカノイル基又はベンゾイル基を示す。

X_6 は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルカノイル基、二重結合がカルボニル基と共役していない炭素数4～6のアルケノイル基、ベンゾイル基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。

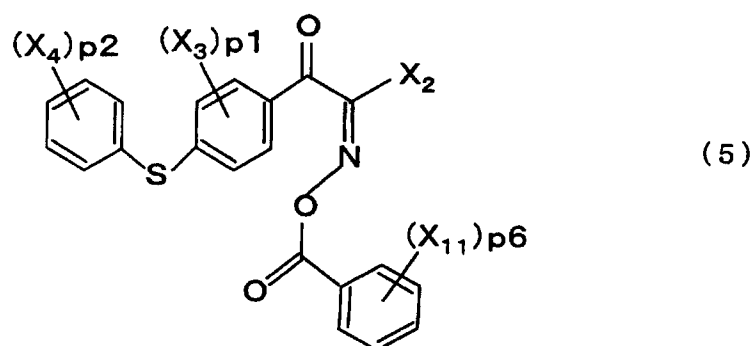
X_7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。

X_8 、 X_9 及び X_{10} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。

p_3 、 p_4 及び p_5 は、それぞれ独立に、0～5の整数を示す。

[0082] 上記一般式（１）で表される化合物の中でも、光硬化性の向上、高感度化及び高解像度の観点から、下記一般式（５）で表される化合物がより好ましい。

[0083] [化14]



[0084] 上記式（５）中、X₂、X₃及びX₄は、上記一般式（１）と同義である。

X₁₁は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数１～１２のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数２～１２のアルカノイル基、炭素数２～１２のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。

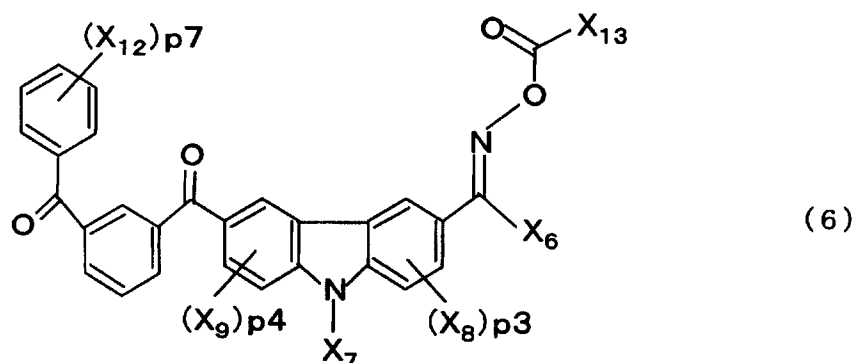
p 1 及び p 2 は、上記一般式（１）と同義であり、p 6 は、０～５の整数を示す。

[0085] 上記一般式（５）で表される化合物の市販品としては、例えば、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）（商品名：IRGACURE－OXE－01、BASF社製）等が挙げられる。

[0086] また、上記一般式（２）で表される化合物の中でも、光硬化性の向上、並びに高感度化及び高解像度の観点から、下記一般式（６）で表される化合物がより好ましい。

[0087]

[化15]



[0088] 上記式 (6) 中、 X_6 、 X_7 、 X_8 、及び X_9 は、上記一般式 (2) と同義である。

X_{12} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数 1～12 のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数 2～12 のアルカノイル基、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。

X_{13} は、炭素数 1～12 の環状、直鎖状、もしくは分岐状のアルキル基、又はフェニル基を示す。

p 3 及び p 4 は、上記一般式 (2) と同義である。p 7 は、0～5 の整数を示す。

[0089] 上記一般式 (6) で表される化合物の市販品としては、例えば、1- [9-エチルー6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル] エタノン 1-(O-アセチルオキシム) (商品名: IRGACURE-OXE-02、BASF 社製) 等が挙げられる。

[0090] オキシムエステル系化合物のとしては、上記の化合物の他に、1-フェニルー1,2-プロパンジオン-2-[O-(エトキシカルボニル)オキシム] (商品名: Quantacure-PDO、日本化薬社製) 等も挙げられる。

[0091] (アシルホスフィンオキサイド系化合物)

本発明の感光性樹脂組成物 (1) において、(B) 成分として含有される

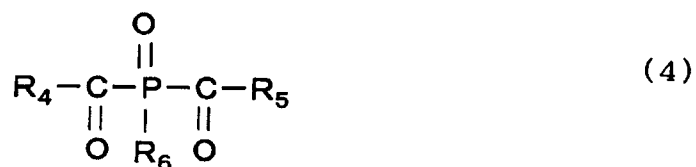
アシルホスフィンオキサイド系化合物としては、光硬化性を向上させ、得られる感光性樹脂組成物をリブ部及び／又は蓋部の形成材料に適用した際に、優れた中空構造保持性を発現させる観点から、下記一般式（３）又は下記一般式（４）で表される化合物が好ましい。

[0092] [化16]



[0093] 上記式（３）中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基又はアリール基を示す。

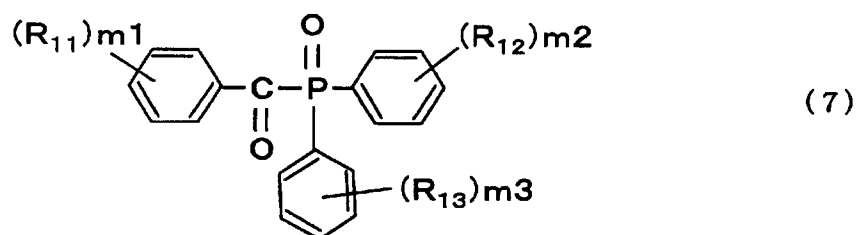
[0094] [化17]



[0095] 上記式（４）中、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、炭素数１～２０のアルキル基又はアリール基を示す。

[0096] 上記一般式（３）で表される化合物の中でも、光硬化性の向上、高感度化及び高解像度の観点から、下記一般式（７）で表される化合物がより好ましい。

[0097] [化18]



[0098] 上記式（７）中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は、それぞれ独立に、炭素数１～６のアル

キル基又は炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を示す。

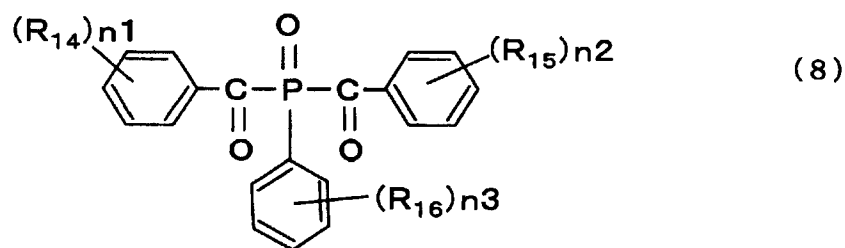
m_1 、 m_2 、 m_3 は、それぞれ独立に、0 ～ 5 の整数を示す。

m_1 、 m_2 及び m_3 が 2 以上のとき、複数存在する R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0099] 上記一般式 (7) で表される化合物の市販品としては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシド (商品名: DAROCURE-TPO、BASF 社製) 等が挙げられる。

[0100] また、上記一般式 (4) で表される化合物の中でも、光硬化性の向上、高感度化及び高解像度の観点から、下記一般式 (8) で表される化合物がより好ましい。

[0101] [化19]



[0102] 上記式 (8) 中、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} は、それぞれ独立に、炭素数 1 ～ 6 のアルキル基又は炭素数 1 ～ 4 のアルコキシ基を示す。

n_1 、 n_2 、 n_3 は、それぞれ独立に、0 ～ 5 の整数を示す。

n_1 、 n_2 及び n_3 が 2 以上のとき、複数存在する R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} はそれぞれ同一でも異なってもよい。

[0103] 上記一般式 (8) で表される化合物の市販品としては、例えば、ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) -フェニルホスフィンオキシド (商品名: IRGACURE-819、BASF 社製) 等が挙げられる。

[0104] なお、これらの化合物は、単独で又は 2 種以上を組み合わせる用いることができる。

以上の化合物の中でも、中空構造デバイスの作製と信頼性において総合的に優れた物性や特性を発現できる観点から、一般式 (1) 又は一般式 (4)

で表される化合物がより好ましく、一般式（５）又は一般式（８）で表される化合物が更に好ましく、市販品としては、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）（商品名：OXE－０１、チバスペシャルティーケミカルズ社製）及びビス（２，４，６－トリメチルベンゾイル）－フェニルホスフィンオキサイド（商品名：IRGACURE－８１９、チバスペシャルティーケミカルズ社製）が好ましい。

[0105] （Ｂ）光重合開始剤の含有量は、パターン形成時の露光量に応じて決められるため、一般に、露光量が多い場合には少なめでもよく、また、露光量が少ない場合には多めであったとしてもよい。

しかしながら、本発明の感光性樹脂組成物（１）における（Ｂ）光重合開始剤の含有量は、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量１００質量部に対して、好ましくは０．３～１０質量部、より好ましくは０．５～５質量部、より好ましくは０．５～３質量部である。

（Ｂ）成分の含有量が０．３質量部以上であれば、パターンを形成できる程度の光硬化性が得られ、中空構造保持性を向上させることができる。また、現像時のパターン膨潤を抑え、解像度の低下も抑制することができる。一方、（Ｂ）成分の含有量が１０質量部以下であれば、基板に塗布後の感光性樹脂組成物の表面部における光硬化が促進されるだけでなく、該樹脂組成物の内部の光硬化も促進され、均一な硬化状態の硬化膜を形成し易くなり、解像度の低下の抑制やアウトガスの発生の抑制の効果が顕著に現れる。

[0106] なお、（Ｂ）成分として、オキシムエステル系化合物を用いる場合の（Ｂ）光重合開始剤の含有量は、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量１００質量部に対して、中空構造保持性の向上の観点から、より好ましくは０．５～２質量部であり、解像度の向上の観点から、更に好ましくは０．８～１．５質量部である。

[0107] 一方、（Ｂ）成分として、アシルホスフィンオキサイド系化合物を用いる場合の（Ｂ）光重合開始剤の含有量は、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量

100質量部に対して、中空構造保持性の向上の観点から、より好ましくは1～3質量部であり、解像度の向上の観点から、更に好ましくは1～2質量部である。

[0108] 本発明の感光性樹脂組成物(1)は、本発明の効果を損なわない範囲において、(B)光重合性化合物として、オキシムエステル系化合物及びアシルホスフィンオキサイド系化合物以外の光重合性化合物を含有してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物(1)における(B)光重合性化合物中のオキシムエステル系化合物及びアシルホスフィンオキサイド系化合物の合計の含有割合は、(B)成分の総量に対して、好ましくは80～100質量%、より好ましくは90～100質量%、更に好ましくは95～100質量%、より更に好ましくは実質100質量%である。

[0109] <(C)熱重合開始剤>

本発明の感光性樹脂組成物(1)を用いて中空構造を形成する場合、樹脂組成物を基板に塗布後、塗布膜に対してパターンマスクを用いて光露光して現像を行った後、光露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程を経て、中空構造が形成される。その際、樹脂硬化物の物性や特性は、中空構造保持性及び電子部品の信頼性に大きな影響を及ぼすために、できるだけ感光性樹脂組成物の重合による硬化を進めることが好ましい。

本発明の感光性樹脂組成物(1)においては、熱重合開始剤を含有しなくても、光露光時の厚膜形成性やパターン形成性において優れた特性を示す。

しかし、所望の中空構造保持性や信頼性を維持するために、上記の熱硬化工程において、より高温の加熱や長時間の加熱に耐え得る樹脂組成物とする観点から、本発明の感光性樹脂組成物(1)は、さらに(C)熱重合開始剤を含有することが好ましい。

[0110] 本発明の感光性樹脂組成物(1)に含有する(C)熱重合開始剤としては、特に制限は無いが、熱ラジカル発生剤が好ましい。

熱ラジカル発生剤としては、後述の本発明の感光性樹脂組成物(2)に含有される熱ラジカル発生剤を用いることができ、例えば、t-ブチルクミル

パーオキサイド（市販品：パーブチルC（商品名、日油株式会社製））、*n*-ブチル4，4-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）バレレート（市販品：パーヘキサV（商品名、日油株式会社製））、ジクミルパーオキサイド（市販品：パークミルD（商品名、日油株式会社製））等の有機過酸化物等が挙げられる。

[0111] 熱重合開始剤の配合量は、（A）成分の固形分総量100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.2～20質量部、更に好ましくは0.5～10質量部である。

[0112] <（D）無機フィラー>

本発明の感光性樹脂組成物（1）は、さらに（D）無機フィラーを含有させることができる。

（D）無機フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、セラミック微粉、タルク、マイカ、窒化ホウ素、カオリン、又は硫酸バリウム等が挙げられる。

無機フィラーの体積平均粒径としては、10nm～50μmが好ましい。

当該粒径が10nm以上であれば、感光性樹脂組成物（1）中の無機フィラーの凝集を防ぐことができ、均一分散が可能となり、微細パターン形成性を向上させることができる。加えて硬化物の物性や特性のバラツキを小さくすることができる。一方、当該粒径が50μm以下であれば、無機フィラーによる照射光の散乱を抑えることができるため、厚膜形成性や微細パターン形成性が良好となる。

なお、ここでいう無機フィラーの体積平均粒径は、レーザー回折粒度分布計（例えば、日機装製、商品名：マイクロトラックMT3000）により、MV値（Mean Volume Diameter：体積平均値）として求めることができる。

[0113] 無機フィラーの形状は、球状、破碎状、針状又は板状のいずれも使用することができ、粒径に応じて所望の形状を選ぶことができる。例えば、体積平均粒径が10nm～1μmの範囲で、球状又は球形に近い形状を有する小粒

径の無機フィラーは、感光性樹脂組成物（１）の高温における弾性率を高めるだけではなく、硬化物の機械的強度を向上させることができ、加えて硬化前の感光性樹脂組成物（１）にチクソ性を付与してその塗布性を向上させるという効果を有する。そのため、小粒径の無機フィラーは、光透過性や光吸収性に悪影響を与えないで、本発明の感光性樹脂組成物（１）の物性や特性をわずかでも向上したいときに使用されることが好ましい。

また、体積平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ ～ $50\ \mu\text{m}$ の範囲にある大粒径の無機フィラーは、感光性樹脂組成物（１）の高温における弾性率を大幅に高めることができるため、中空構造の形状維持性に対して大きな効果を発揮する。さらに、形状として板状を有する無機フィラーは、感光性樹脂組成物（１）の硬化物の吸湿率や透湿率を大幅に低減できる。このように、中空構造のリブ部や蓋部の形成材料として適用する場合、本発明の感光性樹脂組成物（１）においては、形状として板状を有する大粒径の無機フィラーを含有させることが好ましい。

[0114] 高温高压下における中空部保持性を向上させると共に、耐湿熱性を有する高信頼性の感光性樹脂組成物（１）を得る観点から、無機フィラーの平均アスペクト比は、好ましくは $30\sim100$ 、より好ましくは $40\sim90$ 、更に好ましくは $50\sim80$ である。

本発明において、無機フィラーの平均アスペクト比が 30 以上であれば、感光性樹脂への吸湿や透湿の低減効果が発現されやすくなる傾向にある。加えて、高弾性率化の効果も得られ、例えば、高温での封止樹脂モールド圧力に耐えるような中空部保持性を得ることができる。一方、平均アスペクト比が 100 以下であれば、厚膜形成性や微細パターン形成性等の感光特性が良好となる。

[0115] 無機フィラーの体積平均粒径は、好ましくは $10\ \text{nm}\sim50\ \mu\text{m}$ であるが、高温高压下における中空部保持性を向上させると共に、耐湿熱性を有する高信頼性の感光性樹脂組成物（１）を得る観点から、より好ましくは $5\sim50\ \mu\text{m}$ 、更に好ましくは $8\sim40\ \mu\text{m}$ 、より更に好ましくは $10\sim30\ \mu\text{m}$

である。無機フィラーの体積平均粒径が $5\mu\text{m}$ 以上であれば、感光性樹脂への吸湿や透湿の低減効果が発現されやすくなる傾向にある。加えて、高弾性率化の効果も得られる。

[0116] このようなアスペクト比及び体積平均粒径を有する無機フィラーを用いることにより、得られる感光性樹脂組成物（１）は、低い吸湿性と水分透過性及び優れた剛直性を発現することができ、例えば、高温での封止樹脂モールド圧力に耐えるような中空部保持性を得ることができる。

また、感光性樹脂組成物（１）に無機フィラーを含有させた場合、一般的に厚膜形成性と微細パターン形成性は低下する傾向にあるが、無機フィラーの形状、アスペクト比、及び体積平均粒径を上記の範囲に属する無機フィラーを用いることで、それらの低下を抑えることができる。

[0117] 本発明において、アスペクト比は、無機フィラーの長径に対する厚みの比（長径／厚み）として定義するものであり、無機フィラー面内の（長径／短径）を意味するものではない。無機フィラーの形状としては、板状（平板状、円板状、扁平状及び鱗片状を含む）と呼ばれる形状が好ましく、本発明では鱗片状がより好ましい。

[0118] 前記無機フィラーのアスペクト比は、走査型電子顕微鏡又は透過型電子顕微鏡を用いて求めることができる。すなわち、ここで、平均アスペクト比の測定は、走査型電子顕微鏡（SEM）による観察で行なう。まずはSEMの試料台に無機フィラーを固着させ、一つの粒子が視野に入る最大限まで観察倍率を高くして、形状を観察し、その粒子の観察面積の最も大きな面（すなわち、比較的平滑で広がりのある面、例えばマイカ等ではその劈開面；X面とする）の方向から画像を取り込む（撮影する）。次に、試料台を回転させて、先程とは異なり、その粒子の観察面積の最も小さな面（すなわち、粒子が板状であればその板の厚みとして観察される面、例えばマイカ等では積層断面（破断面）；Y面とする）の方向から画像を取り込む（撮影する）。このようにして得られた画像（写真）から、まずは前記X面の粒子画像についてはこれを内接する最小の円を設定してその直径を計測して前記粒子の「長

径」と定義し、前記Y面の粒子画像については二本の平行線が最も近接して且つ粒子を挟み込むようにして引いたその平行線の間隔を「厚み」と定義し、前記長径を厚みで除して個々の粒子のアスペクト比を求める。この操作を、任意に抽出した100個の無機フィラーに対して行ない、平均値を算出することで平均アスペクト比とする。

無機フィラーは、分散剤としてホスフィン酸塩類を用いて水中に分散させて測定解析することができる。

[0119] 本発明では、(D)成分として、平均アスペクト比が30～100（好ましくは40～90、より好ましくは50～80）であり、且つ体積平均粒径が5～50 μm （好ましくは8～40 μm 、より好ましくは10～30 μm ）の無機フィラーを用いることが好ましい。このような無機フィラーを用いることで、厚膜形成性や微細パターン形成性等の感光特性と、樹脂硬化物の耐湿熱性及び高弾性率化との両立を図ることができる。

[0120] このような平均アスペクト比が30～100であり、且つ体積平均粒径が5～50 μm である無機フィラーとしては、例えば、タルク、マイカ、窒化ホウ素、カオリン、硫酸バリウム等が挙げられる。これらの中でも、マイカが好ましい。

マイカは、平均アスペクト比が比較的大きく、上記範囲を満たすものが多く、且つ形状の均一性も高い。そのため、感光性樹脂組成物(1)への水分の透過性を低減すると共に、高弾性率化によるモールド耐性を上げるだけではなく、感光特性の低下を他の無機フィラーよりも抑えるという効果を有する。

また、用いる無機フィラーは、含まれる不純物が少ないという観点から、合成物が好ましく、合成マイカがより好ましい。無機フィラーに含まれる不純物が少ないと、光硬化性に対する阻害を小さく、また、耐湿性低下を抑えることができるため、中空構造デバイスの信頼性を大幅に向上させることができる。

[0121] 本発明において、(D)無機フィラーとして、市販品を用いることができ

、また、複数の市販品を混合し、もしくは加工して用いてもよい。

例えば、マイカの市販品としては、例えば、A-51S（平均アスペクト比85、体積平均粒径 $52\mu\text{m}$ ）、SYA-31RS（平均アスペクト比90、体積平均粒径 $40\mu\text{m}$ ）、SYA-21RS（平均アスペクト比90、体積平均粒径 $27\mu\text{m}$ ）、SJ-005（平均アスペクト比30、体積平均粒径 $5\mu\text{m}$ ）等の株式会社山口雲母工業所製の各種マイカ等が挙げられる。

[0122] 本発明の感光性樹脂組成物（1）における（D）無機フィラーの含有量は、感光性樹脂組成物（1）の固形分全量を基準として、好ましくは0.5～60質量%、より好ましくは2～50質量%であり、（A）光重合性化合物の固形分総量100質量部に対しては、好ましくは0.5～60質量部、より好ましくは2～50質量部である。

[0123] ここで、本発明の感光性樹脂組成物（1）を中空構造デバイスのリブ部の形成材料として適用する場合の（D）無機フィラーの含有量は、リブ部の形成材料として要求される微細パターン形成性を満たし、十分な樹脂強度を得る観点から、感光性樹脂組成物（1）の固形分全量を基準として、好ましくは0.5～50質量%、より好ましくは2～50質量%、更に好ましくは5～45質量%、より更に好ましくは10～40質量%であり、（A）光重合性化合物の固形分総量100質量部に対しては、好ましくは0.5～50質量部、より好ましくは2～50質量部、更に好ましくは5～45質量部、より更に好ましくは10～40質量部である。

[0124] 一方、本発明の感光性樹脂組成物（1）を蓋部の形成材料として適用する場合の（D）無機フィラーの含有量は、厚膜形成性及び微細パターン形成性の観点から、感光性樹脂組成物（1）の固形分全量を基準として、好ましくは0.5～60質量%、より好ましくは2～50質量%、更に好ましくは5～40質量%であり、（A）光重合性化合物の固形分総量100質量部に対しては、好ましくは0.5～60質量部、より好ましくは2～50質量部、更に好ましくは5～40質量部である。

[0125] 平均アスペクト比が30～100であり、且つ体積平均粒径が $5\sim 50\mu\text{m}$

mである無機フィラーを含有する感光性樹脂組成物（１）を「リブ部」の形成材料として適用する場合、当該無機フィラーの含有量は、感光性樹脂組成物（１）の固形分全量を基準として、好ましくは５～５０質量％、より好ましくは１０～５０質量％、更に好ましくは１５～４５質量％、より更に好ましくは２０～４０質量％であり、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量１００質量部に対しては、好ましくは５～５０質量部、より好ましくは１０～５０質量部、更に好ましくは１５～４５質量部、より更に好ましくは２０～４０質量部である。

上記の無機フィラーの含有量が上記範囲に属していれば、得られる感光性樹脂組成物（１）の厚膜形成性やパターン形成性に悪影響を与えることなく、十分な樹脂強度と高温における高弾性率化だけではなく、低吸湿性や低透湿性等の樹脂硬化物として所望の物性や特性を得ることができる。

[0126] また、平均アスペクト比が３０～１００であり、且つ体積平均粒径が５～５０ μm である無機フィラーを含有する感光性樹脂組成物（１）を「蓋部」の形成材料として適用する場合、当該無機フィラーの含有量は、感光性樹脂組成物（１）の固形分全量を基準として、好ましくは５～６０質量％、より好ましくは２０～５０質量％、更に好ましくは２０～４０質量％であり、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量１００質量部に対しては、好ましくは５～６０質量部、より好ましくは２０～５０質量部、更に好ましくは２０～４０質量部である。

[0127] 本発明の感光性樹脂組成物（１）は、さらに（Ｅ）増感剤、（Ｆ）耐熱性高分子、（Ｇ）熱架橋剤、（Ｈ）熱酸発生剤、及び接着助剤等のその他の成分を配合することができる。また、これらの成分は、後述の本発明の感光性樹脂組成物（２）においても、同様に配合することができる。

以下の記載においては、本発明の感光性樹脂組成物（１）及び感光性樹脂組成物（２）をまとめて「感光性樹脂組成物」と記載した上で、感光性樹脂組成物（１）はもとより、後述の感光性樹脂組成物（２）に含有することができる成分について説明する。

[0128] < (E) 増感剤 >

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに (E) 増感剤を含有することができる。

(E) 増感剤としては、例えば、ピラゾリン類、アントラセン類、クマリン類、キサントン類、オキサゾール類、ベンゾオキサゾール類、チアゾール類、ベンゾチアゾール類、トリアゾール類、スチルベン類、トリアジン類、チオフェン類、ナフタルイミド類等の化合物からなる増感剤が挙げられる。

これらの (E) 増感剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0129] (E) 増感剤の含有量は、得られる感光性樹脂組成物の感度を向上させると共に、溶剤との相溶性が良好とする観点から、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、好ましくは0.1～1質量%である。

[0130] < (F) 耐熱性高分子 >

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに (F) 耐熱性高分子を含有することができる。

(F) 耐熱性高分子としては、加工性の観点から、耐熱性の高い高分子が好ましく、具体的には、ポリイミド、ポリオキサゾール及びそれらの前駆体、フェノールノボラックやクレゾールノボラック等のノボラック樹脂、ポリアミドイミド、ポリアミド等が好ましい。これらの (F) 耐熱性高分子は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0131] (F) 耐熱性高分子の含有量は、得られる感光性樹脂組成物の耐熱性及び現像性を良好にすると共に、該組成物の硬化物の樹脂硬度を良好とする観点から、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、好ましくは1～50質量%である。

[0132] < (G) 熱架橋剤 >

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに (G) 熱架橋剤を含有することができる。

(G) 熱架橋剤としては、樹脂硬度を向上させる観点から、例えば、エポ

キシ樹脂、 α 位がメチロール基やアルコキシメチル基で置換されたフェノール樹脂、N位がメチロール基及び／又はアルコキシメチル基で置換されたメラミン樹脂、尿素樹脂等が好ましい。

これらの（G）熱架橋剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0133] （G）熱架橋剤の含有量は、得られる感光性樹脂組成物の耐熱性及び現像性を良好にすると共に、該組成物の硬化物の樹脂硬度を良好とする観点から、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、好ましくは1～20質量%である。

[0134] <（H）熱酸発生剤>

本発明の感光性樹脂組成物は、さらに（H）熱酸発生剤を含有することができる。

（H）熱酸発生剤としては、例えば、オニウム塩等の強酸と塩基とから形成される塩や、イミドスルホナート等が挙げられる。

オニウム塩としては、例えば、アリールジアゾニウム塩、ジフェニルヨードニウム塩等のジアリールヨードニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、ジ（*t*-ブチルフェニル）ヨードニウム塩等のジ（アルキルアリール）ヨードニウム塩、トリメチルスルホニウム塩等のトリアルキルスルホニウム塩、ジメチルフェニルスルホニウム塩等のジアルキルモノアリールスルホニウム塩、ジフェニルメチルスルホニウム塩等のジアリールモノアルキルヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等が挙げられる。

これらの（H）熱酸発生剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0135] （H）熱酸発生剤の配合量は、（A）成分100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.2～20質量部、更に好ましくは0.5～10質量部である。

[0136] <接着助剤>

また、本発明の感光性樹脂組成物は、必要に応じて、感光性樹脂組成物と

基板との接着性を向上させるために、接着助剤を含有することが好ましい。

接着助剤としては、例えば、 γ -グリシドキシシラン、アミノシラン、 γ -ウレイドシラン等のシランカップリング剤等が挙げられる。

これらの接着助剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

接着助剤の配合量は、感光性樹脂組成物と基板との接着性を向上させる観点から、(A)成分100質量部に対して、好ましくは0.1～10質量部、より好ましくは0.4～3質量部である。

[0137] <溶媒>

本発明の感光性樹脂組成物は、基材への塗布性を向上させ、作業性を良好にするため、溶媒を加えることが好ましい。

用いる溶媒としては、特に制限されないが、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等を主成分とする極性溶媒、 γ -ブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いてもよい。

[0138] [感光性樹脂組成物(2)]

本発明の感光性樹脂組成物(2)は、(A)少なくとも1つのエチレン性不飽和を有する光重合性化合物、(B)光重合開始剤、及び(C)熱重合開始剤を含有し、(C)熱重合開始剤として、熱ラジカル発生剤を含む。

また、本発明の感光性樹脂組成物(2)は、さらに(D)無機フィラーを含むことが好ましく、(E)増感剤、(F)耐熱性高分子、(G)熱架橋剤、(H)熱酸発生剤、及び接着助剤等のその他の成分を配合することもできる。

以下、本発明の感光性樹脂組成物(1)に含まれる各成分について説明する。

[0139] <(A) 光重合性化合物>

本発明の感光性樹脂組成物(2)は、(A)成分として、少なくとも1つ

のエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物（（A）光重合性化合物）を含有する。

感光性樹脂組成物（2）に含有される（A）成分としては、感光性樹脂組成物（1）に含有される（A）成分として挙げた上述のアミド結合を有する（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物、多価アルコールに α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物、グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、（メタ）アクリル酸アルキルエステルの共重合体に対してエチレン性不飽和基が導入された化合物等が挙げられる。また、これらの具体的な化合物は、上記と同じである。

これらの（A）光重合性化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせてもよい。

[0140] これらの化合物の中でも、基板との接着性を高めると共に、その接着性を高温でも保持し、耐リフロークラック性を向上させる観点、及び解像度を向上させる観点から、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましく、上記式（9）で表される化合物がより好ましい。

また、光重合反応性が高いため、厚膜形成性とパターン形成性を向上することができる観点、並びに、得られる感光性樹脂組成物の硬化物の高耐熱化と高接着化を両立できる観点から、（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物が好ましい。

[0141] なお、当該ウレタン系化合物における（メタ）アクリロイル基の数は、上述のとおり、耐熱性、密着性、塗布性、及びパターン形成性の観点から、好ましくは2～15個であり、塗布性と解像度を向上させる共に、光硬化後の硬化物の物性や特性を安定化させる観点から、より好ましくは2～12個、更に好ましくは2～10個である。

[0142] また、上記ウレタン系化合物の重量平均分子量（Mw）は、上述のとおり、樹脂組成物の粘度、厚膜形成性及びパターン形成性の向上の観点から、好

ましくは950～25000であり、塗布性及び解像度を更に向上させると共に、光硬化後の感光性樹脂組成物の物性や特性を安定化させる観点から、より好ましくは950～15000、更に好ましくは950～12000である。

[0143] 以上の観点から、本発明の感光性樹脂組成物（2）に含まれる（A）成分としては、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物及び／又は（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物を含むことが好ましく、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物及び（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物を併用して含むことがより好ましい。

[0144] 本発明の感光性樹脂組成物（2）における、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物の含有量は、解像度の向上の観点から、（A）成分の全量に対して、好ましくは30質量%以上であり、さらに密着性の向上の観点から、好ましくは35質量%以上、より好ましくは50質量%以上である。

[0145] 本発明の感光性樹脂組成物（2）における、（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物の含有量は、塗布性、厚膜形成性、及びパターン形成性の向上の観点から、（A）成分の全量に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは55質量%以上、更に好ましくは65質量%以上である。

[0146] 本発明の感光性樹脂組成物（2）において、（A）成分として、上記のアミド基を有する（メタ）アクリレート化合物と、上記の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物とを併用する場合は、両者を合わせた含有量としては、（A）成分の全量に対して、好ましくは50質量%以上、より好ましくは65質量%以上、更に好ましくは80質量%以上、より更に好ましくは90質量%以上である。

[0147] また、本発明の感光性樹脂組成物（2）において、（A）成分として、上記のアミド基を有する（メタ）アクリレート化合物と、上記の（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物とを併用する場合、アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物と（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系

化合物の含有割合〔アミド基を有する（メタ）アクリレート化合物／ウレタン系化合物〕（質量比）は、好ましくは20／80～70／30、より好ましくは30／70～60／40、更に好ましくは32／68～50／50である。

[0148] <（B）光重合開始剤>

本発明の感光性樹脂組成物（2）に含まれる（B）光重合開始剤としては、活性光線により遊離ラジカルを生成するものであれば特に制限はなく、例えば、芳香族ケトン、キノン系化合物、ベンゾインエーテル系化合物、ベンジル誘導体、2，4，5-トリアリールイミダゾール二量体、アクリジン誘導体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物等が挙げられる。

また、（B）成分として、感光性樹脂組成物（1）に含まれる、オキシムエステル系化合物、アシルホスフィンオキサイド系化合物を用いてもよい。

[0149] 芳香族ケトンとしては、例えば、ベンゾフェノン、N，N'-テトラメチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン（すなわちミヒラーケトン）、N，N'-テトラエチル-4，4'-ジアミノベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン、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-オン等が挙げられる。

[0150] キノン系化合物としては、例えば、2-エチルアントラキノ、フェナントレンキノ、2-tert-ブチルアントラキノ、オクタメチルアントラキノ、1，2-ベンズアントラキノ、2，3-ベンズアントラキノ、2-フェニルアントラキノ、2，3-ジフェニルアントラキノ、1-クロロアントラキノ、2-メチルアントラキノ、1，4-ナフトキノ、9，10-フェナントラキノ、2-メチル-1，4-ナフトキノ、2，3-ジメチルアントラキノ等が挙げられる。

[0151] ベンゾインエーテル系化合物としては、例えば、ベンゾインメチルエーテ

ル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等が挙げられる。

[0152] ベンジル誘導体としては、例えば、ベンゾイン、メチルベンゾイン、エチルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンジルジメチルケタール等が挙げられる。

[0153] 2, 4, 5-トリアリールイミダゾール二量体としては、例えば、2- (2-クロロフェニル) -1- [2- (2-クロロフェニル) -4, 5-ジフェニル-1, 3-ジアゾール-2-イル] -4, 5-ジフェニルイミダゾール等の2- (o-クロロフェニル) -4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2- (o-クロロフェニル) -4, 5-ジ (メトキシフェニル) イミダゾール二量体、2- (o-フルオロフェニル) -4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2- (o-メトキシフェニル) -4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2- (p-メトキシフェニル) -4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等が挙げられる。

[0154] アクリジン誘導体としては、例えば、9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス (9, 9'-アクリジニル) ヘプタン等が挙げられる。

これらの (B) 光重合開始剤は、単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0155] なお、(B) 光重合開始剤は、例えば、IRGACURE-369、IRGACURE-907、IRGACURE-651、IRGACURE-819、(以上、いずれもBASF社製、商品名) 等の市販品を用いてもよい。

[0156] 本発明の感光性樹脂組成物 (2) における、(B) 光重合開始剤の含有量は、得られる樹脂組成物の感度及び光硬化性を向上させ、硬化物のパターン形状性を向上させる観点から、感光性樹脂組成物 (2) の固形分全量を基準として、好ましくは0.1~20質量%、より好ましくは0.5~10質量%、更に好ましくは1~5質量%であり、(A) 光重合性化合物の固形分総量100質量部に対しては、好ましくは0.1~20質量部、より好ましく

は0.5～10質量部、更に好ましくは1～5質量部である。

[0157] < (C) 熱重合開始剤 >

本発明の感光性樹脂組成物(2)において、樹脂硬化物の物性や特性を向上させる目的で、(C) 熱重合開始剤として、熱ラジカル発生剤を含む。

本発明の感光性樹脂組成物(2)を中空構造の形成材料に用いる場合、パターンマスクを用いて光露光して現像を行った後、光露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程を経て、中空構造が形成される。その際、樹脂硬化物の物性や特性は中空構造保持性及び電子部品の信頼性に大きな影響を及ぼすために、できるだけ感光性樹脂組成物の重合による硬化を進めることが好ましい。熱重合開始剤を含まない感光性樹脂組成物の場合、光露光時の厚膜形成性やパターン形成性において優れた特性を示すものの、所望の中空構造保持性や信頼性を維持するために上記の熱硬化工程において、より高温の加熱や長時間の加熱が必要となる場合が多い。高温で長時間の加熱は、樹脂硬化物の劣化や応力の発生という問題を発生しやすく、信頼性に悪影響を与える。

上記の問題点を鑑み、本発明の感光性樹脂組成物(2)では、(C) 熱重合開始剤として熱ラジカル発生剤を含有し、中空構造保持性、厚膜形成性、パターン形成性等の樹脂硬化物の物性や特性を向上させると共に、高温で長時間加熱しても、樹脂硬化物の劣化や応力の発生を抑えることができる。

[0158] 熱ラジカル発生剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ジイソプロピルベンゼンハイドロパーオキサイド(10時間半減期温度: 145℃、市販品: パークミルP(商品名、日油株式会社製(以下同じ)))、クメンハイドロパーオキサイド(10時間半減期温度: 158℃、市販品: パークミルH)、*t*-ブチルハイドロパーオキサイド(10時間半減期温度: 166℃、市販品: パーブチルH)等のハイドロパーオキサイド類; α , α -ビス(*t*-ブチルペルオキシ-*m*-イソプロピル)ベンゼン(10時間半減期温度: 119℃、市販品: パーブチルP)、ジクミルパーオキサイド(10時間半減期温度: 116℃、市販品: パークミルD)、2,5-ジメ

チルー 2, 5-ビス (t-ブチルパーオキシ) ヘキサン (10 時間半減期温度: 118℃、市販品: パーヘキサ 25 B)、t-ブチルクミルパーオキサイド (10 時間半減期温度: 119℃、市販品: パーブチル C)、ジ-t-ブチルパーオキサイド (10 時間半減期温度: 124℃、市販品: パーブチル D)、2, 5-ジメチルー 2, 5-ビス (t-ビチルパーオキシ) ヘキシン-3 (10 時間半減期温度: 128℃、市販品: パーヘキシン 25 B)、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート (10 時間半減期温度: 72℃、市販品: パーブチル O) 等のジアルキルパーオキサシド類; ケトンパーオキサイド類; n-ブチル 4, 4-ジ- (t-ブチルパーオキシ) バレレート (10 時間半減期温度: 104℃、市販品: パーヘキサ V) 等のパーオキシケタール類; ジアシルパーオキサイド類; パーオキシジカーボネート類; パーオキシエステル類等の有機過酸化物や、2, 2'-アゾビスイソブチルニトリル、1, 1'- (シクロヘキサン-1-1カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス (2-シクロプロピルプロピオニトリル)、2, 2'-アゾビス (2, 4-ジメチルバレロニトリル) 等のアゾ化合物等が挙げられる。

これらの熱ラジカル発生剤は、単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてもよい。

[0159] これらの熱ラジカル発生剤の中でも、光重合性を阻害しないで、且つ樹脂硬化物の物性や特性を向上する効果が大きいとの観点から、有機過酸化物が好ましく、感光性樹脂組成物のシェルフライフやポットライフ等の取り扱い性と硬化性の良好なバランスを保つ観点から、10 時間半減期温度が 90～150℃である有機過酸化物がより好ましい。

ここで、有機過酸化物の 10 時間半減期温度は、有機過酸化物が 10 時間の半減期を得るための分解温度を示し、好ましくは 90～150℃であるが、より好ましくは 95～140℃、更に好ましくは 98～130℃、より更に好ましくは 102～125℃である。

[0160] なお、有機過酸化物の 10 時間半減期温度は、以下のようにして測定され

る。

ベンゼンを溶媒として使用し、 0.1 mol/L 濃度の過酸化物溶液を調製し、窒素置換を行ったガラス管中に密封する。これを所定温度にセットした恒温槽に浸し、熱分解させる。一般的に希薄溶液中の有機過酸化物の分解は近似的に一次反応として取り扱うことができるので、分解過酸化物量を x (mol/L)、分解速度定数を k ($1/\text{h}$)、時間を t (h)、過酸化物初期濃度を a (mol/L) とすると、下記式 (1) 及び式 (2) が成立する。

$$dx/dt = k(a - x) \quad \dots (1)$$

$$\ln \{a / (a - x)\} = kt \quad \dots (2)$$

半減期は分解により過酸化物濃度が初期の半分に減ずるまでの時間であるから、半減期を $t_{1/2}$ で示し式 (2) の x に $a/2$ を代入すれば、下記式 (3) のようになる。

$$kt_{1/2} = \ln 2 \quad \dots (3)$$

従って、ある一定温度で熱分解させ、時間 (t) と $\ln \{a / (a - x)\}$ の関係をプロットし、得られた直線の傾きから k を求めることで、式 (3) からその温度における半減期 ($t_{1/2}$) を求めることができる。

一方、分解速度定数 k に関しては、頻度因子を A ($1/\text{h}$)、活性化エネルギーを E (J/mol)、気体定数を R ($8.314 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$)、絶対温度を T (K) とすれば、下記式 (4) が成立する。

$$\ln k = \ln A - \Delta E / RT \quad \dots (4)$$

式 (3) 及び式 (4) より k を消去すると、

$$\ln (t_{1/2}) = \Delta E / RT - \ln (A / 2) \quad \dots (5)$$

で表されるので、数点の温度について $t_{1/2}$ を求め、 $\ln (t_{1/2})$ と $1/T$ の関係をプロットし得られた直線から $t_{1/2} = 10 \text{ h}$ における温度 (10 時間半減期温度) が求められる。

[0161] 上記で挙げた熱ラジカル発生剤の中でも好適な有機過酸化物としては、 t -ブチルクミルパーオキサイド (10 時間半減期温度: 119°C 、市販品:

パーブチルC（商品名、日油株式会社製（以下同じ））、*n*-ブチル4,4-ジ（*t*-ブチルパーオキシ）バレレート（10時間半減期温度：104℃、市販品：パーヘキサV）、ジクミルパーオキサイド（10時間半減期温度：116℃、市販品：パークミルD）が挙げられる。

[0162] なお、熱ラジカル発生剤は、（A）光重合性化合物として好適な、上記のアミド基を有する（メタ）アクリレート化合物、及び（メタ）アクリロイル基を有するウレタン系化合物との組合せにおいて、さらに優れた耐熱湿性と中空構造保持性を発揮して、電子部品の信頼性を向上させることができる。

[0163] 本発明の感光性樹脂組成物（2）における（C）熱重合開始剤の含有量は、貯蔵及び塗膜形成時における感光性樹脂組成物の取り扱い性及び樹脂硬化物の物性や特性の観点から、（A）光重合性化合物の固形分総量100質量部に対して、好ましくは0.1～30質量部、より好ましくは0.2～20質量部、更に好ましくは0.5～10質量部である。

[0164] なお、本発明の感光性樹脂組成物（2）は、本発明の効果を損なわない範囲において、（C）熱重合開始剤として、熱ラジカル発生剤以外の熱重合開始剤を含有してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物（1）における（C）熱重合開始剤中の熱ラジカル発生剤の含有割合は、（C）成分の総量に対して、好ましくは85～100質量%、より好ましくは95～100質量%、更に好ましくは実質100質量%である。

[0165] <（D）無機フィラー>

本発明の感光性樹脂組成物（2）は、さらに（D）無機フィラーを含有させることができる。感光性樹脂組成物（2）に含有する（D）無機フィラーとしては、感光性樹脂組成物（1）で含有される無機フィラーとして例示したシリカ、アルミナ、酸化チタン、ジルコニア、セラミック微粉、タルク、マイカ、窒化ホウ素、カオリン、又は硫酸バリウム等が挙げられ、また好適なものも同様である。

[0166] 感光性樹脂組成物（2）に含有する（D）無機フィラーの平均アスペクト

比は、感光性樹脂組成物（１）中の無機フィラーと同様に、好ましくは３０～１００、より好ましくは４０～９０、更に好ましくは５０～８０である。

また、無機フィラーの体積平均粒径は、好ましくは１０ｎｍ～５０μｍであるが、高温高圧下における中空部保持性を向上させると共に、耐湿熱性を有する高信頼性の感光性樹脂組成物を得る観点から、より好ましくは５～５０μｍ、更に好ましくは８～４０μｍ、より更に好ましくは１０～３０μｍである。

[0167] 本発明の感光性樹脂組成物（２）に含有する（Ｄ）無機フィラーは、感光性樹脂組成物（１）中の無機フィラーと同様に、平均アスペクト比が３０～１００（好ましくは４０～９０、より好ましくは５０～８０）であり、且つ体積平均粒径が５～５０μｍ（好ましくは８～４０μｍ、より好ましくは１０～３０μｍ）の範囲を満たす無機フィラーが好ましい。

[0168] このような平均アスペクト比が３０～１００であり、且つ体積平均粒径が５～５０μｍである無機フィラーとしては、例えば、タルク、マイカ、窒化ホウ素、カオリン、硫酸バリウム等が挙げられるが、これらの中でもマイカが好ましい。

また、用いる無機フィラーは、含まれる不純物が少ないという観点から、合成品が好ましく、合成マイカがより好ましい。

なお、本発明の感光性樹脂組成物（２）に含有する（Ｄ）無機フィラーとして、上述の市販品の無機フィラーも用いることができる。

[0169] 本発明の感光性樹脂組成物（２）における（Ｄ）無機フィラーの含有量は、感光性樹脂組成物（２）の固形分全量を基準として、好ましくは０．５～６０質量％、より好ましくは２～５０質量％であり、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量１００質量部に対しては、好ましくは０．５～６０質量部、より好ましくは２～５０質量部である。

[0170] ここで、本発明の感光性樹脂組成物（２）を中空構造デバイスのリブ部の形成材料として適用する場合の（Ｄ）無機フィラーの含有量は、リブ部の形成材料として要求される微細パターン形成性を満たし、十分な樹脂強度を得

る観点から、感光性樹脂組成物（２）の固形分全量を基準として、好ましくは０．５～５０質量％、より好ましくは２～５０質量％、更に好ましくは５～４５質量％、より更に好ましくは１０～４０質量％であり、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量１００質量部に対しては、好ましくは０．５～５０質量部、より好ましくは２～５０質量部、更に好ましくは５～４５質量部、より更に好ましくは１０～４０質量部である。

[0171] 一方、本発明の感光性樹脂組成物（２）を蓋部の形成材料として適用する場合の（Ｄ）無機フィラーの含有量は、厚膜形成性及び微細パターン形成性の観点から、感光性樹脂組成物（２）の固形分全量を基準として、好ましくは０．５～６０質量％、より好ましくは２～５０質量％、更に好ましくは５～４０質量％であり、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量１００質量部に対しては、好ましくは０．５～６０質量部、より好ましくは２～５０質量部、更に好ましくは５～４０質量部である。

[0172] 平均アスペクト比が３０～１００であり、且つ体積平均粒径が５～５０ μ mである無機フィラーを含有する感光性樹脂組成物（２）を「リブ部」の形成材料として適用する場合、当該無機フィラーの含有量は、厚膜形成性の向上、パターン形成性の向上、樹脂強度の向上、高温における高弾性率化、並びに低吸湿性や低透湿性等の樹脂硬化物としての所望の物性や特性の向上の観点から、感光性樹脂組成物（２）の固形分全量を基準として、好ましくは５～５０質量％、より好ましくは１０～５０質量％、更に好ましくは１５～４５質量％、より更に好ましくは２０～４０質量％であり、（Ａ）光重合性化合物の固形分総量１００質量部に対しては、好ましくは５～５０質量部、より好ましくは１０～５０質量部、更に好ましくは１５～４５質量部、より更に好ましくは２０～４０質量部である。

[0173] また、平均アスペクト比が３０～１００であり、且つ体積平均粒径が５～５０ μ mである無機フィラーを含有する感光性樹脂組成物（２）を「蓋部」の形成材料として適用する場合、当該無機フィラーの含有量は、感光性樹脂組成物（２）の固形分全量を基準として、好ましくは５～６０質量％、より

好ましくは20～50質量%、更に好ましくは20～40質量%であり、（A）光重合性化合物の固形分総量100質量部に対しては、好ましくは5～60質量部、より好ましくは20～50質量部、更に好ましくは20～40質量部である。

[0174] <その他の成分>

なお、本発明の感光性樹脂組成物（2）においても、感光性樹脂組成物（1）で含有することができる、上述の（E）成分～（H）成分、シランカップリング剤等の接着助剤、及び溶媒を含有してもよい。なお、これらの成分の好適な化合物、及び好適な含有量の範囲等は、上述の記載と同様である。

[0175] （感光性樹脂組成物の硬化物の物性）

以上の組成を有する本発明の感光性樹脂組成物の硬化物のガラス転移温度は、好ましくは165℃以上、より好ましくは180℃以上である。

また、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物の150℃における弾性率は、好ましくは0.5GPa以上、より好ましくは1.0GPa以上、更に好ましくは1.5GPa以上である。なお、150℃における弾性率の上限値は、特に限定されないが、実用的な観点から、好ましくは10GPa以下である。

本発明では、上記の弾性率は、モールド耐性を上げるために規定されるだけでなく、感光性樹脂組成物から形成されるリブ部の倒れやダレの防止又は蓋部の平坦性の維持においても、要求される物性値である。また、樹脂硬化物の150℃以上の高温弾性率は、ガラス転移温度が高くなるほど高くなる傾向にあるが、ガラス転移温度だけで決まるものではない。ガラス転移温度が高くなりすぎると、熱応力発生による接着力の低下や吸湿率の増加が顕著になる場合がある。そのため、本発明では、中空構造の変形を防止するために規定する物性値としては、150℃の弾性率に着目する方が好ましい。

[0176] [感光性フィルム]

本発明の感光性フィルムは、少なくとも本発明の感光性樹脂組成物（1）及び（2）（以下、まとめて「感光性樹脂組成物」ともいう）からなる感光

性樹脂層を有するフィルムである。

本発明の感光性フィルムは、中空構造を有する電子部品において、該中空構造を構成するリブ部及び蓋部の一方又は両方の形成材料として好適に用いることができる。

[0177] 当該感光性フィルムは、例えば、本発明の感光性樹脂組成物を、必要に応じて上記溶媒に溶解した後、ポリエチレンテレフタレート等の有機フィルムからなる支持フィルム上に、公知の種々の方法により塗布し、乾燥して溶媒を除去することにより、感光性樹脂層を形成して、2層の感光性フィルム（ドライフィルムレジスト）として製造することができる。

また、形成した感光性樹脂層上に、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等の保護フィルムを積層して、3層の感光性フィルムとしてもよい。

他に、本発明の感光性樹脂組成物から形成される感光性樹脂層に自己支持性があれば、支持フィルムを剥がして、支持フィルム無しの1層の感光性フィルムとすることも可能である。

また、本発明の感光性樹脂組成物を加熱溶融させ、押出し成型機等を用いてシート状に成型することができる。

[0178] 本発明の感光性フィルムは、中空構造の蓋部の形成材料として使用する場合、後で述べるように、支持フィルムは光照射による光重合後に剥がして使用してもよいし、そのまま感光性樹脂組成物と共に蓋部の形成材料として使用することができる。

本発明では、前記の支持フィルムの代わりに、熱可塑性のエンジニアリングプラスチック又は3次元網目構造を有する熱硬化性樹脂等からなる透明又は半透明の耐熱性プラスチック、ガラス又はセラミック等を用いることができる。これらの耐熱性プラスチック、ガラス又はセラミックは、薄膜又は薄板状のものを使用することによって、前記の支持フィルムと同様に、感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を形成したフィルム又は薄板とすることができる。また、これらの耐熱性プラスチック、ガラス又はセラミックは、蓋

の形状維持性や剛性を向上させると共に補強する機能を有する。

[0179] 感光性フィルムの厚みは、特に制限はなく、用途に応じて適宜設定することができる。

例えば、支持フィルム又は支持用薄板を用いる場合、支持フィルム又は支持用薄板の厚みは、好ましくは $10\mu\text{m}\sim 3\text{mm}$ である。なお、当該厚みは、中空構造デバイスの形状と厚さ及び製造を考慮して適宜決められるため、好適範囲は広がっている。

また、感光性樹脂層の厚みは、好ましくは $1\sim 500\mu\text{m}$ であり、保護フィルムの厚みは、好ましくは $10\sim 200\mu\text{m}$ である。

[0180] [パターン形成方法]

次に、本発明のパターン形成方法について説明する。

本発明のパターン形成方法は、基板上に、上述の本発明の感光性樹脂組成物又は感光性フィルムを積層して、感光性樹脂層を形成する積層工程と、前記感光性樹脂層の所定部分にマスクを通して活性光線を照射して露光部を光硬化せしめる露光工程と、前記感光性樹脂層の前記露光部以外の部分を、現像液を用いて除去する現像工程と、前記感光性樹脂層の前記露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程とを有する。これらの工程を経て、例えば、中空構造を形成するためのリブパターン等の所望のパターンを形成することができる。

以下、本発明のパターン形成方法の各工程について説明する。

[0181] (積層工程)

上記積層工程においては、基板上に、上述の感光性樹脂組成物又は感光性フィルムを塗布及び乾燥、又は、積層することにより、感光性樹脂膜を形成する。

基板としては、例えば、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体（例えば TiO_2 、 SiO_2 等）、窒化ケイ素、セラミック圧電基板等が挙げられる。

また、感光性樹脂組成物の塗布方法としては、特に限定されず、例えば、スピナーを用いた回転塗布、スプレー塗布、浸漬塗布、ロールコーティン

グ等の方法が挙げられる。感光性フィルムの積層方法としては、ラミネーター等を用いて積層することができる。

[0182] 基板上に感光性樹脂組成物の塗布する場合、乾燥後の被膜（感光性樹脂層）の膜厚は、塗布手段、感光性樹脂組成物の固形分濃度及び粘度等によって適宜設定できるが、通常1～500 μm であり、解像度を良好とする観点から、好ましくは1～300 μm である。得られる被膜の膜厚が、特に300 μm 以下であると、解像度が良好である。なお、感光性フィルムを使用する場合は、感光性樹脂層の膜厚を予め上記の膜厚となるように形成しておくことが好ましい。

また、このような被膜の膜厚とするためには、上述の感光性樹脂組成物を溶媒で溶解させ、該樹脂組成物の粘度を好ましくは0.5～20Pa $\cdot$ s、より好ましくは1～10Pa $\cdot$ sに調節することが好ましい。

また、感光性樹脂組成物の固形分濃度は、好ましくは20～80質量%、より好ましくは30～70質量%である。

[0183] その後、ホットプレート、オープン等を用いて、60～120 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で1分～1時間乾燥することにより、基板上に感光性樹脂層を形成することができる。

[0184] （露光工程）

次の露光工程では、基板上に積層した感光性樹脂層に対して、所望のパターンを有するネガマスクを介して所定部分に活性光線を照射し、露光部を光硬化せしめる。

ここで、露光に用いられる活性光線としては、例えば、紫外線、可視光線、電子線、X線等が挙げられる。これらの中でも、紫外線、又は可視光線が好ましい。

[0185] （現像工程）

次の現像工程では、感光性樹脂層の露光部以外の部分（未露光部）を、現像液を用いて除去する。現像液としては、有機溶剤又はアルカリ水溶液を用いることができる。

現像液として用いる有機溶剤としては、例えば、N-メチルピロリドン、エタノール、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等が挙げられる。

また、現像液として用いられるアルカリ水溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等のアルカリ水溶液が挙げられる。

これらの中でも、現像速度の観点から、プロピレングリコールメチルエーテルアセテートが好ましい。

[0186] また、現像後、必要に応じて、水や、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール等のアルコールや、n-ブチルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテルアセテート等でリンスすることが好ましい。

[0187] (熱硬化工程)

さらに、現像工程の後、感光性樹脂層の露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程を行う。現像後の熱硬化（キュア）は、温度を選択して段階的に昇温しながら1～2時間実施することが好ましい。熱硬化は、120～240℃で行うことが好ましい。加熱温度を段階的に昇温する場合、例えば、120℃、160℃で各10～50分（好ましくは約30分間）熱処理した後、220℃で30～100分（好ましくは約60分間）熱処理を行うことが好ましい。

なお、本発明のパターン形成方法は、中空構造を形成するためのリブパターンを形成する方法として好適である。

[0188] [中空構造の形成方法]

次に、本発明の中空構造の形成方法について説明する。

本発明の中空構造の形成方法は、中空構造を形成するために設けられたリブパターン上に、中空構造の蓋部を形成するように、本発明の感光性樹脂層を有する感光性フィルムを積層する積層工程と、前記感光性樹脂層の所定部

分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめる露光工程と、前記感光性樹脂層の前記露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程とを有する。

なお、上記リブパターンは、上述の本発明のパターン形成方法によって形成されたものであることが好ましい。

[0189] 本発明の感光性フィルムは、上記の中空構造のリブ部の形成材料としてだけでなく、蓋部の形成材料として用いることができる。

本発明の感光性フィルムを蓋として適用する時は、露光工程と熱硬化工程との間に、必ずしも現像工程を経る必要はない。

[0190] しかしながら、蓋の形状を制御したい場合、複数の中空構造デバイスを同時に一括で製造したい場合、及び個片の中空デバイスの蓋に相当する大きさだけをマスクを通して露光した後、その周辺の未露光部分を現像することによって個片に分割する場合等の際には、露光工程においてはマスクを通じて活性光線を照射して露光部を光硬化せしめる露光工程を経た後、前記感光性樹脂層の前記露光部以外の部分を上述の現像液を用いて除去する現像工程を経ることが好ましい。

なお、本発明の中空構造の形成方法における、積層工程、露光工程、除去工程、及び熱硬化工程は、上述のパターン形成方法と同様に行うことが可能である。

[0191] 蓋部を形成するために用いる感光性フィルムの感光性樹脂層の膜厚は、好ましくは $5 \sim 500 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $10 \sim 400 \mu\text{m}$ である。

硬化工程を経て形成される蓋部の最終的な膜厚（感光性樹脂層、基板となるフィルム又は薄板の厚みの合計）は、好ましくは $10 \mu\text{m} \sim 3 \text{mm}$ 、より好ましくは $20 \mu\text{m} \sim 2 \text{mm}$ である。本発明の感光性樹脂組成物を用いれば、蓋部の厚さが $10 \mu\text{m}$ であっても形状を維持することができ、モールド時の高温高圧条件下での変形も抑え得る。一方、蓋部の厚みが 3mm 以下であれば、中空構造のデバイスが厚過ぎたり、露光時の光透過性が低下するために製造上生じうる問題を回避することができる。

なお、蓋部の厚さは、本発明の感光性樹脂組成物又は感光性フィルムの厚さだけでなく、上記で述べたように、支持用のフィルム又は薄板をそのまま蓋部として残すことによって、所望の厚さに調整することができる。

[0192] また、蓋部とリブパターンとの接着は、例えば、プレス機やロールラミネーター、真空ラミネーターを用いた熱圧着による接着等により行うことができる。なお、本発明においては、リブパターンは本発明の感光性樹脂組成物を用いずに作成し、蓋部のみを本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成することもできるが、リブパターン及び蓋部の双方が本発明の感光性樹脂組成物を用いると、その間の接着性に優れるので好ましい。特に、リブパターン及び蓋部の双方に使用する感光性樹脂組成物として、光重合性化合物の種類や無機フィラーの含有量が近くものを使用することによって接着性の向上を一層図ることができる。

[0193] なお、設けられたリブパターンが、十分な膜厚を有している場合には、セラミック基板、Si基板、ガラス基板、金属基板等を蓋部として積層することで、中空構造を形成することもできる。

[0194] 以上のように、本発明の中空構造の形成方法によれば、フォトリソグラフィにより厚膜のリブパターンを一括形成でき、さらにリブパターン上からフィルム状に形成した感光性樹脂組成物の硬化物（もしくは、セラミック等の封止用基板）を蓋部として封止することにより、中空構造を形成することができる。

また、この中空構造の空間内は周囲の感光性樹脂組成物により防湿され、且つ、高温においても中空部が保持されるため、SAWフィルタ、CMOS・CCDセンサー、MEMS等の中空構造を必要とする電子部品に適用可能であり、電子部品の小型化、低背化、高機能化に有用である。本発明の感光性樹脂組成物は、特にSAWフィルタの中空構造のリブ部及び蓋部の形成材料として適しており、高信頼性を達成できるという点で、特に蓋部の形成材料として適している。

[0195] [電子部品]

本発明の電子部品は、前述の感光性樹脂組成物又は感光性フィルムを用いて、中空構造のリブ部及び／又は蓋部が形成されてなる中空構造を有するものである。

以下、本発明の電子部品の一例として、SAWフィルタ（表面弾性波フィルタ）について説明する。

[0196] ＜SAWフィルタ及びその製造方法＞

上記SAWフィルタ及びその製造方法について説明する。図1（a）～（c）は、本発明のSAWフィルタ100及びその製造方法の好適な一実施形態を示す工程図である。

[0197] まず、図1（a）に示すように、楕形電極20が形成された基板10上に本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成するリブ部用感光性樹脂層32を積層する。積層方法は、前記パターン形成方法で記載した方法と同様の方法を用いることができる。

[0198] リブ部用感光性樹脂層32の膜厚が、前記パターン形成方法と同様に、通常1～500 μ m、好ましくは1～300 μ mとなるように、本発明の感光性樹脂組成物が塗布される。

[0199] 基板10上に感光性樹脂組成物を塗布した後、被膜を乾燥して、リブ部用感光性樹脂層32が形成される。乾燥は、オーブン、ホットプレート等を使用し、60～120℃の温度範囲で、1分～1時間行うことが好ましい。

[0200] 次に、図1（a）に示すように、必要に応じて所望のパターンを有するマスク60を介してリブ部用感光性樹脂層32の所定部分に活性光線を照射し、露光部を光硬化せしめる。ここで、露光に用いられる活性光線としては、紫外線、可視光線、電子線、X線等が挙げられる。これらの中でも特に、紫外線、可視光線が好ましい。

[0201] 次に、図1（b）に示すように、リブ部用感光性樹脂層32の露光部以外の部分（未露光部）を有機溶剤系の現像液を用いて除去することによりパターンを形成した後、リブ部用感光性樹脂層32の露光部を熱硬化させ、樹脂硬化物からなるリブ部30を形成する。これらの露光工程と、除去工程と、

熱硬化工程とは、前記パターン形成方法と同様の方法を用いることができる。

[0202] 次に、図1(c)に示すように、リブ部30上に蓋部40を設けて中空構造を形成する。ここで、蓋部40は、例えば、予め本発明の感光性樹脂組成物を成膜してフィルム化したものや、予め感光性フィルムとして成形したものを用いて作製することができる。すなわち、これらのフィルムを、リブ30の上部に貼り付けしてから、露光、現像、熱硬化して蓋部40を形成することができる。

また、蓋部40とリブ部30との接着は、例えば、ロールラミネーターを用いた熱圧着による接着等により行うことができる。

[0203] なお、蓋部40は、本発明の感光性樹脂組成物以外の材料で構成されたものであってもよい。ただし、蓋部40は、耐湿熱性に優れ、且つ、吸水率の低い材料で構成されていることが好ましい。また、蓋部40としては、セラミック等の封止用基板を用いることもできる。この場合は少なくとも、本発明の感光性樹脂組成物により形成されたリブパターンを、SAWフィルタの中空構造形成用のリブ部として用いることができる。

[0204] 一方、本発明の感光性樹脂組成物又は感光性フィルムをSAWフィルタの中空構造形成用の蓋部に用いる場合は、リブ部は本発明の感光性樹脂組成物を用いる以外の方法で形成されていてもよい。

[0205] 本発明の感光性樹脂組成物又は感光性フィルムを用いてリブ部及び蓋部の形成を行った後、外部端子との電気的な接合を行うための金属ボールを搭載したSAWフィルタを図2に示す。図2に示すSAWフィルタは、本願発明の形状維持性及び耐熱性と剛性に優れる感光性樹脂組成物又は感光性フィルムを適用することによって、はんだボール搭載時の高温リフロー条件でも、中空構造デバイスの特性に影響を及ぼすような変形を十分に抑制することができる。

[0206] 上記基板10としては、例えば、タンタル酸リチウム基板、ニオブ酸リチウム基板、ガリウム砒素基板等の圧電性基板が用いられる。上記楕形電極2

0の材質としては、例えば、アルミニウム等が用いられる。上記基板の内部と表面に形成される配線の材質としては銅、アルミ等の金属導体やセラミック基板の場合は、金、銀、白金又はパラジウム等の金属導体が用いられる。また、上記金属ボールは、例えば、スズー銀ー銅や鉛ースズ等のはんだ材、金又は表面を金属導体で被覆した樹脂ボール等が用いられる。

[0207] 図2に示すSAWフィルタの製造方法を図3に示す。図3には、UV露光のみで本発明のリブ部と蓋部と形成する方法及びUV露光とレーザー穴開けの両者を用いて本発明のリブ部と蓋部と形成する方法を示している。レーザー穴開けは、蓋部の内部に導体を成形するために使用される。

[0208] 図3において、まず、UV露光のみでリブ部と蓋部を形成する方法を説明する。図3(a)～(b)の工程を経て、図1に示したものと同一方法によって基板10上の楕形電極20と電氣的に接続している配線用導体81上に中空空間を形成するためのリブ部30を形成する。ここで、リブ部30の内部には、内部導体を形成するための穴35がUV露光後、現像工程を経ることによって形成されている。その後、支持フィルム上に積層された本発明の感光性樹脂組成物又は感光性フィルムから形成された蓋部用感光性樹脂層41を前記のリブ部30上に積層して、マスクを通してUV露光を行う(図3の(c))。前記のマスクは、内部導体を形成するための穴35の径に相当する部分だけが光を透過しないように遮蔽されているため、それ以外の箇所が光硬化した蓋部40を形成する。蓋部40の未露光部分は、先に形成された内部導体を形成するための穴35と完全に貫通させるために、現像を行った後、デスミア処理等を行う(図3の(d))。さらに、メッキ法等によって、リブ部及び蓋部の内部に形成された穴35の内部に、内部導体80を形成すると共に、蓋部の表面に配線を形成する(図3の(e))。本発明では、リブ部及び蓋部の内部に形成された穴35の内部には、メッキ法だけではなく、金属ペースト又は金属粉体を含有する樹脂ペーストを用いて導体充填法によって内部導体80を形成することができる。これらの工程を経て、基板10上の楕形電極20に配線されている配線用導体は、蓋部の表面に形成

された配線用導体 8 1 と電氣的な接続が行われる。最後に、蓋部の表面にリフロー等によって金属ボール 7 0 を搭載して、本発明の中空構造を有する電子部品である S A W フィルタを得る（図 3 の（f））。

[0209] 次に、図 3 において、U V 露光とレーザー穴開けの両者を用いて本発明のリブ部と蓋部と形成する方法について説明する。基本的に、リブ部と蓋部の形成方法は U V 露光のみの場合と同じであるが、内部導体を形成するための穴 3 5 を前記蓋部の内部に形成する際に、U V 露光ではなく、レーザーによる穴開け方法を適用する点で異なる。すなわち、図 3 の（c）において、感光性フィルムを用いて、蓋部用感光性樹脂層 4 1 を前記のリブ部 3 0 上に積層した後、図 3 の（d）の工程において、レーザーによって蓋部の内部に内部導体を形成するための穴 3 5 を形成する。レーザーによる穴開け方法は、U V 露光とは異なりマスクによる露光や現像を必要としないために、任意のパターンを自由に且つ短時間で形成する場合に適用することができる。レーザーとしては、Y A G レーザー、炭酸ガスレーザー、エキシマレーザー等の公知のものを使用することができる。本発明における S A W フィルタの製造方法は図 3 に示すものに限定されない。U V 露光又はレーザー照射は、リブ部の厚さ、リブ部の内部に形成される内部導体の形状及び蓋部表面配線パターンの形状に応じて、どちらかを適宜選択して使用することができる。

[0210] 図 3 においては、蓋部の表面に一層の表面配線層が形成されている S A W フィルタの製造方法を示したが、本発明では前記蓋部に相当する部分に 2 層以上の配線層を有することもできる。図 4 は、蓋部に相当する部分に 2 層の配線層を有する S A W フィルタの配線形成方法を示す。図 3 の（a）～（e）に示すものと同じ方法で S A W フィルタの蓋部 4 0 の表面に配線用導体 8 1 を形成した後、本発明の感光性フィルムを積層し蓋部用感光性樹脂層 4 1 を形成した後（図 4 の（a））、外部接続用電極の径に相当する箇所が遮光されたマスク 6 0 を用いて紫外線露光を行い（図 4 の（b））、溶剤現像によって蓋部 4 0 の最上層に外部接続用電極用の穴を形成する（図 4 の（c））。次に、メッキ法によって外部接続用電極を形成し、最後に、蓋部の表面

にリフロー等によって金属ボール70を搭載して、本発明の中空構造を有する電子部品であるSAWフィルタを得る(図4の(d))。その際に、金属ボールは、外部電極用電極の酸化防止金属膜(Ni、Au等)を介して直接搭載するが(図4の(d)の左図)、フォトリソ等を用いて蓋部の表面に配線層を再度形成した後、金属ボールを搭載する方法を採用してもよい(図4の(d)の右図)。

[0211] 以上の工程を経て、SAWフィルタの中空構造作製を完了する。上記のように作製されたSAWフィルタは、図5に示すように封止材により封止される場合は一般的に以下の工程で行うが、これに限定されるものではない。

(1) SAWフィルタを成形金型にセットする。

(2) 成形機のポットに固形状の封止材タブレットをセットする。

(3) 金型温度150～180℃の条件で封止材を溶融し、圧力をかけて金型に流し込む(モールド)。

(4) 30～120秒間加圧して封止材が熱硬化後に金型を開き、成形品を取り出すことで、SAWフィルタの封止が完了する。

通常、封止材による封止は、金属ボールが搭載される前に行われ、封止後に、基板の封止された面の反対面に金属ボールがリフローによって搭載される。しかし、金属ボールが搭載された後に、封止材による封止が行われてもよい。図5には、封止材で封止された1個のSAWフィルタ100が示されているが、本発明のSAWフィルタは、一つの基板上に形成した多数個のAWフィルタを封止材で封止後、個片に切断することによっても得ることができる。

[0212] 図6の(a)～(j)は、一つの基板上に形成した多数個のSAWフィルタを一括で樹脂封止した後、ダイシング(切断)して個片に分離して得られるSAWフィルタの製造方法を示す。まず、一つの基板に、楕形電極20及び配線用導体81を有する多数個のSAWフィルタを作製した後、本発明の感光性樹脂組成物又は感光性フィルムを用いてリブ部及び／又は蓋部を形成する(図6の(a)～(e))。この製造方法では、外部接続用電極と電気

的接続を行うための配線用導体 81 が、楕形電極 20 の両外側に配置されている。次に、外部接続用電極を形成するために、フォトレジスト 50 を基板全面に塗布して、外部接続用電極の径に相当する箇所が遮光されたマスクを用いて紫外線露光を行い、現像を行って外部接続用電極形成のためのフォトレジスト開口部 51 を設ける（図 6 の（f））。続いて、メッキ法又は導体充填法によって外部接続用電極 82 を形成した後、フォトレジスト剥離液でフォトレジスト 50 を除去する（図 6 の（g））。さらに、基板や蓋部の表面に存在するフォトレジス残渣を完全に取り除く洗浄工程を採用してもよい。その後、樹脂封止材 90 を用いてトランスファモールド法で中空構造部を一括に封止して（図 6 の（h））、リフローによって金属ボール 70 を搭載した後（図 6 の（i））、ダイシング（切断）等の方法によって個片に分けて SAW フィルタ 100 を得る（図 6 の（j））。本発明は、金属ボール 70 の搭載を、基板のダイシング工程後の個片パッケージの状態で行ってもよい。

[0213] この際に、蓋部 40 及び／又はリブ部 30 は、金型温度 150～180℃でのモールド耐性が要求される。すなわち、蓋部 40 及び／又はリブ部 30 を感光性樹脂組成物で作製した場合、蓋部 40 及び／又はリブ部 30 は、150～180℃の温度で変形しないことが好ましい。そのような特性を得る観点から、蓋部 40 及び／又はリブ部 30 を形成する材料（硬化物）のガラス転移温度が、好ましくは 165℃以上、より好ましくは 180℃以上である。

また、当該材料（硬化物）の 150℃における弾性率は、好ましくは 0.5 GPa 以上、より好ましくは 1.0 GPa 以上、更に好ましくは 1.5 GPa 以上である。当該材料の 150℃における弾性率の上限は特に限定されないが、実用的な観点からは 10 GPa 以下である。

[0214] 以上のように、本発明によれば、SAW フィルタ製造工程において、溶剤現像液を用いたフォトリソグラフィにより圧電基板に厚膜リブパターンを一括形成でき、さらにその上から蓋部としてフィルム状に形成した感光性樹脂

組成物の硬化物（もしくは、セラミック等の封止用基板）で封止することにより、中空構造を形成することができる。また、この中空構造の空間内は周囲の樹脂組成物により防湿されるため、アルミ電極の腐食を抑制することができる。また、この樹脂組成物は高温で高い弾性率を有するため、封止樹脂モールド時の温度と圧力においても中空構造を維持できる。

実施例

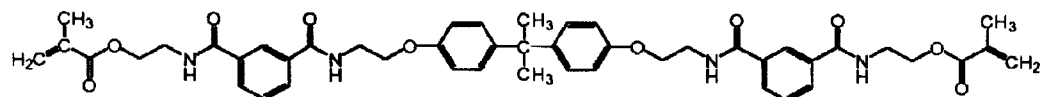
[0215] 以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をより具体的に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

[0216] [合成例 1]

（アミドメタクリレート合成）

温度計、攪拌装置の付いた 1 リットルの反応容器に、1, 3-フェニレンビスオキサゾリン 380.0 g (2.0 mol) とビスフェノール A 228.0 g (1.0 mol) を入れ、150℃で 10 時間攪拌した。その後、メトキノン 500 ppm と、メタクリル酸 172.0 g (2.0 mol) を加えて 100℃で 6 時間攪拌し、ジメチルアセトアミド 190 g を滴下し、さらに 100℃で 6 時間攪拌し、酸価が 1.1 mg KOH/g になったところで攪拌を止めて、光重合性不飽和化合物である下記式 (12) で表される化合物の溶液を得た。得られた溶液の固形分は 80 質量%であった。なお、下記式 (12) で表される化合物としては、例えば、市販の FA-7220M（日立化成工業製）等が挙げられる。

[0217] [化20]



(12)

[0218] [合成例 2]

（アミドアクリレート合成）

メタクリル酸の代わりにアクリル酸 144.0 g (2 mol) を用いた他

は、上記の合成例 1 のアミドメタクリレートの合成と同じ方法によって、アミドアクリレートを合成した。得られた溶液の固形分は 80 質量%であった。

[0219] [実施例 1 A～27 A 及び 1 B～32 B、並びに、比較例 1 A～7 A 及び 1 B～2 B]

(A) 光重合性化合物、(B) 光重合開始剤、(C) 熱重合開始剤、(D) 無機フィラー、及びシランカップリング剤を、それぞれ下記表 1～表 5 に示した配合割合（質量部）で混合し、実施例 1 A～27 A 及び実施例 1 B～32 B、並びに比較例 1 A～7 A 及び 1 B～2 B の感光性樹脂組成物の溶液を得た。なお、表 1～表 5 中の数字は固形分の質量部を示している。

[0220] 表 1～表 5 中の各成分は、以下に示すものである。なお、ウレタン系化合物が有する（メタ）アクリロイル基の数（官能基数）及び重量平均分子量（Mw）は以下に示すとおりである。ここで、重量平均分子量（Mw）は、溶媒としてテトラヒドロフランを用いて GPC 法によって求めたものであり、GPC 法の詳細は次のとおりである。

装置名：HLC-8220GPC（製品名、東ソー社製）

カラム：Gel pack R-420、R-430、R-440（3 本つなぎ）

検出器：RI 検出器

カラム温度：40℃

溶離液：テトラヒドロフラン

流速：1 ml/分

標準物質：ポリスチレン

[0221] (A) 成分

- ・「アミドアクリレート」：上記合成例 2 により得られたアミドアクリレート。
- ・「アミドメタクリレート」：上記合成例 1 により得られたアミドメタクリレート。

- ・「UN-952」：商品名、根上工業株式会社製。アクリロイル基を有するウレタン系化合物。官能基数＝10、 $M_w = 6500 \sim 11000$ 。
- ・「UN-904」：商品名、根上工業株式会社製。アクリロイル基を有するウレタン系化合物。官能基数＝10、 $M_w = 4900$ 。
- ・「UN-2600」：商品名、根上工業株式会社製。アクリロイル基を有するウレタン系化合物。官能基数＝2、 $M_w = 2500$ 。
- ・「UN-6060PTM」：商品名、根上工業株式会社製。メタクリロイル基を有するウレタン系化合物。官能基数＝2、 $M_w = 6000$ 。
- ・「UN-3320HA」：商品名、根上工業株式会社製。アクリロイル基を有するウレタン系化合物。官能基数＝6、 $M_w = 1500$ 。
- ・「UN-9200A」：商品名、根上工業株式会社製。アクリロイル基を有するウレタン系化合物。官能基数＝2、 $M_w = 15000$ 。
- ・「UN-3320HS」：商品名、根上工業株式会社製。アクリロイル基を有するウレタン系化合物。官能基数＝15、 $M_w = 5000$ 。
- ・「UN-6301」：商品名、根上工業株式会社製。アクリロイル基を有するウレタン系化合物。官能基数＝2、 $M_w = 33000$ 。
- ・「EA-6340」：商品名、中村化学工業株式会社製。テトラヒドロ無水フタル酸変性ビニル基含有フェノール型エポキシ樹脂。
- ・「A-DPH」：商品名、新中村化学工業株式会社製。ジペンタエリスリトール。

[0222] (B) 成分

- ・「IRGACURE-OXE-01」：商品名、BASF社製。オキシムエステル系化合物（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)）。
- ・「IRGACURE-OXE-02」：商品名、BASF社製。オキシムエステル系化合物（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]エタノン-1-(O-アセチルオキシム)）。
- ・「DAROCURE-TPO」：商品名、BASF社製。アシルホスフィ

ンオキサイド系化合物（2，4，6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド）。

・「IRGACURE-819」：商品名、BASF社製。アシルホスフィンオキサイド系化合物（ビス（2，4，6-トリメチルベンゾイル）-フェニルホスフィンオキサイド）。

・「IRGACURE-651」：商品名、BASF社製。アルキルフェノン系化合物（2，2-ジメトキシ-1，2-ジフェニルエタン-1-オン）。

・「IRGACURE-369」：商品名、BASF社製。アルキルフェノン系化合物（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）-ブタノン-1）。

[0223] (C) 成分

・「パークミルD」：商品名、日油株式会社製。有機過酸化物、ジクミルパーオキサイド。10時間半減期温度116℃。

・「パーヘキサV」：商品名、日油株式会社製。有機過酸化物、n-ブチル4，4-ジ-（t-ブチルパーオキシ）バレレート。10時間半減期温度=104℃。

・「パーブチルC」：商品名、日油株式会社製。有機過酸化物、t-ブチルクミルパーオキサイド。10時間半減期温度=119℃。

・「パークミルH」：商品名、日油株式会社製。有機過酸化物、クメンハイドロパーオキサイド。10時間半減期温度=158℃。

・「パーブチルO」：商品名、日油株式会社製。有機過酸化物、t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート。10時間半減期温度=72℃。

・「AIBN」：2，2'-アゾビスイソブチルニトリル。

[0224] (D) 成分

・「マイカA」：マイカ。アスペクト比90、体積平均粒径（ D_{50} ）27 μm 。

・「マイカB」：マイカ。アスペクト比30、体積平均粒径（ D_{50} ）5 μm 。

- ・「シリカA」：球状シリカ。体積平均粒径（ D_{50} ）0.5 μm 。

シランカップリング剤

- ・「AY43-031」：商品名、東レダウコーニング社製。

[0225] [表1]

表1

			実施例													
			1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A	8A	9A	10A	11A	12A	13A	14A
(A)成分	アミド	アミドアクリレート	100	100	100	100	100	100	50	30						
		アミドメタクリレート									40	35	35	35	35	35
	ウレタン	UN-952								30		65	65	65	65	65
		UN-904							50							
		UN-2600														
		UN-6060PTM														
		UN-3320HA														
		UN-9200A														
		UN-3320HS														
		UN-6301														
	その他	EA-6340								20						
		A-DPH									60					
(B)成分	オキシムエステル系	IRGACURE-OXE-01	0.5	1	2				2	1	0.5	0.5	1			
		IRGACURE-OXE-02				3								1		
	アシルホスフィンオキサイド系	DAROCURE-TRO					3								1	
		IRGACURE-819						3		1	2					1
	アルキルフェノン系	IRGACURE-651														
		IRGACURE-369														
(C)成分	パーグマルD															
	パーヘキサV															
(D)成分	マイカA															
	マイカB															
	シリカA															
シランカップリング剤		AY43-031	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

(各成分配合量は固形分量)

[0226]

[表2]

表2

			実 施 例													
			15A	16A	17A	18A	19A	20A	21A	22A	23A	24A	25A	26A	27A	
(A)成分	アミド	アミド'アクリレート								60	90		100			
		アミド'メタクリレート			35	35		35	65			25		35		
	ウレタン	UN-952										35		65		
		UN-904	50													
		UN-2600		100											80	
		UN-6060PTM			65											
		UN-3320HA				65										
		UN-9200A					65									
		UN-3320HS						65								
		UN-6301							35							
	その他	EA-6340	50													
		A-DPH					35									
(B)成分	オキシム エステル 系	IRGACURE-OXE-01	0.5		1	1	1	1	1	1	2	1	0.5	0.5		
		IRGACURE-OXE-02		0.5											0.5	
	アシルホ スフィンオ キサイド 系	DAROCURE-TRO														
		IRGACURE-819	0.5	1.0											1.0	
	アルキル フェノン系	IRGACURE-651														
		IRGACURE-369														
(C)成分	パークミルD												4	2		
	パーヘキサV														2	
(D)成分	マイカA									40					20	
	マイカB											40				
	シリカA										10					
シランカップリング剤		AY43-031	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

(各成分配合量は固形分量)

[0227]

[表3]

表3

			比較例						
			1A	2A	3A	4A	5A	6A	7A
(A)成分	アミド	アミド・アクリレート	100	100					
		アミド・メタクリレート			35	35	35	35	35
	ウレタン	UN-952			65	65	65	65	65
		UN-904							
		UN-2600							
		UN-6060PTM							
		UN-3320HA							
		UN-9200A							
		UN-3320HS							
		UN-6301							
	その他	EA-6340							
		A-DPH							
(B)成分	オキシム エステル 系	IRGACURE-OXE-01							
		IRGACURE-OXE-02							
	アシルホ スフィン オキサイ ド系	DAROCURE-TRO							
		IRGACURE-819							
	アルキル フェノン系	IRGACURE-651	3		1	3			2
		IRGACURE-369		3			1	3	1
(C)成分	パーケミルD								
	パーヘキサV								
(D)成分	マイカA								
	マイカB								
	シリカA								
シランカップリング剤		AY43-031	1	1	1	1	1	1	1

(各成分配合量は固形分量)

[表4]

			実施例																
			1B	2B	3B	4B	5B	6B	7B	8B	9B	10B	11B	12B	13B	14B	15B	16B	17B
(A)成分	アミド	アミド・アクリレート	100	100	100	100	100	100	100	100		100							
		アミド・メタクリレート									100		35	35	35	35	35	35	35
	ウレタン	UN-952											65	65	65	65	65	65	65
		UN-904																	
		UN-2600																	
		UN-6060PTM																	
		UN-3320HA																	
		UN-9200A																	
		UN-3320HS																	
	その他	EA-6340																	
		A-DPH																	
(B)成分	IRGACURE-OXE-01		0.5	1									0.5						
	IRGACURE-819				2	1	2	2	2	2	2			1	1	1	1	1	1
	IRGACURE-651											3							
(C)成分	有機過酸化化物	パーヘキサV	2				2									2			
		パークミルD		1	2	4					2	3	2	2	5				
		パーブチルC						2									2		
		パークミルH							4									2	
		パーブチルO																	
	アゾ系化合物	AIBN								4									2
(D)成分	マイカA																		
	マイカB																		
	シリカA																		
シランカップリング剤		AY43-031	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

(各成分配合量は固形分量)

[0229]

[表5]

表5			実 施 例																比較例	
			18B	19B	20B	21B	22B	23B	24B	25B	26B	27B	28B	29B	30B	31B	32B	1B	2B	
(A)成分	アミド	アミド [*] アクリレート			50	40							60			100		100		
		アミド [*] メタクリレート	35	35					35	35		35		90	25		35		35	
	ウレタン	UN-952	65		50										35		65			
		UN-904		65			50												65	
		UN-2600						100												
		UN-6060PTM							65											
		UN-3320HA								65										
		UN-9200A									65									
		UN-3320HS										65								
		その他	EA-6340					50												
	A-DPH						60					35								
(B)成分	IRGACURE-OXE-01		0.2																	
	IRGACURE-819		0.8		2	2	1	1	1	1	1	1	2	2	1	2	2			
	IRGACURE-651			3														3	3	
(C)成分	有機過酸化物	パーヘキサV			2		2													
		パークミルD	2			2			2	2	2	2	2	2	2					
		パーブチルC		2				2												
		パークミルH																		
		パーブチルO															2	2		
	アゾ系化合物	AIBN																		
(D)成分	マイカA											40								
	マイカB														40					
	シリカA													10						
シランカップリング剤		AY43-031	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	

(各成分配合量は両形分単位)

(各成分配合量は固形分量)

[0230] 実施例及び比較例で得られた感光性樹脂組成物の溶液を用いて、以下の評価を行った。評価結果を表6～9に示す。

[0231] <解像度の評価>

実施例及び比較例の感光性樹脂組成物の溶液を、シリコン基板上にスピンコーターを用いて均一に塗布し、90℃のホットプレートで5分間乾燥し、乾燥後の膜厚30μmの感光性樹脂層を形成し、試験基板を作製した。この感光性樹脂層を形成した試験基板について、ホール径60μmφの開口パターンを有するネガマスクを介して、ウシオ電機社製のプロキシミティー露光機（商品名：UX-1000SM）を用いて露光量200mJ/cm²で感光性樹脂層の露光を行った。この試験基板を、有機溶剤系現像液であるプロピ

レングリコールモノメチルエーテルアセテートに3分間浸漬して現像を行った。現像後のレジストパターンをn-ブチルアセテートで洗浄し、乾燥後に観察を行い、図7に示すように下記の基準に基づいて耐溶剤性を評価した。図7において、11はシリコン基板を示し、52は感光性樹脂組成物から形成された感光性樹脂層を示す。

- ・A：図7の(a)に示すように、ホール径 $60\mu\text{m}\phi$ が開口しており、開口部は矩形であり現像後の残渣もない。
- ・B：図7の(b)に示すように、ホール径 $60\mu\text{m}\phi$ は開口しているが、開口部がテーパ形状であり、スソ引き有り開口となっている。
- ・C：図7の(c)に示すように、ホール径 $60\mu\text{m}\phi$ が開口しておらず、ビア埋まりとなっている。

[0232] <中空構造保持性>

実施例及び比較例の感光性樹脂組成物の溶液を、シリコン基板上にスピナーを用いて均一に塗布し、 90°C のホットプレートで5分間乾燥し、乾燥後の膜厚 $30\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を形成し、試験基板を作製した。この感光性樹脂層を形成した試験基板について、格子サイズ $1\text{mm}\square$ の開口パターンを有するネガマスクを介して、ウシオ電機社製のプロキシミティー露光機（商品名：UX-1000SM）を用いて露光量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ で感光性樹脂層の露光を行った。この試験基板を現像、硬化して、格子状に開口した硬化膜パターンを得た。

[0233] また、別途、支持フィルムとして厚さ $50\mu\text{m}$ のポリエチレンフタレートフィルムを用いて、その支持フィルム上に、実施例及び比較例の感光性樹脂組成物の溶液を用いて、膜厚が $30\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を形成した感光性フィルムを作製した。そして、上記の硬化膜パターンを有する試験基板上に、当該感光性フィルムを貼り付け、中空構造を形成した。

[0234] 次いで、ウシオ電機社製のプロキシミティー露光機（商品名：UX-1000SM）を用いて露光量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ でフィルム状の感光性樹脂膜の露光を行った。この試験基板を 120°C で30分、 160°C で30分、 20

0℃で60分硬化した後、上記の支持フィルムを剥離して、硬化後の格子パターンを切断した断面を顕微鏡で観察し、下記の基準に基づいて中空構造保持性を評価した。

- ・ A : 中空部が保持できており、フィルム硬化膜が全くダレ落ちていない。
- ・ B : 中空部は保持できているが、少しでもフィルムにダレが見られる。
- ・ C : フィルムがダレ落ちてしまい、中空部が潰れている。

[0235] <弾性率の測定、ガラス転移温度の測定>

実施例及び比較例の感光性樹脂組成物の溶液を、シリコン基板上にスピナーコーターを用いて均一に塗布し、90℃のホットプレートで5分間乾燥し、乾燥後の膜厚30μmの感光性樹脂層を形成し、試験基板を作製した。この感光性樹脂層を形成した試験基板について、ウシオ電機社製のプロキシミティー露光機（商品名：UX-1000SM）を用いて露光量200mJ/cm²で感光性樹脂層の露光を行い、光硬化させた。この感光性樹脂層を、120℃で30分間、160℃で30分、220℃で60分加熱して硬化させた。得られた感光性樹脂組成物の硬化膜をシリコン基板から剥離し、剥離した硬化膜の150℃における弾性率及びガラス転移温度を粘弾性試験器（TA instruments社製、商品名：RSA-III）により測定した。なお、測定は、試験モード：引張り、試験温度：室温（25℃）～300℃、昇温速度：5℃/min、試験周波数：1Hz、チャック間距離：20mmの条件にて行った。

[0236] <耐PCT性の評価>

実施例及び比較例の感光性樹脂組成物の溶液を、シリコン基板上にスピナーコーターを用いて均一に塗布し、90℃のホットプレートで5分間乾燥し、乾燥後の膜厚30μmの感光性樹脂層を形成し、試験基板を作製した。この感光性樹脂層を形成した試験基板について、ウシオ電機社製のプロキシミティー露光機（商品名：UX-1000SM）を用いて露光量200mJ/cm²で感光性樹脂層の露光を行い、光硬化させた。その後、感光性樹脂層を、120℃で30分間、160℃で30分、220℃で60分加熱して硬化さ

せた。この試験基板を、 121°C 、 $100\%\text{RH}$ （相対湿度）、 2 気圧の条件下に 100 時間放置した後、硬化膜の外観を目視にて観察し、下記の基準に基づいて耐PCT性を評価した。

- ・ A：硬化膜に濁り、剥離、膨れ、クラックが見られない。
- ・ B：硬化膜に若干の濁り、剥離、膨れ、クラックの、どれか一つでも見られる。
- ・ C：硬化膜に濁り、剥離、膨れ、クラックの、どれか一つでも見られる。

[0237] <耐リフロークラック性>

実施例及び比較例の感光性樹脂組成物の溶液を、シリコン基板上にスピンコーターを用いて均一に塗布し、 90°C のホットプレートで 5 分間乾燥し、乾燥後の膜厚 $30\mu\text{m}$ の感光性樹脂層を形成し、試験基板を作製した。この感光性樹脂層を形成した試験基板について、ウシオ電機社製のプロキシミティー露光機（商品名：UX-1000SM）を用いて露光量 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ で感光性樹脂層の露光を行い、光硬化させた。その後、感光性樹脂層を、 120°C で 30 分間、 160°C で 30 分、 220°C で 60 分加熱して硬化させた。この試験基板を、 260°C の熱板上で 30 秒間放置した後、室温（ 25°C ）に戻して 30 秒間保持する操作を 1 サイクルとして計 5 サイクル繰り返して、試験基板の外観を目視にて観察し、下記の基準に基づいて耐リフロークラック性を評価した。

- ・ A：外観異常無し。
- ・ B：基板の一部にクラック剥離が見られる。
- ・ C：基板全面にクラック剥離が見られる。

[0238]

[表6]

表6

		解像度	中空構造 保持性	弾性率 (GPa)	ガラス転移 温度 (°C)	耐PCT (121°C, 100%RH, 100h)	耐リフロー クラック性
実施例	1A	A	B	0.5	172	A	B
	2A	A	A	0.5	172	A	A
	3A	A	A	0.5	173	A	A
	4A	A	A	0.5	172	A	A
	5A	A	B	0.5	172	A	A
	6A	A	A	0.5	172	A	A
	7A	A	A	0.6	175	A	A
	8A	B	A	0.5	173	A	A
	9A	B	B	0.6	178	B	B
	10A	A	B	0.7	180	A	A
	11A	A	A	0.7	180	A	A
	12A	A	A	0.7	180	A	A
	13A	A	B	0.7	180	B	A
	14A	A	B	0.7	180	A	A
	15A	B	A	0.5	178	B	B
	16A	A	B	0.1	90	A	A
	17A	A	A	0.5	170	A	A
	18A	A	A	0.6	176	A	A
	19A	B	A	0.5	168	A	A
	20A	A	A	0.7	182	B	A
	21A	B	B	0.5	136	B	B
	22A	B	A	6.0	172	A	A
	23A	A	A	1.0	172	A	A
	24A	B	A	7.0	178	A	A
	25A	A	A	0.6	180	A	A
	26A	A	A	0.7	182	A	A
	27A	B	A	1.5	110	A	A

[0239]

[表7]

表7

		解像度	中空構造保持性	弾性率 (GPa)	ガラス転移温度 (°C)	耐PCT (121°C, 100%RH, 100h)	耐リフロークラック性
比較例	1A	A	C	0.4	170	A	A
	2A	A	C	0.4	170	A	A
	3A	—*	C	0.4	178	C	A
	4A	B	C	0.5	178	A	A
	5A	—*	C	0.4	178	C	A
	6A	B	C	0.5	178	A	A
	7A	B	C	0.5	178	B	A

*現像時にパターン膨潤し測定不可。

[0240] 表6に示された各実施例の評価結果によれば、(A)少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と(B)オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイド系化合物からなる光重合開始剤とを含有してなる感光性樹脂組成物は、各特性の評価がA又はB以上となり、優れた効果を奏することが分かる(実施例1A～27A)。本発明において、表6に示す各特性の評価がB以上であれば、リブ部及び／又は蓋部の形成材料として好適な感光性樹脂組成物といえる。

[0241] 本発明の感光性樹脂組成物は、実施例16Aを除いて、150°Cの弾性率が0.5GPa以上であり、この高温弾性率が高くなるほど、中空構造保持性が向上する。また、感光性樹脂組成物のガラス転移温度が高くなるほど中空構造保持性は向上する傾向にあるが、必ずしも150°Cの弾性率はガラス転移温度だけで決められるものではない。なお、実施例16Aは、150°Cの弾性率が低いために、中空構造保持性が他の実施例と比べてやや劣るものの、(A)光重合性化合物が強靱性と接着性に優れる樹脂硬化物を形成するウレタン化合物単独によって構成されるために、その以外の特性については優れた評価結果を示した。

さらに、(A)少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と(B)オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサ

イド系化合物からなる光重合開始剤に加えて、（Ｃ）熱重合開始剤及び／又は（Ｄ）無機フィラーを含有することによって、高温弾性率を向上させることができるため、中空構造保持性を大幅に向上することができる。

[0242] 本発明の（Ｃ）熱重合開始剤を含有する感光性樹脂組成物は、露光工程及び現像工程の後に実施する熱硬化工程において、露光部の熱硬化を促進する効果があるため、ガラス転移温度がやや高くなる傾向にある。それに伴い、中空構造保持性が向上することが分かる（実施例１Ａと実施例２５Ａとの対比、実施例１０Ａと実施例２６Ａとの対比、及び実施例１６Ａと実施例２７Ａとの対比を参照）。

[0243] また、（Ｄ）無機フィラーを含有する感光性樹脂組成物は、樹脂硬化物のガラス転移温度や接着性の低下がほとんど見られず、逆に吸湿率が小さくなるため、耐ＰＣＴ性及び耐リフクロクラック性は、無機フィラーを含有しない組成物と同様か、それよりも優れる傾向にある。特に、無機フィラーとして高アスペクト比と比較的大粒径を有するマイカを含有する場合は、使用可能な程度の解像度を維持しつつ、諸特性を大幅に向上させることができる（実施例２２Ａ、２４Ａ、２７Ａ）。また、（Ｄ）無機フィラーとして小粒径の球状シリカを用いても、それらの配合量に応じて中空構造保持性を向上させることができる（実施例２３Ａ）。本発明の感光性樹脂組成物は、無機フィラーを含有しないでも、既に中空構造保持性、高温弾性率及び耐湿熱性が優れているが、これらの特性の一層の向上を図るために小粒径の無機フィラーを使用できる。

[0244] 一方、表７に示された各比較例の評価結果によれば、（Ｂ）成分として、アルキルフェノン系光重合開始剤（ＩＲＧＡＣＵＲＥ－６５１とＩＲＧＡＣＵＲＥ－３６９）を含有する感光性樹脂組成物は、中空構造保持性が低下して中空構造を形成するためのリブ部又は蓋部用の形成材料としては適用し難い結果となった（比較例１Ａ～７Ａ）。これらの光重合開始剤は、含有量を調整することによって、パターン形成時の解像度は向上できるものの、中空構造保持性の向上に対してはほとんど効果が無かった（比較例４Ａ、６Ａ、

7 A)。これは、感光性樹脂組成物の光硬化が均一ではなく、加熱硬化工程を加えても低分子量の硬化物が残存するために中空構造保持性を向上できなかったものと考えられるが、詳細は不明である。

[0245]

[表8]

表8

		解像度	中空構造 保持性	弾性率 (GPa)	ガラス転移 温度 (°C)	耐PCT (121°C, 100%RH, 100h)	耐リフロー クラック性
実施例	1B	A	A	0.5	178	A	A
	2B	A	A	0.5	177	A	A
	3B	A	A	0.6	179	A	A
	4B	A	A	0.6	178	A	A
	5B	A	A	0.5	178	A	A
	6B	A	A	0.5	178	A	A
	7B	A	B	0.6	180	A	A
	8B	A	B	0.5	176	A	A
	9B	A	A	0.5	179	A	A
	10B	A	A	0.6	179	A	A
	11B	A	A	0.6	183	A	A
	12B	A	A	0.6	183	A	A
	13B	A	A	0.7	185	A	A
	14B	B	A	0.6	179	A	A
	15B	A	A	0.6	182	A	A
	16B	A	B	0.6	182	A	A
	17B	A	B	0.5	177	A	A
	18B	A	A	0.6	182	A	A
	19B	A	A	0.5	178	A	A
	20B	A	A	0.5	177	A	A
	21B	B	A	0.6	182	A	B
	22B	B	A	0.6	182	A	B
	23B	A	B	0.1	90	A	A
	24B	A	A	0.4	169	A	B
	25B	A	A	0.6	180	A	A
	26B	B	A	0.4	165	A	B
	27B	B	A	0.7	183	A	B
	28B	B	A	6.0	176	A	A
	29B	A	A	1.0	175	A	A
	30B	B	A	7.0	181	A	A
	31B	B	A	0.6	179	A	A
	32B	B	B	0.5	177	A	A

[表9]

表9

		解像度	中空構造保持性	弾性率 (GPa)	ガラス転移温度 (°C)	耐PCT (121°C, 100%RH, 100h)	耐リフロークラック性
比較例	1B	A	C	0.4	170	A	A
	2B	A	C	0.5	178	B	B

[0247] 表8に示された各実施例の評価結果によれば、(A)少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(B)光重合開始剤、及び(C)熱重合開始剤として、熱ラジカル発生剤を含有してなる感光性樹脂組成物は、各特性の評価がA又はB以上となり、優れた効果を奏することが分かる(実施例1B～32B)。本発明において、表8に示す各特性の評価がB以上であれば、リブ部及び／又は蓋部の形成材料として好適な感光性樹脂組成物といえる。

[0248] 本発明は、(A)少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と(B)光重合開始剤及び(C)熱重合開始剤に加えて、さらに(D)無機フィラーを含有することによって、高温弾性率を向上させることができるため、中空構造保持性の大幅な向上が見られる。(D)無機フィラーを含有する感光性樹脂組成物は、樹脂硬化物のガラス転移温度や接着性の低下がほとんど見られず、逆に吸湿率が小さくなるため、耐PCT性及び耐リフロークラック性は、無機フィラーを含有しない組成物と同様か、それよりも優れる傾向にある。特に、無機フィラーとして高アスペクト比と比較的大粒径を有するマイカを含有する場合は、使用可能な程度の解像度を維持しつつ、諸特性を大幅に向上させることができる(実施例28B、30B)。また、(D)無機フィラーとして小粒径の球状シリカを用いても、それらの配合量に応じて中空構造保持性を向上させることができる(実施例29B)。本発明の感光性樹脂組成物は、無機フィラーを含有しないでも、既に中空構造保持性、高温弾性率及び耐湿熱性が優れているが、これらの特性の一層の向上を図るために小粒径の無機フィラーを使用できる。

[0249] 本発明の感光性樹脂組成物は、ほとんどが150℃の弾性率として0.5 GPa以上を有しており、表8に示された実施例の結果からも、この高温弾性率が高くなるほど、中空構造保持性が向上することが分かる。また、感光性樹脂組成物のガラス転移温度が高くなるほど、中空構造保持性が向上する傾向にあることも分かる。

[0250] 一方、表9に示された各比較例の評価結果によれば、比較例1B及び2Bは、熱ラジカル発生剤を含有していないため、中空構造保持性に劣る結果となっている。熱ラジカル発生剤を含有することで、解像度を低下させずに、中空構造保持性を大幅に向上させることができることは、実施例10Bと比較例1B、もしくは実施例19Bと比較例2Bとを対比すれば明らかである。

すなわち、表8及び9に示された結果から、(A)光重合性化合物と(B)光重合開始剤とを含む感光性樹脂組成物において、さらに(C)熱重合開始剤として、熱ラジカル発生剤を含有することで、解像度を低下させずに、中空構造保持性を向上させ、さらに耐PCT性、耐リフロークラック性を良好とすることができることがわかる。そのため、中空構造を形成するための感光性樹脂組成物として、更に材料の選択幅が大きく広がることを意味する。

産業上の利用可能性

[0251] 以上のように、本発明の感光性樹脂組成物は、解像度が良好であり、耐湿熱性に優れ、硬化物が高温で高い弾性率を有し、中空構造保持性にも優れるため、中空構造デバイス用のリブ部及び／又は蓋部の形成材料として好適である。また、本発明の感光性樹脂組成物を用いた感光性フィルムをリブパターンの形成方法及び中空構造の形成方法に適用することによって、低コストで、且つ高信頼性の中空構造の電子部品、具体的にはSAWフィルタを作製することができる。

符号の説明

[0252] 10 基板

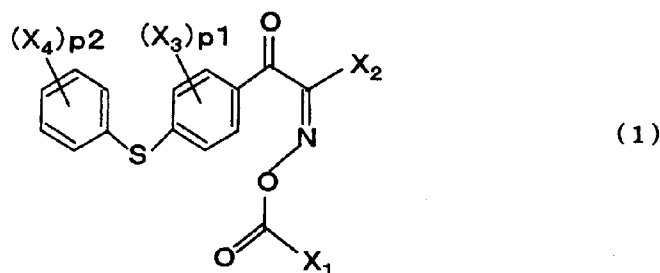
- 1 1 シリコン基板
- 2 0 楕形電極
- 3 0 リブ部
- 3 2 リブ部用感光性樹脂層
- 3 5 穴
- 4 0 蓋部
- 4 1 蓋部用感光性樹脂層
- 5 0 フォトレジスト
- 5 1 フォトレジスト開口部
- 5 2 感光性樹脂層
- 6 0 マスク
- 7 0 金属ボール
- 8 0 内部導体
- 8 1 配線用導体
- 8 2 外部接続用電極
- 9 0 封止材
- 1 0 0 SAWフィルタ

請求の範囲

[請求項1] (A) 少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と、(B) 光重合開始剤とを含有し、(B) 光重合開始剤として、オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイド系化合物を含む、感光性樹脂組成物。

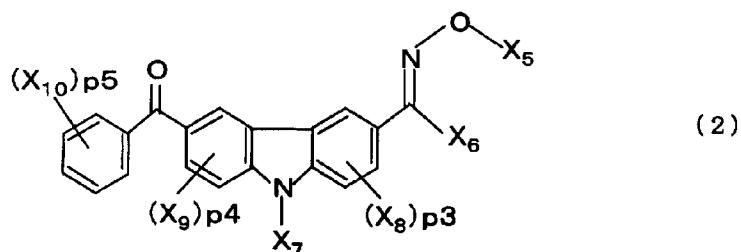
[請求項2] (B) 光重合開始剤は、少なくとも下記式(1)、(2)、(3)及び(4)で表される化合物のいずれか1つを含有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



[式(1)中、 X_1 及び X_2 は、それぞれ独立に、水素原子、炭素数1～12の環状、直鎖状、もしくは分岐状のアルキル基、又はアリール基を示し、前記アルキル基及び前記アリール基は、ハロゲン原子、炭素数1～6のアルコキシ基及びアリール基からなる群から選ばれる置換基で置換されてもよい。 X_3 及び X_4 は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 p_1 及び p_2 は、それぞれ独立に、0～5の整数を示す。]

[化2]



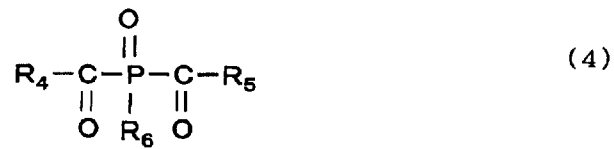
[式(2)中、 X_5 は、炭素数2～20のアルカノイル基又はベンゾイル基を示す。 X_6 は、炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～12のアルカノイル基、二重結合がカルボニル基と共役していない炭素数4～6のアルケノイル基、ベンゾイル基、炭素数2～6のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 X_7 は、水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 X_8 、 X_9 及び X_{10} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 p_3 、 p_4 及び p_5 は、それぞれ独立に、0～5の整数を示す。]

[化3]



[式(3)中、 R_1 、 R_2 及び R_3 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を示す。]

[化4]

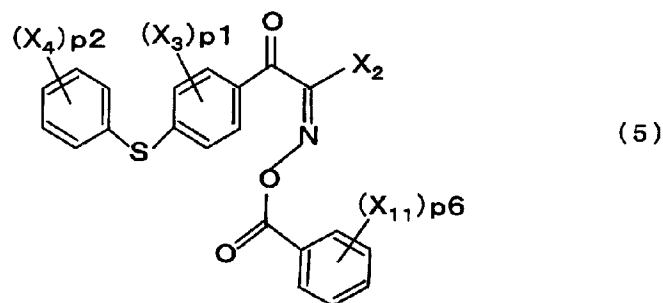


[式(4)中、 R_4 、 R_5 及び R_6 は、それぞれ独立に、炭素数1～20のアルキル基又はアリール基を示す。]

[請求項3]

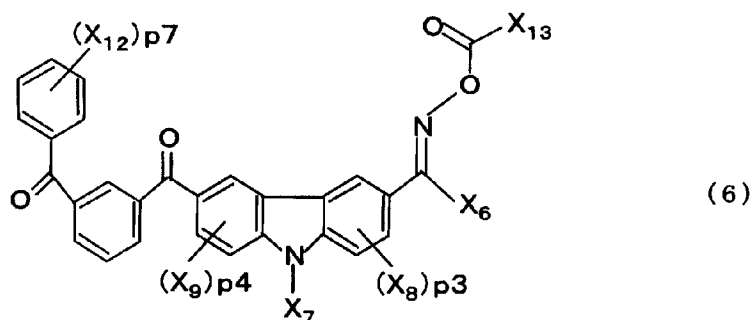
(B) 光重合開始剤は、少なくとも下記式(5)、(6)、(7)及び(8)で表される化合物のいずれか1つを含有する、請求項2に記載の感光性樹脂組成物。

[化5]



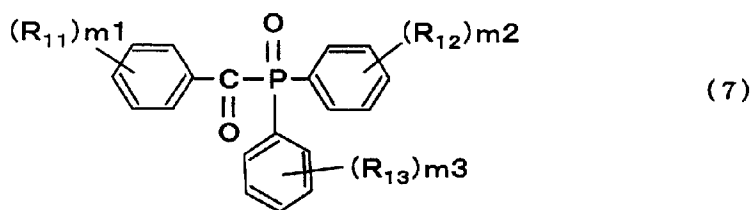
[式(5)中、 X_2 、 X_3 及び X_4 は、前記一般式(1)と同義である。 X_{11} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 p_1 及び p_2 は、前記一般式(1)と同義である。 p_6 は、0～5の整数を示す。]

[化6]



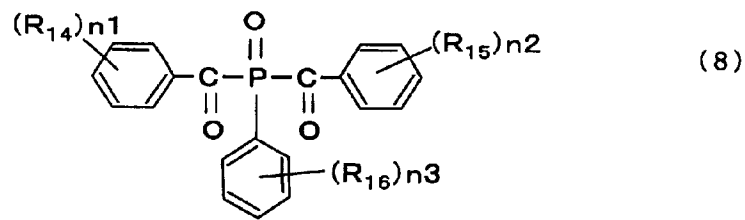
[式(6)中、 X_6 、 X_7 、 X_8 、及び X_9 は、上記式(2)と同義である。 X_{12} は、それぞれ独立に、ハロゲン原子、炭素数1～12のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、ベンゾイル基、炭素数2～12のアルカノイル基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、又はフェノキシカルボニル基を示す。 X_{13} は、炭素数1～12の環状、直鎖状、もしくは分岐状のアルキル基、又はフェニル基を示す。 p_3 及び p_4 は、上記一般式(2)と同義である。 p_7 は、0～5の整数を示す。]

[化7]



[式(7)中、 R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。 m_1 、 m_2 、及び m_3 は、それぞれ独立に、0～5の整数を示す。 m_1 、 m_2 、及び m_3 が2以上のとき、複数存在する R_{11} 、 R_{12} 、 R_{13} はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[化8]



[式(8)中、 R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} は、それぞれ独立に、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基を示す。 n_1 、 n_2 、 n_3 は、それぞれ独立に、0～5の整数を示す。 n_1 、 n_2 、及び n_3 が2以上のとき、複数存在する R_{14} 、 R_{15} 、 R_{16} はそれぞれ同一でも異なってもよい。]

[請求項4] (A) 光重合性化合物は、少なくともアミド基を有するアクリレート化合物又はメタクリレート化合物を含有する、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] (A) 光重合性化合物は、少なくとも一分子中にアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するウレタン系化合物を含有する、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6] (B) 光重合開始剤の含有量が、(A) 光重合性化合物の固形分総量100質量部に対して、0.5～3質量部である、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] 更に(C) 熱重合開始剤を含有する、請求項1～6のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項8] 更に(D) 無機フィラーを含有する、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] 前記感光性樹脂組成物の硬化物の150℃における弾性率が、0.5 GPa以上である請求項1～8のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 中空構造を有する電子部品において前記中空構造を構成するリブ部

及び蓋部の一方又は両方の形成材料として用いられる、請求項 1 ～ 9 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] (A) 少なくとも 1 つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物、(B) 光重合開始剤、及び (C) 熱重合開始剤を含有し、(C) 熱重合開始剤として、熱ラジカル発生剤を含む、感光性樹脂組成物。

[請求項12] 前記熱ラジカル発生剤が、有機過酸化物である、請求項 11 に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項13] (C) 熱重合発生剤が、10時間半減期温度が90～150℃の有機過酸化物である、請求項 11 又は 12 に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項14] (A) 光重合性化合物は、少なくともアミド基を有するアクリレート化合物又はメタクリレート化合物を含有する、請求項 11 ～ 13 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項15] (A) 光重合性化合物は、少なくともアクリロイル基又はメタクリロイル基を有するウレタン系化合物を含有する、請求項 11 ～ 13 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項16] 更に (D) 無機フィラーを含有する、請求項 11 ～ 15 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項17] 前記感光性樹脂組成物の硬化物の150℃における弾性率が、0.5 GPa 以上である、請求項 11 ～ 16 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項18] 中空構造を有する電子部品において前記中空構造を構成するリブ部及び蓋部の一方又は両方の形成材料として用いられる、請求項 11 ～ 17 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[請求項19] 請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を有する、感光性フィルム。

[請求項20] 基板上に、請求項 1 ～ 18 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物又は請求項 19 に記載の感光性フィルムを積層して、感光性樹脂層を形成する積層工程と、前記感光性樹脂層の所定部分にマスクを通して活

性光線を照射して露光部を光硬化せしめる露光工程と、前記感光性樹脂層の前記露光部以外の部分を、現像液を用いて除去する現像工程と、前記感光性樹脂層の前記露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程とを有する、パターン形成方法。

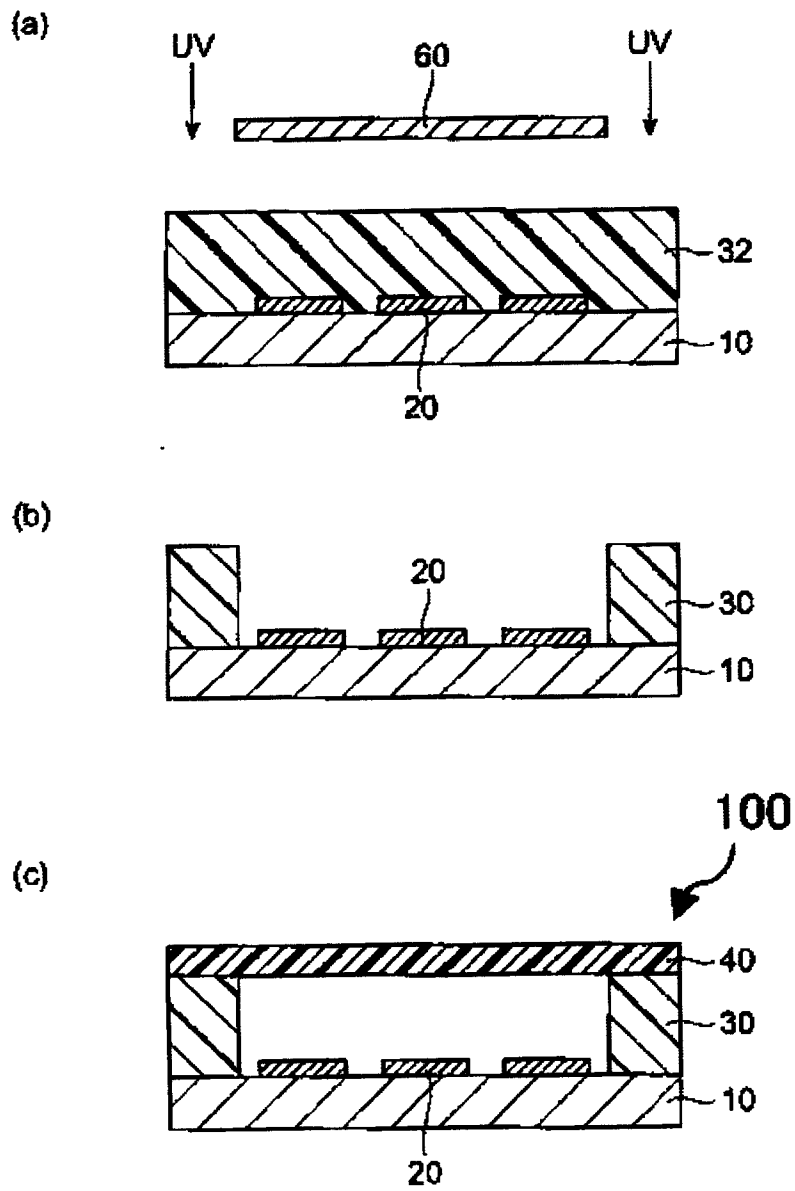
[請求項21] 基板上に中空構造を形成するために設けられたリブパターン上に、請求項19に記載の感光性樹脂層を有する感光性フィルムを積層する積層工程と、前記感光性樹脂層の所定部分に活性光線を照射して露光部を光硬化せしめる露光工程と、前記感光性樹脂層の前記露光部を熱硬化させて樹脂硬化物を形成する熱硬化工程とを有する、中空構造の形成方法。

[請求項22] 前記リブパターンが、請求項20に記載のパターン形成方法によって形成されたものである、請求項21に記載の中空構造の形成方法。

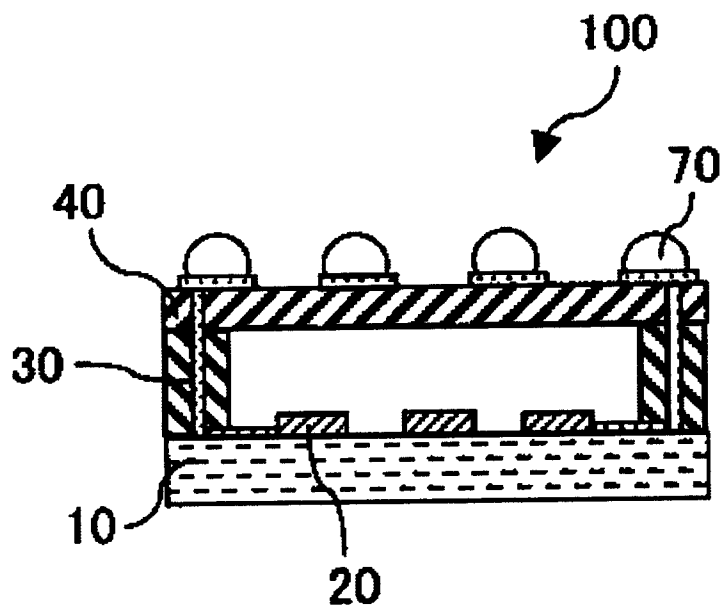
[請求項23] 請求項1～18のいずれかに記載の感光性樹脂組成物又は請求項19に記載の感光性フィルムを用いて中空構造のリブ部及び／又は蓋部が形成されてなる中空構造を有する、電子部品。

[請求項24] 前記電子部品が、表面弾性波フィルタである、請求項23に記載の電子部品。

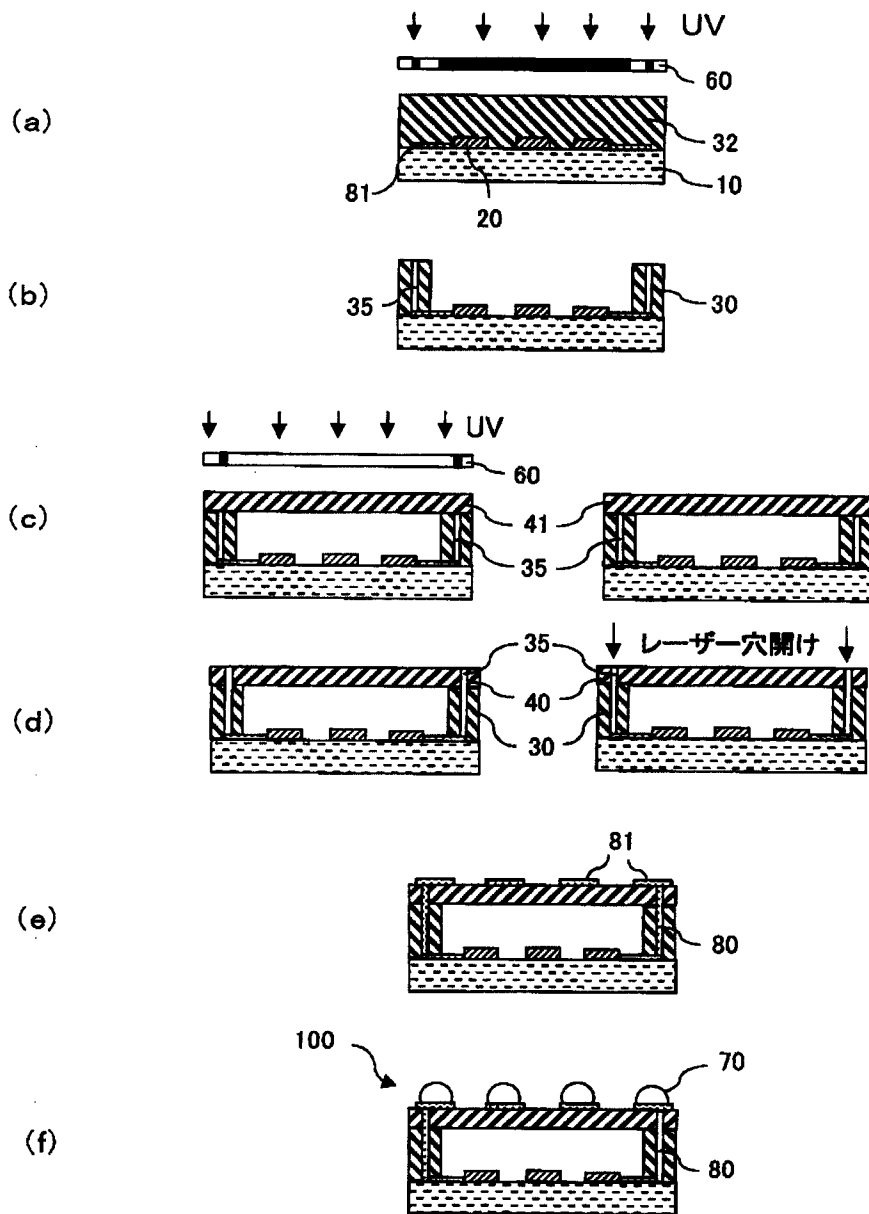
[図1]



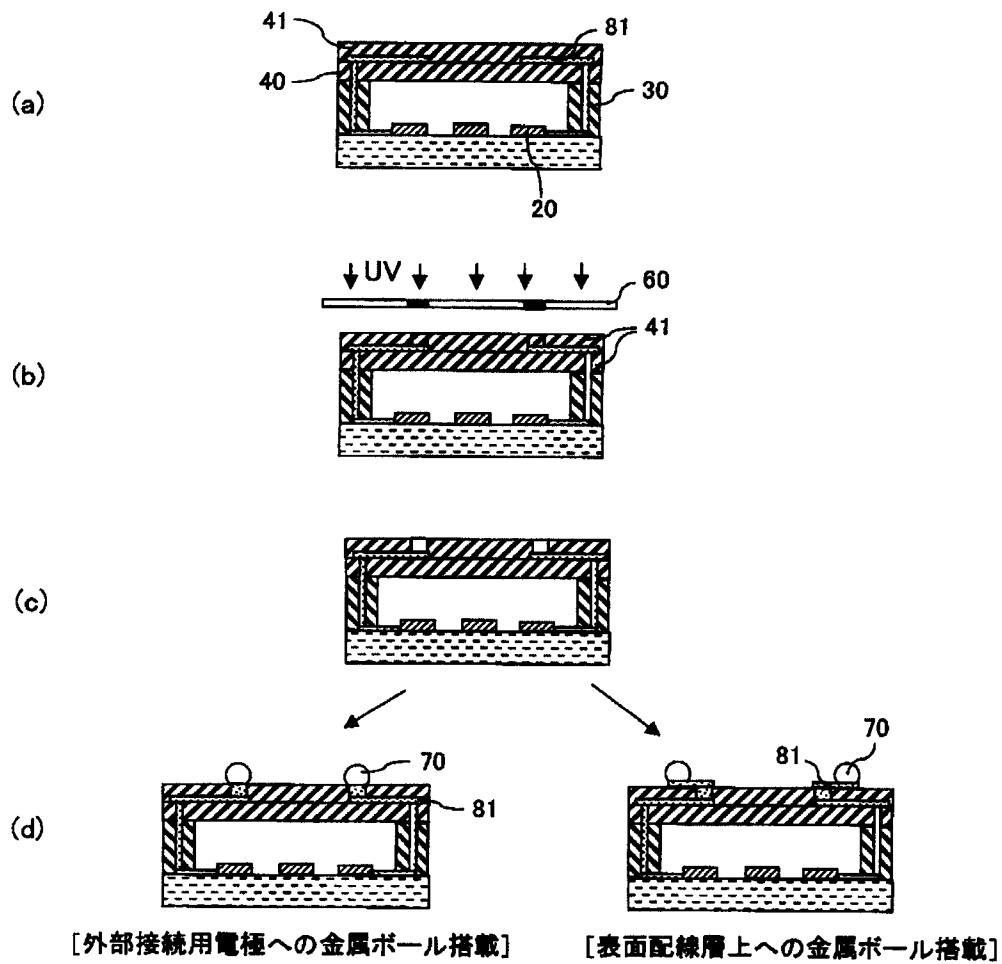
[図2]



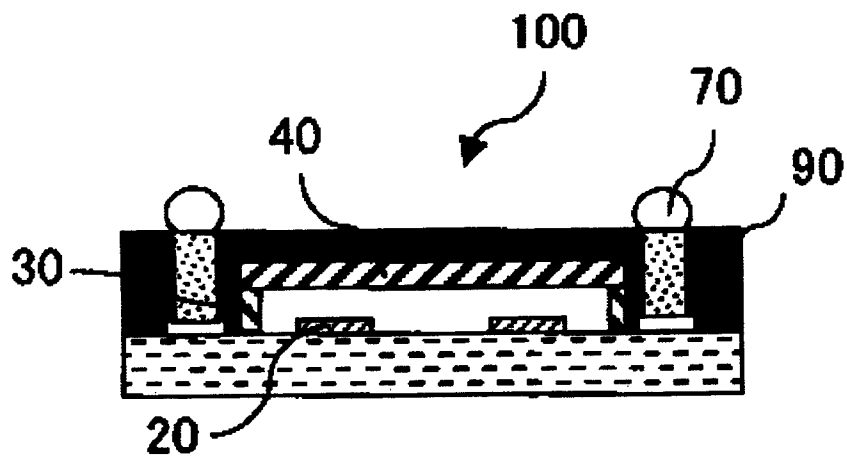
[図3]



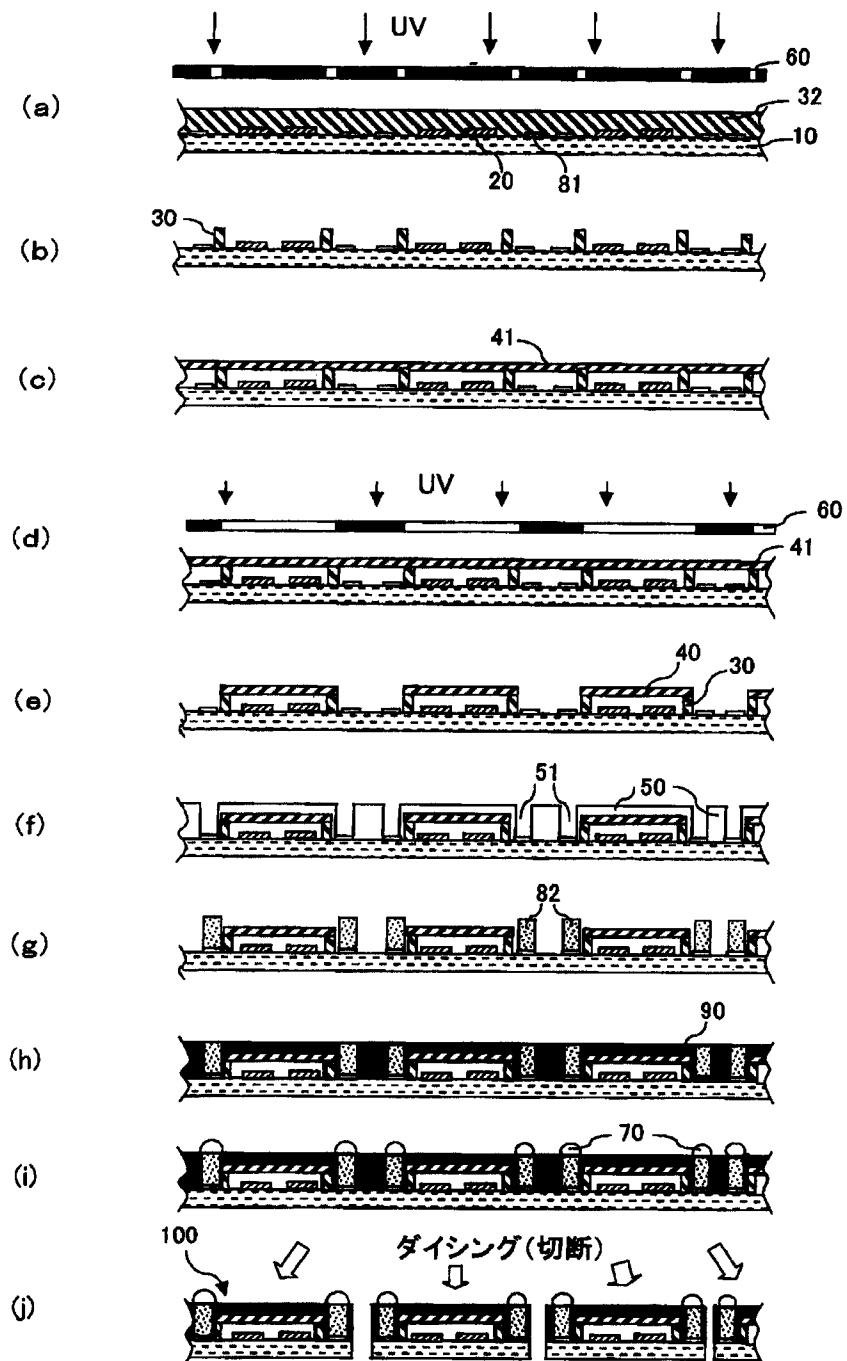
[図4]



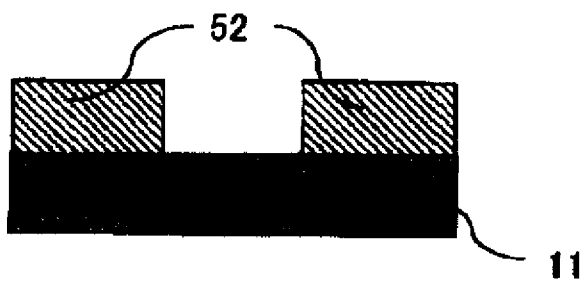
[図5]



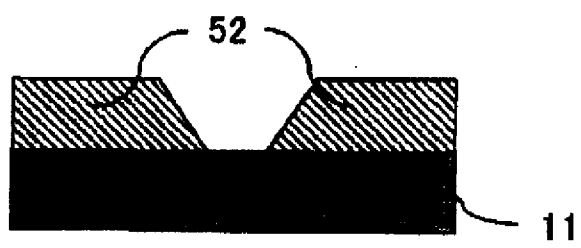
[図6]



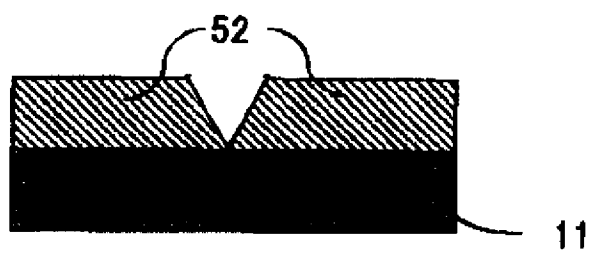
[図7]



(a)



(b)



(c)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058234

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/031(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08F20/36(2006.01)i, C08F290/06
(2006.01)i, G03F7/029(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)

G03F7/031, C08F2/50, C08F20/36, C08F290/06, G03F7/029

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	1996-2012
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2012	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2012

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 2010-266814 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 25 November 2010 (25.11.2010), claims 1 to 7; paragraphs [0123] to [0134], tables 1, 2 (Family: none)	1-4, 6, 9, 10, 19-24 5, 7, 8, 11-18
A		
X	JP 2010-145522 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 01 July 2010 (01.07.2010), claims 1 to 9; paragraphs [0123], [0141] to [0152], tables 1, 2; fig. 2 (Family: none)	1-4, 6, 9, 10, 19-24 5, 7, 8, 11-18
A		

☒ 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
31 May, 2012 (31.05.12)

Date of mailing of the international search report
12 June, 2012 (12.06.12)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058234

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2011-043806 A (Toyo Ink Manufacturing Co., Ltd.), 03 March 2011 (03.03.2011), claim 1; paragraph [0160], table 2; examples 3, 4, 18 (Family: none)	1-3, 7, 10-13, 18, 20 4-6, 8, 9, 14-17, 19, 21-24
X A	JP 2011-048064 A (Asahi Kasei E-materials Corp.), 10 March 2011 (10.03.2011), claims 1 to 4; paragraphs [0093] to [0112], table 1; examples 1 to 14 (Family: none)	1-3, 5, 6, 8, 10, 19, 20 4, 7, 9, 11-18, 21-24
X A	JP 2009-251451 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 29 October 2009 (29.10.2009), claim 1; paragraphs [0127] to [0129], table 1; paragraph [0137], table 2; example 4 (Family: none)	1-3, 6, 9, 10, 19, 20 4-5, 7, 8, 11-18, 21-24
X A	WO 2007/015423 A1 (Toagosei Co., Ltd.), 08 February 2007 (08.02.2007), paragraphs [0082], [0083], [0086], [0097], table 1; examples 1 to 3; comparative example 1 & US 2009/0068595 A1 & WO 2007/015423 A1 & KR 10-2008-0030554 A	11-13, 15, 18-20 1-10, 14, 16, 17, 21-24
X A	JP 2010-077389 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 08 April 2010 (08.04.2010), paragraph [0168], table 1; examples & EP 2319893 A1 & EP 2366751 A2 & WO 2010/024087 A1 & KR 10-2011-0036749 A & CN 102131883 A & TW 201016815 A	1-3, 5-8, 10-13, 15, 16, 18-20 4, 9, 14, 17, 21-24
X A	JP 2009-084445 A (Fujifilm Corp.), 23 April 2009 (23.04.2009), paragraphs [0161], [0204], [0269]; paragraph [0319], table 1; paragraph [0385], table 5; examples 15 to 21 (Family: none)	11, 14-15, 18, 20 1-10, 12, 13, 16, 17, 19, 21-24
X A	JP 2009-292784 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 17 December 2009 (17.12.2009), paragraphs [0026] to [0028], [0041], [0042]; paragraph [0046], table 1; examples 3, 4 (Family: none)	11, 17, 18, 20 1-10, 12-16, 19, 21-24

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058234

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. ☐ Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. ☐ Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. ☐ Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
See extra sheet.

1. ☒ As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. ☐ As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3. ☐ As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. ☐ No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
- ☐ The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- ☒ No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2012/058234

Continuation of Box No.III of continuation of first sheet (2)

Document 1 or 2 discloses a photosensitive resin composition comprising (A) a photopolymerizable compound having at least one ethylenically unsaturated group and (B) an oxime ester compound and/or an acylphosphine oxide compound which acts as a photopolymerization initiator, wherein the photopolymerizable compound is a methacrylate compound having an amide group. Therefore, the inventions described in claims 1-4 are not novel over the invention disclosed in document 1 or 2, and have no special technical feature. Thus, the claims include the following two (groups of) inventions each having a special technical feature.

In the classification, the inventions described in claims 1-4, which have no special technical feature, are classified into invention 1.

(Invention 1) The inventions described in claims 1-10, 23 and 24.

(Invention 2) The inventions described in claims 11-22.

Document 1: JP 2010-266814 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.) 25 November 2010 (25.11.2010), claims 1-7, [0123]-[0134], [table 1], [table 2], (family: none)

Document 2: JP 2010-145522 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.) 01 July 2010 (01.07.2010), claims 1-9, [0141]-[0152], [table 1], [table 2], (family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/031(2006.01)i, C08F2/50(2006.01)i, C08F20/36(2006.01)i, C08F290/06(2006.01)i,
G03F7/029(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (I P C))

Int.Cl. G03F7/031, C08F2/50, C08F20/36, C08F290/06, G03F7/029

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 2 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 2 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 2 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 A	JP 2010-266814 A (日立化成工業株式会社) 2010. 11. 25, 請求項 1 - 7、【0 1 2 3】 - 【0 1 3 4】、【表 1】、【表 2】 (ファミリーなし)	1-4, 6, 9, 10, 1 9-24 5, 7, 8, 11-18
X A	JP 2010-145522 A (日立化成工業株式会社) 2010. 07. 01, 請求項 1 - 9、【0 1 2 3】、【0 1 4 1】 - 【0 1 5 2】、【表 1】、【表 2】、【図 2】 (ファミリーなし)	1-4, 6, 9, 10, 1 9-24 5, 7, 8, 11-18
X	JP 2011-043806 A (東洋インキ製造株式会社) 2011. 03. 03,	1-3, 7, 10-13,

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

3 1 . 0 5 . 2 0 1 2

国際調査報告の発送日

1 2 . 0 6 . 2 0 1 2

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (I S A / J P)
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
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)

倉本 勝利

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1

2 H

4 4 6 3

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	請求項 1、【0 1 6 0】、【表 2】、実施例 3、4、1 8 (ファミリーなし)	18, 20 4-6, 8, 9, 14-1 7, 19, 21-24
X A	JP 2011-048064 A (旭化成イーマテリアルズ株式会社) 2011. 03. 10, 請求項 1-4、【0 0 9 3】-【0 1 1 2】、【表 1】、実施例 1-1 4 (ファミリーなし)	1-3, 5, 6, 8, 10 , 19, 20 4, 7, 9, 11-18, 21-24
X A	JP 2009-251451 A (日立化成工業株式会社) 2009. 10. 29, 請求項 1、【0 1 2 7】-【0 1 2 9】、【表 1】、【0 1 3 7】、【表 2】、 実施例 4 (ファミリーなし)	1-3, 6, 9, 10, 1 9, 20 4-5, 7, 8, 11-1 8, 21-24
X A	WO 2007/015423 A1 (東亜合成株式会社) 2007. 02. 08, 【0 0 8 2】、【0 0 8 3】、【0 0 8 6】、【0 0 9 7】、表 1、実施例 1-3、比較例 1 & US 2009/0068595 A1 & WO 2007/015423 A1 & KR 10-2008-0030554 A	11-13, 15, 18- 20 1-10, 14, 16, 1 7, 21-24
X A	JP 2010-077389 A (日立化成工業株式会社) 2010. 04. 08, 【0 1 6 8】、【表 1】、実施例 & EP 2319893 A1 & EP 2366751 A2 & WO 2010/024087 A1 & KR 10-2011-0036749 A & CN 102131883 A & TW 201016815 A	1-3, 5-8, 10-1 3, 15, 16, 18-2 0 4, 9, 14, 17, 21 -24
X A	JP 2009-084445 A (富士フイルム株式会社) 2009. 04. 23, 【0 1 6 1】、【0 2 0 4】、【0 2 6 9】、【0 3 1 9】、【表 1】、【0 3 8 5】、【表 5】、実施例 1 5-2 1 (ファミリーなし)	11, 14-15, 18, 20 1-10, 12, 13, 1 6, 17, 19, 21-2 4
X A	JP 2009-292784 A (出光興産株式会社) 2009. 12. 17, 【0 0 2 6】-【0 0 2 8】、【0 0 4 1】、【0 0 4 2】、【0 0 4 6】、 【表 1】、実施例 3、実施例 4 (ファミリーなし)	11, 17, 18, 20 1-10, 12-16, 1 9, 21-24

第Ⅱ欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（P C T 17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. ☐ 請求項 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。
つまり、
2. ☐ 請求項 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. ☐ 請求項 _____ は、従属請求の範囲であってP C T規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第Ⅲ欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるところの国際調査機関は認めた。
特別ページ参照。

1. ☒ 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求項について作成した。
2. ☐ 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求項について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求項のみについて作成した。
4. ☐ 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求項について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- ☐ 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- ☐ 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- ☒ 追加調査手数料の納付はあったが、異議申立てはなかった。

文献1又は2には、(A) 少なくとも1つのエチレン性不飽和基を有する光重合性化合物と (B) 光重合開始剤として、オキシムエステル系化合物及び／又はアシルホスフィンオキサイド系化合物を含む感光性樹脂組成物であって、前記光重合性化合物はアミド基を有するメタクリレート化合物である感光性樹脂組成物が記載されている。したがって、請求項1－4に係る発明は、文献1又は2に記載された発明に対して新規性が認められず、特別な技術的特徴を有しない。したがって、請求の範囲には、以下の特別な技術的特徴を有する2の発明（群）が含まれる。

なお、特別な技術的特徴を有しない請求項1－4に係る発明は、発明1に区分する。

（発明1）請求項1－10、23、24に係る発明

（発明2）請求項11－22に係る発明

文献1：JP 2010-266814 A（日立化成工業株式会社）2010.11.25,
請求項1－7、【0123】－【0134】、【表1】、【表2】
（ファミリーなし）

文献2：JP 2010-145522 A（日立化成工業株式会社）2010.07.01,
請求項1－9、【0141】－【0152】、【表1】、【表2】
（ファミリーなし）