

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)公開番号
特開2023-154687
(P2023-154687A)

(43)公開日 令和5年10月20日(2023.10.20)

(51)国際特許分類		F I	テーマコード(参考)	
G 0 3 F	7/075(2006.01)	G 0 3 F	7/075	5 0 1 2 H 2 2 5
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 1 2
G 0 3 F	7/038(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 3 Z
H 0 5 K	3/00 (2006.01)	G 0 3 F	7/038	5 0 3
H 0 5 K	1/03 (2006.01)	H 0 5 K	3/00	F
審査請求 未請求		請求項の数	9 O L (全26頁)	最終頁に続く

(21)出願番号 特願2022-64191(P2022-64191)
 (22)出願日 令和4年4月8日(2022.4.8)

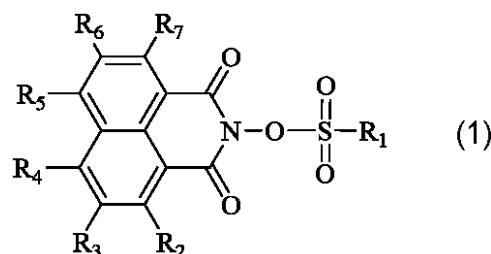
(71)出願人 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号
 (72)発明者 今泉 尚子
 東京都北区志茂3-31-12 日本化
 薬株式会社内
 F ターム(参考) 2H225 AE06P AE12P AE14P AE
 15P
 AF23P AF78P AF79P AF
 83P
 AN33P AN47P AN71P A
 N78P
 BA32P CA12 CA13 CA30
 CB05 CC01 CC11 CC12
 CD05

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、レジスト積層体及びそれらの硬化物

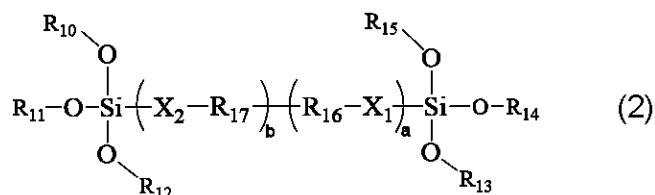
(57)【要約】 (修正有)

【課題】微細なパターンを形成可能で、かつその硬化物は金属を含む支持体との密着性に優れる感光性樹脂組成物、及び該組成物を用いたドライフィルムレジストを提供する。

【解決手段】(A)一般式(1)



で示される芳香族イミド化合物、(B)一般式(2)



で示されるケイ素化合物、(C)エポキシ化合物を含む感光性樹脂組成物。

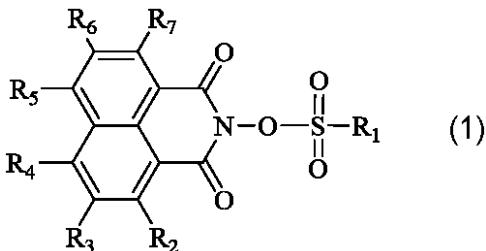
【選択図】なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A) 下記一般式(1)

【化 1】



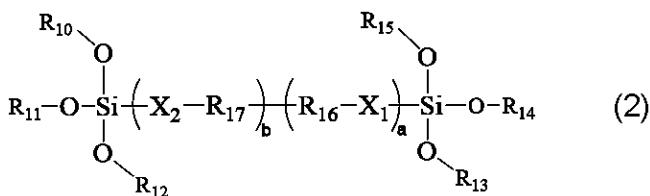
10

(式(1)中、R₁は、炭素数1乃至18のフルオロアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の炭素数6乃至20のアリール基、又は10-カンファーイル基を表す。R₂乃至R₇は、それぞれ独立に水素原子、炭素1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数2乃至10のアルキニル基、炭素数2乃至10のアルキルチオ基、又は置換若しくは無置換の芳香族基を表す。但し、R₂乃至R₇の全てが水素原子の場合を除く。)

で示される芳香族イミド化合物、

(B) 下記一般式(2)

【化 2】



(式(2)中、R₁₀乃至R₁₅は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の炭素数1乃至10のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6乃至10のアリール基、又は置換若しくは無置換の炭素数2乃至10のアルケニル基を表す。R₁₆及びR₁₇は、それぞれ独立に炭素数1乃至10のアルキレン基、炭素数2乃至10のアルケニレン基、又は炭素数2乃至10のアルキニレン基を表し、R₁₆が複数存在する場合、それぞれのR₁₆は互いに同じでも異なってもよく、R₁₇が複数存在する場合、それぞれのR₁₇は互いに同じでも異なってもよい。X₁及びX₂は、硫黄原子を表す。a及びbは、1 a + b 4の関係を満たす0以上の整数をそれぞれ表す。)

で示されるケイ素化合物、及び

(C) エポキシ化合物

を含む感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

R₁が炭素数1乃至8のフルオロアルキル基であり、R₃及びR₄の少なくとも一方が炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数2乃至10のアルキニル基、チオエステル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり、かつR₂及びR₅乃至R₇が水素原子である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

R₁₀乃至R₁₅がそれぞれ独立にメチル基又はエチル基である請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

R₁₆及びR₁₇がそれぞれ独立に炭素数1乃至10のアルキレン基であり、かつaが1である請求項1乃至3のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

20

30

40

50

R₁₆ 及び R₁₇ の少なくとも一方が炭素数 1 乃至 10 のアルキレン基であり、かつ b が 0 である請求項 1 乃至 3 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

(C) エポキシ化合物が、一分子中に二つ以上エポキシ基を有するエポキシ化合物を含む請求項 1 乃至 5 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

(C) エポキシ化合物が、軟化点が 40 乃至 120 度、かつエポキシ当量が 100 乃至 5000 g / eq. のエポキシ化合物を含む請求項 1 乃至 6 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を基材で挟み込んで得られるレジスト積層体又はドライフィルムレジスト。

【請求項 9】

請求項 1 乃至 7 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、又は請求項 8 に記載のドライフィルムレジストの硬化物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、MEMS 部品、マイクロマシン部品、マイクロ流体部品、μ-TAS（微小全分析システム）部品、インクジェットプリントヘッド部品、マイクロリアクター部品、コンデンサやインダクタ等の電子部品の絶縁層、LIGA 部品、微小射出成形や熱エンボスに用いられる型やスタンプ、微細印刷用途用のスクリーンやステンシル、携帯端末や IoT 部品に搭載される MEMS センサー、半導体デバイスや周波数フィルターデバイス等のパッケージ部品、バイオ MEMS、バイオフォトニックデバイス、及びプリント配線板の製作において有用である、解像性に優れ、かつ金属部分を含む被支持体との接着性に優れた感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

フォトリソグラフィー加工可能なレジストは、半導体、MEMS、及びマイクロマシンアプリケーション等に広範に用いられている。このようなアプリケーションにおいて、ネガ型フォトレジストによるリソグラフィー加工は、基板上でフォトレジスト層にパターニング露光を施すことにより所望の露光領域を選択し、ついで、現像液で現像することにより達成される。

近年、高周波通信を必要とする情報端末のデバイス小型化に伴い、これらのアプリケーション分野に搭載される電子部品や半導体パッケージ部品の更なる小型化、低背化が進んでいる。

【0003】

これらの用途における基板には、従来一般的に用いられてきたシリコンウエハのみならず、その用途によって様々な種類の基板、例えばシリコンナイトライドやリチウムタンタレート、リチウムナイオベート等が用いられることがあり、また、金属からなる回路パターン等の被支持体が配備された基板が用いられることがある。そのためフォトレジストには、その硬化物がこれらの基板や被支持体に対する密着性に優れることが求められる。

また、半導体パッケージにおいて、その製造工程にフォトレジストの硬化物を他の部品と一緒に樹脂封止する工程が含まれる場合には、樹脂封止の際に硬化物の形状が維持されるために、高温時の弾性率が高いことが求められる。

【0004】

特許文献 1 乃至 3 は、特定のエポキシ化合物と特定の光カチオン重合開始剤を含む細線解像性に優れた感光性組成物に関するもので、特定の接着増進剤や接着助剤を併用することにより、基材に対する硬化物の密着性が向上することが記載されている。しかしながら、光カチオン重合開始剤としてオニウム塩化合物を含有し、接着性付与剤としてグリシド

10

20

30

40

50

キシシラン化合物を含有する組成物は、金属（特に、銅、アルミニウム、タンタル、金、白金、クロム等）との密着性が悪く、リソグラフィー加工によるパターン形成は可能であっても、金属との接触箇所から容易に剥がれてしまうことが問題であった。

【0005】

特許文献4には、特定のナフタルイミド化合物を光酸発生剤として用いた感光性ドライフィルムレジストが記載されているが、同文献の組成物がエポキシ樹脂および特定のケイ素化合物を含むことについては何ら記載されていない。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0006】

【特許文献1】特許第4691047号公報

【特許文献2】特許第5872470号公報

【特許文献3】特許第6205522号公報

【特許文献4】特許第6691203号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、微細なパターンを形成可能であり、かつその硬化物は金属を含む支持体との密着性に優れる感光性樹脂組成物、及び該組成物を用いたドライフィルムレジストを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

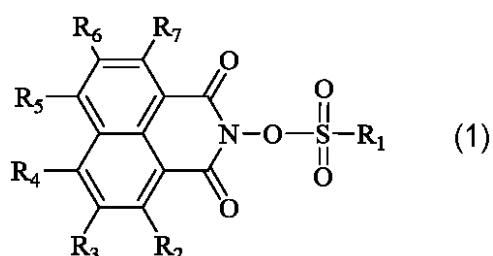
本発明者らの鋭意検討の結果、特定構造の芳香族イミド化合物、特定構造のケイ素化合物及びエポキシ化合物を含有する感光性樹脂組成物を用いることにより上記の課題が解決されることを見出し、本発明を完成させるに至った。

即ち、本発明は

[1] (A) 下記一般式(1)

【0009】

【化1】



【0010】

(式(1)中、R₁は、炭素数1乃至18のフルオロアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の炭素数6乃至20のアリール基、又は10-カンファーイル基を表す。R₂乃至R₇は、それぞれ独立に水素原子、炭素1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数2乃至10のアルキニル基、炭素数2乃至10のアルキルチオ基、又は置換若しくは無置換の芳香族基を表す。但し、R₂乃至R₇の全てが水素原子の場合を除く。)で示される芳香族イミド化合物、

(B) 下記一般式(2)

【0011】

10

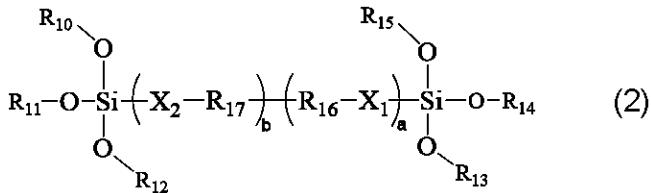
20

30

40

50

【化2】



【0012】

(式(2)中、R₁₀乃至R₁₅は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の炭素数1乃至10のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6乃至10のアリール基、又は置換若しくは無置換の炭素数2乃至10のアルケニル基を表す。R₁₆及びR₁₇は、それぞれ独立に炭素数1乃至10のアルキレン基、炭素数2乃至10のアルケニレン基、又は炭素数2乃至10のアルキニレン基を表し、R₁₆が複数存在する場合それぞれのR₁₆は互いに同じでも異なってもよく、R₁₇が複数存在する場合それぞれのR₁₇は互いに同じでも異なってもよい。X₁及びX₂は、硫黄原子を表す。a及びbは、1 a + b 4の関係を満たす0以上の整数をそれぞれ表す。)

で示されるケイ素化合物、及び

(C)エポキシ化合物

を含む感光性樹脂組成物、

[2] R₁が炭素数1乃至8のフルオロアルキル基であり、R₃及びR₄の少なくとも一方が炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数2乃至10のアルキニル基、チオエステル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基であり、かつR₂及びR₅乃至R₇が水素原子である前項[1]に記載の感光性樹脂組成物、

[3] R₁₀乃至R₁₅がそれぞれ独立にメチル基又はエチル基である前項[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物、

[4] R₁₆及びR₁₇がそれぞれ独立に炭素数1乃至10のアルキレン基であり、かつaが1である前項[1]乃至[3]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、

[5] R₁₆及びR₁₇の少なくとも一方が炭素数1乃至10のアルキレン基であり、かつbが0である前項[1]乃至[3]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、

[6] (C)エポキシ化合物が、一分子中に二つ以上エポキシ基を有するエポキシ化合物を含む前項[1]乃至[5]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、

[7] (C)エポキシ化合物が、軟化点が40乃至120で、かつエポキシ当量が100乃至5000g/eq.のエポキシ化合物を含む前項[1]乃至[6]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、

[8] 前項[1]乃至[7]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を基材で挟み込んで得られるレジスト積層体又はドライフィルムレジスト、及び

[9] 前項[1]乃至[7]のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物、又は前項[8]に記載のドライフィルムレジストの硬化物、

に関する。

【発明の効果】

【0013】

本発明によれば、微細パターンを形成可能であり、その硬化物は基板上に設けられた金属からなる被支持体を腐食させることなく、かつ金属からなる被支持体との密着性が良好な感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物を用いたドライフィルムレジストを提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0014】

以下に、本発明を実施するための形態(以下、単に「本実施形態」という。)について説明する。なお、本実施形態は本発明を説明するための例示であり、本発明を限定することを意図するものではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 5 】

本発明の感光性樹脂組成物は、(A)上記一般式(1)で示される芳香族イミド化合物を含有する。

式(1)中、R₁は、炭素数1乃至18のフルオロアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基、置換若しくは無置換の炭素数6乃至20のアリール基、又は10-カンファーライル基を表す。R₂乃至R₇は、それぞれ独立に水素原子、炭素1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数2乃至10のアルキニル基、チオエステル基、又は置換若しくは無置換の芳香族基を表す。但し、R₂乃至R₇の全てが水素原子の場合を除く。

【 0 0 1 6 】

式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18のフルオロアルキル基とは、炭素数1乃至18からなるアルキル基の有する水素原子の全てをフッ素原子に置き換えた置換基であり、アルキル基の構造は直鎖状、分岐鎖状又は環状の何れにも限定されない。

式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18のフルオロアルキル基としては、パーフルオロメチル基、パーフルオロエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロイソプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロ第2ブチル基、パーフルオロ第3ブチル基、パーフルオロイソブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロイソペンチル基、パーフルオロ第3ペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロ2-ヘキシル基、パーフルオロ3-ヘキシル基、パーフルオロヘプチル基、パーフルオロ2-ヘプチル基、パーフルオロ3-ヘプチル基、パーフルオロイソヘプチル基、パーフルオロ第3ヘプチル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロイソオクチル基、パーフルオロ第3オクチル基、パーフルオロ2-エチルヘキシル基、パーフルオロノニル基、パーフルオロイソノニル基、パーフルオロデシル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロトリデシル基、パーフルオロテトラデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロヘキサデシル基、パーフルオロヘプロタデシル基及びパーフルオロオクタデシル基が好ましい。

【 0 0 1 7 】

式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基は、1乃至18個の炭素原子と水素原子からなりさえすれば飽和の脂肪族炭化水素基であっても不飽和の脂肪族炭化水素基であってもよく、また直鎖状、分岐鎖状及び環状のいずれでもよく、直鎖状、分岐鎖状及び環状を組み合わせたものでもよい。

炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基の具体例としては、アリール基並びに2-プロペニル基等のアルケニル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第2ブチル基、第3ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、第3ペンチル基、ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、ヘプチル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、イソヘプチル基、第3ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、第3オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプロタデシル基並びにオクタデシル基等のアルキル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、ビシクロ[2.1.1]ヘキシル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビシクロ[3.2.1]オクチル基、ビシクロ[2.2.2]オクチル基並びにアダマンチル基等の脂環式炭化水素基、及び前記の置換基を組み合わせた置換基(例えばメチル基とシクロヘキシル基を組み合わせた4-メチルシクロヘキシル基等)が挙げられる。

式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、第2ブチル基、第3ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、第3ペンチル基、ヘキシル基、2-ヘキシル基、3-ヘキシル基、ヘプチル基、2-ヘプチル基、3-ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、第3オクチル基、2-エチルヘキシル基、ノニル基、イソノニル基、デシル基、ドデシル基、シクロプロピル基、シクロブチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基、シクロデシル基

10

20

30

40

50

ル基、ビシクロ[2.1.1]ヘキシル基、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル基、ビシクロ[3.2.1]オクチル基、ビシクロ[2.2.2]オクチル基及びアダマンチル基が好ましい。

【0018】

式(1)のR₁が表す炭素数6乃至20のアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、オルソキシリル基、アントラセニル基及びピレニル基等が挙げられる。

【0019】

式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基及び炭素数6乃至20のアリール基は置換基を有していてもよい。本明細書において、例えば「置換基を有する炭素数6乃至20のアリール基」とは、公知の置換基や水素原子以外の原子価1の原子を有する炭素数6乃至20のアリール基(換言すれば、アリール基の有する水素原子を公知の置換基や水素原子以外の原子価が1の原子で置き換えたアリール基)を意味し、例えばメチルフェニル基やクロロフェニル基等がこれに相当する。10

式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基及び炭素数6乃至20のアリール基が有していてもよい置換基は、公知の置換基や水素原子以外の原子価が1の原子であれば特に限定されないが、例えば脂肪族炭化水素基(具体例は「式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基」の項に記載したものと同じである)、アリール基(具体例は「式(1)のR₁が表す炭素数6乃至20のアリール基」の項に記載したものと同じである)、アシル基(具体例としては、上記したアルキル基を有するアルキルカルボニル基や上記したアリール基を有するアリールカルボニル基が挙げられる)、ハロゲン原子(具体例としては、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子及びフッ素原子が挙げられる)、炭素数1乃至4のハロゲン化アルキル基、炭素数1乃至18のアルコキシ基(具体例としては、上記したアルキル基と酸素原子が結合したアルコキシ基が挙げられる)、及び炭素数1乃至18のアルキルチオ基(具体例としては、上記したアルキル基と硫黄原子が結合したアルキルチオ基が挙げられる)等が挙げられる。20

【0020】

式(1)におけるR₁としては、炭素数1乃至18のフルオロアルキル基が好ましく、炭素数1乃至8のフルオロアルキル基がより好ましく、炭素数1乃至6の直鎖のフルオロアルキル基が更に好ましく、炭素数1乃至4の直鎖のフルオロアルキル基が特に好ましい。30

【0021】

式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素数1乃至10のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖及び環状の何れでもよく、直鎖状、分岐鎖状及び環状を組み合わせたものでもよい。

式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素1乃至10のアルキル基の具体例としては、式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基の項に具体例として記載した炭素数1乃至10のアルキル基並びに脂環式炭化水素基、及び前記の置換基を組み合わせた炭素数1乃至10のアルキル基等が挙げられる。

式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素1乃至10のアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、イソオクチル基、ノニル基、イソニニル基、デシル基、イソデシル基が好ましい。アルキル基の有する水素原子は、公知の置換基や水素原子以外の原子価が1の原子で置換されていてもよい。40

【0022】

式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素数2乃至10のアルケニル基とは、炭素-炭素二重結合を一つ有し、かつ2乃至10個の炭素原子を含む脂肪族炭化水素基であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状の何れであってもよい。

式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素数2乃至10のアルケニル基の具体例としては、エテニル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、2-ブテニル基、ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、ヘブテニル基、イソヘブテニル基、オクテニル基、イソオクテニ50

ル基、ノネニル基、イソノネニル基、デセニル基、イソデセニル基等が挙げられる。アルケニル基の有する水素原子は、公知の置換基や水素原子以外の原子価が1の原子で置換されてもよい。

【0023】

式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素原子数2乃至10のアルキニル基とは、炭素-炭素三重結合を一つ有し、かつ2乃至10個の炭素原子を含むみ、少なくとも1つの三重結合を有する脂肪族炭化水素基であり、直鎖状、分岐鎖状又は環状の何れであってもよい。

式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素原子数2乃至10のアルキニル基の具体例としては、エチニル基、プロピニル基、イソプロピニル基、ブチニル基、イソブチニル基、ベンチニル基、ヘキシニル基、イソヘキシニル基、ヘプチニル基、イソヘプチニル基、オクチニル基、イソオクチニル基、ノニニル基、デシニル基等が挙げられる。アルキニル基の有する水素原子は、公知の置換基や水素原子以外の原子価が1の原子で置換されてもよい。
10

【0024】

式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素数2乃至10のアルキルチオ基とは、炭素数2乃至10の直鎖状、分岐鎖状又は環状のアルキル基と硫黄原子が結合した一価の置換基であり、アルキルチオ基の有するアルキル基の具体例としては、式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基の項に具体例として記載した炭素数1乃至10のアルキル基並びに脂環式炭化水素基、及び前記の置換基を組み合わせた炭素数1乃至10のアルキル基等が挙げられ、炭素数1乃至6の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルチオ基が好ましく、炭素数1乃至4の直鎖又は分岐鎖のアルキル基を有するアルキルチオ基がより好ましい。
20

【0025】

式(1)のR₂乃至R₇が表す芳香族基とは、芳香族化合物の芳香環から水素原子を一つ除いた残基であり、例えば、フェニル基、ビフェニル基、トリチル基、スチリル基、ジフェニルビニル基、フェニルエチル基、ナフチル基、フルオレニル基、アントラセニル基、フェナントリル基等が挙げられる。芳香族基の有する水素原子が、公知の置換基や水素原子以外の原子価が1の原子で置換されてもよい。

【0026】

式(1)のR₂乃至R₇が表す芳香族基は置換基を有してもよい。

式(1)のR₂乃至R₇が表す芳香族基が有してもよい置換基は、公知の置換基や水素原子以外の原子価が1の原子であれば特に限定されないが、例えば式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基及び炭素数6乃至20のアリール基が有してもよい置換基の項に記載したのと同じものが挙げられる。
30

【0027】

式(1)におけるR₂乃至R₇としては、R₂及びR₅乃至R₇が水素原子であり、かつR₃及びR₄の少なくとも一方が炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数2乃至10のアルケニル基、炭素数2乃至10のアルキニル基、チオエステル基、又は置換若しくは無置換の芳香族炭化水素基であることが好ましい。

【0028】

式(1)で表される芳香族イミド化合物は、例えば、特許第5990447号公報、特許第6211001号公報、特許第6274655号公報、特許第6591699号公報、特許第6505243号公報、特許第6545268号公報等に記載の公知の方法に準じて合成することが可能である。
40

【0029】

本発明の感光性樹脂組成物における(A)芳香族イミド化合物の含有量は、(C)エポキシ化合物(後述する)の含有量に対して好ましくは、0.5乃至10.0質量%、より好ましくは、1.0乃至7.0質量%、更に好ましくは、2.0乃至5.0質量%であり、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。(A)芳香族イミド化合物の波長300乃至380nmにおけるモル吸光係数が高い場合は、感光性樹脂組成物を用いる際
50

の体積や厚みに応じて適切な配合量に調整してもよい。

尚、本発明の感光性樹脂組成物において、(A)芳香族イミド化合物は(B)ケイ素化合物(後述する)と(C)エポキシ化合物を共重合させるための光重合開始剤として機能する。

【0030】

本発明の感光性樹脂組成物は、(B)上記一般式(2)で示されるケイ素化合物を含有する。

式(2)中、R₁₀乃至R₁₅は、それぞれ独立に置換若しくは無置換の炭素数1乃至10のアルキル基、置換若しくは無置換の炭素数6乃至10のアリール基、又は置換若しくは無置換の炭素数2乃至10のアルケニル基を表す。R₁₆及びR₁₇は、それぞれ独立に炭素数1乃至10のアルキレン基、炭素数2乃至10のアルケニレン基、又は炭素数2乃至10のアルキニレン基を表し、R₁₆が複数存在する場合それぞれのR₁₆は互いに同じでも異なってもよく、R₁₇が複数存在する場合それぞれのR₁₇は互いに同じでも異なってもよい。X₁及びX₂は、硫黄原子を表す。a及びbは、1~a+b~4の関係を満たす0以上の整数をそれぞれ表す。

10

【0031】

式(2)のR₁₀乃至R₁₅が表す炭素数1乃至10のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖及び環状の何れでもよく、直鎖状、分岐鎖状及び環状を組み合わせたものでもよい。

式(2)のR₁₀乃至R₁₅が表す炭素1乃至10のアルキル基の具体例としては、式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基の項に具体例として記載した炭素数1乃至10のアルキル基並びに脂環式炭化水素基、及び前記の置換基を組み合わせた炭素数1乃至10のアルキル基等が挙げられる。

20

【0032】

式(2)のR₁₀乃至R₁₅が表す炭素数6乃至10のアリール基の具体例としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基、オルソキシリル基、アントラセニル基及びピレニル基等が挙げられる。

【0033】

式(2)のR₁₀乃至R₁₅が表す炭素数2乃至10のアルケニル基とは、式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素数2乃至10のアルケニル基と同様のものを意味し、その具体例及び好ましいものも式(1)のR₂乃至R₇が表す炭素数2乃至10のアルケニル基の具体例及び好ましいものと同じである。

30

【0034】

式(2)のR₁₀乃至R₁₅が表す炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数6乃至10のアリール基及び炭素数2乃至10のアルケニル基は置換基を有していてもよい。

式(2)のR₁₀乃至R₁₅が表す炭素数1乃至10のアルキル基、炭素数6乃至10のアリール基及び炭素数2乃至10のアルケニル基が有していてもよい置換基は、公知の置換基や水素原子以外の原子価が1の原子であれば特に限定されないが、例えば式(1)のR₁が表す炭素数1乃至18の脂肪族炭化水素基及び炭素数6乃至20のアリール基が有していてもよい置換基の項に記載したのと同じものが挙げられる。

40

【0035】

式(2)におけるR₁₀乃至R₁₅としては、それぞれ独立にメチル基又はエチル基が好ましい。

【0036】

式(2)のR₁₆及びR₁₇が表す炭素数1乃至10のアルキレン基とは、炭素数1乃至10のアルカンから水素原子を二つ除いた二価の連結基である。

式(2)のR₁₆及びR₁₇が表す炭素数1乃至10のアルキレン基となり得るアルカンは、1乃至10個の炭素原子と水素原子のみからなる飽和の炭化水素化合物でありさえすれば直鎖状、分岐鎖状又は環状の何れでもよく、これらを組み合わせた構造(例えばアルキル基を有するシクロアルカン等)であってもよく、またアルカンから二つの水素原子を除く位置も特に限定されない。

50

【0037】

式(2)のR₁₆及びR₁₇が表す炭素数2乃至10のアルケニレン基とは、炭素数2乃至10のアルケンから水素原子を二つ除いた二価の連結基である。

式(2)のR₁₆及びR₁₇が表す炭素数2乃至10のアルケニレン基となり得るアルケンは、2乃至10個の炭素原子と水素原子のみからなり、かつ炭素-炭素二重結合を一つ有する炭化水素化合物でありさえすれば直鎖状、分岐鎖状又は環状の何れでもよく、これらを組み合わせた構造（例えばアルキル基を有するシクロアルケン等）であってもよく、またアルケンから二つの水素原子を除く位置も特に限定されない。

【0038】

式(2)のR₁₆及びR₁₇が表す炭素数2乃至10のアルキニレン基とは、炭素数2乃至10のアルキンから水素原子を二つ除いた二価の連結基である。 10

式(2)のR₁₆及びR₁₇が表す炭素数2乃至10のアルキニレン基となり得るアルキンは、2乃至10個の炭素原子と水素原子のみからなり、かつ炭素-炭素三重結合を一つ有する炭化水素化合物でありさえすれば直鎖状、分岐鎖状又は環状の何れでもよく、これらを組み合わせた構造（例えばアルキル基を有するシクロアルキン等）であってもよく、またアルキンから二つの水素原子を除く位置も特に限定されない。

【0039】

式(2)におけるR₁₆及びR₁₇としては、それぞれ独立に炭素数1乃至10のアルケン基が好ましい。

式(2)におけるa及びbとしては、aが1であってbが0乃至3の整数であるか、又はaが1乃至4の整数であってbが0であることが好ましい。 20

【0040】

式(2)で表されるケイ素化合物は、たとえば、トリアルコキシリルモノチオール化合物と、トリアルコキシラノール化合物を触媒下で還流攪拌して反応させ、放冷後洗浄を行う方法、または、トリアルコキシラン化合物とアルキルチオール化合物を触媒下で反応後、更にトリアルコキシリルモノチオール化合物を滴下して反応させる方法等によって得られる。

【0041】

本発明の感光性樹脂組成物における(B)一般式(2)で表されるケイ素化合物の含有量は、(C)エポキシ化合物（後述する）の含有量に対して好ましくは、0.2乃至15.0質量%、より好ましくは、0.2乃至10.0質量%、更に好ましくは0.5乃至7.5質量%であり、単独あるいは二種以上混合して用いることができる。 30

【0042】

本発明の感光性樹脂組成物は、(C)エポキシ化合物を含有する。

(C)エポキシ化合物は、エポキシ基を有する化合物であれば特に限定されないが、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物が好ましい。

(C)エポキシ化合物としては、例えばフェノール類（フェノール、アルキル置換フェノール、ビスフェノール型各種、ナフトール、アルキル置換ナフトール、ジヒドロキシベンゼン、ジヒドロキシナフタレン等）とホルムアルデヒドとを酸性触媒下で反応して得られるノボラック類と、エピクロルヒドリン及びメチルエピクロルヒドリンのようなハロヒドリンとを反応させて得られるノボラック型または非ノボラックの多官能型エポキシ樹脂や、オレフィンを有する化合物の酸化反応によって得られるエポキシ化合物、グリシジル（メタ）アクリレートとスチレンとの共重合物、脂肪族アルコール類とハロヒドリンとを反応させて得られる脂肪族グリシジルエーテル等が挙げられる。 40

【0043】

(C)エポキシ化合物の具体例としては、EOCN-102S、EOCN-103S、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-4400H、EPPN-201、EPPN-501、EPPN-502、XD-1000、BREN-S、NER-7604、NER-7403、NER-1302、NER-7516、NC-3000H（いずれも商品名、日本化薬株式会社製）、マーブルーフG-0105SA、G-0130SP 50

、 G - 0 1 5 0 M 、 G - 1 0 0 5 S 、 G - 2 0 5 0 M (いずれも商品名、日油株式会社製) 、エピコート 1 5 7 S 7 0 (商品名、三菱化学株式会社製) 、 E H P E 3 1 5 0 (商品名、株式会社ダイセル製) 、 E P O N S U - 8 (商品名、 H e x i o n 社製) 、 j E R - 4 0 0 7 p 、 j E R - 4 0 0 4 p 、 j E R - 1 0 0 1 、 j E R - 1 0 0 2 、 j E R - 1 0 0 3 、 j E R - 1 0 0 4 、 j E R - 1 0 0 7 、 j E R - 1 0 0 9 (いずれも商品名、三菱ケミカル株式会社製) 、ジエチレングリコールジグリシジルエーテル、ヘキサンジオールジグリシジルエーテル、ジメチロールプロパンジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル (株式会社 A D E K A 製、 E D 5 0 6) 、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル (株式会社 A D E K A 製、 E D 5 0 5) 、ジシクロペニタジエニルジグリシジルエーテル (低塩素タイプ、株式会社 A D E K A 製、 E P - 4 0 8 8 L) 、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル (低塩素タイプ、ナガセケムテックス株式会社製、 E X 3 2 1 L) 、ペンタエリスリトールテトラグリシジルエーテル、ビスフェノール F 型二官能グリシジルエーテル (日鉄ケミカル & マテリアル株式会社製) 、 1 , 3 , 5 - トリス (4 , 5 - エポキシベンチル) - 1 , 3 , 5 - トリアジン - 2 , 4 , 6 (1 H , 3 H , 5 H) - トリオン (日産化学株式会社製、 T E P I C - V L) 等が挙げられる。 (C) エポキシ化合物はエポキシ化合物単独であっても二種類以上のエポキシ化合物の混合物であってもよい。

10

【 0 0 4 4 】

(C) エポキシ化合物の軟化点は 5 0 乃至 1 2 0 であることが好ましい。

本明細書におけるエポキシ化合物の軟化点とは、 J I S K 7 2 3 4 - 1 9 8 6 記載の環球法に準じて得られた測定値を意味し、二種類以上のエポキシ化合物を混合して用いる場合は、混合物の軟化点を意味する。

20

(C) エポキシ化合物の軟化点を上記好ましい範囲とすることにより、パターニングする際のマスクステッキングが発生し難くなる。また、本発明の感光性樹脂組成物をドライフィルムレジストとして用いる場合に、常温で軟化することを防ぐのに加え、基板への貼り合わせ性が良好となる。

【 0 0 4 5 】

(C) エポキシ化合物のエポキシ当量は 1 0 0 乃至 5 , 0 0 0 g / e q . であることが好ましい。

本明細書におけるエポキシ化合物のエポキシ当量とは、 J I S K 7 2 3 6 : 2 0 0 1 に準じて得られた測定値を意味し、二種類以上のエポキシ化合物を混合して用いる場合は、混合物のエポキシ当量を意味する。例えば、エポキシ当量が 2 0 0 g / e q . のエポキシ化合物を 1 0 質量部とエポキシ当量が 1 0 0 0 g / e q . のエポキシ化合物を 5 0 質量部含有する場合の混合物のエポキシ当量は、 (1 0 質量部 + 5 0 質量部) / (1 0 質量部 ÷ 2 0 0 + 5 0 質量部 ÷ 1 0 0 0) = 6 0 0 g / e q . となる。

30

(C) エポキシ化合物のエポキシ当量を上記好ましい範囲とすることにより、感光性樹脂組成物の硬化収縮率が低減され、硬化物の反りやクラックが発生し難くなると共に、感光性樹脂組成物の架橋密度が高くなり、硬化膜の強度や耐薬品性、耐熱性、耐クラック性等が向上する。

【 0 0 4 6 】

本発明の感光性樹脂組成物には、フェノール樹脂、フェノキシ樹脂、アクリル樹脂、スチレン樹脂、スチレンブタジエン樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリカーボネート樹脂及びカプロラクトンポリオール樹脂等の任意の樹脂成分を併用してもよい。これら任意の樹脂成分の使用量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されため一概には言えないが、溶剤を除く感光性樹脂組成物の固形分中に好ましくは 1 0 質量 % 以下、より好ましくは 5 質量 % 以下が一応の目安である。

40

【 0 0 4 7 】

本発明の感光性樹脂組成物には、溶剤を併用してもよい。併用し得る溶剤は、特に限定されないが、インキや塗料等に通常用いられる有機溶剤であって感光性樹脂組成物の各成分を溶解可能なものが好ましく用いられる。このような有機溶剤としては、アセトン、エ

50

チルメチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン及びシクロペントノン等のケトン類、トルエン、キシレン、メトキシベンゼン及びテトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、ジグライム、ジプロピレングリコールジメチルエーテル及びジプロピレングリコールジエチルエーテル等のグリコールエーテル類、乳酸エチル、乳酸ブチル、乳酸プロピル、酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピル、プロピオン酸イソプロピル、2-ヒドロキシプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-メトキシプロピオネート、エチル-3-エトキシプロピオネート、プロピル-3-メトキシプロピオネート、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート、及び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のエステル類、-アセトラクトン、-プロピオラクトン、-ブチロラクトン及び-バレロラクトン等のラクトン類、メタノール、エタノール、セロソルブ及びメチルセロソルブ等のアルコール類、オクタン及びデカン等の脂肪族炭化水素、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ及びソルベントナフサ等の石油系溶剤等を挙げることができる。これら溶剤は、単独で又は2種以上を混合して用いることができる。溶剤は、基材へ塗布する際の膜厚や塗布性を調整する目的で加えるものであり、主成分の溶解性や成分の揮発性、組成物の液粘度等を考慮して、感光性樹脂組成物中において好ましくは95質量%以下、より好ましくは10乃至90質量%が用いられる。

10

20

【0048】

本発明の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、着色剤、増粘剤、レベリング剤等の各種添加剤を併用してもよい。着色剤としては、例えばフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック等が挙げられる。増粘剤としては、例えばオルベン、ベントン、モンモリロナイト等が挙げられる。レベリング剤としては、例えばシリコーン系、フッ素系および高分子系等のものが挙げられる。

本発明の感光性樹脂組成物におけるこれら各種添加剤の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されず、溶剤を除く感光性樹脂組成物の固形分中に好ましくは30質量%以下となる量が用いられる。増粘剤、レベリング剤の含有量については、更に好ましくは、溶剤を除く感光性樹脂組成物の固形分中に1質量%以下となるよう用いてよい。

30

【0049】

本発明の感光性樹脂組成物には、更に必要に応じて、例えば硫酸バリウム、チタン酸バリウム、酸化ケイ素、無定形シリカ、タルク、クレー、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、雲母粉等の無機充填剤を併用してもよい。

本発明の感光性樹脂組成物におけるこれら無機充填材の含有量は、本発明の効果を損なわない範囲であれば特に限定されず、溶剤を除く感光性樹脂組成物の固形分中に好ましくは60質量%以下となる量が用いられる。

40

【0050】

本発明の感光性樹脂組成物には、さらに紫外線を吸収し、吸収した光エネルギーを光力チオノン重合開始剤に供与するために増感剤を併用してもよい。増感剤としては、例えばチオキサントン類、9位と10位にアルコキシ基を有するアントラセン化合物(9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体)が好ましい。前記アルコキシ基としては、例えばメトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基等の炭素数1乃至4のアルコキシ基が挙げられる。9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体は、さらに置換基を有していても良い。置換基としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子等のハロゲン原子、メチル基、エチル基、プロピル基等の炭素数1乃至4のアルキル基やスルホン酸アルキルエステル基、カルボン酸アルキルエステル基等が挙げられる。スルホン酸アルキルエステル基やカルボン酸アルキルエステルにおけるアルキルとしては、例えばメチル、エチル、プロピル等の炭素数1乃至4のアルキルが挙げられる。これらの置換基の置換位置は2位が好ましい。

50

【0051】

チオキサントン類の具体例としては、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン及び2,4-ジイソプロピルチオキサントン等が挙げられ、2,4-ジエチルチオキサントン（商品名 カヤキュア-DETX-S、日本化薬株式会社製）、2-イソプロピルチオキサントンが好ましい。

【0052】

9,10-ジアルコキシアントラセン誘導体としては、例えば9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジエトキシアントラセン、9,10-ジプロポキシアントラセン、9,10-ジブトキシアントラセン、9,10-ジメトキシ-2-エチルアントラセン、9,10-ジエトキシ-2-エチルアントラセン、9,10-ジメトキシ-2-クロロアントラセン、9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸メチルエステル、9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホン酸メチルエステル、9,10-ジメトキシアントラセン-2-カルボン酸メチルエステル等を挙げができる。

【0053】

これらは、単独あるいは2種以上混合して用いることができるが、2,4-ジエチルチオキサントン及び、9,10-ジメトキシ-2-エチルアントラセンの使用が最も好ましい。増感剤成分は、少量で効果を発揮する為、その使用割合は、(A)芳香族イミド化合物成分に対し30質量%以下が好ましく、特に好ましくは20質量%以下である。

【0054】

本発明の感光性樹脂組成物は、好ましくは(A)芳香族イミド化合物0.5乃至10質量部、(B)ケイ素化合物0.2乃至1.5質量部、(C)エポキシ化合物100質量部及び溶剤5.0乃至2500質量部と、必要に応じ前記密着性付与剤、増感剤、イオンチャーチャー、熱可塑性樹脂、着色剤、増粘剤、消泡剤、レベリング剤又は無機充填剤等を配合し、公知の方法で攪拌して混合溶解するだけで得られる。必要に応じディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用い分散、混合させてもよく、また、混合した後で、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて濾過してもよい。

【0055】

次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いて、基板上に永久保護膜を形成する方法を説明する。

先ず、例えば、シリコン基板、銅、アルミニウム、白金、金、チタン、クロム、タンタル等の金属膜または金属酸化物膜付き基板、リチウムタンタレート、リチウムナイオベート、ガラス、シリコンオキサイド、シリコンナイトライド、アルミナ、サファイア等のセラミック基板、ポリイミド、ポリエチレンテレフタラート等の基板上に、スピンドルコーターを用いて、溶剤を含む感光性樹脂組成物を0.1乃至1000μmの厚さで塗布し、60乃至130で5乃至60分間程度の条件で加熱処理して溶剤を除去して感光性樹脂組成物層を形成する。次いで、所定のパターンを有するマスクを前記で得られた感光性樹脂組成物層上に載置して紫外線を照射し、50乃至130で1乃至50分間程度の条件で加熱処理（露光後ベーク）を行った後、現像液を用いて、室温（例えば15以上）乃至50で1乃至180分間程度の条件で未露光部を現像してパターンを形成し、最後に130乃至200で加熱処理をすることにより、諸特性を満足する永久保護膜を得ることができる。

【0056】

現像液としては、例えば-ブチロラクトン、トリエチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の有機溶剤、あるいは、前記有機溶剤混合液等を用いることができる。現像にはパドル型、スプレー型、シャワー型等の現像装置を用いてもよく、必要に応じて超音波照射を行ってもよい。尚、本発明の感光性樹脂組成物を使用するにあたり好ましい金属基板としては、銅、アルミニウムが挙げられる。

10

20

30

40

50

本発明の感光性樹脂組成物を用いて永久保護膜を形成するための諸条件は、上記に限定されるわけではなく、必要に応じて適宜調整可能である。

【0057】

本発明の感光性樹脂組成物は、ベースフィルム上にロールコーラー、ダイコーラー、ナイフコーラー、バーコーラー、グラビアコーラー等を用いて該組成物を塗布後、45乃至100℃に設定した乾燥炉で所定量の溶剤を揮発乾燥除去することにより、又必要に応じて更にカバーフィルム等を積層することによりドライフィルムレジストとすることができる。この時、ドライフィルムレジストの厚さは、好ましくは2乃至200μmに調整される。

ベースフィルム及びカバーフィルムとしては、例えばポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン、TAC、ポリイミド等のフィルムが使用される。これらフィルムには、必要に応じてシリコーン系離型処理剤や非シリコーン系離型処理剤等により離型処理されたフィルムを用いてもよい。

このようにして得られたドライフィルムレジストを使用するには、例えばカバーフィルムをはがして、ハンドロール、ラミネーター等を用いて、好ましくは温度40乃至100℃、圧力0.05乃至2MPaの条件でドライフィルムレジストを基板に転写し、前記永久保護膜の形成の場合と同様に露光、露光後ベーク、現像、加熱処理をすればよい。

本発明の感光性樹脂組成物を用いてドライフィルムレジストを形成・使用するための諸条件は、上記に限定されるわけではなく、必要に応じて適宜調整可能である。

【0058】

前述のように感光性樹脂組成物をドライフィルムレジストとして供給すれば、支持体上への塗布、および乾燥の工程を省略することが可能であり、より簡便に本発明の感光性樹脂組成物を用いたパターン形成が可能となる。

【0059】

MEMSパッケージ及び半導体パッケージとして用いる場合は、本発明の感光性樹脂組成物で被覆、又は中空構造を作製することにより使用できる。MEMS及び半導体パッケージの基板としては、種々の形状のシリコンウエハ上に、スパッタリング又は蒸着又はCVD法によりアルミニウム、銅、白金、金、チタン、クロム、タンタル等の金属薄膜を10乃至5,000nmの膜厚で成膜し、エッチング法等によりその金属を微細加工した基板等が用いられる。場合によっては、さらに無機の保護膜としてシリコンオキサイドやシリコンナイトライドが10乃至10,000nmの膜厚で成膜されることもある。次いで基板上に、MEMS又は半導体デバイスを作製又は設置し、このデバイスを外気から遮断するために、被覆又は中空構造を作製する必要がある。本発明の感光性樹脂組成物で被覆する場合は、前記の方法で行なうことができる。また、中空構造を作製する場合は、基板上へ前記の方法で隔壁を形成させ、その上にさらに、前記の方法でドライフィルムをラミネート及び隔壁上の蓋となるようにパテーニングを行なうことで、中空パッケージ構造を作製することができる。また、作製後、必要に応じて130乃至250℃で10乃至120分間、加熱処理することで諸特性を満足するMEMSパッケージ部品及び半導体パッケージ部品を得ることができる。

【0060】

尚、「パッケージ」とは、基板、配線、素子等の安定性を保つため、外気の気体、液体の浸入を遮断するために用いられる封止方法である。本発明で記載するパッケージとは、MEMSのような駆動部があるものや、SAWデバイスやBAWデバイス等の振動子を保護するための中空パッケージや、半導体基板、プリント配線版、配線等の劣化を防ぐために行う表面保護や、樹脂気密封止等を表し、さらに「ウエハレベルパッケージ」とはウエハの状態で保護膜、端子、配線加工、パッケージまで行い、その後チップへ切り出すパッケージ工法のことを表す。

【0061】

本発明の感光性樹脂組成物は、MEMS部品、マイクロマシン部品、マイクロ流体部品、μ-TAS(微小全分析システム)部品、インクジェットプリントヘッド部品、マイク

10

20

30

40

50

ロリアクター部品、コンデンサやインダクタ等の電子部品の絶縁層、LIGA部品、微小射出成形及び熱エンボス向け型及びスタンプ、微細印刷用途向けスクリーン又はステンシル、携帯端末やIOT部品に搭載されるMEMSセンサー、半導体デバイス、周波数フィルターデバイス等のパッケージ部品、バイオMEMS及びバイオフォトニックデバイス、並びに、プリント配線板の製作において有用である。

実施例における「部」は質量部を、「%」は質量%を意味する。

【実施例】

【0062】

以下、本発明を実施例により詳細に説明する。これらの実施例は、本発明を好適に説明するための例示に過ぎず、何ら本発明を限定するものではない。

10

【0063】

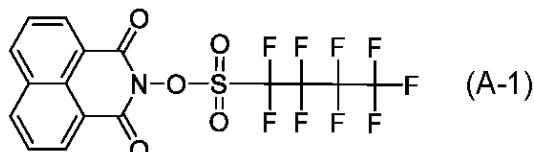
合成例1（下記式(A-1)で表される芳香族イミド化合物の合成）

フラスコに、1,8-ナフトール酸無水物5.0部(25.2mmol)、塩化ヒドロキシリアンモニウム24.5部(35.3mmol)及びピリジン50mLを入れて100で15時間攪拌した。前記で得られた反応液を1N塩酸中に投入し、析出した反応生成物を濾取して水で洗浄した後、エタノールを用いて再結晶を行いN-ヒドロキシ-1,8-ナフトルイミド4.36部(収率81.2%)を得た。次に、N-ヒドロキシ-1,8-ナフトルイミド0.6部(2.5mmol)、ノナフルオロブタンスルホン酸無水物1.0部(2.5mmol)及びトルエン(10mL)をフラスコに入れて100で1時間攪拌した。前記で得られた混合物を15%炭酸ナトリウム水溶液で洗浄して水層と有機層を分離し、有機層を無水硫酸マグネシウムで乾燥してトルエンを除去した後、クロロホルムで再結晶を行うことにより下記式(A-1)で表されるノナフルオロブタンスルホン酸-1,8-ナフトルイミド0.07部を得た。

20

【0064】

【化3】



30

【0065】

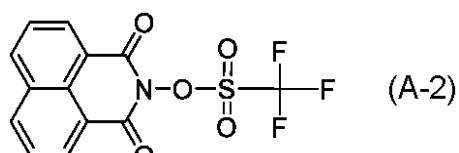
合成例2（下記式(A-2)で表される芳香族イミド化合物の合成）

ノナフルオロブタンスルホン酸無水物1.0部を、トリフルオロメタンスルホン酸無水物0.7部(2.5mmol)に変更した以外は合成例1と同じ方法で、下記式(A-2)で表されるリフルオロメタンスルホン酸-1,8-ナフトルイミド0.05部を得た。

40

【0066】

【化4】



【0067】

合成例3（下記式(A-3)で表される芳香族イミド化合物の合成）

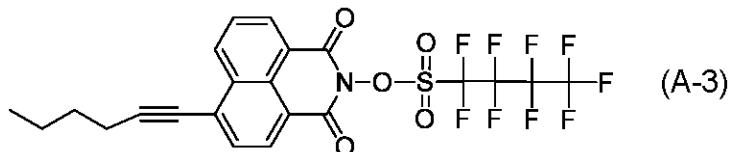
フラスコに、4-ブロモ-1,8-ナフトール酸無水物26.3部(94.9mmol)、PPh₃1.99部(7.59mmol)、トリエチルアミン20.17部(0.199mmol)及びTHF200mLを入れて1時間攪拌した後、窒素雰囲気下でCuI0.542部(2.85mmol)及びビス(ジフェニルホスフィノ)パラジウムジクロライド0.666部(0.9492mmol)を加え還流し、更に、THF

50

0.5 L に 1 - ヘキシン 10.0 部 (0.1 mol) を溶解させた溶液を滴下して加えた。前記の混合物を 14.5 時間還流させた後、室温まで冷却させて 2 mL の水を加え、析出した黄色固体を濾取して塩化メチレン 100 mL に溶解させた。この溶液を水 150 mL で洗浄した後、分離した有機層から蒸発により粗体を取り出し、再結晶により精製して中間体 20 部 (収率: 70%)を得た。次に、前記で得られた中間体 10 部 (35.93 mol)、H₂NOH · HCl 2.55 部 (35.93 mmol) 及びピリジン 37 部 (0.47 mol) をフラスコに入れて 4 時間加熱還流反応させた後、-13 まで冷却し、10 未満を維持したままノナフルオロブタン酸無水物 31.0 部 (80 mmol) を滴下して加え、4 時間反応させた。前記で得られた反応液に水 2 L を加えて室温で 1 時間攪拌した後、濾過により粗体 13.9 部を取り出し、再結晶により精製して下記式 (A-3) で表される芳香族イミド化合物 11.5 部を得た。
10

【0068】

【化5】



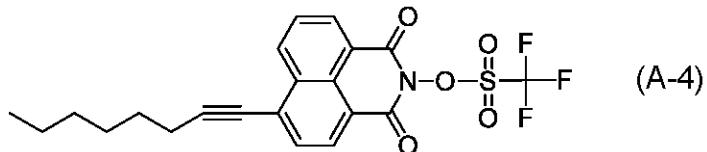
【0069】

合成例 4 (下記式 (A-4) で表される芳香族イミド化合物の合成)

1 - ヘキシン 10.0 部を 1 - オクチン 13.4 部に、ノナフルオロブタン酸無水物 31.0 部をトリフルオロメタン酸無水物 15.0 部に変更した以外は合成例 3 と同じ方法で、下記式 (A-4) で表される芳香族イミド化合物 10.0 部を得た。

【0070】

【化6】



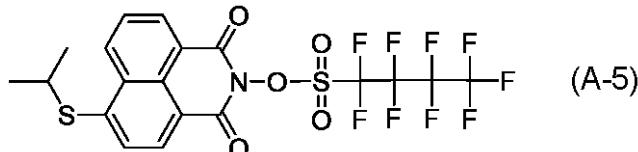
【0071】

合成例 5 (下記式 (A-5) で表される芳香族イミド化合物の合成)

1 - ヘキシン 10.0 部をイソプロピルチオール 9.3 部に変更した以外は合成例 3 と同じ方法で、下記式 (A-5) で表される芳香族イミド化合物 12.0 部を得た。

【0072】

【化7】



【0073】

合成例 6 (下記式 (A-6) で表される芳香族イミド化合物の合成)

1 - オクチン 10.0 部をフェニルアセチレン 12.4 部に変更した以外は合成例 4 と同じ方法で、下記式 (A-6) で表される芳香族イミド化合物 11.8 部を得た。

【0074】

10

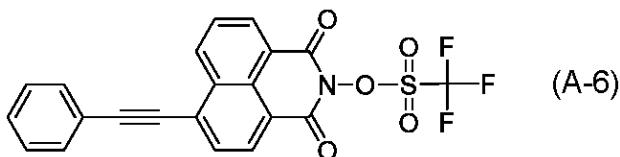
20

30

40

50

【化8】



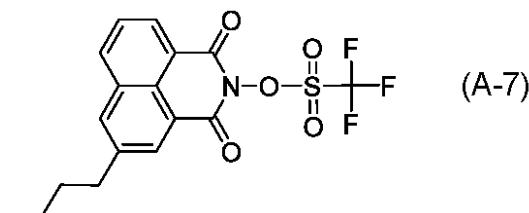
【0075】

合成例7（下記式（A-7）で表される芳香族イミド化合物の合成）

フラスコに、THF 500 mL 及び 1-ブチルリチウム 4.8部 (74.3 mmol) を入れて、攪拌しながら臭化亜鉛 169部 (750 mmol) と THF 600 mLとの懸濁液を滴下して1時間攪拌し、ブチル亜鉛試薬を調製した。3-プロモナフタル酸無水物 83.1部 (300 mmol)、ビス(ジフェニルホスフィノ)パラジウムジクロライド 3.5部 (6.00 mmol) 及び THF 500 mL の混合液に、上記のブチル亜鉛試薬 1100 mL を滴下して室温で1時間攪拌した。これに水 1L を加えて分離した有機層を濃縮し、得られた固相にトルエン 500 mL 及びシリカゲル 90.0部を加えて攪拌した後、固相を濾別して濾液を得た。前記の濾液を濃縮して得られた固相にメタノール 350 mL を加えて加温した後、固相を濾別して得た濾液を冷却することにより、晶析した3-ブチルナフタル酸無水物 26.5部を得た。得られた3-ブチルナフタル酸無水物 5.1部 (20.0 mmol) をDMF 30部に懸濁させて塩化アンモニウム 1.3部 (24.0 mmol) を加え、48%水酸化ナトリウム水溶液 2.00部を滴下して3時間攪拌した後、希塩酸 20.0部を加えて1時間攪拌した。前記で得られた反応液から濾取した固体をイソプロパノール洗浄した後、乾燥することによってヒドロキシイミド体 5.06部を得た。このヒドロキシイミド体 5.0部 (10.0 mmol) とクロロホルム 18.9部との混合物にピリジン 1.3部 (15.9 mmol) を加えて2以下まで冷却した後、トリフルオロメタンスルホン酸無水物 3.7部 (13.2 mmol) を加えて1時間攪拌した。前記で得られた反応液に水 20部を加えた後、分離した油相を取り出して十分に水洗して濃縮し、析出した結晶を濾取、乾燥することにより、下記式（A-7）で表される芳香族イミド化合物 3.06部を得た。

【0076】

【化9】



【0077】

合成例8（下記式（A-8）で表される芳香族イミド化合物の合成）

フラスコに、3-プロピルチオアセナフテンキノン 4.0部のメタノール 60部分散液を入れて、窒素雰囲気下、ペルオキシ硫酸カリウム（複塩）20部を加え、攪拌しながら一日還流した後、室温まで冷却して多量の水に投入した。生成した固体を濾取し減圧乾燥させることにより前駆体2-プロピルチオ-1,8-ナフタル酸無水物 3.0部を得た。この前駆体2-プロピルチオ-1,8-ナフタル酸無水物 3.0部、ピリジン 1.0部、及びジクロロメタン 47部からなる分散液を氷冷し、ノナフルオロブタンスルホン酸塩化物 3.0部を滴下して3時間反応させた。前記で得られた反応液を氷冷した希塩酸に投入して水で3回洗浄した後、抽出液を濃縮して得た淡褐色の固体をプロパノールで洗浄、乾燥することにより、下記式（A-8）で表される芳香族イミド化合物 5.1部を得た。

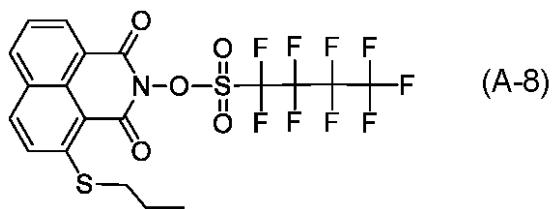
30

40

50

【0078】

【化10】



【0079】

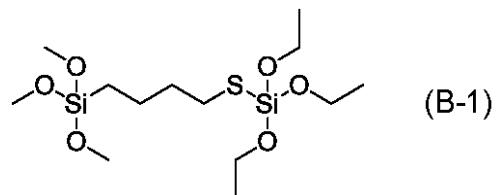
10

合成例9（下記式（B-1）で表されるケイ素化合物の合成）

フラスコに、4-(トリエトキシシリル)-1-ブタンチオール 252部及びトリメトキシシラノール 138部を入れて、攪拌下、純水と酸触媒としての濃塩酸の混合溶液を25で滴下し、1時間還流した後、室温まで冷却した。前記で得られた反応液をアルカリで中和して繰り返し水洗を施後、水分を留去、乾燥させることにより、下記式（B-1）で表されるケイ素化合物 350部を得た。

【0080】

【化11】



20

【0081】

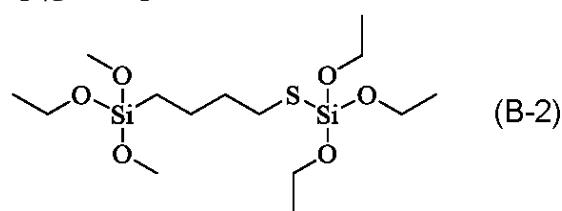
合成例10（下記式（B-2）で表されるケイ素化合物の合成）

4-(トリメトキシシリル)-1-ブタンチオールの使用量を252部から210部に変更し、トリメトキシシラノール 138部をトリエトキシシラノール 180部に変更した以外は合成例9と同じ方法で、下記式（B-2）で表されるケイ素化合物 380部を得た。

30

【0082】

【化12】



【0083】

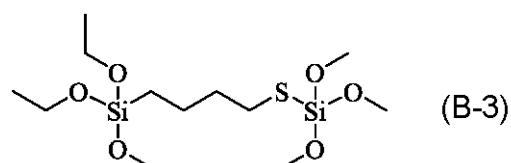
40

合成例11（下記式（B-3）で表されるケイ素化合物の合成）

4-(トリエトキシシリル)-1-ブタンチオール 252部を4-(ジエトキシモノメトキシシリル)-1-ブタンチオール 200部に変更した以外は合成例9と同じ方法で、下記式（B-3）で表されるケイ素化合物 350部を得た。

【0084】

【化13】



50

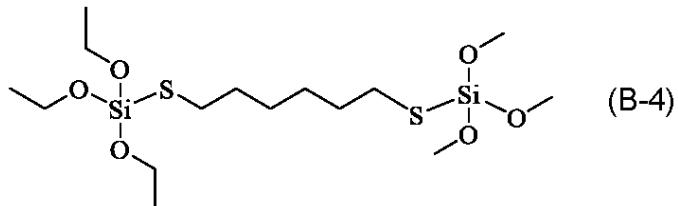
【0085】

合成例12(下記式(B-4)で表されるケイ素化合物の合成)

フラスコに、トリエトキシシラン 164部及び1-ヘキサンチオール 116部を入れて、ロジウム錯体を触媒として110℃で4時間攪拌、反応させた後、チオシリシック酸O,O,O-トリメチルエステル 154部を追加して更に1時間攪拌、反応させた。前記で得られた反応液に繰り返し水洗を施した後、水分を留去、乾燥させることにより、下記式(B-4)で表されるケイ素化合物 430部を得た。

【0086】

【化14】



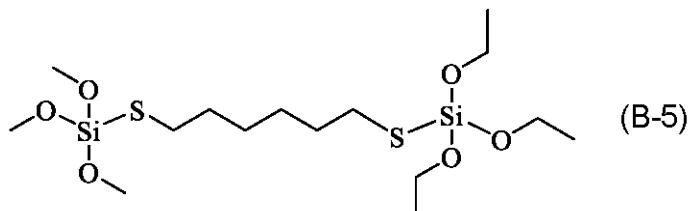
【0087】

合成例13(下記式(B-5)で表されるケイ素化合物の合成)

フラスコに、トリメトキシシラン 122部及び1-ヘキサンチオール 116部を入れて、ロジウム錯体を触媒として110℃で4時間攪拌、反応させた後、チオシリシック酸O,O,O-トリエチルエステル 196部を追加して更に1時間攪拌、反応させた。前記で得られた反応液に繰り返し水洗を施した後、水分を留去、乾燥させることにより、下記式(B-5)で表されるケイ素化合物 430部を得た。

【0088】

【化15】



【0089】

実施例1乃至17、比較例1乃至5(感光性樹脂組成物の調製及びそれらを用いた積層体の作製)

表1乃至4に記載の配合量に従って、(A)芳香族イミド化合物(若しくは光重合開始剤)、(B)ケイ素化合物、(C)エポキシ樹脂、及びその他の成分を、攪拌機付きフラスコを用いて80℃で1時間攪拌混合溶解させ、放冷後、孔径0.6μmのフィルターによって濾過を施し、本発明及び比較用の感光性樹脂組成物溶液を得た。これらの感光性樹脂組成物溶液を厚さ30μmのポリエチレンテレフタレート(PET)フィルム(ベースフィルム、藤森工業株式会社製)上にコーティング均一に塗布し、温風対流乾燥機により80℃で5分間及び100℃で5分間乾燥した後、乾燥塗膜面上にカバーフィルム(離型処理された厚さ38ミクロンmのPETフィルム、三菱化学ボリエステルフィルム株式会社製)の離型処理面を貼り合わせて、感光性樹脂組成物層の厚さが20μmの積層体(ドライフィルム)を各々得た。

【0090】

(積層体のパターニング)

実施例1乃至17、比較例1乃至5で得られた各積層体のカバーフィルムを剥離し、ドライフィルムラミネーターを用い、ラミネーションロール温度40℃、ステージ温度40℃、エアー圧0.2MPa、ロール速度0.5m/minで、銅蒸着シリコンウエハの銅

40

50

蒸着面、アルミニウム基板、リチウムタンタレート基板に貼り合わせ後にベースフィルムを剥離して、基板上に感光性樹脂組成物からなる樹脂層を設けた。これら基板上の樹脂層に、マスクアライナー（MA-20、ミカサ株式会社製）を用いて、所定の解像形状評価用パターンフォトマスクを介して、90乃至1,000mJ/cm²の照射量で露光（ソフトコントラクト、超高圧水銀灯）を行った。前記で得られた基板上の露光後の樹脂層に、ホットプレートを用いて45度1分間、次に65度3分間、更に100度10分間の露光後ベーク（PEB）を段階的に施した後、SU-8 Developer（商品名、カヤクアドバンストマテリアル社製、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセート主成分）によって23度3分間の条件で浸漬現像を行い、次いで同現像液による rinsing 洗浄、乾燥を経て、基板上に硬化した樹脂パターンをそれぞれ得た。

10

【0091】

（感光性樹脂組成物の感度、最小解像線幅、クラック評価）

上記「積層体のパターニング」で得られた基板上の硬化した樹脂パターンについて、剥離、倒れ、ブリッジなく解像形状評価用パターンフォトマスクのパターンを解像している最小のラインアンドスペースの解像線幅（μm）を「最小解像」とし、そのときの露光量（mJ/cm²）を「感度」とした。尚、1,000mJ/cm²照射してもパターンが形成されなかったものは「×」と表記した。結果を表1乃至4に示した。

また、上記最小解像線幅のパターンを顕微鏡で観察し、下記の評価基準でクラックを評価した。結果を表1乃至4に示した。

（クラックの評価基準）

- ；ひびの発生が全くなかったもの
- ；表面部にひびが発生していたもの

20

【0092】

（感光性樹脂組成物の硬化物の各基板密着性評価）

上記「積層体のパターニング」で得られた基板上の硬化した100μm四方の四角柱パターンについて、シェア強度試験機（レスカ社製ボンディングテスター）を用いてボールシェアツールによる剥離強度（MPa）を測定し、下記の評価基準で銅、アルミニウム及びLTに対する密着性を評価した。結果を表1乃至4に示した。

（密着性の評価基準）

- ；シェア強度が25 MPaを超えていたもの
- ；シェア強度が15乃至25 MPaだったもの
- ×；シェア強度が15 MPa未満だったもの

30

【0093】

40

50

【表1】

表1 感光性樹脂組成物の組成と評価結果

成分		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(A) 芳香族イミド化合物	A-1	3		5	2	3	3
	A-2		3				
(B) ケイ素化合物	B-1	3	2.5	3.8	1.9	5.5	10
	B-2		0.5	0.8	0.4	1	2
	B-3			0.4	0.2	0.7	2
(C) エポキシ化合物	C-1	85	90	80	85	90	90
	C-5			10			
	C-14	15	10	10	15	10	10
レベリング剤	L-1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶媒	S-1	45	45	63	45	45	45
(C) エポキシ化合物の特性							
軟化点[°C]		68	74	70	68	74	74
エポキシ当量[g/eq.]		195	197	199	195	197	197
感光性樹脂組成物の評価結果							
感度 [mJ/cm ²]		300	300	300	500	300	300
最小解像 [μm]		10	10	11	10	10	10
クラック	○	○	○	○	○	○	○
銅密着性 [MPa]	○	○	○	○	○	○	○
アルミニウム密着性 [MPa]	○	○	○	○	○	○	○
LT密着性 [MPa]	○	○	○	○	○	○	○

【0094】

10

20

30

40

50

【表2】

表2 感光性樹脂組成物の組成と評価結果

成分		実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
(A) 芳香族イミド化合物	A-1	3					
	A-2		3				
	A-3			3.75			
	A-4				5		
	A-5					3	
	A-6						3
(B) ケイ素化合物	B-1	2.5	5	3.5	3.5	3.5	3.5
	B-2	0.5					
(C) エポキシ化合物	C-1	53.5		45	60	60	
	C-2	15	30				35
	C-3	25					
	C-4		70				
	C-5			45			
	C-6				25		
	C-7					25	
	C-9						40
	C-13				15		25
	C-14	5		10		15	
レベリング剤	L-1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶媒	S-1	45	50	55	50	50	55
(C) エポキシ化合物の特性							
軟化点[°C]		75	70	80	68	60	55
エポキシ当量[g/eq.]		231	255	209	196	206	362
感光性樹脂組成物の評価結果							
感度 [mJ/cm ²]		300	300	300	300	400	1200
最小解像 [μm]		10	9	10	10	12	15
クラック		○	○	○	○	○	○
鋼密着性 [MPa]		○	○	○	○	○	○
アルミニウム密着性 [MPa]		○	○	○	○	○	○
LT密着性 [MPa]		○	○	○	○	○	○

【0095】

40

50

【表3】

表3 感光性樹脂組成物の組成と評価結果

成分		実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17
(A) 芳香族イミド化合物	A-1	3.5	3.5	3.5		
	A-7				3	
	A-8					3
(B) ケイ素化合物	B-1	3	3	3		
	B-4				3	
	B-5					3
(C) エポキシ化合物	C-1	60	85	85		53.5
	C-2					15
	C-3					25
	C-8				90	
	C-10	25				
	C-11		15	7.5		
	C-12	15		7.5		
	C-14					5
	C-15				10	
レベリング剤	L-1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶媒	S-1	50	50	50	50	50
(C) エポキシ化合物の特性						
軟化点 [°C]		68	68	68	72	75
エポキシ当量 [g/eq.]		182	195	191	386	231
感光性樹脂組成物の評価結果						
感度 [mJ/cm ²]		300	300	500	300	450
最小解像 [μm]		11	12	12	11	12
クラック	○	○	○	○	○	○
鋼密着性 [MPa]	○	○	○	○	○	○
アルミニウム密着性 [MPa]	○	○	○	○	○	○
LT密着性 [MPa]	○	○	○	○	○	○

【0096】

10

20

30

40

50

【表4】

表4 感光性樹脂組成物の組成と評価結果

成分		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
(A) 芳香族イミド化合物	A-1	3				
	a-1		3	3		
	a-2				5	
	a-3					3
(B) ケイ素化合物	B-1		2.5	3.5	5	2
	B-2		0.5			
	b-1	3.5				
(C) エポキシ化合物	C-1	53.5	53.5	53.5	53.5	
	C-2	15	15	15	15	
	C-3	25	25	25	25	
	C-4					100
	C-15	5	5	5	5	2.8
レベリング剤	L-1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
溶媒	S-1	45	45	45	45	45
(C) エポキシ化合物の特性						
軟化点[°C]		75	75	75	75	70
エポキシ当量[g/eq.]		226	226	226	226	225
感光性樹脂組成物の評価結果						
感度 [mJ/cm ²]		600	×	×	×	×
最小解像 [μm]		12	×	×	×	×
クラック		△	パターン形成不能のため 評価できず			
鋼密着性 [MPa]		×				
アルミニウム密着性 [MPa]		×				
LT密着性 [MPa]		×				

【0097】

実施例1乃至17、比較例1乃至5で用いた各成分は以下のとおりである。

(A-1)乃至(A-8)：合成例1乃至8で得られた式(A-1)乃至(A-8)で表される芳香族イミド化合物

(a-1)：Irgacure 290(商品名、BASF社製)

(a-2)：UVI-6976(商品名、Dow Chemical社製、50%濃度の炭酸プロピレン溶液であり、表2の配合量は固体分換算して記載)

(a-3)：CPI-210S(商品名、サンアプロ社製)

(B-1)乃至(B-5)：合成例9乃至13で得られた式(B-1)乃至(B-5)で表されるケイ素化合物

(b-1)：KBM-403(商品名、信越化学工業社製)

(C-1)：SU-8 Resin(商品名、Hexicon社製)

(C-2)：NER-7604(商品名、日本化薬社製)

(C-3)：NC-3000H(商品名、日本化薬社製)

(C-4)：NC-6300H(商品名、日本化薬社製)

(C-5)：NC-7000L(商品名、日本化薬社製)

(C-6)：EOCN-103S(商品名、日本化薬社製)

(C-7)：XD-1000(商品名、日本化薬社製)

10

20

30

40

50

(C - 8) : L C E - 2 6 1 5 (商品名、日本化薬社製)
(C - 9) : j E R - 4 0 0 7 p (商品名、三菱化学社製)
(C - 1 0) : E H P E - 3 1 5 0 (商品名、ダイセル社製)
(C - 1 1) : E P - 4 0 8 8 L (商品名、A D E K A 社製)
(C - 1 2) : T E P I C - V L (商品名、日産化学社製)
(C - 1 3) : Y D F - 8 1 7 0 C (商品名、日鉄ケミカル&マテリアル社製)
(C - 1 4) : R E - 3 0 5 S (商品名、日本化薬社製)
(C - 1 5) : E X - 3 2 1 L (商品名、ナガセケムテックス社製)
(L - 1) : フタージェント 2 2 2 F (商品名、レベリング剤、ネオス社製)
(S - 1) : メチルエチルケトン (一般品、溶剤)

10

【産業上の利用可能性】

【0098】

本発明によれば、微細パターンを形成可能であり、その硬化物は基板上に設けられた金属からなる被支持体を腐食させることなく、かつ金属からなる被支持体との密着性が良好な感光性樹脂組成物、及び該感光性樹脂組成物を用いたドライフィルムレジストを提供することができる。

20

30

40

50

フロントページの続き**(51)国際特許分類**

F I			テーマコード(参考)
H 05 K	1/03	6 1 0 L	
H 05 K	1/03	6 1 0 N	