

(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
2018年2月1日(01.02.2018)



(10) 国際公開番号

WO 2018/021272 A1

- (51) 国際特許分類:
C08L 29/14 (2006.01) *C08K 5/00* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2017/026785
- (22) 国際出願日: 2017年7月25日(25.07.2017)
- (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 2016-148740 2016年7月28日(28.07.2016) JP
特願 2017-012855 2017年1月27日(27.01.2017) JP
- (71) 出願人: 富士フイルム株式会社 (FUJIFILM CORPORATION) [JP/JP]; 〒1068620 東京都港区西麻布2丁目26番30号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 岩井 悠 (IWAI Yu); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP). 沢野 充 (SAWANO Mitsuru); 〒4210396 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士フイルム株式会社内 Shizuoka (JP).
- (74) 代理人: 特許業務法人特許事務所サイクス (SIKS & CO.); 〒1040031 東京都中央区京橋一丁目8番7号 京橋日殖ビル8階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 添付公開書類:
一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(54) **Title:** RESIN COMPOSITION FOR FORMING PROTECTION FILM AND PROTECTION FILM

(54) 発明の名称: 保護膜形成用の樹脂組成物および保護膜

(57) **Abstract:** Provided are: a resin composition on which laser ablation processing can be performed and from which a protection film having a peeling resistance can be formed, the protection film itself being removable after the processing; and a protection film. The resin composition for forming a protection film contains a polyvinyl acetal, a light absorbing agent, and a solvent.

(57) 要約: レーザーアブレーション加工が可能であり、かつ、上記加工後に保護膜自体を除去可能であり、さらに、剥離耐性のある保護膜を形成可能な樹脂組成物、および、保護膜。ポリビニルアセタール、光吸収剤および溶剤を含む、保護膜形成用の樹脂組成物。



WO 2018/021272 A1

明 細 書

発明の名称：保護膜形成用の樹脂組成物および保護膜

技術分野

[0001] 本発明は、保護膜形成用の樹脂組成物および保護膜に関する。

背景技術

[0002] 半導体素子等の素子を製造するに際し、各種加工工程において、半導体素子等の素子を構成する各部材にダメージを与えない様、保護膜を用いることがある。

例えば、特許文献1には、半導体素子製造の際に用いられる保護膜について開示されている。

先行技術文献

特許文献

[0003] 特許文献1：特開2007-299947号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0004] 上述のとおり、保護膜は、半導体素子等の素子を製造するに際し、各種加工工程において、半導体素子等の素子を構成する各部材を保護するために用いられる。

そのような保護膜を部分的に付与したい場合に、一旦全面に形成した保護膜の一部をレーザーアブレーション加工によって除去することが一般的に行われる。

また、保護膜は、永久膜として半導体素子等の素子に残る永久保護膜もあるが、所望の加工工程が終了した後、除去される一時的保護膜もある。そして、一時的保護膜は、残渣なく除去できることが必要だが、一方で加工工程中には剥がれないことが求められる。

かかる状況のもと、レーザーアブレーション加工が可能であり、かつ、上記加工後に保護膜自体を除去可能であり、さらに、加工工程中に剥がれない

保護膜が必要であるが、全てを満たす材料が無かった。

本発明はかかる課題を解決することを目的とするものであって、レーザーアブレーション加工が可能であり、かつ、上記加工後に保護膜自体を除去可能であり、さらに、剥離耐性のある保護膜を形成可能な樹脂組成物、および、保護膜を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

[0005] かかる状況のもと、本発明者が検討を行った結果、ポリビニルアセタールに、光吸収剤と溶剤を配合した保護膜形成用組成物が上記課題を解決することを見出した。具体的には、下記手段<1>により、好ましくは<2>～<18>により上記課題は解決された。

<1>ポリビニルアセタール、光吸収剤および溶剤を含む、保護膜形成用の樹脂組成物。

<2>上記ポリビニルアセタールが、ポリビニルブチラールを含む、<1>に記載の樹脂組成物。

<3>上記光吸収剤が、190～1200nmの範囲のいずれかの1つ以上の波長の光を吸収する、<1>または<2>に記載の樹脂組成物。

<4>上記光吸収剤の、10℃/分で昇温したときの50%熱質量減少温度が、300℃以上である、<1>～<3>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<5>上記光吸収剤が、波長355nmにおけるモル吸光係数が5000以上である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

<6>上記光吸収剤が、イミダゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾエート系化合物およびトリアジン系化合物から選択される少なくとも1種である、<5>に記載の樹脂組成物。

<7>上記光吸収剤が、ベンゾトリアゾール系化合物およびトリアジン系化合物から選択される少なくとも1種である、<5>に記載の樹脂組成物。

<8>上記光吸収剤が、波長1064nmにおけるモル吸光係数が5000以上である、<1>～<4>のいずれか1つに記載の樹脂組成物。

< 9 > 上記光吸収剤が、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、ベンゼンチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、芳香族ジアミン系金属錯体、ジインモニウム系化合物、アミニウム系化合物、ニッケル錯体化合物、フタロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物およびナフトロシアニン系化合物から選択される少なくとも 1 種である、< 8 > に記載の樹脂組成物。

< 10 > 上記光吸収剤が、ジインモニウム系化合物およびアミニウム系化合物から選択される少なくとも 1 種である、< 8 > に記載の樹脂組成物。

< 11 > 上記樹脂組成物の 25℃における粘度が 1 ～ 500 mPa・s である、< 1 > ～ < 10 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

< 12 > さらに、離型剤を含む、< 1 > ～ < 11 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

< 13 > 上記光吸収剤を、上記ポリビニルアセタール 100 質量部に対し、10 質量部以上含む、< 1 > ～ < 12 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

< 14 > 上記光吸収剤を、上記ポリビニルアセタール 100 質量部に対し、20 質量部以上含む、< 1 > ～ < 12 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

< 15 > 上記溶剤がアルコール系溶剤である、< 1 > ～ < 14 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物。

< 16 > < 1 > ～ < 15 > のいずれか 1 つに記載の樹脂組成物から形成される保護膜。

< 17 > 上記保護膜の膜厚が 1 ～ 10 μm である、< 16 > に記載の保護膜。

< 18 > 上記保護膜の、波長 355 nm または 1064 nm の光学濃度が 1.0 以上である、< 16 > または < 17 > に記載の保護膜。

発明の効果

[0006] 本発明により、レーザーアブレーション加工が可能であり、かつ、上記加

工後に保護膜自体を除去可能であり、さらに、剥離耐性のある保護膜を形成可能な樹脂組成物、および、保護膜を提供可能になった。

[0007] 以下において、本発明の内容について詳細に説明する。尚、本明細書において「～」とはその前後に記載される数値を下限値および上限値として含む意味で使用する。

以下に記載する本発明における構成要素の説明は、本発明の代表的な実施態様に基づいてなされることがあるが、本発明はそのような実施態様に限定されるものではない。

本明細書において「工程」との語は、独立した工程だけではなく、他の工程と明確に区別できない場合であってもその工程の所期の作用が達成されれば、本用語に含まれる。

本明細書において、重量平均分子量 (M_w) ・ 数平均分子量 (M_n) は、特に述べない限り、ゲル浸透クロマトグラフィー (GPC測定) に従ったポリスチレン換算値として定義される。本明細書において、重量平均分子量 (M_w) および数平均分子量 (M_n) は、例えば、HLC-8220 (東ソー (株) 製) を用い、カラムとしてガードカラムHZ-L、TSK gel Super HZM-M、TSK gel Super HZ4000、TSK gel Super HZ3000、TSK gel Super HZ2000 (東ソー (株) 製) を用いることによって求めることができる。溶離液は特に述べない限り、THF (テトラヒドロフラン) を用いる。また、検出は特に述べない限り、UV線 (紫外線) の波長254nm検出器を使用したものとする。

[0008] 本発明の保護膜形成用の樹脂組成物は、ポリビニルアセタール、光吸収剤および溶剤を含むことを特徴とする。このような構成とすることにより、レーザーアブレーション加工が可能であり、かつ、上記加工後に保護膜自体を除去可能であり、さらに、剥離耐性のある保護膜を形成可能になる。さらに、溶剤として、アルコール系溶剤を用いることにより、保護膜自体をアルコール系溶剤に溶解して除去可能になる。

[0009] <ポリビニルアセタール>

本発明で用いられるポリビニルアセタールは、ポリビニルアルコール（ポリ酢酸ビニルを鹼化して得られる。）を環状アセタール化することにより得られる化合物またはその誘導体（ポリビニルアルコール誘導体）である。ポリビニルアセタール誘導体は、上記変性ポリビニルアセタールや、アセタール単位と、他の共重合単位からなるものが例示される。

ポリビニルアセタール誘導体中のアセタールの含量は、ポリビニルアセタールを構成する原料の酢酸ビニルモノマーの総モル数に対し、アセタール化されるビニルアルコール単位が、30～90モル%が好ましく、40～85モル%がより好ましく、45～78モル%がさらに好ましい。

ポリビニルアセタール誘導体中のビニルアルコール単位としては、ポリビニルアセタールを構成する原料の酢酸ビニルモノマーの総モル数に対して、0～70モル%が好ましく、5～50モル%がより好ましく、22～45モル%が特に好ましい。

また、ポリビニルアセタール誘導体は、その他の成分として、酢酸ビニル単位を有していてもよく、酢酸ビニル単位の含量としては、ポリビニルアセタールを構成する原料の酢酸ビニルモノマーの総モル数に対し、0～20モル%が好ましく、0～10モル%がさらに好ましい。

ポリビニルアセタール誘導体中の変性された共重合単位は、ポリビニルアセタールを構成する原料の酢酸ビニルモノマーの総モル数に対し、0～30モル%が好ましく、1～20モル%がより好ましく、1～10モル%がさらに好ましい。

ポリビニルアセタール誘導体は、さらに、その他の共重合単位を有していてもよい。

ポリビニルアセタールとしては、ポリビニルブチラール、ポリビニルプロピラール、ポリビニルエチラール、ポリビニルメチラールなどが挙げられ、ポリビニルブチラールが好ましく、ポリビニルブチラール誘導体がより好ましい。ポリビニルブチラールは、ポリビニルアセタールをブチラール化して

得られるポリマーおよびポリビニルブチラール誘導体である。

ポリビニルブチラール誘導体の例として、ポリビニルブチラールの水酸基の少なくとも一部をカルボキシル基等の酸基に変性した酸変性ポリビニルブチラール誘導体、ポリビニルブチラールの水酸基の一部を（メタ）アクリロイル基に変性した変性ポリビニルブチラール誘導体、ポリビニルブチラールの水酸基の少なくとも一部をアミノ基に変性した変性ポリビニルブチラール誘導体、ポリビニルブチラールの水酸基の少なくとも一部にエチレングリコールやプロピレングリコールおよびこれらの複量体を導入した変性ポリビニルブチラール誘導体等が挙げられる。

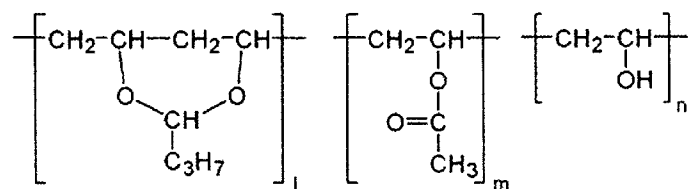
ポリビニルアセタールの分子量としては、剥離耐性とレーザー加工性のバランスを保つ観点で、重量平均分子量として5,000～800,000であることが好ましく、8,000～500,000であることがより好ましい。

[0010] 以下、ポリビニルアセタールの特に好ましい例として、ポリビニルブチラールおよびその誘導体を挙げて説明するが、本発明では、これに限定されない。

本発明で用いるポリビニルブチラールは、下記式（1）に示される構成単位を含むことが好ましい。

式（1）

[化1]



[0011] 上記式中、 l 、 m および n は上記式中のそれぞれの構成単位のポリビニルブチラール中における含有量（モル%）を表し、 $l + m + n$ は、90以上であることが好ましく、95以上であることがより好ましく、100であることがさらに好ましい。

l は0を超え100以下の数であり、30～90が好ましく、40～85

がより好ましく、45～78がさらに好ましい。

mは0以上100未満の数であり、0～20が好ましく、0～10がより好ましく、1～5がさらに好ましい。

nは0以上100未満の数であり、0～70が好ましく、5～50がより好ましく、22～45がさらに好ましい。

[0012] ポリビニルブチラールおよびその誘導体としては、市販品としても入手可能であり、その好ましい具体例としては、アルコール（特にエタノール、2-プロパノール）溶解性の観点で、積水化学工業（株）製の「エスレックB」シリーズ、「エスレックK（KS）」シリーズ、電気化学工業（株）製の「デンカブチラール」、（株）クラレ製の「Mowital」が好ましい。

これらのうち、特に好ましい市販品を、上記式（1）中の、l、mおよびnの値と、重量平均分子量とともに以下に示す。

積水化学工業（株）製の「エスレックB」シリーズでは、「BL-1」（l=61、m=3、n=36 重量平均分子量 1.9万）、「BL-1H」（l=67、m=3、n=30 重量平均分子量 2.0万）、「BL-2」（l=61、m=3、n=36 重量平均分子量 約2.7万）、「BL-5」（l=75、m=4、n=21 重量平均分子量 3.2万）、「BL-7」（l=66、m=3、n=31 重量平均分子量4.0万）、「BL-S」（l=74、m=4、n=22 重量平均分子量 2.3万）、「BM-S」（l=73、m=5、n=22 重量平均分子量 5.3万）、「BH-S」（l=73、m=5、n=22 重量平均分子量 6.6万）が挙げられる。

また、電気化学工業（株）製の「デンカブチラール」シリーズでは「#3000-1」（l=71、m=1、n=28 重量平均分子量 7.4万）、「#3000-2」（l=71、m=1、n=28 重量平均分子量 9.0万）、「#3000-4」（l=71、m=1、n=28 重量平均分子量 11.7万）、「#4000-2」（l=71、m=1、n=28 重量平均分子量 15.2万）、「#6000-C」（l=64、m=1、

n = 35 重量平均分子量 30.8万)、「#6000-EP」(l = 56、m = 15、n = 29 重量平均分子量 38.1万)、「#6000-CS」(l = 74、m = 1、n = 25 重量平均分子量 32.2万)、「#6000-AS」(l = 73、m = 1、n = 26 重量平均分子量 24.2万)が挙げられる。

さらに、(株)クラレ製の「Mowital」シリーズでは、「B30T」(l = 63、m = 2、n = 35 重量平均分子量 3.3万)、「B60H」(l = 70、m = 2、n = 28 重量平均分子量 5.5万)、「B30HH」(l = 79、m = 2、n = 19 重量平均分子量 3.3万)が挙げられる。

[0013] 本発明の樹脂組成物における、ポリビニルアセタールの量は、溶剤を除く全成分に対し、下限値が、40質量%以上であることが好ましく、45質量%以上であることがより好ましく、48質量%以上であることがさらに好ましい。上記ポリビニルアセタールの量の上限値は、98質量%以下であることが好ましく、96質量%以下であることがより好ましく、90質量%以下であってもよく、80質量%以下であってもよく、70質量%以下であってもよく、60質量%以下であってもよい。

本発明の樹脂組成物は、ポリビニルアセタールを1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0014] <光吸収剤>

本発明の樹脂組成物は、光吸収剤を含む。光吸収剤を用いることにより、レーザーアブレーション加工が可能になる。

本発明で用いる光吸収剤は、190～1200nmの範囲のいずれかの1つ以上の波長の光を吸収することが好ましく、300～400nmおよび1000～1100nmの範囲のいずれかの1つ以上の波長の光を吸収することがより好ましい。

ここで、光を吸収するとは、上記波長におけるモル吸光係数が1000以

上であることをいう。本発明では、上記範囲のいずれか1つ以上の波長において、モル吸光係数が2000以上であることが好ましく、5000以上であることがより好ましく、8000以上であることがさらに好ましく、10000以上であることが一層好ましい。上記モル吸光係数の上限値は特に定めるものではないが、例えば、50000以下、さらには5000以下とすることができる。

本発明におけるモル吸光係数は、後述する実施例に記載の方法に従って測定される。

[0015] 本発明で用いる光吸収剤は、10℃/分で昇温したときの50%熱質量減少温度が、180℃以上であることが好ましく、250℃以上であることがより好ましく、300℃以上であることがさらに好ましい。このような構成とすることにより、保護膜が高温処理される場合も、光吸収剤がダメージを受けにくく、適切にレーザーアブレーション加工が可能になる。

上記10℃/分で昇温したときの50%熱質量減少温度の上限は特に定めるものではないが、例えば500℃以下、さらには450℃以下、特には430℃以下でも十分実用レベルである。

[0016] 本発明では、光吸収剤が、波長355nmにおけるモル吸光係数が5000以上であることが好ましい。上記範囲とすることにより、レーザーアブレーション加工を用いた場合の加工性がより向上する傾向にある。上記波長355nmにおけるモル吸光係数は、8000以上であることが好ましく、10000以上であることがより好ましく、12000以上であることがさらに好ましい。上記波長355nmにおけるモル吸光係数の上限値は特に定めるものではないが、50000以下、さらには45000以下でも十分に実用レベルである。

波長355nmにおけるモル吸光係数が5000以上である光吸収剤は、イミダゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾエート系化合物およびトリアジン系化合物から選択される少なくとも1種であることが好ましく、ベンゾトリアゾール系化合物およびトリ

アジン系化合物から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0017] 波長355nmにおけるモル吸光係数が5000以上である光吸収剤としては、紫外線吸収剤として市販されているものが例示される。

具体的には、スミソープ200、スミソープ250、スミソープ300、スミソープ340、スミソープ350（住友化学社製）、JF77、JF78、JF79、JF80、JF83（城北化学工業社製）、TINUVIN P、TINUVIN PS、TINUVIN 99-2、TINUVIN 109、TINUVIN 329、TINUVIN 384-2、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130（BASF社製）、EVERSORB70、EVERSORB71、EVERSORB72、EVERSORB73、EVERSORB74、EVERSORB75、EVERSORB76、EVERSORB234、EVERSORB77、EVERSORB78、EVERSORB80、EVERSORB81（台湾永光化学工業社製）、トミソープ100、トミソープ600（エーピーアイコーポレーション社製）、SEESORB701、SEESORB702、SEESORB703、SEESORB704、SEESORB706、SEESORB707、SEESORB709（シプロ化成社製）などのベンゾトリアゾール系化合物；

スミソープ130（住友化学社製）、EVERSORB10、EVERSORB11、EVERSORB12（台湾永光化学工業社製）、トミソープ800（エーピーアイコーポレーション社製）、SEESORB100、SEESORB101、SEESORB101S、SEESORB102、SEESORB103、SEESORB105、SEESORB106、SEESORB107、SEESORB151（シプロ化成社製）などのベンゾフェノン系化合物；

スミソープ400（住友化学社製）、サリチル酸フェニルなどのベンゾエート系化合物；TINUVIN 400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 477、TINUVIN 477DW、

T I N U V I N 4 7 9 (B A S F 社製) などのトリアジン系化合物 ; を挙げることができる。

[0018] さらに、上記の他、特開 2 0 0 9 - 2 6 5 6 4 2 号公報の段落 0 0 2 2 ~ 0 0 3 7 (対応する米国特許出願公開第 2 0 1 1 / 0 0 3 9 1 9 5 号公報の段落 0 0 4 0 ~ 0 0 6 1) に記載のジエン系化合物が挙げられ、これらの記載は本明細書に組み込まれる。

市販品としては、例えば、ジエチルアミノフェニルスルホニルペンタジエノイト系紫外線吸収剤 (富士フイルムファインケミカルズ (株) 製、商品名 : D P O) などが挙げられる。

[0019] 本発明では、光吸収剤の、波長 1 0 6 4 n m におけるモル吸光係数が 5 0 0 0 以上であることも好ましい。上記範囲とすることにより、レーザーアブレーション加工を行った場合の加工性がより向上する傾向にある。上記波長 1 0 6 4 n m におけるモル吸光係数は、8 0 0 0 以上であることが好ましく、1 1 0 0 0 以上であることがより好ましく、1 4 0 0 0 以上であることがさらに好ましい。上記波長 1 0 6 4 n m におけるモル吸光係数の上限値は特に定めるものではないが、2 4 0 0 0 以下、さらには 1 9 0 0 0 以下でも十分に実用レベルである。

[0020] 波長 1 0 6 4 n m におけるモル吸光係数が 5 0 0 0 以上である光吸収剤は、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、ベンゼンチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、芳香族ジアミン系金属錯体、ジインモニウム系化合物、アミニウム系化合物、ニッケル錯体化合物、フタロシアニン系化合物、アントラキノ系化合物およびナフトロシアニン系化合物から選択される少なくとも 1 種であることが好ましく、ジインモニウム系化合物およびアミニウム系化合物から選択される少なくとも 1 種であることがより好ましく、アミニウム系化合物から選択される少なくとも 1 種であることがさらに好ましい。

上記波長 1 0 6 4 n m におけるモル吸光係数が 5 0 0 0 以上である光吸収剤としては、赤外線吸収剤として市販されているものが例示される。

具体的には、ジアニン系化合物（日本化薬（株）製：CY-2、CY-4、CY-9、富士フイルム（株）製：IRF-106、IRF-107、山本化成（株）製：YKR2900）；

ジインモニウム系化合物（ナガセケムテックス社製：NIR-AM1、NIR-IM1、日本化薬（株）製：IRG-022、IRG-023、日本カーリット（株）製：CIR-1080、CIR-1081）；

アミニウム系化合物（日本カーリット（株）製：CIR-960、CIR-961、CIR-963、日本化薬（株）製：IRG-002、IRG-003、IRG-003K）；

フタロシアニン系化合物（日本触媒（株）製：TX-305A）；

ニッケル錯体化合物（三井化学（株）製：SIR-130、SIR-132、みどり化学（株）製：MIR-101、MIR-102、MIR-1011、MIR-1021、住友精化（株）製：BBDT-NI）；

アントラキノン系化合物（日本化薬（株）製：IR-750）；

ナフタロシアニン系化合物（山本化成（株）製：YKR5010）を挙げることができる。

[0021] さらに上記の他、ポリメチン系化合物（日本化薬（株）製：IR-820B）、無機材料系（信越化学工業（株）製：イッテルビウムUU-HP、住友金属工業（株）製：インジウムチンオキサイド）等が挙げられる。

[0022] 本発明の樹脂組成物における、光吸収剤の量は、ポリビニルアセタール樹脂100質量部に対し、下限値が、0.1質量部以上であることが好ましく、1質量部以上であることがより好ましく、4質量部以上であることがさらに好ましく、10質量部以上であってもよく、20質量部以上であってもよく、27質量部以上であってもよく、30質量部以上であってもよく、40質量部以上であってもよい。上記光吸収剤の量の上限値は、120質量部以下であることが好ましく、110質量部以下であることがより好ましく、105質量部以下であることがさらに好ましい。

本発明の樹脂組成物は、光吸収剤を1種のみ含んでいてもよいし、2種以

上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0023] <溶剤>

本発明の樹脂組成物は、溶剤を含む。溶剤は、樹脂組成物の樹脂成分をある程度溶解する限り、その種類等は特に定めるものではなく、アルコール系、セロソルブ系、ケトン系、アミド系、エーテル系、エステル系から選択することができ、アルコール系溶剤が好ましい。溶剤としてアルコール系溶剤を用いる場合、保護膜の除去工程においてアルコール系溶剤を含む除去溶剤による保護膜除去が容易である。

[0024] 本発明の樹脂組成物に含まれる溶剤としては、基板上の凹凸部の側面に保護膜を形成する観点で、沸点が100℃未満の溶剤が好ましい。

本発明の樹脂組成物では、樹脂組成物に含まれる溶剤のうち、80質量%以上がアルコール系溶剤であることが好ましく、90質量%以上がアルコール系溶剤であることがより好ましい。

[0025] 本発明で利用できるアルコール系溶剤としては、アルコール類、多価アルコール類、多価アルコールエーテル類から選択される少なくとも1種であることが好ましく、アルコール類から選択される少なくとも1種であることがより好ましい。

[0026] アルコール系溶剤の具体例としては、以下のものが挙げられる。

アルコール類としては、炭素数1～20の1価の直鎖または分岐の脂肪族アルコール類、炭素数4～20の1価の脂肪族環状アルコール類が挙げられる。例えば、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブチルアルコール、イソブタノール、セカンダリーブタノール、ターシャリーブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、3-メトキシ-2-プロパノール、3-メトキシ-1-プロパノール、1-オクタノール、シクロヘキサノール、ベンジルアルコール等が好ましく挙げられる。

多価アルコール類としては、炭素数2～20の2価以上の直鎖または分岐の脂肪族アルコール類、炭素数4～20の2価以上の脂肪族環状アルコール

類が挙げられる。水酸基の数は1分子内に2～6が好ましく、2～4がより好ましく、2または3がさらに好ましい。また、多価アルコール類は、炭化水素鎖中に1以上の炭素数2～6のアルキレンオキシ基を含有することが好ましい。例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキサンジオール、ペンタンジオール、グリセリン、ヘキサントリオール、チオジグリコール、2-メチルプロパンジオール等が好ましく挙げられる。

[0027] 多価アルコールエーテル類としては、炭素数3～20の2価以上の直鎖または分岐の脂肪族アルコール類の水酸基の水素原子が炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基により置換されたエーテル類、炭素数4～20の2価以上の脂肪族環状アルコール類の水酸基の水素原子が炭素数1～10の脂肪族炭化水素基、炭素数6～12の芳香族炭化水素基により置換されたエーテル類が挙げられる。また、多価アルコールエーテル類は、エーテル結合として、多価アルコールの水酸基がエーテル化されたエーテル結合以外に、炭化水素鎖中に1以上の炭素数2～6のアルキレンオキシ基を含有することが好ましい。例えば、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノノルマルブチルエーテル、エチレングリコールモノターシャリーブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、1-エトキシ-2-プロパノール、プロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル等が好ましく挙げられる。

[0028] アルコール系溶剤としては、炭素数 1 ～ 20 の 1 価の直鎖または分岐の脂肪族アルコール類が好ましく、炭素数 1 ～ 8 の 1 価の直鎖または分岐の脂肪族アルコール類が最も好ましく使用できる。

[0029] 本発明の樹脂組成物における、溶剤の量は、組成物に対し、下限値が、50 質量%以上であることが好ましく、70 質量%以上であることがより好ましく、80 質量%以上であることがさらに好ましく、85 質量%以上が一層好ましい。上記溶剤の量の上限値は、99 質量%以下であることが好ましく、95 質量%以下であることがより好ましい。

本発明の樹脂組成物は、溶剤を 1 種のみ含んでいてもよいし、2 種以上含んでいてもよい。2 種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0030] <離型剤>

本発明の樹脂組成物は、離型剤を含んでいてもよい。離型剤を用いることにより、剥離によって、保護膜を除去することが可能になる。

離型剤は、フッ素原子およびシリコン原子の少なくとも一方を含むことが好ましい。

フッ素原子を含む離型剤の例としては、住友スリーエム（株）製、フロラード FC-4430、FC-4431、旭硝子（株）製、サーフロン S-241、S-242、S-243、三菱マテリアル電子化成（株）製、エフトップ EF-PN31M-03、EF-PN31M-04、EF-PN31M-05、EF-PN31M-06、MF-100、OMNOVA 社製、Polyfox PF-636、PF-6320、PF-656、PF-6520、（株）ネオス製、フタージェント 250、251、222F、212M、DFX-18、ダイキン工業（株）製、ユニダイン DS-401、DS-403、DS-406、DS-451、DSN-403N、DIC（株）製、メガファック F-430、F-444、F-477、F-553、F-556、F-557、F-559、F-562、F-565、F-567、F-569、R-40、DuPont 社製、Capstone FS-3100

、Zonyl FSO-100が挙げられる。

[0031] シリコン原子を含む離型剤は、シリコーン樹脂が好ましく、具体的には、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、メチルヒドロジェンシリコーンオイル、アルキル変性シリコーンオイル、アルコキシ変性シリコーンオイル、ポリエーテルシリコーンオイル、メルカプト変性シリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、カルボキシ変性シリコーンオイル、アクリレート変性シリコーンオイル、メタクリレート変性シリコーンオイル、フッ素変性シリコーンオイル、ヒドロキシ基変性シリコーンオイルなどを挙げるができる。

また、市販品も使用することが可能であり、例えば商品名「BYK-300」、「BYK-301/302」、「BYK-306」、「BYK-307」、「BYK-310」、「BYK-315」、「BYK-313」、「BYK-320」、「BYK-322」、「BYK-323」、「BYK-325」、「BYK-330」、「BYK-331」、「BYK-333」、「BYK-337」、「BYK-341」、「BYK-344」、「BYK-345/346」、「BYK-347」、「BYK-348」、「BYK-349」、「BYK-370」、「BYK-375」、「BYK-377」、「BYK-378」、「BYK-UV3500」、「BYK-UV3510」、「BYK-UV3570」、「BYK-3550」、「BYK-SILCLEAN3700」、「BYK-SILCLEAN3720」（以上、ビックケミー・ジャパン（株）製）、商品名「AC FS 180」、「AC FS 360」、「AC S 20」（以上、Algin Chemie製）、商品名「ポリフロークL-400X」、「ポリフロークL-400HF」、「ポリフロークL-401」、「ポリフロークL-402」、「ポリフロークL-403」、「ポリフロークL-404」、「ポリフロークL-700」（以上、共栄社化学（株）製）、商品名「KP-301」、「KP-306」、「KP-109」、「KP-310」、「KP-310B」、「KP-323」、「KP-326」、「KP-341」、「KP-104

」、「KP-110」、「KP-112」、「KP-360A」、「KP-361」、「KP-354」、「KP-355」、「KP-356」、「KP-357」、「KP-358」、「KP-359」、「KP-362」、「KP-365」、「KP-366」、「KP-368」、「KP-369」、「KP-330」、「KP-650」、「KP-651」、「KP-390」、「KP-391」、「KP-392」、「KF-105」、「KF-6017」、「X-22-163A」、「X-22-169AS」、「X-22-160AS」、「X-22-164A」、「X-22-3710」、「X-22-167B」、「X-22-4272」（以上、信越化学工業（株）製）、商品名「LP-7001」、「LP-7002」、「SH28PA」、「8032 ADDITIVE」、「57 ADDITIVE」、「L-7604」、「FZ-2110」、「FZ-2105」、「67 ADDITIVE」、「8618 ADDITIVE」、「3 ADDITIVE」、「56 ADDITIVE」（以上、東レ・ダウコーニング（株）製）、「TEGO WET 270」（エボニック・デグサ・ジャパン（株）製）、「NBX-15」（（株）ネオス製）などの市販品を使用することができる。

[0032] 本発明の樹脂組成物における、離型剤の量は、溶剤を除く全成分に対し、0.001～1質量%であることが好ましく、0.001～0.1質量%であることがより好ましく、0.001～0.08質量%であることがさらに好ましい。

本発明の樹脂組成物は、離型剤を1種のみ含んでいてもよいし、2種以上含んでいてもよい。2種以上含む場合、合計量が上記範囲となることが好ましい。

[0033] <その他の成分>

本発明の樹脂組成物は、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の成分を含んでいてもよい。具体的には、他の高分子化合物、酸化防止剤、界面活性剤、密着促進剤および充填剤が例示される。

[0034] 本発明の樹脂組成物の25℃における粘度は1～500 mPa・sであることが好ましく、5～100 mPa・sであることがより好ましく、10～30 mPa・sであることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、膜の形成時（例えば、スプレー塗布時）に、素子の凹凸にもきれいに追従したコンフォーマルな保護膜が形成できる。

[0035] 本発明の組成物の収納容器としては従来公知の収納容器を用いることができる。また、収納容器としては、原材料や組成物中への不純物混入を抑制することを目的に、容器内壁を6種6層の樹脂で構成された多層ボトルや、6種の樹脂を7層構造にしたボトルを使用することも好ましい。このような容器としては例えば特開2015-123351号公報に記載の容器が挙げられ、これらの記載は本明細書に組み込まれる。

[0036] 本発明の樹脂組成物は、保護膜の形成に用いられる。本発明の保護膜は、半導体素子、イメージセンサー等を構成する各種部材や素子全体の保護に用いられる。

保護膜の厚さは、用途等に応じて適宜定めることができるが、1～10 μ mが好ましく、2～8 μ mがより好ましい。

本発明の保護膜は、波長355 nmまたは1064 nmにおける光学濃度が0.2以上であることが好ましく、0.3以上であることがより好ましく、0.6以上であることがさらに好ましく、1.0以上であることが一層好ましい。上記波長355 nmまたは1064 nmにおける光学濃度の上限は、特に定めるものではないが、20以下であることが好ましく、10以下であることがより好ましく、8以下であることがさらに好ましい。このような範囲とすることにより、レーザーアブレーション加工性がより効果的に発揮される。

本発明における光学濃度は、後述する実施例に記載の方法で測定される。

[0037] 本発明の樹脂組成物は、半導体等の素子の製造に好ましく用いられる。具体的には、本発明の樹脂組成物を用いて部材の上に保護膜を形成し、レーザーアブレーション加工を行った後、残存する保護膜を、溶剤を用いて除去す

ることを含む。

[0038] <保護膜形成工程>

保護膜形成工程では、本発明の樹脂組成物を用いて部材の上に保護膜を形成する。

本発明の保護膜を部材上に形成する方法としては、スピンコート、スリットコート、スプレーコート、インクジェットコートなど、一般的に知られている塗布方法を用いることができる。バンプ付き基板や段差付き基板など、凹凸のある基板を用いる場合には、凹凸の側面にも保護膜を形成するため、スプレーコート、インクジェットコート、または、スリットコートの使用が望ましい。

製膜後、レーザーアブレーション加工工程の前に、（溶剤乾燥のため）加熱工程を含むことも好ましい。

加熱温度は60～200℃で行うことが好ましく、80～120℃で行うことがより好ましい。

加熱時間は10～600秒が好ましく、30～300秒がより好ましく、40～90秒が更に好ましい。

加熱は通常の露光・現像機に備わっている手段で行うことができ、ホットプレート等を用いて行ってもよい。

[0039] <レーザーアブレーション加工工程>

レーザーアブレーション加工工程では、保護膜に対し、レーザーアブレーション加工を行う。レーザーアブレーション加工では、保護膜の一部が除去され、保護膜が除去された部位に、必要な加工が施されることが好ましい。ここで、レーザーアブレーション加工とは、レーザー光の照射により蒸発または分解する成分を含む被加工材料に対してレーザー光を選択的に照射することにより、選択的に露光された領域を除去する加工方法である。

本発明におけるレーザーアブレーション装置に用いられる光源波長に制限は無いが、赤外光、可視光、紫外光、遠紫外光、極紫外光、X線、電子線等を挙げることができ、好ましくは波長200～1300nm、より好ましく

は波長300～1200nm、特に好ましくは波長300～400nmまたは900～1200nmの光が好ましい。具体的には、YAGレーザー（1064nm）、YAG-THGレーザー（355nm）、エキシマレーザー（308nm、351nm）が好ましい。またレーザーのパルス幅は短い方が好ましく、100ns（ナノ秒）以下が好ましく、10ns以下がより好ましく、3ps以下が更に好ましい。

[0040] <除去工程>

除去工程では、溶剤を用いて残存する保護膜を除去する。溶剤としては、アルコール系溶剤、エステル系溶剤が好ましく、エステル系溶剤がより好ましい。除去後の金属膜等の異物再付着防止の観点から、沸点が100℃以上の溶剤がより好ましく、沸点が130℃以上の溶剤がさらに好ましい。除去方法としては、例えば、溶剤が満たされた槽中に部材を一定時間浸漬する方法（ディップ法）、ディップした容器全体を振とうさせる方法（振とう法）、部材表面に溶剤を表面張力によって盛り上げて一定時間静止することで除去する方法（パドル法）、部材表面に溶剤を噴霧する方法（スプレー法）、部材表面に高圧の溶剤を噴射する方法（シャワー法）、一定速度で回転している部材上に一定速度で溶剤吐出ノズルをスキャンしながら溶剤を吐出しつづける方法（ダイナミックディスペンス法）などを適用することができる。

アルコール系溶剤としては、上述の樹脂組成物に含まれる溶剤の所で述べたアルコール系溶剤が好ましい例として挙げられる。アルコール系溶剤としては沸点が100℃を超えることが好ましく、沸点が130℃を超えるアルコール系溶剤がより好ましい。より具体的には、沸点が100℃を超えるアルコール系溶剤（イソブチルアルコール、1-ブタノールなど）がより好ましく、沸点が130℃を超えるアルコール系溶剤（シクロヘキサノールなど）がさらに好ましい。上記アルコール系溶剤の沸点の上限は特に定めるものではないが、例えば、200℃以下とすることができる。沸点を200℃以下とすると、乾燥までの時間を短くでき、生産速度を向上させることができる。

エステル系溶剤としては、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸-*n*-ブチル、酢酸イソブチル、ギ酸アミル、酢酸イソアミル、プロピオン酸ブチル、酪酸イソプロピル、酪酸エチル、酪酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、アルキルオキシ酢酸アルキル（例：アルキルオキシ酢酸メチル、アルキルオキシ酢酸エチル、アルキルオキシ酢酸ブチル（例えば、メトキシ酢酸メチル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸ブチル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル等））、3-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：3-アルキルオキシプロピオン酸メチル、3-アルキルオキシプロピオン酸エチル等（例えば、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル等））、2-アルキルオキシプロピオン酸アルキルエステル類（例：2-アルキルオキシプロピオン酸メチル、2-アルキルオキシプロピオン酸エチル、2-アルキルオキシプロピオン酸プロピル等（例えば、2-メトキシプロピオン酸メチル、2-メトキシプロピオン酸エチル、2-メトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸メチル、2-エトキシプロピオン酸エチル））、2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸メチルおよび2-アルキルオキシ-2-メチルプロピオン酸エチル（例えば、2-メトキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-エトキシ-2-メチルプロピオン酸エチル等）、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2-オキソブタン酸メチル、2-オキソブタン酸エチル等が好ましい例として挙げられる。エステル系溶剤としては、沸点が100℃を超えることが好ましく、沸点が130℃を超えるエステル系溶剤がより好ましい。より具体的には、沸点が100℃を超えるエステル系溶剤（酢酸-*n*-ブチルなど）がより好ましく、沸点が130℃を超えるエステル系溶剤（プロピレングリコール1-モノメチルエーテル2-アセタートなど）がさらに好ましい。上記エステル系溶剤の沸点の上限は特に定めるものではないが、例えば、200℃以下とすることができる。沸点を200℃以下とすると、乾燥までの時間を

短くでき、生産速度を向上させることができる。

本発明で、保護膜の除去に用いる溶剤は、本発明の樹脂組成物の25℃における溶解度が0.5質量%以上であることが好ましく1～50質量%であることがより好ましい。このような範囲とすることにより、残存する保護膜をより効果的に除去できる。

実施例

[0041] 以下に実施例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下の実施例に示す材料、使用量、割合、処理内容、処理手順等は、本発明の趣旨を逸脱しない限り、適宜、変更することができる。従って、本発明の範囲は以下に示す具体例に限定されるものではない。

[0042] (1) 樹脂組成物の調製

下記表1または表2に記載の樹脂、光吸収剤、溶剤および離型剤を、表1または表2に記載の質量比率で混合し、樹脂組成物を調製した。

[0043] 光吸収剤の熱質量減少温度およびモル吸光係数は、以下の通り測定した。

<熱質量減少温度の測定>

熱量計測装置(TGA)を用い、10℃/分の昇温速度で昇温し、50質量%減少する温度(50%熱質量減少温度)を測定した。

<モル吸光係数の測定>

各光吸収剤をテトラヒドロフラン(THF)に溶解させて、355nmおよび1064nmの波長における吸収スペクトルを測定し、モル吸光係数を算出した。

結果を下記表1または表2に示す。光吸収剤b-1～b-3、b-10についての、355nmにおけるモル吸光係数は1000未満であった。また、光吸収剤b-4～b-9の1064nmにおけるモル吸光係数は1000未満であった。

<樹脂組成物の25℃における粘度の測定>

樹脂組成物を、E型粘度計を用い、25℃で測定した結果、実施例に用いた樹脂組成物の粘度は全て1～500mPa・sの範囲内であった。

[0044] (2) 保護膜の作製

(2-1) 各樹脂組成物を、直径4インチ（1インチは、2.54cmである）の円盤状のシリコンウェハ上に200 μ m径の半田バンプを複数形成した基板上にスピコートし、ホットプレート上で、100℃で2分間加熱し、半田バンプの無い平坦部において厚さ5 μ mの保護膜を作製し、保護膜積層体を得た。

(2-2) 別の作製方法として、上記と同じ基板上にスリットコートし、ホットプレート上で、100℃で2分間加熱し、同様に保護膜積層体を得た。

[0045] (3) 評価

(a) 塗布性

上記保護膜積層体の半田バンプの側面に付着している保護膜の厚みを、集束イオンビーム加工（FIB）装置を用いて断面を切り出して5か所計測し、その平均膜厚をバンプ側面の膜厚とした。平坦部と同じ厚みであることが、保護膜の溶解除去の均一性の観点から最も望ましいが、平坦部膜厚の1%以上付着していればよい。

A：バンプ側面の膜厚が平坦部膜厚に比べて50%以上だった。

B：バンプ側面の膜厚が平坦部膜厚に比べて50%未満1%以上だった。

C：バンプ側面に膜厚が1%未満の部分があった。

[0046] (b) 剥離耐性

上記保護膜積層体を、25℃の水の中に1時間浸漬させて、保護膜の変化を観察した。溶解や膨潤などの変化が無ければ水を使用する工程中での剥離耐性が良好であると推定できる。以下の基準で評価した。変化の見られない、Aが最も好ましい結果となる。

A：変化が見られなかった。

B：膨潤などの変化が見られたが、完全に溶解することなく実用上問題なく使用できた。

C：完全に溶解し、保護膜として使用できなかった。

[0047] (c) レーザー加工性（レーザーアブレーション加工における除去適性）

上記保護膜積層体の保護膜上に、 $60\mu\text{m}$ 角のレーザビームを集光し、パルス幅 5ns 、繰返し周波数 50Hz 、走査速度 1.5mm/s で、 5mm 走査した後、走査方向に直角に $50\mu\text{m}$ ずらして、もう1回走査することで、幅 $100\mu\text{m}$ 、長さ 5mm のラインを表1または2に記載の波長のレーザ光を用いて作製し、保護膜のレーザアブレーション加工の加工適性を確認した。光学顕微鏡を用いてラインの形状を観察し、以下の基準で評価した。Aが最も好ましい。

A：ライン上に保護膜の残渣が全くなく、きれいなラインが作製できた。

B：ライン側壁にわずかに凹凸があるものの、ライン上には保護膜の残渣がなく、問題なく使用できるものであった。

C：ライン上に保護膜の残渣がややあるが、実用上問題なく使用できるものであった。

D：保護膜の残渣が残り、使用できないものであった。

[0048] (d) 保護膜上の金属膜の形成

前記レーザ加工後の保護膜積層体の上に、スパッタ法により銅を 100nm 形成し、金属膜付きの保護膜積層体を得た。

[0049] (e) 保護膜の除去性

上記金属膜付きの保護膜積層体を用いて、表1または表2に記載の溶解除去（表に、「溶解1」、「溶解2」の何れかを記載）もしくは剥離除去方法（表に「剥離」と記載）で、保護膜の除去性を確認した。

[0050] (f-1) 溶解除去1（溶解1）

上記金属膜付きの保護膜積層体を、 25°C の2-プロパノールの中に2分間浸漬させた後、取り出し、さらに 10mL の2-プロパノールでかけ洗いを行い保護膜の除去性を目視にて確認した。以下の基準で評価した。

A：残渣なく除去できた。

B：残渣が残った。

また、保護膜除去後に除去液中の金属膜が再付着すると問題であるので、金属膜の再付着を光学顕微鏡にて確認した。

A : 再付着はなかった。

B : 再付着が 10 か所未満あった。

C : 再付着が 10 か所以上あった。

[0051] (f-2) 溶解除去 2 (溶解 2)

上記金属膜付きの保護膜積層体を、25℃のプロピレングリコール 1-モノメチルエーテル 2-アセタートの中に浸漬してふたを閉めて密閉し、60 Hz で振とうさせた後、保護膜除去後の基板を取り出して、大気中で乾燥させ、保護膜の除去性と金属膜の再付着を、上記と同じ基準にて評価した。

[0052] (f-3) 剥離除去性 (剥離)

上記金属膜付きの保護膜積層体の保護膜の端部 2 cm にスコッチテープを貼りつけた。貼りつけたスコッチテープをシリコンウェハ面に対して垂直方向に引張り、剥離の除去性を目視にて確認した。以下の基準で評価した。また、金属膜の再付着を、上記と同じ基準にて評価した。

A : 残渣なく除去できた。

B : 残渣が残った。

[0053] (g) 保護膜の光学濃度

各樹脂組成物を、直径 4 インチ (1 インチは、2.54 cm である) の円盤状のガラス上にスピンコートし、ホットプレート上で、100℃で 2 分間加熱し、厚さ 5 μ m の保護膜を作製した。ガラス上に塗布した保護膜の透過スペクトルを測定し、355 nm および 1064 nm の透過率における、OD 値 (光学濃度) を算出した。

[0054]

[表1]

	樹脂	光吸収剤				溶剤			離型剤		塗布性			光学速度			レーザー加工性		除去性		
		種類	質量	50%質量減少温度		モル吸光係数		種類	質量	種類	質量	塗布方法	側面塗布性	波長	OD値	剥離耐性	レーザー波長	加工性	方法	除去性	再付着性
						波長															
実施例1	a-1	9.6	b-1	410℃	1064	16000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	1064	0.3	A	1064	B	溶解1	A	B
実施例2	a-2	9.6	b-1	410℃	1064	16000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	1064	0.3	A	1064	B	溶解1	A	B
実施例3	a-3	9.6	b-1	410℃	1064	16000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	1064	0.3	A	1064	B	溶解1	A	B
実施例4	a-4	9.6	b-1	410℃	1064	16000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	1064	0.3	A	1064	B	溶解1	A	B
実施例5	a-1	9.6	b-2	400℃	1064	16000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	1064	0.3	A	1064	B	溶解1	A	B
実施例6	a-1	9.6	b-3	410℃	1064	16000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	1064	0.3	A	1064	B	溶解1	A	B
実施例7	a-1	9.6	b-4	370℃	355	18000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	355	0.3	A	355	B	溶解1	A	B
実施例8	a-1	9.6	b-5	200℃	355	13000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	355	1.1	A	355	C	溶解1	A	B
実施例9	a-1	9.6	b-6	220℃	355	13000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	355	1.0	A	355	C	溶解1	A	B
実施例10	a-1	9.6	b-7	270℃	355	13000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	355	1.0	A	355	C	溶解1	A	B
実施例11	a-1	9.6	b-8	380℃	355	12500	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	355	0.5	A	355	B	溶解1	A	B
実施例12	a-1	9.6	b-9	390℃	355	42000	0.4	c-1	90	-	-	スピン	B	355	1.0	A	355	B	溶解1	A	B
実施例13	a-1	9.6	b-1	410℃	1064	16000	0.4	c-2	90	-	-	スピン	B	1064	1.0	A	1064	B	溶解1	A	B
実施例14	a-1	9	b-4	370℃	355	18000	1	c-1	90	-	-	スピン	B	355	1.1	A	355	B	溶解1	A	B
実施例15	a-1	8	b-4	370℃	355	18000	2	c-1	90	-	-	スピン	B	355	1.4	A	355	A	溶解1	A	B
実施例16	a-1	7	b-4	370℃	355	18000	3	c-1	90	-	-	スピン	B	355	2.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例17	a-1	5	b-4	370℃	355	18000	5	c-1	90	-	-	スピン	B	355	4.8	B	355	A	溶解1	A	B
実施例18	a-1	9	b-8	380℃	355	12500	1	c-1	90	-	-	スピン	B	355	1	A	355	B	溶解1	A	B
実施例19	a-1	8	b-8	380℃	355	12500	2	c-1	90	-	-	スピン	B	355	2	A	355	A	溶解1	A	B
実施例20	a-1	7	b-8	380℃	355	12500	3	c-1	90	-	-	スピン	B	355	3	A	355	A	溶解1	A	B
実施例21	a-1	5	b-8	380℃	355	12500	5	c-1	90	-	-	スピン	B	355	5.0	A	355	A	溶解1	A	B

[表2]

	樹脂		光吸収資料					溶剤			離型剤			保護膜の評価								
			種類	質量	50%質量減少温度	モル吸光係数		種類	質量	種類	質量	塗布性		光学濃度		剝離耐性	レーザー加工性		除去性			
	波長	モル吸光係数				塗布方法	側面塗布性					波長	OD値	加工性	方法		除去性	再付着性				
																			重量			
実施例22	a-1	9	b-9	390℃	355	42000	1	c-1	90	-	-	-	スピン	B	355	1.5	A	355	B	溶解1	A	B
実施例23	a-1	8	b-9	390℃	355	42000	2	c-1	90	-	-	-	スピン	B	355	2.9	A	355	A	溶解1	A	B
実施例24	a-1	7	b-9	390℃	355	42000	3	c-1	90	-	-	-	スピン	B	355	4.2	A	355	A	溶解1	A	B
実施例25	a-1	5	b-9	390℃	355	42000	5	c-1	90	-	-	-	スピン	B	355	6.0	A	355	A	溶解1	A	B
実施例26	a-1	9.6	b-1	410℃	1064	16000	0.4	c-1	90	d-1	0.004	0.004	スピン	B	1064	0.3	A	1064	B	剥離	A	A
実施例27	a-1	9.6	b-1	410℃	1064	16000	0.4	c-1	90	d-2	0.004	0.004	スピン	B	1064	0.3	A	1064	B	剥離	A	A
実施例28	a-1	9.97	b-10	410℃	1064	72000	0.03	c-2	90	-	-	-	スピン	C	1064	0.1	A	1064	C	溶解1	A	B
実施例29	a-1	7	b-4	370℃	355	18000	3	c-3	90	-	-	-	スピン	B	355	2.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例30	a-1	7	b-4	370℃	355	18000	3	c-4	90	-	-	-	スピン	C	355	2.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例31	a-1	7	b-4	370℃	355	18000	3	c-5	90	-	-	-	スピン	B	355	2.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例32	a-1	7	b-4	370℃	355	18000	3	c-6	90	-	-	-	スピン	C	355	2.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例33	a-1	7	b-4	370℃	355	18000	3	c-7	90	-	-	-	スピン	B	355	2.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例34	a-1	7	b-4	370℃	355	18000	3	c-8	90	-	-	-	スピン	C	355	2.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例35	a-4	5	b-8	380℃	355	12500	5	c-1	90	-	-	-	スピン	B	355	4.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例36	a-4	5	b-8	380℃	355	12500	5	c-1	90	-	-	-	スリット	A	355	4.7	A	355	A	溶解1	A	B
実施例37	a-4	5	b-8	380℃	355	12500	5	c-1	90	-	-	-	スリット	A	355	4.7	A	355	A	溶解2	A	A
比較例1	a-1	10	-	-	-	-	-	c-1	90	-	-	-	スピン	B	-	-	A	355	D	溶解1	A	B
比較例2	a-1	10	-	-	-	-	-	c-1	90	-	-	-	スピン	B	-	-	A	1064	D	溶解1	A	B
比較例3	a-5	10	b-4	370℃	355	18000	-	c-1	90	-	-	-	スピン	B	-	-	C	355	A	溶解1	A	B
比較例4	a-5	10	b-4	370℃	355	18000	-	c-1	90	-	-	-	スピン	B	-	-	C	1064	A	溶解1	A	B

[0055] 上記表1または表2における各成分は以下の通りである。

＜樹脂（ポリビニルアセタールまたは比較用樹脂）＞

- （a-1）ポリビニルブチラール、B30T（（株）クラレ製）
- （a-2）ポリビニルブチラール、B60H（（株）クラレ製）
- （a-3）ポリビニルブチラール、B30-HH（（株）クラレ製）
- （a-4）ポリビニルブチラール、BL-7（積水化学工業（株）製）
- （a-5）ポリ（N-イソプロピルアクリルアミド）（アルドリッチ社製）
（比較用樹脂）

[0056] ＜光吸収剤＞

- （b-1）NIR-AM1（アミニウム系化合物、ナガセケムテックス社製）
- （b-2）CIR-960（アミニウム系化合物、日本カーリット（株）製）
- （b-3）CIR-963（アミニウム系化合物、日本カーリット（株）製）
- （b-4）TINUVIN 1130（ベンゾトリアゾール系化合物、BASF社製）
- （b-5）TINUVIN P（ベンゾトリアゾール系化合物、BASF社製）
- （b-6）TINUVIN 329（ベンゾトリアゾール系化合物、BASF社製）
- （b-7）TINUVIN 99-2（ベンゾトリアゾール系化合物、BASF社製）
- （b-8）TINUVIN 400（トリアジン系化合物、BASF社製）
- （b-9）TINUVIN 477（トリアジン系化合物、BASF社製）
- （b-10）NIR-IM1（ジインモニウム系化合物、ナガセケムテックス社製）

[0057] ＜溶剤＞

- (c-1) 2-プロパノール
- (c-2) 1-メトキシ-2-プロパノール
- (c-3) エタノール
- (c-4) 1-ブタノール
- (c-5) 1-プロパノール
- (c-6) 1-オクタノール
- (c-7) メタノール
- (c-8) 2-ブタノール

[0058] <離型剤>

- (d-1) KF-6017 (シリコン系化合物、信越化学工業(株)製)
- (d-2) F-553 (フッ素系化合物、DIC(株)製)

[0059] 上記結果から明らかなとおり、本発明の樹脂組成物は、レーザー加工性に優れ、かつ、除去性に優れていることが分かった。

これに対し、光吸収剤を配合しない場合(比較例1、2)、レーザー加工性が劣っていた。一方、ポリビニルアセタール以外の樹脂を用いた場合(比較例3、4)、剥離耐性が劣っていた。

請求の範囲

- [請求項1] ポリビニルアセタール、光吸収剤および溶剤を含む、保護膜形成用の樹脂組成物。
- [請求項2] 前記ポリビニルアセタールが、ポリビニルブチラールを含む、請求項1に記載の樹脂組成物。
- [請求項3] 前記光吸収剤が、190～1200nmの範囲のいずれかの1つ以上の波長の光を吸収する、請求項1または2に記載の樹脂組成物。
- [請求項4] 前記光吸収剤の、10℃/分で昇温したときの50%熱質量減少温度が、300℃以上である、請求項1～3のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項5] 前記光吸収剤が、波長355nmにおけるモル吸光係数が5000以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項6] 前記光吸収剤が、イミダゾール系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、ベンゾエート系化合物およびトリアジン系化合物から選択される少なくとも1種である、請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項7] 前記光吸収剤が、ベンゾトリアゾール系化合物およびトリアジン系化合物から選択される少なくとも1種である、請求項5に記載の樹脂組成物。
- [請求項8] 前記光吸収剤が、波長1064nmにおけるモル吸光係数が5000以上である、請求項1～4のいずれか1項に記載の樹脂組成物。
- [請求項9] 前記光吸収剤が、シアニン系化合物、メロシアニン系化合物、ベンゼンチオール系金属錯体、メルカプトフェノール系金属錯体、芳香族ジアミン系金属錯体、ジインモニウム系化合物、アミニウム系化合物、ニッケル錯体化合物、フタロシアニン系化合物、アントラキノン系化合物およびナフタロシアニン系化合物から選択される少なくとも1種である、請求項8に記載の樹脂組成物。
- [請求項10] 前記光吸収剤が、ジインモニウム系化合物およびアミニウム系化合物

から選択される少なくとも1種である、請求項8に記載の樹脂組成物。

[請求項11] 前記樹脂組成物の25℃における粘度が1～500 mPa・sである、請求項1～10のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項12] さらに、離型剤を含む、請求項1～11のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項13] 前記光吸収剤を、前記ポリビニルアセタール100質量部に対し、10質量部以上含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項14] 前記光吸収剤を、前記ポリビニルアセタール100質量部に対し、20質量部以上含む、請求項1～12のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項15] 前記溶剤がアルコール系溶剤である、請求項1～14のいずれか1項に記載の樹脂組成物。

[請求項16] 請求項1～15のいずれか1項に記載の樹脂組成物から形成される保護膜。

[請求項17] 前記保護膜の膜厚が1～10 μmである、請求項16に記載の保護膜。

[請求項18] 前記保護膜の、波長355 nmまたは1064 nmの光学濃度が1.0以上である、請求項16または17に記載の保護膜。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08L29/14(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08L1/00-101/14, C08K3/00-13/08

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	1996-2017
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2017	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2017

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 09-258445 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 03 October 1997 (03.10.1997), claims; paragraphs [0103] to [0120]; table 1 (Family: none)	1-18
X	JP 11-119450 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 30 April 1999 (30.04.1999), claims; paragraphs [0053] to [0068]; tables 11 to 12 (Family: none)	1-18

☒ 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
13 September 2017 (13.09.17)

Date of mailing of the international search report
26 September 2017 (26.09.17)

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2017/026785

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-103620 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 11 April 2000 (11.04.2000), claims; paragraphs [0036] to [0064]; tables 1 to 3 & US 6214506 B1 & EP 977089 A1 claims; paragraphs [0054] to [0081]; tables 1 to 3	1-18
X	JP 09-311488 A (Ricoh Co., Ltd.), 02 December 1997 (02.12.1997), claims; paragraphs [0084] to [0270]; tables 21 to 45 (Family: none)	1-18
X	JP 08-311363 A (Ricoh Co., Ltd.), 26 November 1996 (26.11.1996), claims; paragraphs [0011], [0021], [0041] to [0103]; tables 1 to 5 (Family: none)	1-18
X	JP 04-070667 A (Konica Corp.), 05 March 1992 (05.03.1992), claims; page 3, upper left column, lines 2 to 6; page 4, upper right column, line 16 to page 10, upper left column, line 5; page 11, lower right column, line 1 to page 13, upper left column, line 18 (Family: none)	1-18

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L29/14(2006.01)i, C08K5/00(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl. C08L1/00 - 101/14, C08K3/00 - 13/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2017年
日本国実用新案登録公報	1996-2017年
日本国登録実用新案公報	1994-2017年

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

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 09-258445 A（富士写真フイルム株式会社）1997.10.03, 特許請求の範囲, 段落 [0103] - [0120], [表1] （ファミリーなし）	1-18
X	JP 11-119450 A（富士ゼロックス株式会社）1999.04.30, 特許請求の範囲, 段落 [0053] - [0068], [表11] - [表12]（ファミリーなし）	1-18

☒ 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

13.09.2017

国際調査報告の発送日

26.09.2017

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（ISA/J P）

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官（権限のある職員）

松浦 裕介

4 J

5579

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2000-103620 A (三菱化学株式会社) 2000.04.11, 特許請求の範囲, 段落 [0036] – [0064], [表1] – [表3] & US 6214506 B1 & EP 977089 A1, 特許請求の範囲, 段落 [0054] – [0081], [Table 1] – [Table 3]	1-18
X	JP 09-311488 A (株式会社リコー) 1997.12.02, 特許請求の範囲, 段落 [0084] – [0270], [表21] – [表45] (ファミリーなし)	1-18
X	JP 08-311363 A (株式会社リコー) 1996.11.26, 特許請求の範囲, 段落 [0011], [0021], [0041] – [0103], [表1] – [表5] (ファミリーなし)	1-18
X	JP 04-070667 A (コニカ株式会社) 1992.03.05, 特許請求の範囲, 第3頁左上欄第2行–第6行, 第4頁右上欄第16行–第10頁左上欄第5行, 第11頁右下欄第1行–第13頁左上欄第18行 (ファミリーなし)	1-18