

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5305502号
(P5305502)

(45) 発行日 平成25年10月2日(2013.10.2)

(24) 登録日 平成25年7月5日(2013.7.5)

(51) Int. Cl.	F I
G02F 1/1339 (2006.01)	G02F 1/1339 500
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027
G03F 7/033 (2006.01)	G03F 7/033
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R

請求項の数 15 (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願2008-57895 (P2008-57895)
 (22) 出願日 平成20年3月7日(2008.3.7)
 (65) 公開番号 特開2009-216790 (P2009-216790A)
 (43) 公開日 平成21年9月24日(2009.9.24)
 審査請求日 平成23年2月3日(2011.2.3)

(73) 特許権者 000004086
 日本化薬株式会社
 東京都千代田区富士見1丁目11番2号
 (72) 発明者 梅山 智江
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 川田 義浩
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内
 (72) 発明者 宮川 直房
 東京都北区志茂3-31-12 日本化薬
 株式会社 機能化学品研究所内

審査官 植田 高盛

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 機能素子及びそれに用いられるネガ型感光性樹脂組成物並びに機能素子の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

第1の基板上にフォトリソグラフにより設けられたパターン化された構造体を介して、第2の基板を圧着させて2個の基板を接着させた機能素子において、前記構造体を形成する為の樹脂組成物が(A)アクリルモノマ、(B)ヒドロキシスチレンとスチレンを共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノール樹脂、(C)光重合開始剤及び(D)エポキシ化合物を含有するネガ型感光性樹脂組成物であることを特徴とする機能素子。

【請求項2】

ネガ型感光性樹脂組成物が、更に溶剤を含有するものである請求項1に記載の機能素子。

【請求項3】

共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノール樹脂の構成成分であるヒドロキシスチレンのモル配合比率が、60モル%~95モル%である請求項1又は請求項2に記載の機能素子。

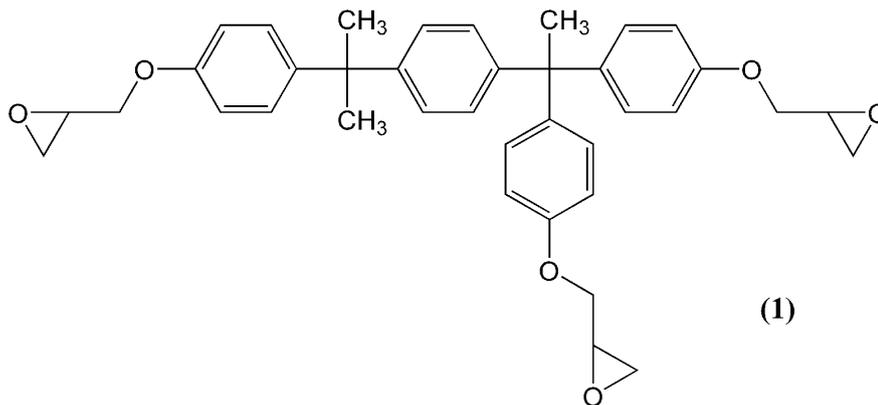
【請求項4】

ネガ型感光性樹脂組成物中の(D)エポキシ化合物の軟化点が40~110である請求項1乃至請求項3のいずれか一項に記載の機能素子。

【請求項5】

(D)エポキシ化合物が、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールと1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンの重合物または下記式(1)で示されるエポキシ化合物である請求項4に記載の機能素子。

【化 1】



(1)

10

【請求項 6】

ネガ型感光性樹脂組成物中の (D) エポキシ化合物の (A)、(B)、(C) 及び (D) の合計量中に占める割合が、重量比で 5% ~ 50% である請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか一項に記載の機能素子。

【請求項 7】

機能素子が液晶表示素子に用いる素子である請求項 1 乃至請求項 6 のいずれか一項に記載の機能素子。

20

【請求項 8】

第 1 の基板の上に (A) アクリルモノマ -、(B) ヒドロキシスチレンとスチレンを共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ - ル樹脂、(C) 光重合開始剤及び (D) エポキシ化合物を含有するネガ型感光性樹脂組成物を用いてフォトリソグラフにより構造体を設け、次いで該構造体上に第 2 の基板を圧着させることを特徴とする 2 個の基板を一体化させた機能素子の製造方法。

【請求項 9】

機能素子が液晶表示素子である請求項 8 に記載の製造方法。

【請求項 10】

(A) アクリルモノマ -、(B) ヒドロキシスチレンとスチレンを共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ - ル樹脂、(C) 光重合開始剤及び (D) エポキシ化合物を含有する樹脂組成物であって、第 1 の基板の上にフォトリソグラフにより設けられたパターン化された構造体を介して、第 2 の基板を圧着させて 2 個の基板を接着させた機能素子を作成する上で用いられる、前記構造体を形成する為のネガ型感光性樹脂組成物。

30

【請求項 11】

ネガ型感光性樹脂組成物が、更に溶剤を含有するものである請求項 10 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 12】

共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノール樹脂の構成成分であるヒドロキシスチレンのモル配合比率が、60モル% ~ 95モル%である請求項 10 または請求項 11 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

40

【請求項 13】

ネガ型感光性樹脂組成物中の (D) エポキシ化合物の軟化点が 40 ~ 110 である請求項 10 乃至請求項 12 のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 14】

(D) エポキシ化合物が、2, 2 - ビス(ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノ - ルと 1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサンの重合物または上記式 (1) で示されるエポキシ化合物である請求項 13 に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【請求項 15】

50

ネガ型感光性樹脂組成物中の(D)エポキシ化合物の(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量中に占める割合が、重量比で5%~50%である請求項10乃至請求項14のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物を用いた電子部品となる機能素子及びその製造方法に関する。更に詳しくは、液晶表示素子等として有用な機能素子及びこの製造に用い得るネガ型感光性樹脂組成物並びに該ネガ型感光性樹脂組成物を用いた機能素子の製造方法に関する。

10

【背景技術】

【0002】

感光性樹脂組成物は、基板上にフォトリソグラフ技術を使用して任意の微細パターンを形成出来ることが最大の特徴である。回路基板の表面保護用としてのソルダレジストや微細構造センサ作成用としてのMEMS(Micro Electro Mechanical System)用レジスト等がその一例である。最近においては、単一基板上にフォトリソグラフ的に任意の微細パターンを形成するだけでなく、感光性組成物を使用してフォトリソグラフによりパターン化した後、対向基板と接着させて両基板間を支持または固定する目的で使用する方法が提案されている。その例として、集積回路素子に形成された電極パットの接続方法(特許文献1)、回路基板の接着方法(特許文献2)、半導体パッケージの製造方法(特許文献3)、液晶素子の製造方法(特許文献4)等が挙げられる。また、特許文献5ではポジ型感光性樹脂組成物を用いて、更に、特許文献6では部分水添されたアルカリ可溶性ポリマ-を使用した感光性組成物を用いて、前記用途向けに接着性改良を検討している。

20

【0003】

【特許文献1】特許第3050345号公報

【特許文献2】特許第2660943号公報

【特許文献3】特開2003-347357号公報

【特許文献4】特開2004-163459号公報

【特許文献5】特開2005-181976号公報

【特許文献6】特開2007-304355号公報

30

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

しかしながら、従来公知の感光性樹脂組成物を前記接着用途で使用する場合には、接着性能に課題が残ると指摘されており、また、特許文献5ではポジ型感光性樹脂組成物で接着性の検討は実施しているものの、該感光性樹脂組成物の解像性に関しては40μm程度の解像性しか示しておらず十分な検討はなされていない。更に、特許文献6では解像性を改良しているが、残渣やスカム等のパタ-ニング性について満足の得られるものではない。このように、接着性、耐熱性に優れ且つ解像性にも優れた前記用途向けネガ型感光性樹脂組成物の検討はまだ不十分であった。

40

【0005】

本発明は、対向配置される2つの基板をネガ型感光性樹脂組成物から得られた構造体を介して接着させた機能素子において、残渣やスカムが発生しにくく、優れたパターン解像性を有し、且つ対向基板との接着性にも優れたネガ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは前記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の組成を有したネガ型感光性樹脂組成物が前記課題を解決するものであることを見出し、本発明を完成させた

50

ものである。即ち、本発明は、

(1) 第1の基板の上にフォトリソグラフにより設けられたパターン化された構造体を介して、第2の基板を圧着させて2個の基板を接着させた機能素子において、前記構造体を形成する為の樹脂組成物が(A)アクリルモノマ-、(B)ヒドロキシスチレン類とスチレン類を必須成分として共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ-ル樹脂、(C)光重合開始剤及び(D)エポキシ化合物を含有するネガ型感光性樹脂組成物であることを特徴とする前記機能素子；

【0007】

(2) ネガ型感光性樹脂組成物が、更に溶剤を含有するものである上記(1)に記載の機能素子；

10

(3) ネガ型感光性樹脂組成物中の(B)成分が、ヒドロキシスチレンとスチレンを共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ-ル樹脂である上記(1)または(2)に記載の機能素子；

(4) 共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ-ル樹脂の構成成分であるヒドロキシスチレン類のモル配合比率が、60モル%~95モル%である上記(1)乃至(3)のいずれか一項に記載の機能素子；

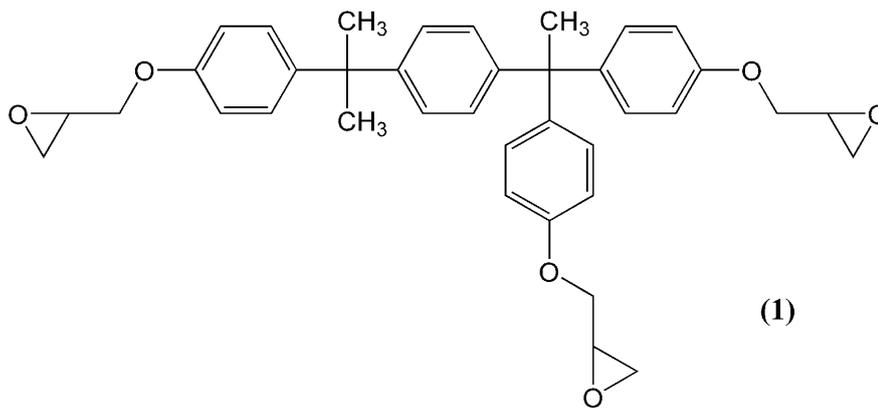
【0008】

(5) ネガ型感光性樹脂組成物中の(D)エポキシ化合物の軟化点が40~110である上記(1)乃至(4)のいずれか一項に記載の機能素子；

(6) (D)エポキシ化合物が、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノ-ルと1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンの重合物または下記式(1)で示されるエポキシ化合物である上記(5)に記載の機能素子；

20

【化1】



30

【0009】

(7) ネガ型感光性樹脂組成物中の(D)エポキシ化合物の(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量中に占める割合が、重量比で5%~50%である上記(1)乃至(6)のいずれか一項に記載の機能素子；

40

(8) 機能素子が液晶表示素子に用いる素子である上記(1)乃至(7)のいずれか一項に記載の機能素子；

【0010】

(9) 第1の基板の上に(A)アクリルモノマ-、(B)ヒドロキシスチレン類とスチレン類を必須成分として共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ-ル樹脂、(C)光重合開始剤及び(D)エポキシ化合物を含有するネガ型感光性樹脂組成物を用いてフォトリソグラフにより構造体を設け、次いで該構造体上に第2の基板を圧着させることを特徴とする2個の基板を一体化させた機能素子の製造方法；

(10) 機能素子が液晶表示素子である上記(9)に記載の製造方法；

【0011】

50

(11) (A) アクリルモノマ -、(B) ヒドロキシスチレン類とスチレン類を必須成分として共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ - ル樹脂、(C) 光重合開始剤及び(D) エポキシ化合物を含有する樹脂組成物であって、第1の基板上にフォトリソグラフィにより設けられたパターン化された構造体を介して、第2の基板を圧着させて2個の基板を接着させた機能素子を作成する上で用いられる、前記構造体を形成する為のネガ型感光性樹脂組成物；

(12) ネガ型感光性樹脂組成物が、更に溶剤を含有するものである上記(11)に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

【0012】

(13) ネガ型感光性樹脂組成物中の(B)成分が、ヒドロキシスチレンとスチレンを共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ - ル樹脂である上記(11)または(12)に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

(14) 共重合させて得られたアルカリ可溶性樹脂の構成成分であるヒドロキシスチレン類のモル配合比率が、60モル%～95モル%である上記(11)乃至(13)のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

(15) ネガ型感光性樹脂組成物中の(D)エポキシ化合物の軟化点が40～110である上記(11)乃至(14)のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

【0013】

(16) (D)エポキシ化合物が、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノ - ルと1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンの重合物または上記式(1)で示されるエポキシ化合物である上記(15)に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

(17) ネガ型感光性樹脂組成物中の(D)エポキシ化合物の(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量中に占める割合が、重量比で5%～50%である上記(11)～(16)のいずれか一項に記載のネガ型感光性樹脂組成物；

に関する。

【発明の効果】

【0014】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物を用いた機能素子はパターン解像性が高く、残渣やスカムが発生しにくく、基板に対する接着性にすぐれているので、液晶表示素子、プラズマ表示素子、電子回路素子、光半導体素子(受光素子、発光素子、CMOS、CCDチップ等)、MEMS作成用素子等の機能素子として有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0015】

以下、本発明について詳細に説明する。

本発明の機能素子は、第1の基板上にフォトリソグラフィにより設けられたパターン化された構造体を介して、第2の基板を圧着させて2個の基板を接着させたものであり、且つ前記構造体を形成する為の樹脂組成物が(A)アクリルモノマ -、(B)ヒドロキシスチレン類とスチレン類を必須成分として共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ - ル樹脂、(C)光重合開始剤及び(D)エポキシ化合物を含有するネガ型感光性樹脂組成物であることを特徴とする。

【0016】

本発明の機能素子に使用されるネガ型感光性樹脂組成物に含有される(A)アクリルモノマ -としては、メタクリル基またはアクリル基を有し重合性を有するモノマ -が制限なく使用されるものであり、感光性樹脂組成物として通常に用いられるものの中から任意に選ぶことが出来る。使用し得るアクリルモノマ -としては、例えば、2-アクリロイルオキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレ - ト、2-メタクリロイルオキシエチル2-ヒドロキシプロピルフタレ - ト、2-ヒドロキシエチルアクリレ - ト、2-ヒドロキシエチルメタクリレ - ト、ジエチレングリコ - ルモノエチルエ - テルアクリレ - ト、ジエチレングリコ - ルモノエチルエ - テルメタクリレ - ト、イソボルニルアクリレ - ト、イソボルニルメタクリレ - ト、3-メトキシブチルアクリレ - ト、3-メトキシブチルメタクリレ -

10

20

30

40

50

ト、エチレングリコ-ルジアクリレ-ト、エチレングリコ-ルジメタクリレ-ト、ジエチレングリコ-ルジアクリレ-ト、ジエチレングリコ-ルジメタクリレ-ト、テトラエチレングリコ-ルジアクリレ-ト、テトラエチレングリコ-ルジメタクリレ-ト、ビスフェノキシエタノ-ルフルオレンジアクリレ-ト、ビスフェノキシエタノ-ルフルオレンジメタクリレ-ト、1,6-ヘキサンジオ-ルジアクリレ-ト、1,6-ヘキサンジオ-ルジメタクリレ-ト、1,9-ノナンジオ-ルジアクリレ-ト、1,9-ノナンジオ-ルジメタクリレ-ト、トリメチロ-ルプロパントリアクリレ-ト、トリメチロ-ルプロパントリメタクリレ-ト、ペンタエリスリト-ルトリアクリレ-ト、ペンタエリスリト-ルトリメタクリレ-ト、ペンタエリスリト-ルトetraアクリレ-ト、ペンタエリスリト-ルトetrametaクリレ-ト、ジペンタエリスリト-ルペンタアクリレ-ト、ジペンタエリスリト-ルペンタメタクリレ-ト、ジペンタエリスリト-ルヘキサアクリレ-ト、ジペンタエリスリト-ルヘキサメタクリレ-ト、トリ(2-アクリロイルオキシエチル)ホスフェ-ト、トリ(2-メタクリロイルオキシエチル)ホスフェ-ト等を挙げることが出来る。これらは、KAYARAD TC-110S、TC-120S、HDDA、HX-220、R-604、TMP TA、DPHA、DPHA-40H、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120(いずれも日本化薬(株)製)等、ビスコ-ト260、312、335HP、295、300、360、GPT、3PA、400(いずれも大阪有機化学工業(株)製)等として市場から容易に入手することが出来る。

【0017】

これらのアクリルモノマ-のうち、3個以上のメタクリル基またはアクリル基を有する(メタ)アクリル酸エステル類が好ましく、特に、トリメチロ-ルプロパントリアクリレ-ト、ペンタエリスリト-ルトリアクリレ-ト、ペンタエリスリト-ルトetraアクリレ-ト、ジペンタエリスリト-ルペンタアクリレ-ト、ジペンタエリスリト-ルヘキサアクリレ-ト等が好ましい例として挙げられる。

これらのアクリルモノマ-は、単独であるいは2種以上を組み合わせ使用することが出来る。

【0018】

現像性、接着性を考慮した場合、これら(A)アクリルモノマ-の、(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量中に占める割合が重量比で20%~70%であることが好ましく、30%~60%が特に好ましい。20%未満または70%を超える場合は、フォトリソグラフ工程での現像性に劣る虞がある。

【0019】

本発明の機能素子に使用されるネガ型感光性樹脂組成物に含有される(B)成分としてはヒドロキシスチレン類とスチレン類を必須成分として共重合させて得られたアルカリ可溶性フェノ-ル樹脂が用いられる。

ヒドロキシスチレン類としては、1乃至4個の炭素数1~5のアルキル基で置換されていてもよく、例えば、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、3-メチル-4-ヒドロキシスチレン、3-エチル-4-ヒドロキシスチレン等が挙げられ、p-ヒドロキシスチレンが好ましい。

スチレン類としては、ハロゲン原子等の置換基を有していてもよい1乃至5個の炭素数1~5のアルキル基、1乃至5個の炭素数1~5のアルコキシ基や1乃至5個の塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子で置換されていてもよく、例えば、スチレン、o-メチルスチレン、m-メチルスチレン、p-メチルスチレン、o-メトキシスチレン、m-メトキシスチレン、p-メトキシスチレン、o-クロロスチレン、m-クロロスチレン、p-クロロスチレン、o-ブロモスチレン、m-ブロモスチレン、p-ブロモスチレン、o-クロロメチルスチレン、m-クロロメチルスチレン、p-クロロメチルスチレン、m-トリクロロメチルスチレン等が挙げられ、また、側鎖が1乃至3個の炭素数1~5のアルキル基で置換されていてもよく、例えば、-メチルスチレン等が挙げられる。これらの中でも、スチレンがより好ましい。

【0020】

該ヒドロキシスチレン類の（Ｂ）成分に占める割合は６０～９５モル％、好ましくは７０～９０モル％である。

該スチレン類の（Ｂ）成分に占める割合は５～４０モル％、好ましくは１０～３０モル％である。

【００２１】

（Ｂ）中、必須成分以外に、物性に悪い影響のない範囲で、他の任意重合性モノマ - を用いることが出来る。他の任意重合性モノマ - としては、例えば、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸類、メチルメタクリレ - ト等の不飽和カルボン酸のエステル類、２ - ヒドロキシエチルメタクリレ - ト（HEMA）等のアルコ - ル性水酸基含有モノマ - 類、アクリロニトリル、エチルビニルエ - テル、ビニルアセテ - ト、メチルビニルケトン、N - ビニルピロリドン等のその他のモノマ - 類が挙げられる。

10

【００２２】

これらのモノマ - を用いた重合反応や共重合反応はそれぞれ常法に従って行うことが出来る。

【００２３】

本発明の機能素子に使用されるネガ型感光性樹脂組成物に含有される（Ｂ）成分（アルカリ可溶性フェノ - ル樹脂）としては、ヒドロキシスチレン類とスチレン類を共重合させて得られた樹脂が好ましく、ヒドロキシスチレンとスチレンを共重合させて得られた樹脂が特に好ましい。

【００２４】

アルカリ性可溶性樹脂である（Ｂ）成分の（Ａ）、（Ｂ）、（Ｃ）及び（Ｄ）の合計量中に占める割合は、重量比で１０％～７０％が好ましく、更に解像性とその後の接着性を考慮すると３０％～６０％がより好ましい。

20

【００２５】

本発明の機能素子に使用されるネガ型感光性樹脂組成物に含有される（Ｃ）光重合開始剤としては、光照射により重合を開始せしめる機能化合物が制限なく使用出来る。また、アミン系化合物、アルコキシアントラセン系化合物、チオキサントン系化合物等の光重合開始助剤や、連鎖移動剤等と併用することも可能である。

【００２６】

使用し得る光重合開始剤としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエ - テル、ベンゾインエチルエ - テル、ベンゾインプロピルエ - テル、ベンゾインイソブチルエ - テル等のベンゾイン類；アセトフェノン、２，２ - ジエトキシ - ２ - フェニルアセトフェノン、２，２ - ジエトキシ - ２ - フェニルアセトフェノン、１，１ - ジクロロアセトフェノン、２ - ヒドロキシ - ２ - メチル - フェニルプロパン - １ - オン、ジエトキシアセトフェノン、１ - ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、２ - メチル - １ - [４ - (メチルチオ)フェニル] - ２ - モルホリノプロパン - １ - オン、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 - ジメチルアミノ - ２ - (４ - メチルベンジル) - １ - (４ - モリフォリン - ４ - イルフェニル)ブタン - １ - オン等のアセトフェノン類；２ - エチルアントラキノン、２ - tert - ブチルアントラキノン、２ - クロロアントラキノン、２ - アミルアントラキノン等のアントラキノン類；２，４ - ジエチルチオキサントン、２ - イソプロピルチオキサントン、２ - クロロチオキサントン等のチオキサントン類；アセトフェノンジメチルケタ - ル、ベンジルジメチルケタ - ル等のケタ - ル類；ベンゾフェノン、４ - ベンゾイル - ４' - メチルジフェニルサルファイド、４，４' - ビスマチルアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；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、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等のホスフィンオキシド類等が挙げられる。これらの中で市販品として、例えば、イルガキュア 907 (２ - メチル - １ - [４ - (メチルチオ)フェニル] - ２ - モルホリノプロパン - １ - オン、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ製)を入手することが出来る。

30

40

これらは、単独または２種以上を組み合わせて使用することが出来る。

50

【0027】

該(C)光重合開始剤の(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量中に占める割合としては、重量比で好ましくは0.5%~30%、特に好ましくは1%~10%である。

【0028】

本発明で使用してもよい光重合開始剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリスプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸2-ジメチルアミノエチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル、N,N-ジメチルパラトルイジン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラズケトン)、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4,4'-ビス(エチルメチルアミノ)ベンゾフェノン等のアミン系化合物が挙げられる。アルコキシアントラセン系化合物としては、例えば、9,10-ジメトキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジメトキシアントラセン、9,10-ジオキシアントラセン、2-エチル-9,10-ジオキシアントラセン等が挙げられる。また、チオキサントン系化合物としては、例えば、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジクロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等が挙げられる。

10

光重合開始剤を使用する場合、本発明の組成物におけるその使用量は、(C)光重合開始剤1重量部当たり0.2重量部以上10重量部以下が好ましく、更に0.3重量部以上5重量部以下であることがより好ましく、とりわけ0.5重量部以上3重量部以下であることが好ましい。

20

【0029】

本発明で使用してもよい連鎖移動剤としては、例えば、ポリチオールまたはメルカプト基置換型アルキル化合物等が挙げられる。

該ポリチオールとしては、例えば、トリエチレングリコールジメルカプタン、トリメチロールプロパン-トリス(-チオプロピオネ-ト)、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート・トリス(-メルカプトプロピオネ-ト)、ペンタエリスリトールテトラキス(-チオプロピオネ-ト)、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン等が挙げられる。

該メルカプト基置換型アルキル化合物としては、例えば、ジメルカプトブタンまたはトリメルカプトヘキサン等が挙げられる。

30

連鎖移動剤を使用する場合、本発明の組成物におけるその使用量は、(C)光重合開始剤1重量部あたり0.2重量部以上10重量部以下が好ましく、更に0.3重量部以上5重量部以下であることがより好ましく、とりわけ0.5重量部以上3重量部以下であることが好ましい。

【0030】

本発明の機能素子に使用されるネガ型感光性樹脂組成物に含有される(D)エポキシ化合物としては、エポキシ基を有する化合物が用いられる。使用し得るエポキシ化合物の例としては、例えば、ポリフェノール類化合物のグリシジルエテル化物である多官能エポキシ化合物、各種ノボラック樹脂のグリシジルエテル化物である多官能エポキシ化合物、脂環式多官能エポキシ化合物、脂肪族系多官能エポキシ化合物、複素環式多官能エポキシ化合物、グリシジルエステル系多官能エポキシ化合物、グリシジルアミン系多官能エポキシ化合物、ハロゲン化フェノール類をグリシジル化した多官能エポキシ化合物等が挙げられる。

40

【0031】

該ポリフェノール類化合物のグリシジルエテル化物である多官能エポキシ化合物としては、2-[4-(2,3-ヒドロキシフェニル)-2-[4-[1,1-ビス[4-(2,3-ヒドロキシ)フェニル]エチル]フェニル]プロパン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメチルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノ

50

- ルF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、フロログルシノール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン等のポリフェノール化合物、アリル化フェノール類等のグリシジルエテル化物である多官能エポキシ化合物が挙げられる。

10

【0032】

該各種ノボラック樹脂のグリシジルエテル化物である多官能エポキシ化合物としては、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類、ビスフェノールA、ビスフェノールF及びビスフェノールS等のビスフェノール類、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂等の各種ノボラック樹脂のグリシジルエテル化物が挙げられる。

【0033】

該脂環式多官能エポキシ化合物としてはシクロヘキサン等の脂肪族環骨格を有する脂環式多官能エポキシ化合物等が挙げられる。

20

該脂肪族系多官能エポキシ化合物としては1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、ポリエチレングリコール、ペンタエリスリトール等の多価アルコールのグリシジルエテル類等が挙げられる。

該複素環式多官能エポキシ化合物としてはイソシアヌル環、ヒダントイン環等の複素環を有する複素環式多官能エポキシ化合物等が挙げられる。

【0034】

該グリシジルエステル系エポキシ化合物としてはヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルエステル等のカルボン酸エステル類からなるエポキシ化合物等が挙げられる。

該グリシジルアミン系多官能エポキシ化合物としてはアニリン、トルイジン等のアミン類をグリシジル化したエポキシ化合物等が挙げられる。

30

該ハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ化合物としてはブロム化ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールF、ブロム化ビスフェノールS、ブロム化フェノールノボラック、ブロム化クレゾールノボラック、クロル化ビスフェノールS、クロル化ビスフェノールA等のハロゲン化フェノール類をグリシジル化したエポキシ化合物等が挙げられる。

これらのエポキシ化合物は1種または2種以上を混合して使用することが出来る。

【0035】

前記の各種エポキシ化合物の内、フォトリソグラフ時の解像性とその後の接着性を考慮すると、室温で固形のエポキシ化合物が好ましく、更に軟化点が40~110であるエポキシ化合物が好ましい。室温で液状を呈するエポキシ化合物では接着性に劣る傾向があり、また、室温で固形のエポキシ化合物の内、軟化点が110を超えるものではフォトリソグラフ工程で残渣が残りやすく現像性に劣る傾向がある。

40

【0036】

軟化点40~110の室温固形のエポキシ化合物の中でも、ポリフェノール類化合物のグリシジルエテル化物である上記式(1)で示される多官能エポキシ化合物が、また、脂肪族環骨格を有する脂環式多官能エポキシ化合物の中で、2,2-ビス(ヒドロキシメチル)-1-ブタノールと1,2-エポキシ-4-ビニルシクロヘキサンの重合物が特に好ましいエポキシ化合物として挙げられる。上記式(1)で示されるエポキシ化合物は、例えば、NC6000(日本化薬(株)製)、VG-3101L(三井化学(株)製

50

)等として市販品が容易に入手出来る。

【0037】

該(D)エポキシ化合物の(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量中に占める割合としては、重量比で5%~50%であることが好ましく、更に、フトリソグラフ工程での現像性とその後の接着性を考慮すると重量比で5%~30%であることがより好ましい。

【0038】

本発明の機能素子に使用されるネガ型感光性樹脂組成物は、好ましい態様においては、前記の各成分を下記の溶剤から適宜選択された溶剤に溶解させることにより、ネガ型感光性樹脂組成物の溶液として調製される。

ここで使用し得る溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール等炭素数1~4の低級アルコール類、エチレングリコールモノメチルエテル、エチレングリコールモノエチルエテル、エチレングリコールモノブチルエテル、プロピレングリコールモノメチルエテル、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノール等の炭素数1~4のアルキレングリコールの炭素数1~4の低級エテル類、エチレングリコールモノエチルエテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、3-メチル-3-メトキシブチルアセテート、エチルエトキシプロピオネート等の炭素数1~4のアルキレングリコールの炭素数1~4の低級エテルの炭素数1~4のアシレート類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、4-ヒドロキシ-4-メチル-2-ペンタノン等のケトン類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸メチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、ヒドロキシ酢酸メチル、ヒドロキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、3-ヒドロキシプロピオン酸メチル、3-ヒドロキシプロピオン酸エチル、3-ヒドロキシプロピオン酸プロピル、3-ヒドロキシプロピオン酸ブチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸プロピル、メトキシ酢酸エチル、メトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、エトキシ酢酸プロピル、エトキシ酢酸ブチル、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-メトキシプロピオン酸ブチル、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-エトキシプロピオン酸プロピル、2-エトキシプロピオン酸ブチル、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-メトキシプロピオン酸プロピル、3-メトキシプロピオン酸ブチル、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、3-エトキシプロピオン酸プロピル、3-エトキシプロピオン酸ブチル等のエステル類、テトラヒドロフラン等のエテル類等が挙げられる。

【0039】

これらの溶剤のうち、前記各成分((A)、(B)、(C)及び(D))に対する溶解性、溶剤自体の化学的安定性、揮発による濃度の経時変化が小さいこと、人体に対する毒性等を考慮して、プロピレングリコールモノメチルエテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエテルアセテート等の炭素数2~3のアルキレングリコールの炭素数1~4の低級エテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエテル、3-メトキシブタノール、3-メチル-3-メトキシブタノールまたは上記エステル類等を選択するのが好ましい。

【0040】

本発明において、構造体の膜厚としては、通常1 μ m~100 μ m(ネガ型感光性樹脂組成物の硬化後の膜厚)の範囲が多用される。前記(A)、(B)、(C)及び(D)の種類と配合比、下記するその他の添加剤の種類と配合比、或いは塗工方法(後記)等の条件によっては膜厚が変化するので、構造体の膜厚が前記の範囲になるように、これらの条件を設定することが好ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 4 1 】

本発明において、ネガ型感光性樹脂組成物の溶液を調製するに当たり、前記(A)、(B)、(C)及び(D)の成分以外に、前記溶剤、必要に応じて、前記光重合開始助剤、前記連鎖移動剤、(D)エポキシ化合物と反応性を示す硬化剤、硬化促進剤、増感剤、カップリング剤、界面活性剤、無機充填剤(シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム、硫酸バリウム等)、酸化防止剤、光安定剤、耐湿性向上剤、チキソトロピ付与剤、消泡剤、他の各種の樹脂、粘着付与剤、帯電防止剤、滑剤、紫外線吸収剤等の添加剤を配合することも出来る。

【 0 0 4 2 】

前記のエポキシ化合物と反応性を示す硬化剤としては、例えば、酸無水物系硬化剤、カルボン酸系硬化剤、アミン系硬化剤、ヒドラジド系硬化剤、フェノール系硬化剤等が挙げられる。これらは、フォトリソグラフ工程の現像性、その後の接着性に悪い影響を与えない範囲でネガ型感光性樹脂組成物の溶液中に混合して使用する事が出来る。

10

【 0 0 4 3 】

該酸無水物系硬化剤としては、例えば、フタル酸無水物、トリメリット酸無水物、ピロメリット酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコール無水トリメリット酸無水物、ピフェニルテトラカルボン酸無水物等の芳香族カルボン酸無水物；アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等の脂肪族カルボン酸の無水物；テトラヒドロフタル酸無水物、ヘキサヒドロフタル酸無水物、ナジック酸無水物、ヘット酸無水物、ハイミック酸無水物等の脂環式カルボン酸無水物等が挙げられる。

20

【 0 0 4 4 】

該カルボン酸系硬化剤としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸等の炭素数2～22の脂肪族ポリカルボン酸；フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,4,5-ベンゼンテトラカルボン酸、ナフタレンジ(またはテトラ)カルボン酸等の芳香族ポリカルボン酸；テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、メチルヘキサヒドロフタル酸等の脂環式ポリカルボン酸等が挙げられる。

【 0 0 4 5 】

該アミン系硬化剤としては、例えば、ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジエチルジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ジアミノジフェニルエテル、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、o-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、m-キシリレンジアミン等の芳香族アミン；エチレンジアミン、ジエチレンジアミン、イソホロンジアミン、ビス(4-アミノ-3-メチルジシクロヘキシル)メタン、ポリエテルジアミン等の脂肪族アミン；ジシアンジアミド、1-(o-トリル)ピグアニド等のグアニジン類等が挙げられる。

30

【 0 0 4 6 】

該ヒドラジド系硬化剤としては、例えば、カルボジヒドラジド、シュウ酸ジヒドラジド、マロン酸ジヒドラジド、コハク酸ジヒドラジド、グルタル酸ジヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、ピメリン酸ジヒドラジド、スベリン酸ジヒドラジド、アゼライン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ドデカン酸ジヒドラジド、ヘキサデカン酸ジヒドラジド、テレフタル酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、2,6-ナフトエ酸ジヒドラジド、4,4'-ビスベンゼンジヒドラジド、1,4-ナフトエ酸ジヒドラジド、2,6-ピリジンジヒドラジド、1,4-シクロヘキサンジヒドラジド、酒石酸ジヒドラジド、リンゴ酸ジヒドラジド、イミノジ酢酸ジヒドラジド、N,N'-ヘキサメチレンビスセミカルバジド、イタコン酸ジヒドラジド等のジヒドラジド系化合物；ピロメリット酸トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸テトラヒドラジド、1,2,4-ベンゼントリヒドラジド等の多官能ヒドラジド系化合物等が挙げられる。

40

【 0 0 4 7 】

該フェノール系硬化剤としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、4,4'-ビフェニルフェノール、テトラメチルビスフェノールA、ジメ

50

チルビスフェノールA、テトラメチルビスフェノールF、ジメチルビスフェノールF、テトラメチルビスフェノールS、ジメチルビスフェノールS、テトラメチル-4,4'-ビフェノール、ジメチル-4,4'-ビフェニルフェノール、1-(4-ヒドロキシフェニル)-2-[4-(1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル)フェニル]プロパン、2,2'-メチレン-ビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-ブチリデン-ビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、トリスヒドロキシフェニルメタン、レゾルシノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ジイソプロピリデン骨格を有するフェノール類、1,1-ジ-4-ヒドロキシフェニルフルオレン等のフルオレン骨格を有するフェノール類、フェノール化ポリブタジエン、フェノール、クレゾール類、エチルフェノール類、ブチルフェノール類、オクチルフェノール類；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ナフトール類等の各種フェノールを原料とするノボラック樹脂、キシリレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ジシクロペンタジエン骨格含有フェノールノボラック樹脂、ビフェニル骨格含有フェノールノボラック樹脂、フルオレン骨格含有フェノールノボラック樹脂、フラン骨格含有フェノールノボラック樹脂等が挙げられる。

10

【0048】

前記において、(D)エポキシ化合物と反応性を示す硬化剤を添加する場合は、(D)エポキシ化合物との反応性を考慮し、(D)エポキシ化合物のエポキシ基に対し当量比で0.4~1.5、好ましくは0.6~1.2の範囲で用いるのが好ましい。これ以外の範囲の使用量では硬化不良を起こす虞がある。

20

【0049】

該硬化反応を促進する触媒として機能する化合物を硬化促進剤として用いてもよい。このような硬化促進剤としては、例えば、イミダゾール系硬化促進剤、ホスフィン類、第3級アミン類、オクチル酸スズ等の金属化合物、第4級ホスホニウム塩類等が挙げられる。

【0050】

使用し得る硬化促進剤としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシルイミダゾール、2-フェニル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-ウンデシルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-エチル,4-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン、2,4-ジアミノ-6(2'-メチルイミダゾール(1'))エチル-s-トリアジン・イソシアヌル酸付加物、2-メチルイミダゾールイソシアヌル酸の2:3付加物、2-フェニルイミダゾールイソシアヌル酸付加物、2-フェニル-3,5-ジヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-ヒドロキシメチル-5-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-3,5-ジシアノエトキシメチルイミダゾール、イミダゾール、2-エチル-4-メチル-イミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール等の各種イミダゾール類；それらイミダゾール類とフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、ナフタレンジカルボン酸、マレイン酸、蔞酸等の多価カルボン酸との塩類；ジシアンジアミド等のアミド類；1,8-ジアザピシクロ(5.4.0)ウンデセン-7等のジアザ化合物またはそれらのフェノール類；それらと前記多価カルボン酸類またはホスフィン酸類との塩類；テトラブチルアンモニウムプロマイド、セチルトリメチルアンモニウムプロマイド、トリオクチルメチルアンモニウムプロマイド等のアンモニウム塩；トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレート等のホスフィン類；2,4,6-トリアミノメチルフェノール等のフェノール類；またはアミンアダクト等が挙げられ、これらは混

30

40

50

合して使用してもよい。

【 0 0 5 1 】

これらの硬化促進剤の中でも液状イミダゾール化合物が好ましく、イミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-エチルイミダゾール、1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4,5-ジ-(シアノエトキシメチル)イミダゾール、1,8-ジアザピシクロ(5.4.0)ウンデセン-7等が好ましく使用出来る。

これらの中で市販品として、例えば、1 B 2 P Z (1-ベンジル-2-フェニルイミダゾール 四国化成(株)製)がある。

10

【 0 0 5 2 】

これらの硬化促進剤は、(D)エポキシ化合物100重量部に対して、通常0.1重量部~5重量部程度、好ましくは0.3重量部~4重量部程度用いられる。

【 0 0 5 3 】

ネガ型感光性樹脂組成物の溶液に添加してもよい増感剤としては、例えば、N,N-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N,N-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチル4-ジメチルアミノベンゾエ-ト、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン等が用いられ、これらは、単独あるいは2種以上組み合わせで使用することが出来る。これらの中で市販品として、例えば、DET X-S (アミノ安息香酸系増感剤 日本化薬(株)製)がある。

20

これらの増感剤を使用する場合、その使用量は(A)アクリルモノマ-100重量部に対して、0.05重量部~15重量部、好ましくは0.5重量部~10重量部である。

【 0 0 5 4 】

ネガ型感光性樹脂組成物の溶液に添加してもよいカップリング剤としては、例えば、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)3-アミノプロピルメチルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、N-(2-(ビニルベンジルアミノ)エチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン塩酸塩、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルメチルジメトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン等のシラン系カップリング剤、イソプロピル(N-エチルアミノエチルアミノ)チタネ-ト、イソプロピルトリイソステアロイルチタネ-ト、チタニウムジ(ジオクチルピロホスフェ-ト)オキシアセテ-ト、テトライソプロピルジ(ジオクチルホスファイト)チタネ-ト、ネオアルコキシトリ(p-N-(-アミノエチル)アミノフェニル)チタネ-ト等のチタン系カップリング剤、Zr-アセチルアセトネ-ト、Zr-メタクリレ-ト、Zr-プロピオネ-ト、ネオアルコキシジルコネ-ト、ネオアルコキシトリスネオデカノイルジルコネ-ト、ネオアルコキシトリス(ドデカノイル)ベンゼンスルフォニルジルコネ-ト、ネオアルコキシトリス(エチレンジアミノエチル)ジルコネ-ト、ネオアルコキシトリス(m-アミノフェニル)ジルコネ-ト、アンモニウムジルコニウムカ-ボネ-ト、Al-アセチルアセトネ-ト、Al-メタクリレ-ト、Al-プロピオネ-ト等のジルコニウム或いはアルミニウム系カップリング剤等が必要により使用される。カップリング剤を使用する事により基材との密着性が向上し、且つ耐湿信頼性に優れた硬化膜が得られる。

30

40

これらのカップリング剤を使用する場合、その使用量は、(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量100重量部に対して、0.1~5重量部程度、好ましくは0.5~3重量部程度である。

【 0 0 5 5 】

ネガ型感光性樹脂組成物の溶液に添加してもよい界面活性剤は、該組成物の塗布適性を

50

向上させる目的で必要により使用され、例えば、シリコン系界面活性剤、フッ素系界面活性剤が挙げられ、市販品としてメガファック F - 470 (大日本インキ化学工業(株)製)がある。該界面活性剤を添加する場合、その添加量としては、(A)、(B)、(C)及び(D)の合計量100重量部に対して、0.01~1重量部程度、好ましくは0.05~0.8重量部程度である。

【0056】

次に、前記のネガ型感光性樹脂組成物を使用し、フォトリソグラフにより第1の基板上に設けられたパターン化された構造体を介して、第2の基板を圧着させて両基板を接着させた機能素子の製造方法について、図1に示す機能素子の例に基づいて説明する。

【0057】

本発明の機能素子の製造方法において、使用出来る基板としては特に限定されるものではなく、ネガ型感光性樹脂組成物を用いて構造体を構築出来るものであれば基板の形状にはこだわらず、部品等の一部であってもよい。基板の素材(図1の符号1)としては、例えば、ガラス基材、プラスチックフィルム基材、電気電子回路基材、半導体装置用の部品基材、半導体ウェハ基材、MEMS作成用基材またはその他の部品基材等が挙げられる。

【0058】

該ガラス基材としては、例えば、液晶表示装置、プラズマ表示装置及びブラウン管等に代表されるディスプレイ用無アルカリガラス基材が挙げられる。

該プラスチックフィルム基材としては、例えば、ポリイミドフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエーテルサルホンフィルム、ポリカーボネートフィルム、シクロオレフィン系フィルム等の単体プラスチックフィルム、その他位相差フィルム、拡散フィルム、反射防止フィルム等機能性を持ったプラスチックフィルム等も挙げられる。

該電気電子回路基材としては、通常用いられているガラエポ電気回路基板、フレキシブル回路基板等が挙げられる。

【0059】

該半導体装置用の部品基材としては、例えば、半導体チップをマウントした装置や光半導体素子(受光素子、発光素子、CMOS、CCD等)等をマウントした半導体装置用の部品基材等が挙げられる。

該半導体ウェハ基材としては、例えば、Siウェハ基板等が挙げられ、半導体製造工程中での半導体基板に適用することも出来る。

該MEMS作成用基材またはその他の部品基材としては、例えば、分離バルブ等に代表されるバイオチップ関連用基板、インクジェットヘッド部品用基板等が挙げられる。

【0060】

本発明において使用されるネガ型感光性樹脂組成物(図1の符号2)は、溶液として、通常スピコート法により第1の基板上に塗布が行われるが、塗布方法として特に限定されるものではなく、塗布する基材、部品等に応じて適宜選択され、ロールコート法、スプレッドコート法、カテンコート法、スリットコート法、バコート法、インクジェット法等の塗布方法を用いることも出来る。

構造体の膜厚としては特に限定されるものではないが、例えば、硬化後1 μ m~100 μ m、好ましくは5 μ m~50 μ mになるような条件で濃度を調整したネガ型感光性樹脂組成物溶液を、前記の塗布方法により塗布することが出来る。

【0061】

第1の基板に塗布後の乾燥には、ネガ型感光性組成物溶液中の各成分の配合比、溶剤の種類によって最適な条件を選択する必要があるが、通常70~125 $^{\circ}$ Cでプリベークを行い溶剤を除去する。乾燥時間としては、プリベークが終了した時点で、表面上でタックが発生しないような時間に調整するのが好ましい。

【0062】

次に、ネガ型感光性組成物であるので、所定のパターンマスク(図1の符号3)を介し、露光機で活性エネルギー線を照射し、アルカリ現像液により現像し不要部分(未硬化部分)を除去後、乾燥工程を経て第1の基板上に設けられた構造体を得ることが出来る。こ

10

20

30

40

50

の時、必要に応じて露光後にPEB (Post Exposure Bake) の工程を設けても構わない。

【0063】

露光に使用される活性エネルギー線に関しては、特に制限を受けるものではなく、光重合開始剤の吸収波長域の活性エネルギー線を使用するのが好ましく、例えば、可視光、紫外光等を使用することが出来る。190nm～440nmの波長範囲が好ましく、更に365nmの紫外線が特に好ましい。また、照射エネルギーとしては、50～1000mJが好ましい。

【0064】

露光方法に関しては特にこれらに限定されるものではないが、それ自体公知のダイレクトコンタクト露光またはプロキシミティ・露光等を適用することが出来る。

10

現像方法に関しては特に限定されるものではなく、未硬化部分を除去出来るような現像液を用いてそれ自体公知の方法により行われる。使用し得る現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、アンモニア等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の脂肪族1級アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン等の脂肪族2級アミン類、トリメチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエチルアミン、トリエチルアミン等の脂肪族3級アミン類、*N*-メチルピペリジン、*N*-メチルピロリジン等の脂環族3級アミン類、ピリジン、キノリン等の芳香族3級アミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩等のアルカリ性化合物の水溶液を使用することが出来る。

20

前記アルカリ性化合物の水溶液には、界面活性剤を適宜添加して使用することも出来る。現像液の濃度としては、通常0.1重量%～5重量%が使用出来る。

【0065】

現像方法としては、それ自体公知のパドル現像、ディップ現像、シャワ・現像等のいずれでもよく、現像時間は、通常、常温で10～600秒間程度である。現像後、水洗工程を経たのち、圧縮空気や圧縮窒素で風乾させることが出来る。

このように前記ネガ型感光性樹脂組成物を使用して、第1の基板上に使用したパターンマスクに応じた任意の構造体(図1の符号4)を形成することが出来る。

【0066】

次に第1の基板上に設けられた構造体上に第2の基板(図1の符号5)を圧着させて両基板を接着させる工程について述べる。通常は、第1の基板上に構造体を作成した状態で第2基板を圧着し、その後両基板若しくは片基板を加熱することで両基板を接着させる。この工程に関しては、基板の種類により両基板の圧着方法、加熱方法を適宜変更するのが好ましい。

30

該接着工程は、ネガ型感光性樹脂組成物に含有される(D)エポキシ化合物の熱重合反応によるものである。

【0067】

例えば、ガラス基板を圧着/接着する場合には、加熱されたホットプレート上に構造体を作成した第1の基板を載せて直ちに第2の基板を圧着し、加熱して放置することで両基板を接着することが可能である。また、構造体を作成した第1の基板上にあらかじめ第2の基板を配置しておき、その後の加熱工程を経て圧着させることも可能である。これらは、機能素子の機能に応じて大気圧下または減圧下で行われる。

40

加熱工程における温度は、(D)エポキシ化合物の反応性を考慮して十分な接着性が発現する温度が適宜選択される。例えば、固形のエポキシ化合物の場合は、通常100～200の範囲で加熱接着させることにより接着性が発現される。加熱時の構造体の変形を考慮すると180以下の加熱温度で接着させるのがより好ましい。

【0068】

また、プラスチックフィルム基板を圧着/接着する場合には、あらかじめ構造体を作成した第1の基板フィルムに第2の基板フィルムをロール貼り合わせ装置を使用して圧着すればよい。貼り合わせ直後に両基板に熱をかけることで接着させることが可能である。ま

50

た、貼り合わせの直前にあらかじめ構造体を作成した第1の基板フィルムと、第2の基板フィルムを加熱し、圧着と加熱工程をほぼ同時に行うことも可能である。加熱工程では、基板プラスチックフィルムに損傷を与えない程度の温度範囲が好ましく、プラスチックフィルムの種類により適宜加熱条件（加熱温度、保持時間）を制御する必要がある。これらは、機能素子の機能に応じて大気圧下または減圧下で行われる。

【0069】

上記の説明は構造体を介して2個の基板を接着した機能素子の例であるが、第2の基板の上に前記に準じて第2の構造体を設け、その上に第3の基板を接着することにより多層構造を有する機能素子を製造することも可能である。

【0070】

このようにして、パターンマスクに応じて任意の構造体の設けられた第1の基板と、第2の基板とを該構造体を介し、貼り合わせ条件を適宜調整して圧着/接着することにより所望の機能素子を形成することが出来る。本発明において特に好ましい機能素子として、液晶表示素子が挙げられる。

【0071】

本発明の機能素子を液晶表示素子に適用する場合は、例えば、次のようにして調製される（図2を参照）。

まず、前記の方法に準じて第1の基板（図2の符号1）に構造体（図2の符号4）を設け、シール剤（図2の符号6）の塗布された第2の基板（図2の符号2）を圧着し、次いで液晶注入口（図2の符号7）から液晶を注入し、注入口を封じて本発明の液晶表示素子を得る。尚、本発明の液晶表示素子においては、前記ネガ型感光性樹脂組成物から調製された構造体が両基板を接着する機能とともに、両基板間に一定量の液晶（図2の符号8）を保持する為の間隙を与えるためのスペーサの機能も有するものである。

前記の本発明の機能素子の製造方法も本発明に含まれる。

【0072】

本発明の機能素子は解像度が高く、基板に対する接着性にすぐれている。従って、液晶表示素子、プラズマ表示素子、電子回路素子、光半導体素子（受光素子、発光素子、CMOS、CCDチップ等）、MEMS作成用素子等として有用である。

本発明の機能素子に使用される前記ネガ型感光性樹脂組成物も本発明に含まれる。

【実施例】

【0073】

次に本発明の機能素子を実施例に基づき更に詳細に説明するが、本発明がこれらの実施例に限定されるものではない。以下において、「%」及び「部」は、特記しない限りそれぞれ「重量%」及び「重量部」を意味する。

【0074】

実施例1～実施例3、比較例1～比較例2

ネガ型感光性樹脂組成物溶液の調製

以下の表1の配合組成に従って各組成物を調製し、ネガ型感光性樹脂組成物を得た。

【0075】

表1（組成表、単位は部）

10

20

30

40

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	
(A) DPHA	19.4	19.4	20	15.6	17.5	
TMPTA	3.8	3.8				
(B) アルカリ可溶性樹脂 (ア)	15.4	15.4	22			
アルカリ可溶性樹脂 (イ)				23.3		
アルカリ可溶性樹脂 (ウ)					21.4	
(C) イルガキュア 907	1.2	1.2	0.9	1.0	1.0	
(D) エポキシ樹脂 (ア)	4.5		4.9	4.5	4.5	
エポキシ樹脂 (イ)		4.5				
硬化促進剤	0.05	0.05		0.05	0.05	
硬化剤			1.0			
界面活性剤	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	10
光重合開始助剤	0.6	0.6				
連鎖移動剤			0.9	0.5	0.5	
溶剤	55.0	55.0	50.0	55.0	55.0	

【 0 0 7 6 】

注

(A) 成分

D P H A (ジペンタエリスリト - ルヘキサアクリレ - ト 日本化薬 (株) 製)

T M P T A (トリメチロ - ルプロパントリアクリレ - ト 日本化薬 (株) 製)

(B) 成分 アルカリ可溶性フェノール樹脂

(ア); パラヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体 (モル比で 80 : 20 重量平均分子量 10000) 20

アルカリ可溶性樹脂

(イ); パラヒドロキシスチレン重合体 (重量平均分子量 10000)

(ウ); P H M - C (パラヒドロキシスチレン重合体の部分水添化物 丸善石油化学 (株) 製 重量平均分子量 5500 水素添加率 11.8%)

【 0 0 7 7 】

(C) 成分

イルガキュア 907 (光重合開始剤 チバ・スペシャリティ・ケミカルズ製)

(D) 成分 30

(ア); (上記式 (1) で示されるエポキシ化合物: N C 6 0 0 0 (軟化点 63、エポキシ当量 222) 日本化薬 (株) 製)

(イ); (2, 2 - ビス (ヒドロキシメチル) - 1 - ブタノ - ルと 1, 2 - エポキシ - 4 - ビニルシクロヘキサンの重合体 (軟化点 77、エポキシ当量 181))

【 0 0 7 8 】

その他

硬化促進剤: 1 B 2 P Z (1 - ベンジル - 2 - フェニルイミダゾ - ル 四国化成 (株) 製)

硬化剤: リカシッド T H - W (テトラヒドロジカルボン酸無水物 新日本理化 (株) 製) 40

界面活性剤: メガファック F - 4 7 0 (フッ素系界面活性剤 大日本インキ化学工業 (株) 製)

光重合開始助剤: E A B - F (4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 保土谷化学工業 (株) 製)

連鎖移動剤: P E M P (ペンタエリスリト - ルテトラキス (- チオプロピオネ - ト) 堺化学工業 (株) 製)

溶剤: プロピレングリコ - ルモノメチルエ - テルアセテ - ト

【 0 0 7 9 】

実施例 4 ~ 6、比較例 3 ~ 比較例 4

機能素子の作成 50

前記表 1 で得られた各ネガ型感光性樹脂組成物の溶液を用いて、表 2 の塗工条件により第 1 の基板として無アルカリガラスを用い、図 1 に示した工程により（第 2 の基板 = 無アルカリガラス）それぞれの機能素子を得た。

【 0 0 8 0 】

表 2（塗工条件）

(注)	実施例 4 (実施例 1)	実施例 5 (実施例 2)	実施例 6 (実施例 3)	比較例 3 (比較例 1)	比較例 4 (比較例 2)
塗装方法	スピコート法	スピコート法	スピコート法	スピコート法	スピコート法
プリベーク条件	100°C×180秒	100°C×180秒	100°C×180秒	100°C×180秒	100°C×180秒
硬化後の膜厚	6.7 μm	6.6 μm	6.8 μm	6.7 μm	6.3 μm
紫外線照射エネルギー	500mJ	500mJ	500mJ	500mJ	500mJ
露光方法	ダイレクト	ダイレクト	ダイレクト	ダイレクト	ダイレクト
現像方法	ディップ現像	ディップ現像	ディップ現像	ディップ現像	ディップ現像
現像条件	25°C 40秒	25°C 40秒	25°C 40秒	25°C 30秒	25°C 30秒

10

【 0 0 8 1 】

注；それぞれ使用したネガ型感光性樹脂組成物の実施例番号を示す。

【 0 0 8 2 】

現像液としては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 2.38%水溶液を使用した。

【 0 0 8 3 】

次に本発明のネガ型感光性樹脂組成物の接着性、解像性の評価について述べる。

接着性評価

20

(接着性評価用第 1 基板の作成工程)

60mm角、厚さ0.7mmの無アルカリガラス基板上（ホウ珪酸ガラス）にスピコート法を用いて、前記表 1 で得られた各ネガ型樹脂組成物溶液を塗布した。その後、100 で 180 秒間、ホットプレート上でプリベークを行った。このようにして得られた塗膜を大気雰囲気下にて、パターンマスクなしで 365nm における紫外線照射エネルギーが 500mJ の条件で露光を行った。その後、表 2 に記載した条件で現像を行い、リンスし風乾した。

【 0 0 8 4 】

(接着性評価用素子の作成)

前記により得られた各第 1 の基板上に、第 2 の基板として、1.75mm角の無アルカリガラス（ホウ珪酸ガラス）チップを等間隔になるように 10ヶ載せた（図 3 を参照）。その後、この第 2 の基板が搭載された第 1 の基板を、150 に加熱したホットプレート上に載せて、第 2 の基板上に第 1 の基板の基材と同様なガラス基板を載せて、更にその上に重さ 100g の重りを 5ヶ載せて 30 分間放置した。30 分放置後、第 2 の基板上に載せた圧着用ガラス基板と重りを外して、第 2 の基板チップが接着した第 1 の基板をホットプレート上より取り外した。このようにして、接着評価用機能素子を得た。

30

【 0 0 8 5 】

(接着評価)

前記で得られた各接着評価用機能素子の接着性は次のように測定した。接着評価として、ボンドテスタ - (SS-30W 西進商事(株)製)を使用した。ボンドテスタ - の評価台に各機能素子を設置し、横方向から外力を加えてその抵抗力を測定した（図 4 を参照）。結果を表 3 に示す。ネガ型感光性樹脂組成物（実施例 1 ~ 実施例 3、比較例 1 ~ 2）を用いて得られた各接着評価用機能素子（実施例 7 ~ 実施例 9、比較例 5 ~ 比較例 6）はいずれも高い接着性を示した。

40

【 0 0 8 6 】

表 3 接着性の測定結果

(注)	実施例 7 (実施例 1)	実施例 8 (実施例 2)	実施例 9 (実施例 3)	比較例 5 (比較例 1)	比較例 6 (比較例 2)
接着強度 (MPa)	23.1	21.9	22.4	21.4	20.9

50

【 0 0 8 7 】

注；それぞれ使用したネガ型感光性樹脂組成物の実施例番号を示す。

【 0 0 8 8 】

解像性評価

第 1 の基板上に作成した構造体の解像性を次のように評価した。第 1 の基板上に所定のマスクを介して露光し、 1 0 μ m、 2 0 μ m 及び 3 0 μ m の構造体（解像性評価用第 1 基板）を作成し、それらの構造体の形状、パタ - ニング性を光学顕微鏡で観察した。

【 0 0 8 9 】

（解像性評価用第 1 基板の作成工程）

6 0 mm 角、厚さ 0 . 7 mm の無アルカリガラス基板上（ホウ珪酸ガラス）にスピコート法を用いて、表 1 で得られた各ネガ型樹脂組成物溶液を塗布した。その後、1 0 0 で 1 8 0 秒間、ホットプレート上でプリベ - クを行った。このようにして得られた膜上に所定のパタ - ンマスクを用い、ダイレクト露光法により大気雰囲気下にて、3 6 5 nm における露光強度 5 0 0 m J の条件で露光を行った。その後、表 2 の条件に従い、現像工程を実施後、リンスし風乾した。この時の硬化後の膜厚は各 7 μ m であった。このようにして解像性評価用第 1 基板（実施例 1 0 ~ 実施例 1 2 、比較例 7 ~ 比較例 8 ）を得た。

10

【 0 0 9 0 】

（顕微鏡観察による解像性評価）

前記で得られた第 1 の基板について、光学顕微鏡を用いて、 1 0 μ m、 2 0 μ m 及び 3 0 μ m の円柱状パタ - ン（構造体）のパタ - ニング性を観察した。その結果を表 4 に示す。

20

【 0 0 9 1 】

評価基準

構造体について

：シャ - プな構造体を観察。

：ややダレあり。

×：パタ - ン太りあり。

【 0 0 9 2 】

残渣・スカムについて

：無し。

：少しあり。

×：多い。

30

【 0 0 9 3 】

表 4 解像性の評価結果

	実施例 1 0 (実施例 1)	実施例 1 1 (実施例 2)	実施例 1 2 (実施例 3)	比較例 7 (比較例 1)	比較例 8 (比較例 2)
(注)					
1 0 μ m					
2 0 μ m					
3 0 μ m					
残渣					×
スカム					×

40

注；それぞれ使用したネガ型感光性樹脂組成物の実施例番号を示す。

【 0 0 9 4 】

比較例 2 の組成物は特許文献 6 に記載されている構成成分を含有するネガ型感光性樹脂組成物である。

以上の結果から明らかなように、ヒドロキシスチレンのみからなるアルカリ可溶性ポリマ - を含有する組成物である比較例 1 及び特許文献 6 の組成物である比較例 2 を用いて得られた各解像性評価用第 1 基板（比較例 7 及び比較例 8 ）は、構造体の形状は問題ないものの残渣やスカムが観察されたのに対し、本発明のネガ型感光性樹脂組成物である実施例 1 乃至実施例 3 を用いて得られた各解像性評価用第 1 基板（実施例 1 0 乃至実施例 1 2 ）

50

には、いずれも残渣やスカムが無くシャ - プでコントラストの良好な円柱構造体が観察された。即ち、本発明のネガ型感光性樹脂組成物は、優れた接着強度、耐熱性等を兼ね備えた構造体を与え、また、残渣やスカムの無いパタ - ン形成能を有しているので優れたパタ - ン解像性を有する構造体を得られることを確認できた。

本発明のネガ型感光性樹脂組成物はこれを用いることにより優れた機能素子を得ることが出来る。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 9 5 】

【図 1】本発明の機能素子の作成における工程の概略図

【図 2】本発明の機能素子を適用した液晶表示素子の概略図

10

【図 3】接着ガラスチップを設けた基板の概略図

【図 4】ボンドテスト - の概略図

【符号の説明】

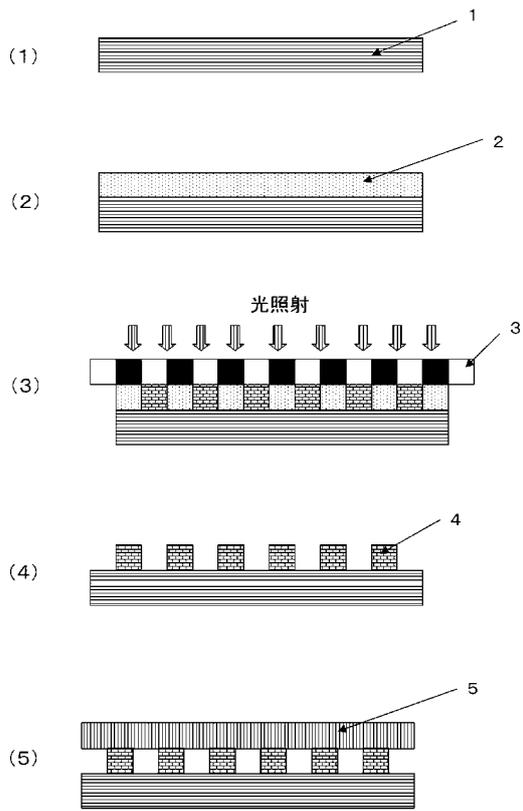
【 0 0 9 6 】

図 1 ~ 図 4 において、1 ~ 11 は次のものを意味する。

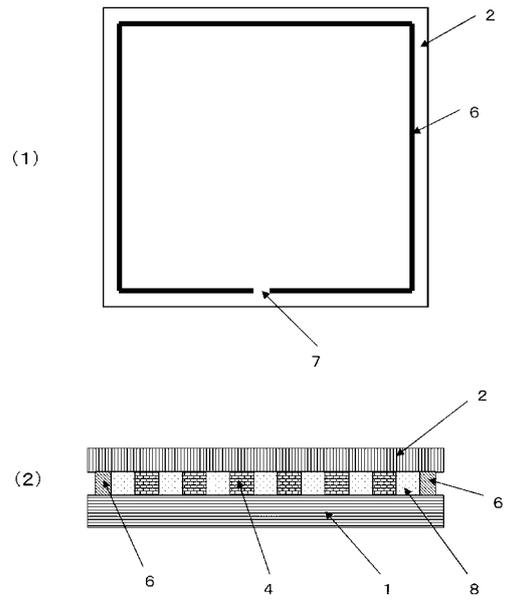
- 1 第 1 の基板
- 2 ネガ型感光性樹脂組成物塗工層
- 3 パタ - ンマスク
- 4 構造体
- 5 第 2 の基板
- 6 シ - ル剤層
- 7 液晶注入口
- 8 液晶
- 9 ガラスチップ
- 10 引っかきつめ
- 11 ボンドテスト - の評価台

20

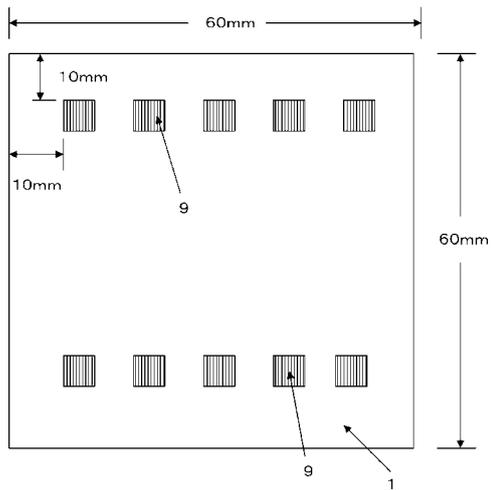
【 図 1 】



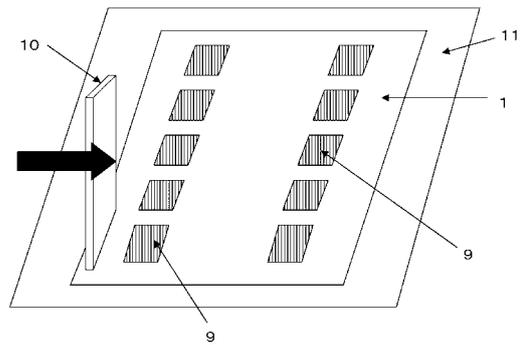
【 図 2 】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2007-304355(JP,A)
特開2007-065488(JP,A)
特開平02-187764(JP,A)
特開2002-031708(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G02F	1/1339
G03F	7/004
G03F	7/027
G03F	7/033
H01L	21/027