



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119137540 A

(43) 申请公布日 2024.12.13

(21) 申请号 202480002334.4

(22) 申请日 2024.04.03

(30) 优先权数据

2023-061898 2023.04.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/013720 2024.04.03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/210146 JA 2024.10.10

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 阿部宏平 雪冈谅 野尻刚

宫坂昌宏 泽本飒人

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 孔博 胡玉美

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

H05K 1/03 (2006.01)

权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

感光性树脂膜、印刷布线板及半导体封装

(57) 摘要

一种感光性树脂膜、使用该感光性树脂膜的印刷布线板及半导体封装,上述感光性树脂膜含有(A)具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物和(B)无机填充材料,上述(B)无机填充材料的含量大于或等于25体积%,上述感光性树脂膜的固化物的折射率大于或等于1.550。

1. 一种感光性树脂膜,其含有 (A) 具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物和 (B) 无机填充材料,
所述 (B) 无机填充材料的含量大于或等于25体积%,
所述感光性树脂膜的固化物的折射率大于或等于1.550。
2. 根据权利要求1所述的感光性树脂膜,所述 (B) 无机填充材料的折射率为1.520 ~ 1.680。
3. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂膜,所述 (B) 无机填充材料为二氧化硅与除二氧化硅以外的金属氧化物的复合粒子。
4. 根据权利要求3所述的感光性树脂膜,所述二氧化硅与除二氧化硅以外的金属氧化物的复合粒子为二氧化硅二氧化钛复合粒子。
5. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂膜,所述 (B) 无机填充材料为球状。
6. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂膜,其还含有 (C) 热固性树脂。
7. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂膜,其还含有 (D) 交联剂。
8. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂膜,其还含有 (E) 光聚合引发剂。
9. 根据权利要求1或2所述的感光性树脂膜,其用于形成光通孔。
10. 一种印刷布线板,其包含权利要求1或2所述的感光性树脂膜的固化物。
11. 一种半导体封装,其包含权利要求10所述的印刷布线板、以及半导体元件。

感光性树脂膜、印刷布线板及半导体封装

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂膜、印刷布线板及半导体封装。

背景技术

[0002] 近年来,电子设备的小型化和高性能化不断发展,印刷布线板由电路层数的增加、布线的微细化带来的高密度化不断发展。特别是搭载半导体芯片的BGA(球栅阵列)、CSP(芯片尺寸封装)等半导体封装基板的高密度化显著,除了要求布线的微细化以外,还要求绝缘层的薄膜化及层间连接用的通孔(也称为导通孔)的进一步小径化。

[0003] 作为以往采用的印刷布线板的制造方法,可列举基于依次层叠层间绝缘层和导体电路层来形成的积层(build up)方式(例如,参照专利文献1)的印刷布线板的制造方法。在印刷布线板中,随着布线的微细化,通过镀覆来形成电路的半加成法成为主流。

[0004] 在以往的半加成法中,例如(1)在导体电路上层压热固性树脂膜后,通过加热使该热固性树脂膜固化而形成“层间绝缘层”。(2)接着,通过激光加工而形成层间连接用的通孔后,通过碱性高锰酸处理等进行除胶渣处理和粗糙化处理。(3)然后,对基板实施化学镀铜处理后,使用抗蚀剂形成图案后,进行电镀铜,由此形成铜的电路层。(4)接着,将抗蚀剂剥离后,进行化学镀层的闪蚀,由此形成铜的电路。

[0005] 如上所述,作为在通过将热固性树脂膜固化而形成的层间绝缘层中形成通孔的方法,激光加工成为主流,但通过使用激光加工机的激光照射实现的通孔小径化正在达到极限。进而,在利用激光加工机的通孔形成中,需要逐个形成各个导通孔,在由于高密度化而需要设置多个通孔的情况下,通孔的形成需要大量的时间,存在制造效率差这样的问题。

[0006] 在这样的状况下,作为能够一并形成多个通孔的方法,提出了使用含有酸改性含乙烯基环氧树脂、光聚合性化合物、光聚合引发剂、无机填充材料和硅烷化合物且无机填充材料的含量为10~80质量%的感光性树脂组合物,通过光刻法来一并形成多个小径通孔的方法(例如,参照专利文献2)。

[0007] 专利文献2中,作为层间绝缘层或表面保护层材料,在以抑制由使用感光性树脂组合物代替以往的热固性树脂组合物引起的与铜镀层的粘接性降低为课题之一,进而以通孔分辨率、与硅原材料的基板及芯片部件的密合性为课题的基础上,解决了这些课题。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献1:日本特开平7-304931号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2017-116652号公报

发明内容

[0011] 发明所要解决的课题

[0012] 然而,半导体封装包含构成绝缘层的有机成分和导体层、半导体芯片等无机成分,因此,由于有机成分与无机成分的热膨胀率之差,有时会在温度变化时产生应力,产生翘曲、裂纹等。为了抑制该情况,有时在用于形成绝缘层的树脂组合物中添加用于使热膨胀率

接近无机成分的无机填充材料。

[0013] 然而,根据本发明人等的研究,判明了:若使感光性树脂膜含无机填充材料,则对该感光性树脂膜进行曝光和显影而形成的通孔的形状成为通孔底部的直径(以下也称为“底部直径”)相对于作为曝光面的通孔上部的直径(以下也称为“顶部直径”)变得过小的形状,即,在剖视通孔时成为过度的锥状,无法获得良好的分辨率。

[0014] 因此,本发明的目的在于提供分辨率优异的感光性树脂膜、使用了该感光性树脂膜的印刷布线板和半导体封装。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 本发明人等反复进行了深入研究,结果发现,通过本公开能够实现上述目的。即,本公开包括下述的实施方式[1]~[11]。

[0017] [1]一种感光性树脂膜,其含有(A)具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物和(B)无机填充材料,上述(B)无机填充材料的含量大于或等于25体积%,上述感光性树脂膜的固化物的折射率大于或等于1.550。

[0018] [2]如上述[1]所述的感光性树脂膜,上述(B)无机填充材料的折射率为1.520~1.680。

[0019] [3]如上述[1]或[2]所述的感光性树脂膜,上述(B)无机填充材料为二氧化硅与除二氧化硅以外的金属氧化物的复合粒子。

[0020] [4]如上述[3]所述的感光性树脂膜,上述二氧化硅与除二氧化硅以外的金属氧化物的复合粒子为二氧化硅二氧化钛复合粒子。

[0021] [5]如上述[1]~[4]中任一项所述的感光性树脂膜,上述(B)无机填充材料为球状。

[0022] [6]如上述[1]~[5]中任一项所述的感光性树脂膜,其还含有(C)热固性树脂。

[0023] [7]如上述[1]~[6]中任一项所述的感光性树脂膜,其还含有(D)交联剂。

[0024] [8]如上述[1]~[7]中任一项所述的感光性树脂膜,其还含有(E)光聚合引发剂。

[0025] [9]如上述[1]~[8]中任一项所述的感光性树脂膜,其用于形成光通孔。

[0026] [10]一种印刷布线板,其包含上述[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂膜的固化物。

[0027] [11]一种半导体封装,其包含上述[10]所述的印刷布线板和半导体元件。

[0028] 发明效果

[0029] 根据本公开,能够提供分辨率优异的感光性树脂膜、使用了该感光性树脂的印刷布线板和半导体封装。

附图说明

[0030] [图1]是表示层压工序(1)的示意图。

[0031] [图2]是表示光通孔形成工序(2)的示意图。

[0032] [图3]是表示粗糙化处理工序(3)的示意图。

[0033] [图4]是表示电路图案形成工序(4)的示意图。

[0034] [图5]是经多层化的印刷布线板的示意图。

[0035] [图6]是用于说明锥角的示意图。

具体实施方式

[0036] 在本公开中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值可以置换为实施例中所示的值。另外,数值范围的下限值及上限值可分别与其他数值范围的下限值或上限值任意组合。在数值范围“AA~BB”的表述中,两端的数值AA和BB分别作为下限值和上限值包含在数值范围内。

[0037] 在本公开中,例如,“大于或等于10”这样的记载是指10和大于10的数值,数值不同的情况也以此为准。另外,例如,“小于或等于10”这样的记载是指10和小于10的数值,数值不同的情况也以此为准。

[0038] 本公开中,关于感光性树脂膜中的各成分的含量,在存在多种相当于各成分的物质,只要没有特别说明,则是指感光性树脂膜中存在的该多种物质的合计含量。

[0039] 本公开中,“成环碳原子数”是指形成环所需的碳原子数,不包括环所具有的取代基的碳原子数。例如,环己烷骨架和甲基环己烷骨架的成环碳原子数均为6。另外,“成环原子数”是指形成环所需的原子数,不包括环所具有的取代基的原子数。例如,吡啶骨架及甲基吡啶骨架的成环原子数均为6。

[0040] “(甲基)丙烯酸XX酯”的表述是指丙烯酸XX酯和甲基丙烯酸XX酯中的一者或两者。另外,“(甲基)丙烯酰基”是指丙烯酰基和甲基丙烯酰基中的一者或两者。

[0041] 本公开中,“树脂成分”是指后述的(A)成分等,也包括根据需要可以含有的其他成分(例如(C)、(D)、(E)、(F)、(G)成分等),但不包括(B)无机填充材料、(H)颜料等无机化合物。另外,“固体成分”是指除感光性树脂膜中所含的水及后述的稀释剂以外的不挥发成分,也包括在室温下为液体状的成分。在此,在本说明书中,室温是指25℃。

[0042] 另外,将本公开中的记载事项任意组合而得的方式也包含于本实施方式。

[0043] [感光性树脂膜]

[0044] 本实施方式的感光性树脂膜是含有(A)具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物和(B)无机填充材料的感光性树脂膜,上述(B)无机填充材料的含量大于或等于25体积%,上述感光性树脂膜的固化物的折射率大于或等于1.550。

[0045] 本实施方式的感光性树脂膜适合于利用光刻法的通孔形成(也称为光通孔形成),因此,适合于形成选自由光通孔和层间绝缘层组成的组中的1种以上。在此,在本公开中,例如在如层间绝缘层等那样表述为“层”的情况下,除了作为实心层的方式以外,不是实心层而是至少一部分成为岛状的方式、开有孔的方式、以及与邻接层的界面变得不明确的情况等也包含于“层”。需要说明的是,上述实心层是指没有特别实施加工的片状的层。

[0046] 需要说明的是,本实施方式的感光性树脂膜适合于负型感光性树脂膜。

[0047] <感光性树脂膜的固化物的折射率>

[0048] 本实施方式的感光性树脂膜的固化物的折射率大于或等于1.550。

[0049] 通过固化物的折射率大于或等于1.550,从而本实施方式的感光性树脂膜的分辨率变得优异。其理由尚不确定,但推测是因为在固化物的折射率大于或等于1.550时,在曝光时入射到感光性树脂膜的能量射线的扩散得到了抑制,遮光部的固化得到了抑制。

[0050] 从同样的观点出发,本实施方式的感光性树脂膜的固化物的折射率优选为1.551~1.680,更优选为1.552~1.640,进一步优选为1.553~1.600。

[0051] 需要说明的是,感光性树脂膜的固化物的折射率可以通过实施例记载的方法来

测定。

[0052] <(A) 具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物>

[0053] (A) 成分为具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物。

[0054] (A) 成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0055] (A) 成分由于具有烯属不饱和基因此是表现出光聚合性、特别是自由基聚合性的化合物。

[0056] 作为(A)成分所具有的烯属不饱和基,可列举乙烯基、烯丙基、炔丙基、丁烯基、乙炔基、苯基乙炔基、马来酰亚胺基、纳迪克酰亚胺基、(甲基)丙烯酰基等显示光聚合性的官能团。其中,从反应性和通孔分辨率的观点出发,优选(甲基)丙烯酰基。

[0057] 从能够进行碱显影的观点出发,(A)成分具有酸性取代基。

[0058] 作为(A)成分所具有的酸性取代基,可列举羧基、磺酸基、酚羟基等。其中,从通孔分辨率的观点出发,优选羧基。

[0059] (A)成分的酸值优选为20~200mgKOH/g,更优选为40~180mgKOH/g,进一步优选为50~150mgKOH/g。若(A)成分的酸值大于或等于上述下限值,则存在感光性树脂膜在稀碱溶液中的溶解性优异的倾向,若小于或等于上述上限值,则存在介电特性优异的倾向。(A)成分的酸值可以通过实施例记载的方法进行测定。

[0060] 需要说明的是,可以并用酸值不同的2种以上的(A)成分,该情况下,上述2种以上的(A)成分的酸值的加权平均酸值优选在上述任一范围内。

[0061] (A)成分的重均分子量(Mw)优选为600~30,000,更优选为800~25,000,进一步优选为1,000~18,000。(A)成分的重均分子量(Mw)为上述范围时,存在与铜镀层的粘接强度、耐热性和绝缘可靠性优异的倾向。在此,本公开中,重均分子量是通过以四氢呋喃为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)法进行标准聚苯乙烯换算而求出的值,详细而言,是按照实施例记载的方法测定的值。

[0062] 从通孔分辨率和与铜镀层的粘接强度的观点出发,(A)成分优选为酸改性含乙烯基环氧树脂,该酸改性含乙烯基环氧树脂是使将(a1)环氧树脂用(a2)含烯属不饱和基的有机酸改性而成的化合物[以下,有时称为(A')成分。]与(a3)含饱和基或不饱和基的多元酸酐反应而成的。在此,酸改性含乙烯基环氧树脂的“酸改性”是指具有酸性取代基,“乙烯基”是指烯属不饱和基,“环氧树脂”是指使用环氧树脂作为原料,酸改性含乙烯基环氧树脂不一定需要具有环氧基,也可以不具有环氧基。

[0063] 以下,对由(a1)环氧树脂、(a2)含烯属不饱和基的有机酸及(a3)含饱和基或不饱和基的多元酸酐得到的(A)成分的优选方式进行说明。

[0064] ((a1)环氧树脂)

[0065] 作为(a1)环氧树脂,优选为具有2个以上环氧基的环氧树脂。

[0066] (a1)环氧树脂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0067] (a1)环氧树脂可分类为缩水甘油醚型的环氧树脂、缩水甘油胺型的环氧树脂、缩水甘油酯型的环氧树脂等。其中,优选缩水甘油醚型的环氧树脂。

[0068] (a1)环氧树脂也可根据主骨架的不同而分类为各种环氧树脂,可分类为具有脂环式骨架的环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、芳烷基型环氧树脂、其他环氧树脂等。其中,优选具有脂环式骨架的环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂,更

优选酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂。

[0069] 作为酚醛清漆型环氧树脂,可列举双酚A酚醛清漆型环氧树脂、双酚F酚醛清漆型环氧树脂、双酚S酚醛清漆型环氧树脂等双酚酚醛清漆型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂等。其中,优选甲酚酚醛清漆型环氧树脂。

[0070] 作为双酚型环氧树脂,例如可列举双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等。其中,优选双酚A型环氧树脂。

[0071] ((a2) 含烯属不饱和基的有机酸)

[0072] 作为(a2) 含烯属不饱和基的有机酸,优选含烯属不饱和基的单羧酸。

[0073] 作为(a2) 成分所具有的烯属不饱和基,可列举与作为(A) 成分所具有的烯属不饱和基而列举的基团相同的基团。

[0074] 作为(a2) 成分,可列举丙烯酸、丙烯酸的二聚体、甲基丙烯酸、 β -糠基丙烯酸、 β -苯乙基丙烯酸、肉桂酸、巴豆酸、 α -氰基肉桂酸等丙烯酸衍生物;作为含羟基的丙烯酸酯与二元酸酐的反应产物的半酯化合物;作为含乙烯基的单缩水甘油醚或含乙烯基的单缩水甘油酯与二元酸酐的反应产物的半酯化合物等。

[0075] (a2) 成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0076] 在(a1) 成分与(a2) 成分的反应中,相对于(a1) 成分的环氧基1当量,(a2) 成分的使用量优选为0.6~1.05当量,更优选为0.7~1.02当量,进一步优选为0.8~1.0当量。通过使(a1) 成分与(a2) 成分以上述比率反应,存在(A) 成分的光聚合性提高、得到的感光性树脂膜的通孔分辨率提高的倾向。

[0077] (a1) 成分和(a2) 成分优选溶解于有机溶剂中进行反应。

[0078] 在(a1) 成分和(a2) 成分的反应中,可以根据需要使用用于促进反应的催化剂、用于防止反应中的聚合的阻聚剂等。

[0079] 如上所述,在使用含烯属不饱和基的单羧酸作为(a2) 成分的情况下,使(a1) 成分与(a2) 成分反应而成的(A') 成分具有通过(a1) 成分的环氧基与(a2) 成分的羧基的开环加成反应而形成的羟基。接着,使该(A') 成分进一步与(a3) 成分反应,从而能够得到(A') 成分的羟基(也包含(a1) 成分中原本存在的羟基) 与(a3) 成分的酸酐基进行半酯化而得的酸改性含乙烯基环氧树脂。

[0080] ((a3) 含饱和基或不饱和基的多元酸酐)

[0081] 作为(a3) 成分,可以含有饱和基,也可以含有不饱和基。作为(a3) 成分,可列举琥珀酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、乙基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、乙基六氢邻苯二甲酸酐、衣康酸酐等。其中,从通孔分辨率的观点出发,优选四氢邻苯二甲酸酐。(a3) 成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0082] 在(A') 成分与(a3) 成分的反应中,例如,相对于(A') 成分中的羟基1当量,使(a3) 成分反应0.1~1.0当量,由此能够调整酸改性含乙烯基环氧树脂的酸值。

[0083] 本实施方式的感光性树脂膜中的(A) 成分的含量并无特别限定,从分辨率、耐热性及耐化学品性的观点出发,以感光性树脂膜的树脂成分总量为基准计,优选为10~80质量%,更优选为30~70质量%,进一步优选为50~65质量%。

[0084] <(B) 无机填充材料>

[0085] 本实施方式的感光性树脂膜还含有无机填充材料作为 (B) 成分。

[0086] 本实施方式的感光性树脂膜通过含有 (B) 无机填充材料,从而低热膨胀系数、耐热性及阻燃性提高。

[0087] (B) 无机填充材料可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0088] 作为 (B) 无机填充材料,没有特别限定,可列举二氧化硅、氧化铝、氧化钛、云母、氧化铍、钛酸钡、钛酸钾、钛酸锶、钛酸钙、碳酸铝、氢氧化镁、氢氧化铝、硅酸铝、碳酸钙、硅酸钙、硅酸镁、氮化硅、氮化硼、粘土、钼酸化合物、滑石、硼酸铝、碳化硅、2种以上的金属氧化物的复合粒子等。

[0089] 其中,从容易将感光性树脂膜的固化物的折射率调整为大于或等于1.550的范围的观点出发,优选2种以上的金属氧化物的复合粒子,更优选二氧化硅与除二氧化硅以外的金属氧化物的复合粒子。

[0090] 作为二氧化硅与除二氧化硅以外的金属氧化物的复合粒子中的除二氧化硅以外的金属氧化物,例如可列举二氧化钛(氧化钛)、二氧化锆(氧化锆)、三氧化二铝(氧化铝)、氧化硼、氧化钙、氧化锌等。其中,从容易将感光性树脂膜的固化物的折射率调整为大于或等于1.550的范围的观点出发,除二氧化硅以外的金属氧化物优选为二氧化钛。即,二氧化硅与除二氧化硅以外的金属氧化物的复合粒子优选为二氧化硅二氧化钛复合粒子。

[0091] (B) 成分的体积平均粒径没有特别限定,优选为0.01~20 μm ,更优选为0.1~10 μm ,进一步优选为0.2~1 μm ,特别优选为250~700nm。

[0092] 在此,在本说明书中,体积平均粒径是使用亚微米粒子分析仪(Beckman Coulter 株式会社制,商品名:N5),依据国际标准规格ISO13321,以折射率1.38测定分散于溶剂中的粒子,作为相当于粒度分布中的累计值50%(体积基准)的粒径而求出的值。

[0093] (B) 成分的折射率没有特别限定,优选为1.520~1.680,更优选为1.530~1.640,进一步优选为1.535~1.600。

[0094] 作为 (B) 无机填充材料的形状,例如可列举球状、破碎状等,其中,从容易将本实施方式的感光性树脂膜的固化物的折射率调整为大于或等于1.550的范围的观点出发,优选为球状。

[0095] 需要说明的是,在本实施方式中,“球状”是指使用从作为对象的粒子的照片测量的面积和周长并通过下述式算出的圆形度大于或等于90。

[0096] 圆形度 = $\{4\pi \times (\text{面积}) \div (\text{周长})^2\} \times 100$

[0097] 粒子的观察例如可以使用扫描型电子显微镜(SEM)以5,000倍进行,可以将任意10个粒子的面积平均值和周长平均值分别作为上述式的面积和周长的值使用。

[0098] ((B) 成分的含量)

[0099] 从分辨率及低热膨胀性的观点出发,本实施方式的感光性树脂膜中的 (B) 成分的含量大于或等于25体积%,优选为30~80体积%,更优选为40~70体积%,进一步优选为50~60体积%。

[0100] 另外,从使分辨率更良好的观点出发,本实施方式的感光性树脂膜中的 (B) 成分的含量可以为26~55体积%,也可以为27~45体积%,还可以为28~35体积%。

[0101] 从分辨率和低热膨胀性的观点出发,本实施方式的感光性树脂膜中的以质量基准

计的(B)成分的含量优选为40~90质量%、更优选为50~85质量%、进一步优选为60~80质量%。

[0102] 另外,从使分辨率更良好的观点出发,本实施方式的感光性树脂膜中的以质量基准计的(B)成分的含量可以为42~75质量%,也可以为43~65质量%,还可以为45~55质量%。

[0103] <(C)热固性树脂>

[0104] 本实施方式的感光性树脂膜优选进一步含有热固性树脂作为(C)成分。需要说明的是,(C)成分中不包含上述(A)成分。

[0105] 本实施方式的感光性树脂膜通过含有(C)热固性树脂,从而除了与铜镀层的粘接强度和绝缘可靠性提高以外,还有耐热性提高的倾向。

[0106] (C)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0107] 作为热固性树脂,可列举环氧树脂、酚醛树脂、不饱和酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、异氰酸酯树脂、苯并噁嗪树脂、氧杂环丁烷树脂、氨基树脂、不饱和聚酯树脂、烯丙基树脂、二环戊二烯树脂、有机硅树脂、三嗪树脂、三聚氰胺树脂等。另外,不特别限制于上述树脂,可以使用公知的热固性树脂。其中,从与铜镀层的粘接强度、绝缘可靠性和耐热性的观点出发,优选环氧树脂。

[0108] 作为环氧树脂,优选为具有2个以上环氧基的环氧树脂。环氧树脂可分类为缩水甘油醚型的环氧树脂、缩水甘油胺型的环氧树脂、缩水甘油酯型的环氧树脂等。其中,优选缩水甘油醚型的环氧树脂。

[0109] 另外,环氧树脂也可根据主骨架的不同而分类为各种环氧树脂,在上述各个类型的环氧树脂中,可进一步如下分类。具体而言,可分类为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚系环氧树脂;双酚A酚醛清漆型环氧树脂、双酚F酚醛清漆型环氧树脂等双酚系酚醛清漆型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂等上述双酚系酚醛清漆型环氧树脂以外的酚醛清漆型环氧树脂;苯酚芳烷基型环氧树脂;茛苳型环氧树脂;萘酚酚醛清漆型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂等含萘骨架的环氧树脂;联苯型环氧树脂;联苯芳烷基型环氧树脂;苯二甲基型环氧树脂;二氢蒽型环氧树脂;饱和二环戊二烯型环氧树脂等脂环式环氧树脂;杂环式环氧树脂;含螺环的环氧树脂;环己烷二甲醇型环氧树脂;三羟甲基型环氧树脂;脂肪族链状环氧树脂;橡胶改性环氧树脂等。其中,从耐热性、电绝缘可靠性、显影性及与铜镀层的粘接强度的观点出发,优选联苯芳烷基型环氧树脂、联苯型环氧树脂。

[0110] 本实施方式的感光性树脂膜中的(A)成分的酸性取代基与(C)成分的环氧基的当量比[环氧基/酸性取代基]并无特别限定,从绝缘可靠性、介电特性、耐热性及与铜镀层的粘接强度的观点出发,优选为0.5~6.0,更优选为0.7~4.0,进一步优选为0.8~2.0,特别优选为0.9~1.8。

[0111] 本实施方式的感光性树脂膜含有(C)成分时,(C)成分的含量没有特别限定,从绝缘可靠性、介电特性、耐热性及与铜镀层的粘接强度的观点出发,以感光性树脂膜的树脂成分总量为基准计,优选为1~50质量%,更优选为5~40质量%,进一步优选为15~40质量%。

[0112] <(D) 交联剂>

[0113] 本实施方式的感光性树脂膜优选进一步含有交联剂作为(D)成分。作为交联剂,优选为具有2个以上烯属不饱和基且不具有酸性取代基的交联剂。交联剂通过与(A)成分所具有的烯属不饱和基反应,从而提高感光性树脂膜固化后的交联密度。因此,本实施方式的感光性树脂膜通过含有交联剂,从而有耐热性及介电特性提高的倾向。

[0114] (D)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0115] 作为(D)成分,可列举具有2个烯属不饱和基的二官能单体、及具有3个以上烯属不饱和基的多官能单体。(D)成分优选包含上述多官能单体。

[0116] 作为(D)成分所具有的烯属不饱和基,可列举与(A)成分所具有的烯属不饱和基相同的基团,优选方式也相同。

[0117] 作为上述二官能单体,可列举三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等脂肪族二(甲基)丙烯酸酯;二环戊二烯二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等具有脂环式骨架的二(甲基)丙烯酸酯;2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基苯基)丙烷、双酚A二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯等芳香族二(甲基)丙烯酸酯等。

[0118] 其中,从得到更优异的介电特性的观点出发,优选具有脂环式骨架的二(甲基)丙烯酸酯,更优选三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯。

[0119] 作为上述多官能单体,可列举三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等具有来自三羟甲基丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯等具有来自四羟甲基甲烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等具有来自季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯;二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等具有来自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯等具有来自双三羟甲基丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;具有来自二甘油的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物等。其中,从通孔分辨率、与铜镀层的粘接强度的观点出发,优选具有来自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0120] 此处,上述“具有来自XXX的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物”(其中,XXX为化合物名。)是指XXX与(甲基)丙烯酸的酯化物,该酯化物中也包含被烯氧基改性的化合物。

[0121] 本实施方式的感光性树脂膜含有(D)成分时,(D)成分的含量没有特别限定,从耐热性及介电特性的观点出发,相对于(A)成分100质量份,优选为5~50质量份,更优选为10~40质量份,进一步优选为15~30质量份。

[0122] <(E) 光聚合引发剂>

[0123] 本实施方式的感光性树脂膜优选进一步含有光聚合引发剂作为(E)成分。本实施方式的感光性树脂膜通过含有(E)光聚合引发剂,从而存在通孔分辨率提高的倾向。

[0124] (E)光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。从通孔分辨率的观点出发,本实施方式的感光性树脂膜优选包含2种以上的(E)成分。

[0125] 作为(E)光聚合引发剂,只要能够使烯属不饱和基光聚合,就没有特别限定,可以从通常使用的光聚合引发剂中适当选择。

[0126] 作为(E)光聚合引发剂,可列举苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙醚等苯偶姻系化

合物;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮、2-[4-(甲硫基)苯甲酰基]-2-(4-吗啉基)丙烷、N,N-二甲基氨基苯乙酮等苯乙酮系化合物;2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌、2-氨基蒽醌等蒽醌系化合物;苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮等缩酮系化合物;9-苯基吡啶、1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶系化合物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦系化合物;1,2-辛二酮-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰肼)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮-1-(0-乙酰肼)、1-苯基-1,2-丙二酮-2-[0-(乙氧基羰基)肼]等肼酯系化合物等。其中,优选2-甲基-4'-甲硫基-2-吗啉基苯丙酮。

[0127] 本实施方式的感光性树脂膜含有(E)成分时,(E)成分的含量没有特别限定,从分辨率和耐热性的观点出发,以感光性树脂膜的树脂成分总量为基准计,优选为0.01~20质量%、更优选为0.05~10质量%、进一步优选为0.05~3质量%。

[0128] <(F)光敏剂>

[0129] 本实施方式的感光性树脂膜优选根据需要含有光敏剂作为(F)成分。

[0130] (F)光敏剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。从通孔分辨率的观点出发,本实施方式的感光性树脂膜可以包含2种以上的(F)成分。

[0131] 作为(F)光敏剂,可列举2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮系化合物;三烷基胺、三乙醇胺等叔胺;N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸戊酯等二烷基氨基苯甲酸烷基酯;4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮等双(二烷基氨基)二苯甲酮;三苯基膦等膦系化合物;N,N-二甲基甲苯胺等甲苯胺系化合物;9,10-二甲氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、2-乙基-9,10-二乙氧基蒽等蒽系化合物;茈系化合物;香豆素系化合物等。其中,从通孔分辨率、通孔的形状改善的观点出发,优选2,4-二乙基噻吨酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮。

[0132] 本实施方式的感光性树脂膜含有(F)成分的情况下,(F)成分的含量没有特别限定,从容易将感光性树脂膜的固化度调整至适度的范围的观点出发,以感光性树脂膜的树脂成分总量为基准计,优选为0.01~5质量%、更优选为0.05~3质量%、进一步优选为0.1~1质量%。

[0133] <(G)偶联剂>

[0134] 本实施方式的感光性树脂膜优选根据需要含有偶联剂作为(G)成分。

[0135] (G)偶联剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0136] 作为(G)偶联剂,可列举氨基硅烷系偶联剂、环氧硅烷系偶联剂、苯基硅烷系偶联剂、烷基硅烷系偶联剂、烯基硅烷系偶联剂、炔基硅烷系偶联剂、卤代烷基硅烷系偶联剂、硅氧烷系偶联剂、氢硅烷系偶联剂、硅氮烷系偶联剂、烷氧基硅烷系偶联剂、氯硅烷系偶联剂、(甲基)丙烯酸硅烷系偶联剂、异氰脲酸酯硅烷系偶联剂、脲基硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硫醚硅烷系偶联剂、异氰酸酯硅烷系偶联剂等。其中,优选(甲基)丙烯酸硅烷系偶联剂,更优选3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0137] 本实施方式的感光性树脂膜含有(G)成分时,(G)成分的含量没有特别限定,以感光性树脂膜的树脂成分总量为基准计,优选为0.01~5质量%,更优选为0.05~3质量%,进一步优选为0.1~1质量%。

[0138] <(H) 颜料>

[0139] 本实施方式的感光性树脂膜优选根据需要含有颜料作为 (H) 成分。

[0140] (H) 颜料可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0141] 作为 (H) 颜料,可列举酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑、萘黑等。

[0142] 本实施方式的感光性树脂膜含有 (H) 成分时, (H) 成分的含量没有特别限定,以感光性树脂膜的树脂成分总量为基准计,优选为0.01~5质量%,更优选为0.05~3质量%,进一步优选为0.1~1.5质量%。

[0143] <(I) 其他成分>

[0144] 本实施方式的感光性树脂膜可以根据需要含有弹性体、有机填充材料、固化剂、固化促进剂、粘接助剂、稳泡剂、阻聚剂、增稠剂、阻燃剂等其他成分。

[0145] 这些 (I) 成分的含量根据各自的目的适当调整即可,各自以感光性树脂膜的树脂成分总量为基准计优选为0.01~20质量%,可以为0.05~10质量%,也可以为0.1~1质量%。

[0146] <感光性树脂膜的厚度>

[0147] 本实施方式的感光性树脂膜的厚度没有特别限定,从绝缘性和印刷布线板的薄型化的观点出发,优选为1~100 μm 、更优选为3~50 μm 、进一步优选为5~40 μm 。

[0148] <感光性树脂膜的用途>

[0149] 本实施方式的感光性树脂膜适合于利用光刻法的通孔形成(也称为光通孔形成),因此本公开还提供由本实施方式的感光性树脂膜构成的光通孔形成用的感光性树脂膜。

[0150] 本实施方式的感光性树脂膜作为印刷布线板的层间绝缘层是有用的,作为阻焊剂用途也是有用的。

[0151] <感光性树脂膜的制造方法>

[0152] 本实施方式的感光性树脂膜可以通过将含有构成本实施方式的感光性树脂膜各成分的感光性树脂组合物形成膜来制造。

[0153] 感光性树脂组合物可以通过将各成分用辊磨机、珠磨机等进行混炼和混合而得到。从容易涂布的观点出发,感光性树脂组合物可以根据需要制成含有稀释剂的清漆状。

[0154] 作为将感光性树脂组合物形成膜的方法,优选将清漆状的感光性树脂组合物涂布于载体膜后进行干燥的方法。

[0155] 作为载体膜,可列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯;聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃等。载体膜的厚度优选为5~100 μm ,更优选为7~50 μm ,进一步优选为10~30 μm 。

[0156] 作为将清漆状的感光性树脂组合物涂布于载体膜的方法,可列举利用缺角轮涂布机、棒涂机、吻涂机、辊涂机、凹版涂布机、模涂机等公知的涂布装置进行涂布的方法。

[0157] 涂布后的干燥可以使用热风干燥、利用远红外线或近红外线的干燥机等。作为干燥温度,优选为60~150 $^{\circ}\text{C}$,更优选为70~120 $^{\circ}\text{C}$,进一步优选为80~110 $^{\circ}\text{C}$ 。另外,作为干燥时间,优选为1~60分钟,更优选为2~30分钟,进一步优选为5~20分钟。

[0158] 本实施方式的感光性树脂膜也可以在与载体膜接触的面的相反一侧的面设置保护膜。作为保护膜,可以使用聚乙烯、聚丙烯等聚合物膜等。

[0159] [印刷布线板]

[0160] 本实施方式的印刷布线板包含本实施方式的感光性树脂膜的固化物。换言之,含有使用本实施方式的感光性树脂膜形成的层间绝缘层。在此,“含有层间绝缘层”这一表述包括直接含有层间绝缘层的情况以及以对层间绝缘层实施了例如通孔形成等加工、粗糙化处理等各种处理和布线形成等之后的状态含有层间绝缘层的情况。

[0161] [印刷布线板的制造方法]

[0162] 本公开的一个实施方式(以下,有时简称为本实施方式。)的印刷布线板的制造方法为包括下述(1)~(4)的印刷布线板的制造方法。

[0163] (1):将本实施方式的感光性树脂膜层压于电路基板的单面或两面(以下称为“层压工序(1)”)。

[0164] (2):对上述(1)中进行了层压的感光性树脂膜进行曝光和显影,从而形成具有通孔的层间绝缘层(以下称为“光通孔形成工序(2)”)。

[0165] (3):进行上述通孔和上述层间绝缘层的表面粗糙化处理(以下称为“粗糙化处理工序(3)”)。

[0166] (4):在上述层间绝缘层上形成电路图案(以下称为“电路图案形成工序(4)”)。

[0167] 在此,在本公开中,如上所述,为了方便,有时将预定的操作称为“XX工序”,但XX工序并不限定于本公开中具体记载的方式。

[0168] 以下,依次对各工序进行说明。

[0169] (层压工序(1))

[0170] 层压工序(1)是使用真空层压机将本实施方式的感光性树脂膜层压于电路板(具有电路图案102的基板101)的单面或两面的工序(参照图1)。

[0171] 在感光性树脂膜上设置有保护膜的情况下,能够在剥离或去除保护膜之后,在感光性树脂膜与电路板接触的状态下,一边加压及加热一边压接于电路板而进行层压。

[0172] 该层压例如可以在根据需要对感光性树脂膜和电路板进行预加热后,在压接温度70~130℃、压接压力0.1~1.0MPa、空气压小于或等于20mmHg(26.7hPa)的减压下实施,但并不特别限定于该条件。另外,层压的方法可以是间歇式,也可以是利用辊的连续式。

[0173] 最后,将层压于电路基板的感光性树脂膜冷却至25℃附近,由此形成层间绝缘层103。在感光性树脂膜具有载体膜的情况下,载体膜可以在此剥离,也可以如后述那样在曝光后剥离。

[0174] (光通孔形成工序(2))

[0175] 在光通孔形成工序(2)中,对层压于电路基板的感光性树脂膜的至少一部分进行曝光,接着进行显影。通过曝光,被活性光线照射到的部分进行光固化而形成图案。曝光方法没有特别限制,例如,可以采用通过使活性光线隔着即经由被称为原图(artwork)的负型或正型掩模图案而以图像状照射的方法(掩模曝光法),也可以采用通过LDI(Laser Direct Imaging,激光直接成像)曝光法、DLP(Digital Light Processing,数字光处理)曝光法等直接描绘曝光法以图像状照射活性光线的方法。

[0176] 作为活性光线的光源,可以使用公知的光源。作为光源,具体而言,可列举碳弧灯、水银蒸气弧灯、高压水银灯、氙灯、氙激光器、YAG激光器等气体激光器,半导体激光器等有效地放射紫外线或可见光线的光源等。曝光量可根据所使用的光源及感光性

树脂膜的厚度等适当选定,例如在来自高压水银灯的紫外线照射的情况下,感光性树脂膜的厚度为 $1 \sim 100\mu\text{m}$ 时,通常优选为 $10 \sim 1,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右,更优选为 $50 \sim 700\text{mJ}/\text{cm}^2$,进一步优选为 $150 \sim 550\text{mJ}/\text{cm}^2$,特别优选为 $250 \sim 500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

[0177] 在显影中,通过从基板上除去感光性树脂膜的未固化部分,从而光固化部分作为层间绝缘层而形成在基板上。

[0178] 在感光层上存在载体膜的情况下,除去该载体膜后,进行未曝光部分的除去(显影)。显影方法有湿式显影和干式显影,可以采用任一种,但广泛使用湿式显影,在本实施方式中也可以采用湿式显影。

[0179] 在湿式显影的情况下,使用与感光性树脂膜对应的显影液,通过公知的显影方法进行显影。作为显影方法,可列举浸渍方式、旋覆浸没方式、喷雾方式、使用刷洗、拍打、刮涂、摇动浸渍等的方法。其中,从提高通孔分辨率的观点出发,优选喷雾方式,喷雾方式中更优选高压喷雾方式。显影可以用1种方法实施,也可以组合2种以上的方法实施。

[0180] 显影液的构成可根据感光性树脂膜的构成而适当选择。可列举碱性水溶液、水系显影液、有机溶剂系显影液等,其中优选碱性水溶液。

[0181] 在光通孔形成工序(2)中,可以在进行曝光和显影后,根据需要进行 $0.2 \sim 10\text{J}/\text{cm}^2$ 左右(优选为 $0.5 \sim 5\text{J}/\text{cm}^2$)的曝光量的后UV固化和 $60 \sim 250^\circ\text{C}$ 左右(优选为 $120 \sim 200^\circ\text{C}$)的温度的后热固化,从而使层间绝缘层进一步固化,另外,优选进一步使其固化。

[0182] 通过以上方法而形成具有通孔104的层间绝缘层(参照图2)。

[0183] 通过本工序形成的通孔104的尺寸没有特别限定,例如可以为 $5 \sim 300\mu\text{m}$,也可以为 $10 \sim 100\mu\text{m}$,还可以为 $15 \sim 80\mu\text{m}$ 。本实施方式的感光性树脂膜由于分辨率优异,因此也适合于形成小径的通孔,从该观点出发,通孔的尺寸可以小于 $40\mu\text{m}$,也可以小于或等于 $35\mu\text{m}$ 。需要说明的是,通孔的尺寸是指俯视层间绝缘层时的通孔的最大长度,在通孔为圆形的情况下,是指直径。

[0184] (粗糙化处理工序(3))

[0185] 在粗糙化处理工序(3)中,进行通孔及层间绝缘层的表面的粗糙化处理(参照图3)。通过粗糙化处理而在通孔及层间绝缘层的表面形成微细的凹凸的锚点。

[0186] 上述粗糙化处理方法没有特别限制,可以采用通孔和层间绝缘层的公知的粗糙化处理方法。作为粗糙化处理方法,没有特别限制,可列举使用粗糙化液来实施的方法、通过干式蚀刻来实施的方法等。

[0187] (电路图案形成工序(4))

[0188] 电路图案形成工序(4)是在上述粗糙化处理工序(3)之后在上述层间绝缘层上形成电路图案的工序(参照图4)。

[0189] 从形成微细布线的观点出发,电路图案的形成优选通过半加成工艺来实施。通过半加成工艺而在形成电路图案的同时进行通孔的导通。

[0190] 形成电路图案后,优选进行后烘烤处理。后烘烤处理能够使未反应的热固化成分充分地热固化,进而由此具有提高绝缘可靠性、固化特性及与铜镀层的粘接强度的倾向。热固化条件根据树脂组合物的种类等而不同,优选固化温度为 $150 \sim 240^\circ\text{C}$ 、固化时间为 $15 \sim 100$ 分钟。

[0191] 通过后烘烤处理,完成整套的利用光通孔法的印刷布线板100A的制造工序,根据

所需的层间绝缘层的数量反复进行本工艺,由此制造经多层化的印刷布线板100A(参照图5)。并且,在最外层优选形成阻焊层108。

[0192] [半导体封装]

[0193] 本公开还提供包含本实施方式的印刷布线板和半导体元件的半导体封装。本实施方式的半导体封装可以通过在本实施方式的印刷布线板的预定位置搭载半导体芯片、存储器等半导体元件后,并利用密封树脂等密封半导体元件来制造。

[0194] 实施例

[0195] 以下,通过实施例更详细地说明本实施方式,但本公开并不限于这些实施例。需要说明的是,(A)成分的酸值和重均分子量按照下述方法测定。另外,使用各例中得到的感光性树脂膜,通过以下所示的方法来评价特性。

[0196] <酸值的测定方法>

[0197] (A)成分的酸值由中和(A)成分所需的氢氧化钾水溶液的量算出。

[0198] <重均分子量的测定方法>

[0199] (A)成分的重均分子量通过下述的GPC测定装置和测定条件进行测定,将使用标准聚苯乙烯的标准曲线换算的值作为重均分子量。另外,标准曲线的制作是使用5样品组(“PStQuick MP-H”和“PStQuick B”、东曹株式会社制)作为标准聚苯乙烯。

[0200] (GPC测定装置)

[0201] 装置:高速GPC装置“HCL-8320GPC”,检测器为示差折射仪或UV,东曹株式会社制

[0202] 柱:柱TSKgel SuperMultipore HZ-H(柱长度:15cm、柱内径:4.6mm)、东曹株式会社制

[0203] (测定条件)

[0204] 溶剂:四氢呋喃(THF)

[0205] 测定温度:40℃

[0206] 流量:0.35ml/分钟

[0207] 试样浓度:10mg/THF 5ml

[0208] 注入量:20μl

[0209] <感光性树脂膜的固化物的折射率的测定方法>

[0210] 一边从各例中制造的“带有载体膜和保护膜的感光性树脂膜”上剥离保护膜,一边使用加压式真空层压机(株式会社名机制作所制、商品名“MVLP-500”)在压接压力0.4MPa、压制热板温度80℃、抽真空时间25秒、层压压制时间25秒、气压小于或等于4kPa的条件下将露出的感光性树脂膜层压在硅晶片上。

[0211] 接着,使用以超高压水银灯为光源的平行光曝光机(株式会社ORC制作所制、商品名“EXM-1201”)以200mJ/cm²(波长365nm)从感光性树脂膜的载体膜侧进行整面曝光,曝光后剥离除去载体膜。在露出的感光性树脂膜的固化物的表面涂布匹配液,使其与棱镜密合,在下述条件下测定硅晶片上的感光性树脂膜的固化物的折射率。需要说明的是,折射率的测定条件如下。

[0212] • 测定装置:Meticon株式会社制,商品名“Model 2010/M PRISM COUPLER”

[0213] • 波长:632.8nm

[0214] • 测定温度:25℃

[0215] • 测定气氛:空气

[0216] • 匹配液:Cargile Laboratories Inc.公司制,商品名“IMMERSION LIQUID (nD=1.640)”

[0217] <分辨率的评价>

[0218] 使用扫描型电子显微镜(株式会社Hitachi High-Tech Fielding制、商品名“SU5000”)观察各例中形成的绝缘层的通孔,测量通孔的顶部直径和底部直径。锥角是由通孔的顶部直径T、底部直径B和绝缘层的厚度X通过下述式算出。

[0219] 锥角 $\theta(^{\circ}) = \tan^{-1}(2X/(T-B))$

[0220] 需要说明的是,锥角是图6所示的在形成于绝缘层103的通孔104中由 θ 表示的角度,越接近 90° 则分辨率越优异。

[0221] 实施例1~7、比较例1~2

[0222] (1) 感光性树脂组合物的制造

[0223] 按照表1所示的配合组成(表中的数值单位为质量份,在溶液的情况下为固体成分换算量)配合组合物后,用三辊研磨机进行混炼。然后,以固体成分浓度成为65质量%的方式添加甲基乙基酮,获得感光性树脂组合物。

[0224] (2) 感光性树脂膜的制造

[0225] 将厚度 $25\mu\text{m}$ 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(东洋纺株式会社制、商品名“HPES0”)用作载体膜。在该载体膜上涂布各例中制备的感光性树脂组合物,同时将干燥后的膜厚调整为 $18\mu\text{m}$,使用热风对流式干燥机在 100°C 干燥10分钟,由此形成感光性树脂膜。接着,在该感光性树脂膜的与载体膜接触的一侧的相反侧的表面上贴合聚乙烯膜(TAMAPOLY株式会社制、商品名“NF-13”)作为保护膜,制作带有载体膜和保护膜的感光性树脂膜。

[0226] (3) 绝缘层的形成

[0227] (层压工序)

[0228] 一边从通过上述方法制造的“带有载体膜和保护膜的感光性树脂膜”剥离保护膜,一边使用压制式真空层压机(株式会社名机制作所制、商品名“MVLP-500”)在压接压力 0.4MPa 、压制热板温度 80°C 、抽真空时间25秒、层压压制时间25秒、气压小于或等于 4kPa 的条件下层压在厚度 1.0mm 的覆铜层叠基板上,得到评价用层叠体。

[0229] (光通孔形成工序)

[0230] 对于上述评价用层叠体,从载体膜上使用i射线步进式曝光机(UX-7、Ushio电机株式会社制),使用阶段式曝光表和通孔评价用掩模,以表1所示的曝光量(波长 365nm)进行曝光。然后,剥离载体膜后,使用喷雾式显影机,在 30°C 用1质量%碳酸钠水溶液以表1所示的显影时间进行显影,由此形成在评价用层叠体的俯视图中具有 $60\mu\text{m}$ 直径的圆形通孔。

[0231] [表1]

[0232]

				实施例							比较例	
				1	2	3	4	5	6	7	1	2
感光性树脂组合物的配合组成(质量份)	(A)	具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物	A1	100.0							100.0	
			A2		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		100.0
	(B)	无机填充材料	B1	447.3								
			B2		447.3	351.4	234.3	150.6				
			B3						462.1			
			B4							471.3		
			B5								406.6	
			B6									406.6
	(C)	热固性树脂	C1	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4	10.4
			C2	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0	39.0
	(D)	交联剂	D1	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
	(E)	光聚合引发剂	E1	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9
	(F)	光敏剂	F1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
			F2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	(G)	偶联剂	G1	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
	(H)	颜料	H1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
			H2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
无机填充材料的含量(体积%)				56.0	56.0	50.0	40.0	30.0	56.0	56.0	56.0	
感光性树脂膜的固化物的折射率				1.554	1.553	1.557	1.560	1.564	1.569	1.584	1.508	1.510
曝光量(mJ/cm ²)				190	200	200	200	200	200	200	190	200
显影时间(秒)				40	60	60	60	60	60	60	40	60
评价结果	分辨率	通孔直径 φ60μm	顶部直径(μm)	59.1	59.5	58.6	58.7	58.2	59.1	58.2	58.2	58.2
			底部直径(μm)	54.6	55.0	54.4	57.0	57.0	55.7	52.2	48.4	41.9
			锥角(°)	82.9	82.9	83.3	87.3	88.1	84.6	80.5	74.8	65.6

[0233] 表1中使用的各成分如下所述。

[0234] [(A) 具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物]

[0235] • A1: 使甲酚酚醛清漆环氧树脂经丙烯酸改性而成的化合物与1,2,3,6-四氟邻苯二甲酸酐反应而成的酸改性含乙烯基环氧树脂, 酸值: 60mgKOH/g, 重均分子量: 6,000~7,000

[0236] • A2: 双酚A型酸改性环氧丙烯酸酯(日本化药株式会社制、商品名“ZAR-2002H”、酸值: 61mgKOH/g)

[0237] [(B) 无机填充材料]

[0238] • B1: 二氧化硅二氧化钛粒子(体积平均粒径: 500nm, 折射率: 1.541, 形状: 球状)

[0239] • B2: 二氧化硅二氧化钛粒子(体积平均粒径: 300nm, 折射率: 1.542, 形状: 球状)

[0240] • B3: 二氧化硅二氧化钛粒子(体积平均粒径: 300nm, 折射率: 1.573, 形状: 球状)

[0241] • B4: 二氧化硅二氧化钛粒子(体积平均粒径: 300nm, 折射率: 1.592, 形状: 球状)

[0242] • B5: 球状熔融二氧化硅(体积平均粒径: 500nm、折射率: 1.46、形状: 球状)

[0243] • B6: 球状二氧化硅粒子(体积平均粒径: 300nm、折射率: 1.46、形状: 球状)

[0244] [(C) 热固性树脂]

[0245] • C1: “NC-3000L”(日本化药株式会社制、联苯芳烷基型环氧树脂、环氧当量: 272g/eq)

[0246] • C2: “YX-4000”(三菱化学株式会社制、联苯型环氧树脂、环氧当量: 186g/eq)

[0247] [(D) 交联剂]

- [0248] • D1: “DPHA” (二季戊四醇六丙烯酸酯)
- [0249] [(E) 光聚合引发剂]
- [0250] • E1: 2-甲基-4'-甲硫基-2-吗啉基苯丙酮
- [0251] [(F) 光敏剂]
- [0252] • F1: 4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮
- [0253] • F2: 2,4-二乙基噻吨酮
- [0254] [(G) 偶联剂]
- [0255] • G1: “KBM-503” (信越有机硅株式会社制、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)
- [0256] [(H) 颜料]
- [0257] • H1: 蓝色颜料
- [0258] • H2: 黄色颜料
- [0259] 由表1可知,本实施方式的实施例1~7的感光性树脂膜的锥角大,分辨率优异。
- [0260] 附图标记说明
- [0261] 100A: 印刷布线板
- [0262] 101: 基板
- [0263] 102: 电路图案
- [0264] 103: 层间绝缘层
- [0265] 104: 通孔(导通孔)
- [0266] 105: 晶种层
- [0267] 106: 抗蚀剂图案
- [0268] 107: 铜的电路层
- [0269] 108: 阻焊层
- [0270] T: 通孔的顶部直径
- [0271] B: 通孔的底部直径
- [0272] X: 绝缘层的厚度。

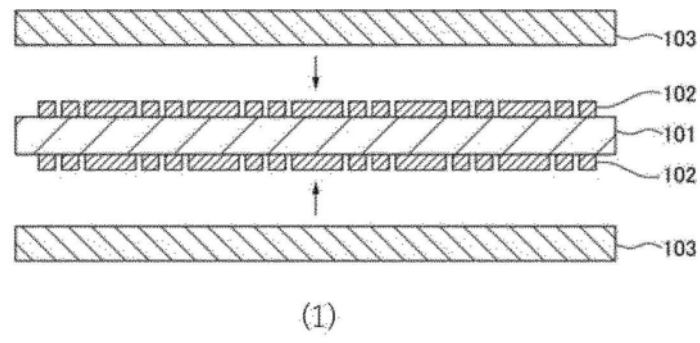


图1

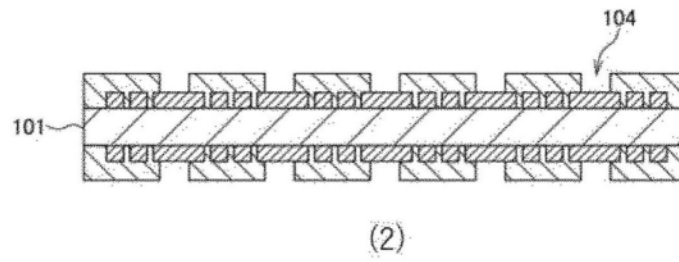


图2

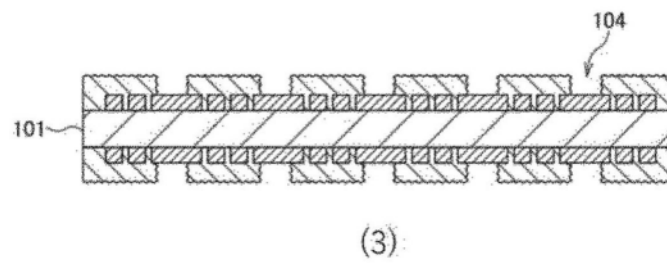


图3

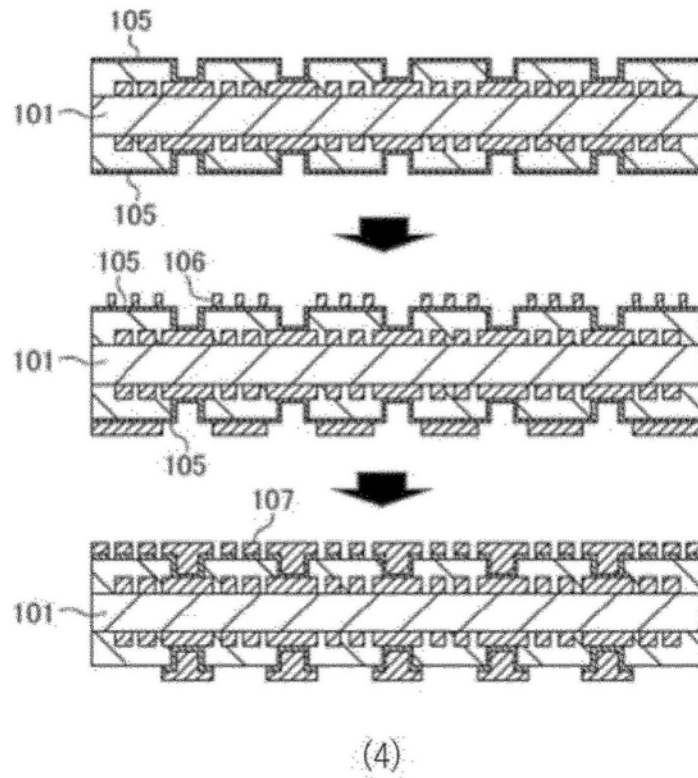


图4

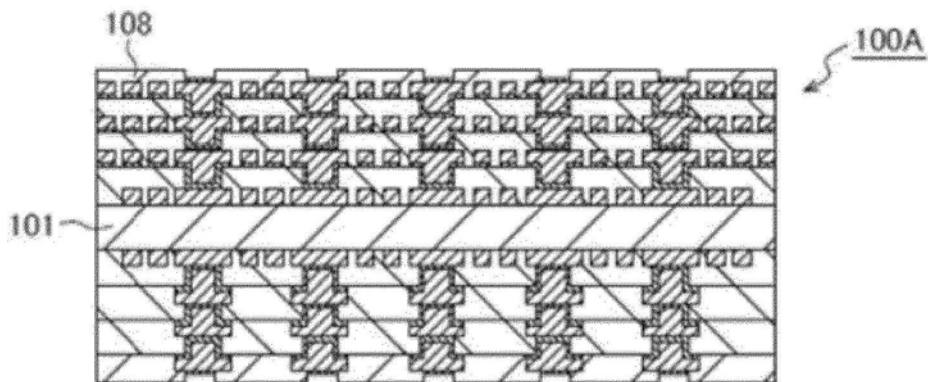


图5

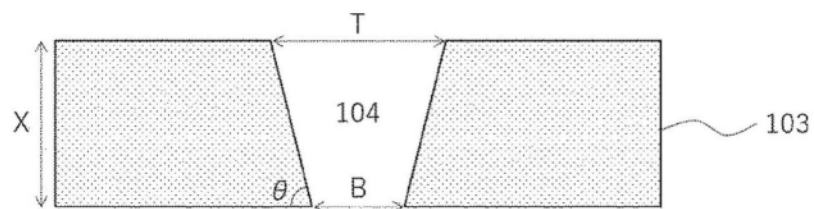


图6