

(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
2024年9月12日(12.09.2024)



(10) 国際公開番号

WO 2024/185060 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2023/008746
- (22) 国際出願日: 2023年3月8日(08.03.2023)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (71) 出願人: 株式会社レゾナック (RESONAC CORPORATION) [JP/JP]; 〒1057325 東京都港区東新橋一丁目9番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 今野 憂子(KONNO Yuko); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 片木 秀行(KATAGI Hideyuki); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 山田 薫平(YAMADA Kumpei); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾ

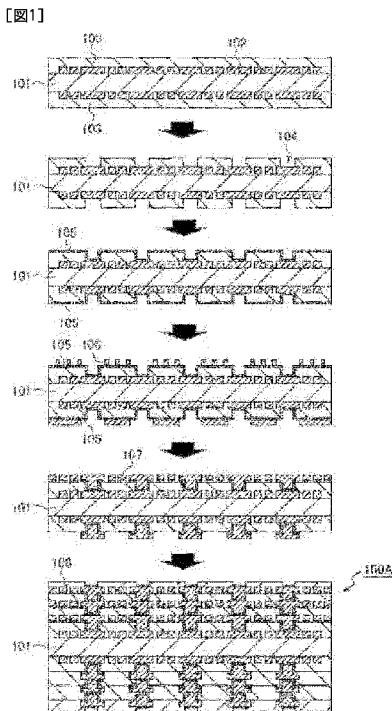
ナック内 Tokyo (JP). 野尻 剛(NOJIRI Takeshi); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 弁理士法人大谷特許事務所(OHTANI PATENT OFFICE); 〒1050001 東京都港区虎ノ門三丁目25番2号 虎ノ門ESビル7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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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,

(54) Title: PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE RESIN FILM, MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD, SEMICONDUCTOR PACKAGE, AND METHOD FOR MANUFACTURING MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、多層プリント配線板及び半導体パッケージ、並びに多層プリント配線板の製造方法



(57) Abstract: The present invention provides a photosensitive resin composition containing an inorganic filler, which is solid particles a true density of (X) of which is $1,500 \text{ kg/m}^3$ or less. The present invention also provides a photosensitive resin film that is formed by using the photosensitive resin composition. Additionally, the present invention provides a multilayer printed wiring board containing an interlayer insulation layer that is formed by using the photosensitive resin composition or the photosensitive resin film, and also provides a method for manufacturing the multilayer printed wiring board. Furthermore, the present invention provides a semiconductor package including the multilayer printed wiring board and a semiconductor element.

(57) 要約: (X) 真密度が $1,500 \text{ kg/m}^3$ 以下の中実粒子である無機充填材を含有する、感光性樹脂組成物を提供する。また、当該感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性樹脂フィルムを提供する。そして、当該感光性樹脂組成物又は当該感光性樹脂フィルムを用いて形成される層間絶縁層を含有してなる多層プリント配線板を提供し、かつ、当該多層プリント配線板の製造方法も提供する。そしてさらに、当該多層プリント配線板と半導体素子とを含む半導体パッケージを提供する。



WO 2024/185060 A1

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、多層プリント配線板及び半導体パッケージ、並びに多層プリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、多層プリント配線板及び半導体パッケージ、並びに多層プリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 近年、電子機器の小型化及び高性能化が進み、多層プリント配線板は、回路層数の増加、配線の微細化による高密度化が進行している。特に、半導体チップが搭載されるBGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）等の半導体パッケージ基板の高密度化は著しく、配線の微細化に加え、絶縁層の薄膜化及び層間接続用のビア（ビアホールとも称される）のさらなる小径化が求められている。

[0003] 従来から採用されてきたプリント配線板の製造方法として、層間絶縁層と導体回路層を順次積層して形成するビルドアップ方式（例えば、特許文献1参照）による多層プリント配線板の製造方法が挙げられる。多層プリント配線板では、回路の微細化に伴い、回路をめっきによって形成する、セミアディティブ工法が主流となっている。

従来のセミアディティブ工法では、例えば、（1）導体回路上に熱硬化性樹脂フィルムをラミネートした後、当該熱硬化性樹脂フィルムを加熱によって硬化させて「層間絶縁層」を形成する。（2）次に、層間接続用のビアをレーザ加工によって形成した後、アルカリ過マンガン酸処理等によってデスマ処理及び粗化処理を行う。（3）その後、基板に無電解銅めっき処理を施した後、レジストを用いてパターン形成後、電気銅めっきを行うことによって、銅の回路層を形成する。（4）次いで、レジストを剥離した後、無電解層のフラッシュエッチングを行うことによって、銅の回路が形成されてき

た。

[0004] 前述の通り、熱硬化性樹脂フィルムを硬化することによって形成された層間絶縁層にビアを形成する方法としてはレーザ加工が主流となっているが、レーザ加工機を用いたレーザ照射によるビアの小径化は限界に達しつつある。さらに、レーザ加工機によるビアの形成では、それぞれのビアホールを一つずつ形成する必要があるが、高密度化によって多数のビアを設ける必要がある場合、ビアの形成に多大な時間を要し、製造効率が悪いという問題がある。

[0005] このような状況下、多数のビアを一括で形成可能な方法として、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、無機充填材、及びシラン化合物を含有し、且つ、無機充填材の含有量が10～80質量%である感光性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィー法によって、複数の小径ビアを一括で形成する方法が提案されている（例えば、特許文献2参照）。

特許文献2では、層間絶縁層又は表面保護層の材料として、従来の熱硬化性樹脂組成物の代わりに感光性樹脂組成物を用いることに起因する銅めっきとの接着性の低下の抑制を課題の1つとし、さらに、ビアの解像性、シリコン素材の基板及びチップ部品との密着性を課題とした上で、これらを解決したとしている。

近年、基板材料は、高周波数帯の電波が使用される第五世代移動通信システム（5G）アンテナ及びさらに高周波数帯の電波が使用されるミリ波レーダーへの適用が要求されている。そのためには、目標の1つとして「10GHz帯」における比誘電率がより一層改善された樹脂組成物の開発が必要である。しかしながら、特許文献2の技術では、10GHz帯における比誘電率に改善の余地がある。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開平7-304931号公報

特許文献2：特開2017-116652号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明者等は、10GHz帯における比誘電率を低減するために、非常に低い比誘電率を有するポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEと称する。）粒子を感光性樹脂組成物に含有させることを検討した。しかしながら、単にPTFEを感光性樹脂組成物に含有させるだけであると、確かに比誘電率を低減することはできるが、銅めっきとの接着強度が低下するという問題が生じ、10GHz帯における比誘電率及び銅めっきとの接着強度の両立が困難であることが判明した。

[0008] そこで、本開示の目的は、10GHz帯における優れた比誘電率及び銅めっきとの高い接着強度を発現する感光性樹脂組成物、及び当該感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性樹脂フィルムを提供すること、そして、多層プリント配線板及びその製造方法、並びに半導体パッケージを提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、本開示によって前記目的を達成できることを見出した。

本開示は、下記の実施形態[1]～[18]を含む。

[1] (X) 真密度が $1,500\text{kg}/\text{m}^3$ 以下の中実粒子である無機充填材、を含有する、感光性樹脂組成物。

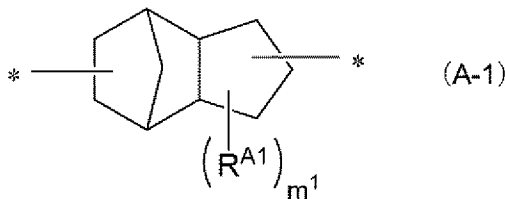
[2] 前記(X)成分の体積平均粒子径が $0.3\sim 3\mu\text{m}$ である、上記[1]に記載の感光性樹脂組成物。

[3] 前記(X)成分の含有量が、感光性樹脂組成物の固形分全量基準で1～45体積%である、上記[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物。

[4] さらに、(A)エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物及び(B)熱硬化性樹脂を含有する、上記[1]～[3]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[5] 前記 (A) 成分が、下記一般式 (A-1) で表される脂環式骨格を含む、上記 [4] に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



(式中、 R^{A1} は炭素数1～12のアルキル基を表し、前記脂環式骨格中のどこに置換していてもよい。 m^1 は0～6の整数である。*は他の構造への結合部位である。)

[6] 前記 (A) 成分の酸性置換基と、前記 (B) 成分のエポキシ基との当量比 [エポキシ基/酸性置換基] が、0.5～6.0である、上記 [4] 又は [5] に記載の感光性樹脂組成物。

[7] さらに、(C) 架橋剤を含有する、上記 [1]～[6] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[8] さらに、(D) エラストマを含有する、上記 [1]～[7] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[9] さらに、(E) 有機充填材を含有する、上記 [1]～[8] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[10] 前記 (E) 成分が、フッ素原子を有する樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル及びシリコーンからなる群から選択される少なくとも1種から形成される樹脂粒子を含む、上記 [9] に記載の感光性樹脂組成物。

[11] 前記 (E) 成分の含有量が、感光性樹脂組成物の固形分全量基準で1～45体積%である、上記 [9] 又は [10] に記載の感光性樹脂組成物。

[12] さらに、(H) 光重合開始剤を含有する、上記 [1]～[11] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[13] 前記 (H) 成分を2種以上含む、上記 [12] に記載の感光性樹脂

組成物。

[14] 上記 [1] ~ [13] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる、フォトビア形成用感光性樹脂組成物。

[15] 上記 [1] ~ [13] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を用いて形成される、感光性樹脂フィルム。

[16] 上記 [1] ~ [13] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物又は上記 [15] に記載の感光性樹脂フィルムを用いて形成される層間絶縁層を含有してなる多層プリント配線板。

[17] 上記 [16] に記載の多層プリント配線板と、半導体素子と、を含む半導体パッケージ。

[18] 下記 (1)、(2) 及び (4) を含む、多層プリント配線板の製造方法。

(1) : 上記 [15] に記載の感光性樹脂フィルムを、回路基板の片面又は両面にラミネートすること。

(2) : 前記 (1) でラミネートされた感光性樹脂フィルムに対して露光及び現像することによって、ビアを有する層間絶縁層を形成すること。

(4) : 前記層間絶縁層上に回路パターンを形成すること。

発明の効果

[0010] 本開示によれば、10GHz帯における優れた比誘電率及び銅めっきとの高い接着強度を発現する感光性樹脂組成物を提供することができる。また、当該感光性樹脂組成物を用いて形成される感光性樹脂フィルムを提供することができる。そして、当該感光性樹脂組成物又は当該感光性樹脂フィルムを用いて形成される層間絶縁層を含有してなる多層プリント配線板を提供することができ、かつ、当該多層プリント配線板の製造方法も提供することができる。そしてさらに、当該多層プリント配線板と半導体素子とを含む半導体パッケージを提供することができる。

図面の簡単な説明

[0011] [図1]本実施形態の感光性樹脂フィルムを表面保護層及び層間絶縁層の少なく

とも一方の材料として用いる多層プリント配線板の製造工程の一態様を示す模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。また、数値範囲の下限値及び上限値は、それぞれ他の数値範囲の下限値又は上限値と任意に組み合わせられる。数値範囲「AA～BB」という表記においては、両端の数値AA及びBBがそれぞれ下限値及び上限値として数値範囲に含まれる。

本明細書において、例えば、「10以上」という記載は、10及び10を超える数値を意味し、数値が異なる場合もこれに準ずる。また、例えば、「10以下」という記載は、10及び10を未満の数値を意味し、数値が異なる場合もこれに準ずる。

本明細書において、感光性樹脂組成物中の各成分の含有量は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、感光性樹脂組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有量を意味する。

本明細書において「環形成炭素数」とは、環を形成するのに必要な炭素原子の数であり、環が有する置換基の炭素原子の数は含まれない。例えば、シクロヘキサン骨格及びメチルシクロヘキサン骨格のいずれも、環形成炭素数は6である。

「(メタ)アクリルXX」という表記は、アクリルXX及びそれに対応するメタクリルXXの一方又は双方を意味する。また、「(メタ)アクリロイル基」は、アクリロイル基及びメタクリロイル基の一方又は双方を意味する。

本明細書において、「比誘電率」は、特に説明がなくとも、10GHz帯における比誘電率のことである。

また、本明細書における記載事項を任意に組み合わせた態様も本実施形態に含まれる。

[0013] [感光性樹脂組成物]

本開示の一実施形態に係る（以下、単に本実施形態と称する場合がある。）の感光性樹脂組成物は、（X）真密度が $1,500\text{ kg/m}^3$ 以下の中実粒子である無機充填材、を含有する、感光性樹脂組成物である。

ここで、本明細書において、上記成分は「（X）成分」と省略して称することがあり、その他の成分についても同様の略し方をすることがある。

なお、本明細書において、「樹脂成分」とは、後述する（A）成分及び（B）成分等であり、必要に応じて含有してもよい他の成分（例えば、（C）、（D）、（E）、（F）、（G）、（H）及び（I）成分等）も含まれるが、（X）成分、その他の無機充填材及び顔料等の無機化合物は含まれない。また、「固形分」とは、感光性樹脂組成物に含まれる水及び後述する希釈剤を除いた不揮発分のことであり、 25°C 付近の室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含む。

[0014] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、 10 GHz 帯における比誘電率に優れると共に、フォトリソグラフィーによるビア形成（フォトビア形成とも称する。）に適しているため、フォトビア及び層間絶縁層からなる群から選択される1種以上の形成に好適である。ここで、本開示において、たとえば層間絶縁層等の様に「層」と表記されている場合、ベタ層である態様その他、ベタ層ではなく、少なくとも一部が島状となっている態様、穴が開いている態様、及び隣接層との界面が不明確になっている場合等も「層」に含まれる。なお、前記ベタ層とは、特に加工を施していないシート状の層のことを言う。

なお、本実施形態の感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物に好適である。

以下、（X）成分について詳述した後に、本実施形態の感光性樹脂組成物が含有し得るその他の各成分について詳述する。

[0015] <（X）真密度が $1,500\text{ kg/m}^3$ 以下の中実粒子である無機充填材>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、（X）成分として、真密度が $1,500\text{ kg/m}^3$ 以下の中実粒子である無機充填材を含有することによって、 10 GHz 帯における優れた比誘電率及び銅めっきとの高い接着強度を発現する

。ここで、(X)成分の真密度は、乾式自動密度計「AccuPyc II 1340」(株式会社島津製作所製)によって測定した値であり、より詳細には実施例に記載の方法に従って測定した値である。また、本開示において、「中実粒子」とは、乾式自動密度計(詳細には、実施例に記載の方法)によって測定した真密度から求めた中空率が60%以下(0%を含む。つまり、0~60%)である粒子のことを言い、当該方法によって測定した中空率が60%を超える場合には、「中空粒子」と称する。そのため、例えば、内部が多孔質状の粒子であっても、前記中空率が60%以下であれば、中実粒子に含まれる。

中実粒子における前記中空率は、比誘電率及び銅めっきとの接着強度の観点から、好ましくは55%以下、より好ましくは50%以下、さらに好ましくは45%以下、特に好ましくは43%以下である。前記中空率の下限値に特に制限はなく、0%以上であってもよいし、5%以上であってもよいし、15%以上であってもよいし、25%以上であってもよいし、30%以上であってもよいし、32%以上であってもよいし、34%以上であってもよいし、37%以上であってもよい。なお、前記中空率の求め方は、実施例に記載の通りである。

[0016] 優れた比誘電率及び銅めっきとの高い接着強度が発現する正確なメカニズムは不明であるが、真密度が $1,500\text{ kg/m}^3$ 以下であることで、中実粒子である無機充填材の分子レベルにおける空間が大きくなり、このことが比誘電率の低減に繋がったのではないかと推察する。また、(X)成分は無機充填材であるため、PTFEのような銅めっきとの接着強度の大幅低下が生じることはなく、それゆえに比誘電率の低減及び銅めっきとの高い接着強度を両立できたものと考えられる。但し、当該推察によって、本実施形態の感光性樹脂組成物の範囲が限定されるものではない。

[0017] (X)成分の真密度は、比誘電率及び銅めっきとの接着強度の観点から、好ましくは $1,000\sim 1,500\text{ kg/m}^3$ 、より好ましくは $1,100\sim 1,500\text{ kg/m}^3$ 、さらに好ましくは $1,200\sim 1,500\text{ kg/m}^3$

、特に好ましくは1, 250~1, 450 kg/m³、最も好ましくは1, 250~1, 400 kg/m³である。

[0018] (X) 成分としては、シリカ (SiO₂)、アルミナ (Al₂O₃)、チタニア (TiO₂)、酸化タンタル (Ta₂O₅)、ジルコニア (ZrO₂)、窒化ケイ素 (Si₃N₄)、チタン酸バリウム (BaO·TiO₂)、炭酸バリウム (BaCO₃)、炭酸マグネシウム (MgCO₃)、水酸化アルミニウム (Al(OH)₃)、水酸化マグネシウム (Mg(OH)₂)、チタン酸鉛 (PbO·TiO₂)、チタン酸ジルコン酸鉛 (PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛 (PLZT)、酸化ガリウム (Ga₂O₃)、スピネル (MgO·Al₂O₃)、ムライト (3Al₂O₃·2SiO₂)、コーディエライト (2MgO·2Al₂O₃/5SiO₂)、タルク (3MgO·4SiO₂·H₂O)、チタン酸アルミニウム (TiO₂·Al₂O₃)、イットリア含有ジルコニア (Y₂O₃·ZrO₂)、ケイ酸バリウム (BaO·8SiO₂)、窒化ホウ素 (BN)、炭酸カルシウム (CaCO₃)、硫酸バリウム (BaSO₄)、硫酸カルシウム (CaSO₄)、酸化亜鉛 (ZnO)、チタン酸マグネシウム (MgO·TiO₂)、ハイドロタルサイト、雲母、焼成カオリン、カーボン (C) 等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、低熱膨張性及び比誘電率の観点から、シリカが好ましい。

(X) 成分としては市販品を使用することができる。例えば、真密度が1, 500 kg/m³以下の中実粒子であるシリカとしては、「BQQ-0710SCB」(TAT社製)、「BQQ-0310SCB」(TAT社製)等が挙げられる。真密度が1, 500 kg/m³以下の中実粒子であるシリカは、特に限定されるものではないが、Si-O結合の他に、Si-R^x結合 (R^xは有機基を表す。)を有することが好ましい。

[0019] (X) 成分は、感光性樹脂組成物中における分散性を向上させる観点から、カップリング剤で表面処理されたものであってもよいし、カップリング剤で表面処理されていないものであってもよいが、カップリング剤で表面処理されたものであることが好ましい。カップリング剤としては、アミノシラン

系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤、ハロアルキルシラン系カップリング剤、シロキサン系カップリング剤、ヒドロシラン系カップリング剤、シラザン系カップリング剤、アルコキシシラン系カップリング剤、クロロシラン系カップリング剤、(メタ)アクリルシラン系カップリング剤、イソシアヌレートシラン系カップリング剤、ウレイドシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリング剤等のシランカップリング剤が挙げられる。

[0020] (X)成分の体積平均粒子径は、好ましくは $0.3\sim 3\mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.3\sim 2.5\mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.3\sim 2.0\mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.3\sim 1.7\mu\text{m}$ であり、 $0.3\sim 1.2\mu\text{m}$ であってもよいし、 $1.2\sim 2.0\mu\text{m}$ であってもよい。(X)成分の体積平均粒子径が前記下限値以上であれば、低熱膨張性に優れる傾向があり、前記上限値以下であれば、ビアの解像性に優れる傾向がある。なお、(X)成分の体積平均粒子径が $2.5\mu\text{m}$ 以下であると、ビアの解像性が非常に良くなる傾向がある。

(X)成分は、銅めっきとの接着力の向上、ビアの解像性の観点から、体積平均粒子径が異なる2種以上の無機充填材を併用してもよい。

ここで、体積平均粒子径は、サブミクロン粒子アナライザ(ベックマン・コールター株式会社製、商品名:N5)を用いて、ISO13321に準拠して、屈折率1.38で、溶剤中に分散した粒子を測定し、粒度分布における積算値50%(体積基準)に相当する粒子径として求めることができる。

[0021] 本実施形態の感光性樹脂組成物において、(X)成分の含有量は、特に限定されるものではないが、感光性樹脂組成物の固形分全量基準で、好ましくは1~45体積%、より好ましくは3~40体積%、さらに好ましくは5~40体積%であり、5~25体積%であってもよいし、25~40体積%であってもよい。(X)成分の含有量が前記下限値以上であると、より低い比

誘電率及び熱膨張係数が得られる傾向があり、前記上限値以下であると、より優れた銅めっきとの接着強度及びビアの解像性が得られる傾向がある。

[0022] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物及び (B) 熱硬化性樹脂を含有することが好ましい。以下、当該 (A) 成分及び (B) 成分の順に詳述し、その後、その他の成分についても詳述する。

[0023] < (A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物 >

(A) 成分は、エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物である。

(A) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0024] (A) 成分は、エチレン性不飽和基を有するため、光重合性、特にラジカル重合性を発現する化合物である。

(A) 成分が有するエチレン性不飽和基としては、ビニル基、アリル基、プロパルギル基、ブテニル基、エチニル基、フェニルエチニル基、マレイミド基、ナジイミド基、(メタ)アクリロイル基等の光重合性を示す官能基が挙げられる。これらの中でも、反応性及びビアの解像性の観点から、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

[0025] (A) 成分は、アルカリ現像を可能とする観点から、酸性置換基を有するものである。

(A) 成分が有する酸性置換基としては、カルボキシ基、スルホン酸基、フェノール性水酸基等が挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性の観点から、カルボキシ基が好ましい。

(A) 成分の酸価は、好ましくは20~200 mg KOH/g、より好ましくは40~180 mg KOH/g、さらに好ましくは70~150 mg KOH/g、特に好ましくは90~120 mg KOH/gである。(A) 成分の酸価が前記下限値以上であると、感光性樹脂フィルムの希アルカリ溶液への溶解性が優れる傾向があり、前記上限値以下であると、比誘電率が優れる傾向がある。(A) 成分の酸価は、実施例に記載の方法により測定すること

ができる。

なお、酸価が異なる2種以上の(A)成分を併用してもよく、その場合、前記2種以上の(A)成分の酸価の荷重平均の酸価が、前記いずれかの範囲内となることが好ましい。

[0026] (A)成分の重量平均分子量(M_w)は、好ましくは600~30,000、より好ましくは800~25,000、さらに好ましくは1,000~18,000、よりさらに好ましくは1,000~8,000、特に好ましくは1,200~5,000、最も好ましくは1,200~3,500である。(A)成分の重量平均分子量(M_w)が前記範囲であると、銅めっきとの接着強度、耐熱性及び絶縁信頼性が優れる傾向がある。ここで、本明細書において、重量平均分子量は、テトラヒドロフランを溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)法によって、標準ポリスチレン換算することで求めた値であり、詳細には、実施例に記載の方法に従って測定した値である。

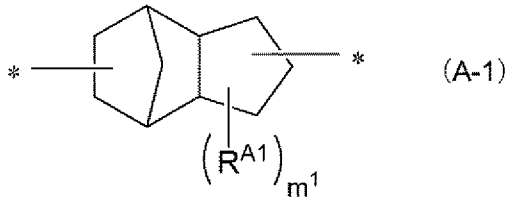
[0027] (A)成分は、比誘電率の観点から、脂環式骨格を含むことが好ましい。

(A)成分が有する脂環式骨格としては、ビアの解像性、銅めっきとの接着強度及び電気絶縁信頼性の観点から、環形成炭素数5~20の脂環式骨格が好ましく、環形成炭素数5~18の脂環式骨格がより好ましく、環形成炭素数6~18の脂環式骨格がさらに好ましく、環形成炭素数8~14の脂環式骨格が特に好ましく、環形成炭素数8~12の脂環式骨格が最も好ましい。

また、前記脂環式骨格は、ビアの解像性、銅めっきとの接着強度及び電気絶縁信頼性の観点から、2環以上からなることが好ましく、2~4環からなることがより好ましく、3環からなることがさらに好ましい。2環以上の脂環式骨格としては、ノルボルナン骨格、デカリン骨格、ビスクロウンデカン骨格、飽和ジシクロペンタジエン骨格等が挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性、銅めっきとの接着強度及び電気絶縁信頼性の観点から、飽和ジシクロペンタジエン骨格が好ましい。

同様の観点から、(A)成分は、下記一般式(A-1)で表される脂環式骨格を含むものが好ましい。

[0028] [化2]



(式中、 R^{A1} は炭素数1~12のアルキル基を表し、前記脂環式骨格中のどこに置換していてもよい。 m^1 は0~6の整数である。*は他の構造への結合部位である。)

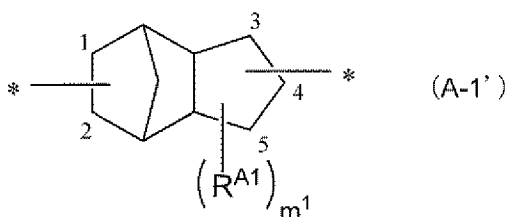
[0029] 前記一般式(A-1)中、 R^{A1} が表す炭素数1~12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

m^1 は0~6の整数であり、0~2の整数が好ましく、0がより好ましい。

m^1 が2~6の整数である場合、複数の R^{A1} はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。さらに、複数の R^{A1} は、可能な範囲で同一炭素原子上に置換していてもよいし、異なる炭素原子上に置換していてもよい。

*は他の構造への結合部位であり、脂環式骨格上のいずれの炭素原子で結合されていてもよいが、下記一般式(A-1')中の1又は2で示される部位の炭素原子と、3又は4のいずれかで示される部位の炭素原子にて、それぞれ結合されていることが好ましい。

[0030] [化3]



(式中、 R^{A1} 、 m^1 及び*は、一般式(A-1)中のものと同じである。)

[0031] (A) 成分は、ビアの解像性及び銅めっきとの接着強度の観点から、(a 1) エポキシ樹脂を (a 2) エチレン性不飽和基含有有機酸で変性した化合物 [以下、(A') 成分と称することがある。] に、(a 3) 飽和基又は不飽和基含有多塩基酸無水物を反応させてなる酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂であることが好ましい。ここで、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂の「酸変性」とは酸性置換基を有することを意味し、「ビニル基」とはエチレン性不飽和基を意味し、「エポキシ樹脂」とは原料としてエポキシ樹脂を用いたことを意味し、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂は、必ずしもエポキシ基を有する必要はなく、エポキシ基を有していなくてもよい。

以下、(a 1) エポキシ樹脂、(a 2) エチレン性不飽和基含有有機酸及び (a 3) 飽和基又は不飽和基含有多塩基酸無水物から得られる (A) 成分の好適な態様について説明する。

[0032] ((a 1) エポキシ樹脂)

(a 1) エポキシ樹脂としては、2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。

(a 1) エポキシ樹脂は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

(a 1) エポキシ樹脂は、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等に分類される。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

[0033] (a 1) エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても種々のエポキシ樹脂に分類することができ、脂環式骨格を有するエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、その他のエポキシ樹脂等に分類することができる。これらの中でも、脂環式骨格を有するエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

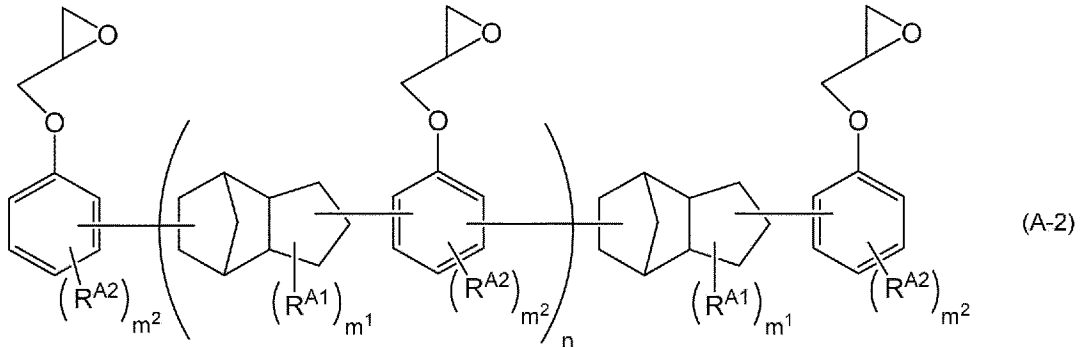
[0034] ー脂環式骨格を有するエポキシ樹脂ー

脂環式骨格を有するエポキシ樹脂が有する脂環式骨格については、前述し

た(A)成分が有する脂環式骨格と同様に説明され、好ましい態様も同じである。

脂環式骨格を有するエポキシ樹脂としては、下記一般式(A-2)で表されるエポキシ樹脂が好ましい。

[0035] [化4]



(式中、 R^{A1} は炭素数1~12のアルキル基を表し、前記脂環式骨格中のどこに置換していてもよい。 R^{A2} は炭素数1~12のアルキル基を表す。 m^1 は0~6の整数、 m^2 は0~3の整数である。 n は0~50の数である。)

[0036] 一般式(A-2)中、 R^{A1} は一般式(A-1)中の R^{A1} と同じであり、好ましい態様も同じである。

一般式(A-2)中の R^{A2} が表す炭素数1~12のアルキル基としては、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数1~6のアルキル基が好ましく、炭素数1~3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

一般式(A-2)中の m^1 は一般式(A-1)中の m^1 と同じであり、好ましい態様も同じである。

一般式(A-2)中の m^2 は0~3の整数であり、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

一般式(A-2)中の n は丸括弧内の構造単位の繰り返し数を表し、0~50の数である。通常、エポキシ樹脂は丸括弧内の構造単位の繰り返し数が異なるものの混合物となっているため、その場合、 n はその混合物の平均値

で表される。nとしては、0～30の数が好ましい。

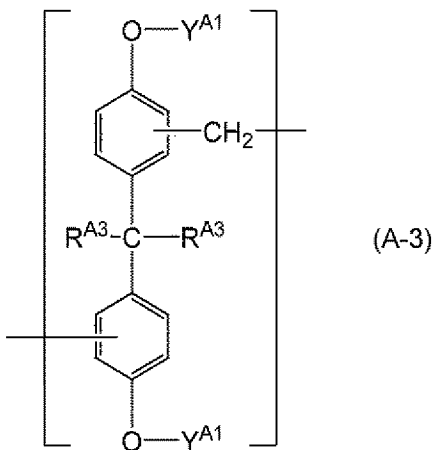
[0037] 脂環式骨格を有するエポキシ樹脂としては、市販品を使用してもよく、市販品としては、XD-1000（日本化薬株式会社製、商品名）、EPICLON（登録商標）HP-7200（DIC株式会社製、商品名）等が挙げられる。

[0038] ノボラック型エポキシ樹脂

ノボラック型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールSノボラック型エポキシ樹脂等のビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

ノボラック型エポキシ樹脂としては、下記一般式（A-3）で表される構造単位を有するエポキシ樹脂が好ましい。

[0039] [化5]



（式中、 R^{A3} は水素原子又はメチル基を示し、 Y^{A1} はそれぞれ独立に水素原子又はグリシジル基を示す。2つの R^{A3} はそれぞれ同一でもよいし、異なってもよい。2つの Y^{A1} のうちの少なくとも一方はグリシジル基を示す。）

[0040] R^{A3} は、ビアの解像性及び銅めっきとの接着強度の観点から、いずれも水素原子であることが好ましい。また、これと同様の観点から、 Y^{A1} は、い

れもグリシジル基であることが好ましい。

一般式 (A-3) で表される構造単位を有する (a1) エポキシ樹脂中の該構造単位の構造単位数は1以上の数であり、好ましくは10~100の数、より好ましくは15~80の数、さらに好ましくは15~70の数である。構造単位数が前記範囲内であると、銅めっきとの接着強度、耐熱性及び絶縁信頼性が向上する傾向がある。

一般式 (A-3) において、 R^{A3} がいずれも水素原子であり、 Y^{A1} がいずれもグリシジル基のものは、EXA-7376シリーズ (DIC株式会社製、商品名) として商業的に入手可能である。また、 R^{A3} がいずれもメチル基であり、 Y^{A1} がいずれもグリシジル基のものは、EPON SU8シリーズ (三菱ケミカル株式会社製、商品名) として商業的に入手可能である。

[0041] ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジグリシジルオキシジフェニルメタン等が挙げられる。

アラルキル型エポキシ樹脂としては、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

その他のエポキシ樹脂としては、スチルベン型エポキシ樹脂、ナフタレン骨格含有型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

[0042] ((a2) エチレン性不飽和基含有有機酸)

(a2) エチレン性不飽和基含有有機酸としては、エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸が好ましい。

(a2) 成分が有するエチレン性不飽和基としては、(A) 成分が有する

エチレン性不飽和基として挙げられたものと同じものが挙げられる。

(a 2) 成分としては、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等のアクリル酸誘導体；水酸基含有アクリレートと二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物；ビニル基含有モノグリシジルエーテル又はビニル基含有モノグリシジルエステルと二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物などが挙げられる。

(a 2) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0043] 前記半エステル化合物は、水酸基含有アクリレート、ビニル基含有モノグリシジルエーテル及びビニル基含有モノグリシジルエステルからなる群から選択される1種以上のエチレン性不飽和基含有化合物と、二塩基酸無水物と、を反応させることで得られる。該反応は、エチレン性不飽和基含有化合物と二塩基酸無水物とを等モルで反応させることが好ましい。

[0044] 前記半エステル化合物の合成に用いられる水酸基含有アクリレートとしては、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

ビニル基含有モノグリシジルエーテルとしては、グリシジル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

[0045] 前記半エステル化合物の合成に用いられる二塩基酸無水物としては、飽和基を含有するものであってもよいし、不飽和基を含有するものであってもよい。二塩基酸無水物としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が挙

げられる。

[0046] (a 1) 成分と (a 2) 成分との反応において、(a 1) 成分のエポキシ基 1 当量に対して、(a 2) 成分の使用量は、好ましくは 0.6~1.05 当量、より好ましくは 0.7~1.02 当量、さらに好ましくは 0.8~1.0 当量である。(a 1) 成分と (a 2) 成分とを前記比率で反応させることで、(A) 成分の光重合性が向上し、得られる感光性樹脂組成物のビアの解像性が向上する傾向がある。

[0047] (a 1) 成分と (a 2) 成分は、有機溶剤に溶解させて反応させることが好ましい。

有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、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エチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル系化合物；酢酸エチル、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等のエステル；オクタン、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、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。有機溶剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0048] (a 1) 成分と (a 2) 成分との反応には、反応を促進させるための触媒を用いることが好ましい。該触媒としては、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等のアミン系触媒；メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムブロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド等の第四級アンモニウム塩触媒；トリフェニルホスフィン等のホスフィン系触媒などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン系触媒が好ましく、トリフェニルホスフィンがより好ましい。触媒は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

触媒を使用する場合、その使用量は、適度な反応速度を得る観点から、（a 1）成分と（a 2）成分との合計100質量部に対して、好ましくは0.01～10質量部、より好ましくは0.05～5質量部、さらに好ましくは0.1～2質量部である。

[0049] （a 1）成分と（a 2）成分との反応には、反応中の重合を防止する目的で、重合禁止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤としては、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等が挙げられる。重合禁止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合禁止剤を使用する場合、その使用量は、（a 1）成分と（a 2）成分との合計100質量部に対して、好ましくは0.01～1質量部、より好ましくは0.02～0.8質量部、さらに好ましくは0.1～0.5質量部である。

[0050] （a 1）成分と（a 2）成分との反応温度は、十分な反応性を得ながら均質に反応を進行させるという観点から、好ましくは60～150℃、より好ましくは80～120℃、さらに好ましくは90～110℃である。

[0051] 以上の通り、（a 1）成分と（a 2）成分とを反応させてなる（A'）成分は、（a 2）成分としてエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸を用いる場合には、（a 1）成分のエポキシ基と（a 2）成分のカルボキシ基との開環付加反応により形成される水酸基を有するものとなる。次に、該（A'）成分に、さらに（a 3）成分を反応させることによって、（A'）成分の水酸基（（a 1）成分中に元来存在する水酸基も含む）と（a 3）成分の酸無水物基とが半エステル化された、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂を得ることができる。

[0052] （（a 3）多塩基酸無水物）

（a 3）成分としては、飽和基を含有するものであってもよいし、不飽和基を含有するものであってもよい。（a 3）成分としては、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラ

ヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸等が挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性の観点から、テトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。(a3)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0053] (A')成分と(a3)成分との反応において、例えば、(A')成分中の水酸基1当量に対して、(a3)成分を0.1~1.0当量反応させることで、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂の酸価を調整することができる。

[0054] (A')成分と(a3)成分との反応温度は、十分な反応性を得ながら均質に反応を進行させるという観点から、好ましくは50~150℃、より好ましくは60~120℃、さらに好ましくは70~100℃である。

[0055] 本実施形態の感光性樹脂組成物中における(A)成分の含有量は、特に限定されるものではないが、耐熱性、比誘電率及び耐薬品性の観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは10~80質量%、より好ましくは10~60質量%、さらに好ましくは15~45質量%、特に好ましくは15~35質量%、最も好ましくは20~35質量%である。

[0056] <(B)熱硬化性樹脂>

(B)成分は、熱硬化性樹脂である。当該(B)成分には、前記(A)成分は含まれない。

本実施形態の感光性樹脂組成物が(B)熱硬化性樹脂を含有することによって、銅めっきとの接着強度及び絶縁信頼性の向上に加えて、耐熱性が向上する傾向がある。

熱硬化性樹脂としては、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和イミド樹脂、シアネート樹脂、イソシアネート樹脂、ベンゾオキサジン樹脂、オキセタン樹脂、アミノ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、アリル樹脂、ジシクロペンタジエン樹脂、シリコーン樹脂、トリアジン樹脂、メラミン樹脂等が挙げられる。また、特にこれらに制限されず、公知の熱硬化性樹脂を使用できる。これらの中でも、銅めっきとの接着強度、絶縁信頼性及び耐熱性の観点か

ら、エポキシ樹脂が好ましい。

(B) 成分は、1種を単独で使用してもよいし、2種以上を併用してもよい。

[0057] エポキシ樹脂としては、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。エポキシ樹脂は、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等に分類される。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

[0058] また、エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても種々のエポキシ樹脂に分類され、前記それぞれのタイプのエポキシ樹脂において、さらに次の様に分類される。具体的には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂等のビスフェノール系エポキシ樹脂；ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂等のビスフェノール系ノボラック型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビフェニルノボラック型エポキシ樹脂等の、前記ビスフェノール系ノボラック型エポキシ樹脂以外のノボラック型エポキシ樹脂；フェノールアラルキル型エポキシ樹脂；スチルベン型エポキシ樹脂；ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ナフトール型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂等のナフタレン骨格含有エポキシ樹脂；ビフェニル型エポキシ樹脂；ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂；キシリレン型エポキシ樹脂；ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂；飽和ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等の脂環式エポキシ樹脂；複素環式エポキシ樹脂；スピロ環含有エポキシ樹脂；シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂；トリメチロール型エポキシ樹脂；脂肪族鎖状エポキシ樹脂；ゴム変性エポキシ樹脂；などに分類される。

[0059] これらの中でも、エポキシ樹脂は、特に、耐熱性、電気絶縁信頼性、現像性及び銅めっきとの接着強度の観点から、ビスフェノール系エポキシ樹脂、

ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂及びビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことが好ましく、ナフタレン骨格含有エポキシ樹脂及びビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種を含むことがより好ましい。

[0060] 本実施形態の感光性樹脂組成物中における（A）成分の酸性置換基と、（B）成分のエポキシ基の当量比〔エポキシ基／酸性置換基〕は、特に限定されるものではないが、絶縁信頼性、比誘電率、耐熱性及び銅めっきとの接着強度の観点から、好ましくは0.5～6.0、より好ましくは0.7～4.0、さらに好ましくは0.8～2.0、特に好ましくは0.9～1.8である。

[0061] 本実施形態の感光性樹脂組成物中における（B）成分の含有量は、特に限定されるものではないが、絶縁信頼性、比誘電率、耐熱性及び銅めっきとの接着強度の観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～30質量%、さらに好ましくは10～25質量%である。

[0062] <（C）架橋剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、（C）成分として、架橋剤を含有することが好ましい。架橋剤としては、2個以上のエチレン性不飽和基を有し、酸性置換基を有さない架橋剤であることが好ましい。架橋剤は、（A）成分が有するエチレン性不飽和基と反応することによって、感光性樹脂フィルムの硬化後の架橋密度を高めるものである。したがって、本実施形態の感光性樹脂組成物は、架橋剤を含有することによって、耐熱性及び比誘電率がより一層向上する傾向がある。

（C）成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0063] （C）成分としては、2個のエチレン性不飽和基を有する二官能モノマー、及び3個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能モノマーが挙げられる。（C）成分は、前記多官能モノマーを含むことが好ましい。

（C）成分が有するエチレン性不飽和基としては、（A）成分が有するエ

チレン性不飽和基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

[0064] 前記二官能モノマーとしては、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート等の脂肪族ジ（メタ）アクリレート；ジシクロペンタジエンジ（メタ）アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ（メタ）アクリレート等の脂環式骨格を有するジ（メタ）アクリレート；2, 2-ビス（4-（メタ）アクリロキシポリエトキシポリプロポキシフェニル）プロパン、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート等の芳香族ジ（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

これらの中でも、より低い比誘電率を得るという観点から、脂環式骨格を有するジ（メタ）アクリレートが好ましく、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートがより好ましい。

[0065] 前記多官能モノマーとしては、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等のトリメチロールプロパン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート等のテトラメチロールメタン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート等のペンタエリスリトール由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート等のジペンタエリスリトール由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；ジトリメチロールプロパンテトラ（メタ）アクリレート等のジトリメチロールプロパン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物；ジグリセリン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物などが挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性、銅めっきとの接着強度の観点から、トリメチロールプロパン由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物が好ましく、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートがより好ましい。

ここで、前記「XXX由来の骨格を有する（メタ）アクリレート化合物」（但し、XXXは化合物名である。）とは、XXXと（メタ）アクリル酸とのエステル化物を意味し、当該エステル化物には、アルキレンオキシ基で変性された化合物も包含される。

[0066] 本実施形態の感光性樹脂組成物が（C）架橋剤を含有する場合、（C）架橋剤の含有量は、特に限定されるものではないが、耐熱性及び比誘電率の観点から、（A）成分100質量部に対して、好ましくは10～85質量部、より好ましくは25～80質量部、さらに好ましくは35～75質量部、特に好ましくは35～60質量部である。

[0067] <（D）エラストマ>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、（D）成分として、エラストマを含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は（D）エラストマを含有することで、銅めっきとの接着強度がより一層向上する傾向がある。また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、（D）エラストマを含有することによって、前記（A）成分の硬化収縮によって生じる可能性がある歪み（内部応力）に起因する「可とう性及び銅めっきとの接着強度の低下」を抑制する効果が得られる傾向がある。

（D）エラストマは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0068] （D）エラストマは、分子末端又は分子鎖中に反応性官能基を有するものであってもよい。

反応性官能基としては、酸無水物基、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、イソシアナト基、アクリル基、メタクリル基、ビニル基等が挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性及び銅めっきとの接着強度の観点から、酸無水物基、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基が好ましく、酸無水物基、エポキシ基がより好ましく、酸無水物基がさらに好ましい。

酸無水物基としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット

酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等に由来する酸無水物基であることが好ましく、無水マレイン酸に由来する酸無水物基であることがより好ましい。

(D) エラストマが酸無水物基を有する場合、ビアの解像性及び比誘電率の観点から、1分子中に有する酸無水物基の数は、好ましくは1~10、より好ましくは3~10、さらに好ましくは6~10である。

[0069] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、(D) エラストマとして、エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有するエラストマを含有することが好ましい。

酸性置換基及びエチレン性不飽和基としては、(A) 成分が有する酸性置換基及びエチレン性不飽和基と同じものが挙げられる。これらの中でも、(D) エラストマは、酸性置換基として、前述の酸無水物基を有し、エチレン性不飽和基としては、後述する1, 2-ビニル基を有するものが好ましい。

[0070] (D) エラストマとしては、ポリブタジエン系エラストマ、ポリエステル系エラストマ、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、ウレタン系エラストマ、ポリアミド系エラストマ、アクリル系エラストマ、シリコーン系エラストマ、これらのエラストマの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、銅めっきとの接着強度の向上、さらには樹脂成分との相容性、溶解性の向上の観点から、ポリブタジエン系エラストマが好ましい。

[0071] ポリブタジエン系エラストマは、1, 2-ビニル基を含み、かつ、1, 4-トランス体の構造単位と1, 4-シス体の構造単位とを有するものが好適に挙げられる。

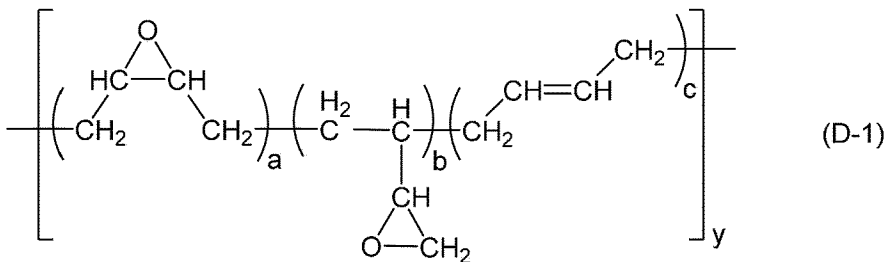
前記の通り、ポリブタジエン系エラストマは、ビアの解像性の観点から、酸無水物で変性されている、酸無水物基を有するポリブタジエン系エラストマであることが好ましく、無水マレイン酸に由来する酸無水物基を有するポリブタジエン系エラストマであることがより好ましい。

ポリブタジエン系エラストマは、市販品として入手可能であり、その具体例としては、「POLYVEST（登録商標）MA75」、「POLYVEST（登録商標）EP MA120」（以上、エポニック社製、商品名）、「Ricon（登録商標）100」、「Ricon（登録商標）130MA8」、「Ricon（登録商標）131MA5」、「Ricon（登録商標）131MA17」、「Ricon（登録商標）184MA6」（以上、クレイバレー社製、商品名）等が挙げられる。

[0072] ポリブタジエン系エラストマは、銅めっきとの接着強度の観点から、エポキシ基を有するポリブタジエン〔以下、エポキシ化ポリブタジエンと称することがある。〕であってもよい。

エポキシ化ポリブタジエンは、銅めっきとの接着強度及び柔軟性の観点から、下記一般式（D-1）で表されるエポキシ化ポリブタジエンであることが好ましい。

[0073] [化6]



（式中、a、b及びcはそれぞれ、丸括弧内の構造単位の比率を表しており、aは0.05～0.40、bは0.02～0.30、cは0.30～0.80であり、さらに、a+b+c=1.00、且つ(a+c) > bを満たす。yは、角括弧内の構造単位の数を表し、10～250の整数である。）

[0074] 前記一般式（D-1）において角括弧内の各構造単位の結合順序は順不同である。つまり、左に示された構造単位と、中心に示された構造単位と、右に示された構造単位とは、入れ違っていてもよく、それぞれを、(a)、(b)、(c)で表すと、-[(a)-(b)-(c)]-[(a)-(b)-(c)]-、-[(a)-(c)-(b)]-[(a)-(c)-(b)]-、-[(b)-(a)-(c)]-[(b)-(a)-(c)]-

—、— [(a) — (b) — (c)] — [(c) — (b) — (a) —] —、— [(a) — (b) — (a)] — [(c) — (b) — (c) —] —、— [(c) — (b) — (c)] — [(b) — (a) — (a) —] —など、種々の結合順序があり得る。

銅めっきとの接着強度及び柔軟性の観点から、aは好ましくは0.10～0.30、bは好ましくは0.10～0.30、cは好ましくは0.40～0.80である。また、これと同様の観点から、yは好ましくは30～180の整数である。

[0075] ポリエステル系エラストマとしては、例えば、ジカルボン酸又はその誘導体とジオール化合物又はその誘導体とを重縮合することによって得られるものが挙げられる。

ジカルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸及びこれらの芳香核の水素原子が、メチル基、エチル基、フェニル基等で置換された芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。

ジオール化合物としては、エチレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,10-デカンジオール等の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサジオール等の脂環式ジオール；ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、レゾルシン等の芳香族ジオールなどが挙げられる。

また、ポリエステル系エラストマとして、芳香族ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート）部分をハードセグメント成分に、脂肪族ポリエステル（例えば、ポリテトラメチレングリコール）部分をソフトセグメント成分にしたマルチブロック共重合体が好適に挙げられる。マルチブロック共重合体は、ハードセグメントとソフトセグメントの種類、比率、分子量の

違いによって様々なグレードのものがある。

[0076] (D) エラストマの数平均分子量は、特に制限されるものではないが、好ましくは10,000~80,000であり、20,000~70,000であってもよく、30,000~65,000であってもよく、40,000~60,000であってもよい。(D) エラストマの数平均分子量は、テトラヒドロフランを溶媒としたゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法によって、標準ポリスチレン換算することで求められる。

[0077] 本実施形態の感光性樹脂組成物が (D) エラストマを含有する場合、(D) エラストマの含有量は、特に限定されるものではないが、耐熱性及び銅めっきとの接着強度の観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは0.5~15質量%、より好ましくは1~10質量%、さらに好ましくは1~8質量%、特に好ましくは3~8質量%である。

[0078] < (E) 有機充填材 >

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(E) 成分として、有機充填材を含有していてもよい。本実施形態の感光性樹脂組成物は (E) 有機充填材を含有することで感光性樹脂組成物及び感光性樹脂フィルムが低比重となる傾向があり、また、材質によっては比誘電率がより一層低減する傾向がある。

(E) 成分は、フッ素原子を有する樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル及びシリコーンからなる群から選択される少なくとも1種から形成される樹脂粒子を含むことが好ましい。これらの中でも、比誘電率の低減効果の観点から、(E) 成分は、フッ素原子を有する樹脂から形成される樹脂粒子を含むことが好ましく、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂から形成される樹脂粒子を含むことがより好ましい。

前記樹脂粒子の体積平均粒子径は、特に限定されるものではないが、好ましくは20~1,000nm、より好ましくは30~800nm、さらに好ましくは50~500nm、特に好ましくは100~300nmである。体

積平均粒子径の測定方法については前述の通りである。

[0079] 本実施形態の感光性樹脂組成物が (E) 有機充填材を含有する場合、(E) 有機充填材の含有量は、特に限定されるものではないが、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは 1～45 質量%、より好ましくは 3～40 質量%、さらに好ましくは 5～30 質量%、特に好ましくは 10～30 質量%である。(E) 有機充填材の含有量が感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で前記下限値以上であると、比誘電率をより一層低減できる傾向があり、前記上限値以下であると、銅めっきとの接着強度の低下を抑制できる傾向がある。同様の観点から、特に、フッ素原子を有する樹脂の含有量は、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは 1～45 質量%、より好ましくは 3～40 質量%、さらに好ましくは 5～30 質量%、特に好ましくは 10～30 質量%である。

特に、(E) 有機充填材がフッ素原子を有する樹脂から形成される樹脂粒子を含む場合、(X) 成分と (E) 成分の総量が、銅めっきとの接着強度の観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で 50 体積%以下になることが好ましく、45 体積%以下になることがより好ましく、40 体積%以下になることがさらに好ましい。(X) 成分と (E) 成分の総量の下限値に特に制限はないが、比誘電率の低減の観点から、好ましくは 2 体積%以上、より好ましくは 10 体積%以上、さらに好ましくは 20 体積%以上、特に好ましくは 30 体積%以上である。

[0080] <(F) 硬化剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(F) 成分として、硬化剤を含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は、(F) 硬化剤を含有することで、耐熱性、比誘電率等をより一層向上できる傾向がある。

(F) 硬化剤は、1 種を単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

[0081] (F) 硬化剤としては、前記 (B) 熱硬化性樹脂用の硬化剤を使用すればよい。例えば、前記 (B) 熱硬化性樹脂がエポキシ樹脂である場合はエポキ

シ樹脂硬化剤を使用することが好ましく、当該エポキシ樹脂硬化剤としては、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類；ジアミノジフェニルメタン、*m*-フェニレンジアミン、*m*-キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン；これらの有機酸塩及び／又はエポキシアダクト；三フッ化ホウ素のアミン錯体；エチルジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-S-トリアジン、2,4-ジアミノ-6-キシリル-S-トリアジン等のトリアジン誘導体；ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック、トリアジン環含有フェノールノボラック樹脂等のポリフェノールなどが挙げられる。

前記ポリフェノールは、例えば、メラミン、ベンゾグアナミン等で変性された、変性ポリフェノールであってもよい。前記ポリフェノールの水酸基当量は、特に制限されないが、好ましくは40～300 g/eqであり、40～250 g/eqであってもよく、60～200 g/eqであってもよく、80～160 g/eqであってもよく、100～140 g/eqであってもよい。ここで、水酸基当量 (g/eq) は、無水酢酸によるアセチル化法を利用して滴定によって求めることができる。

[0082] 本実施形態の感光性樹脂組成物が (F) 硬化剤を含有する場合、(F) 硬化剤の含有量は、特に限定されるものではないが、耐熱性及び比誘電率をより一層向上させるという観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～5質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%である。

[0083] < (G) 硬化促進剤 >

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(G) 成分として、硬化促進剤を含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は、(G) 硬化促進剤を含有することで、耐熱性、比誘電率等をより一層向上できる傾向がある。

(G) 硬化促進剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0084] (G) 硬化促進剤としては、2-メチルイミダゾール、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、2-フェニルイミダゾール、2-フェニル-1-ベンジル-1H-イミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、イソシアネートマスキイミダゾール（ヘキサメチレンジイソシアネート樹脂と2-エチル-4-メチルイミダゾールの付加反応物）等のイミダゾール系化合物；トリメチルアミン、N,N-ジメチルオクチルアミン、N-ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N-メチルモルホリン、ヘキサ（N-メチル）メラミン、2,4,6-トリス（ジメチルアミノフェノール）、テトラメチルグアニジン、m-アミノフェノール等の第三級アミン；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス-2-シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン；トリ-n-ブチル（2,5-ジヒドロキシフェニル）ホスホニウムブロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩；前記の多塩基酸無水物；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2,4,6-トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。

これらの中でも、優れた硬化作用を得るという観点から、イミダゾール系化合物が好ましい。

[0085] 本実施形態の感光性樹脂組成物が（G）硬化促進剤を含有する場合、（G）硬化促進剤の含有量は、特に限定されるものではないが、耐熱性及び比誘電率をより一層向上させるという観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～5質量%、さらに好ましくは0.1～2質量%である。

[0086] <（H）光重合開始剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(H)成分として、光重合開始剤を含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は、(H)光重合開始剤を含有することで、ビアの解像性がより一層向上する傾向がある。

(H)光重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ビアの解像性の観点から、本実施形態の感光性樹脂組成物は、(H)成分を2種以上含むことが好ましい。

[0087] (H)光重合開始剤としては、エチレン性不飽和基を光重合させることができるものであれば、特に限定されず、通常用いられる光重合開始剤から適宜選択することができる。

(H)光重合開始剤としては、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン系化合物；アセトフェノン、2,2-ジメトキシ-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、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-1-ブタノン、2-[4-(メチルチオ)ベンゾイル]-2-(4-モルホリニル)プロパン、N,N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン系化合物；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン系化合物；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール系化合物；9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン系化合物；ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系化合物；1,2-オクタジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(O-ベンゾイルオキシム)、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン1-(O-アセチルオキシム)、1-フェニル-1

、2-プロパンジオン-2-[O-(エトキシカルボニル)オキシム]等のオキシムエステル系化合物などが挙げられる。

[0088] これらの中でも、オキシムエステル系化合物、アシルホスフィンオキサイド系化合物が好ましく、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]エタノン1-(O-アセチルオキシム)、ビス(2,4,6-トリメチルベンゾイル)フェニルホスフィンオキサイドがより好ましい。オキシムエステル系化合物は、光硬化性を向上させるという利点があり、アシルホスフィンオキサイド系化合物は、感光性樹脂フィルムを硬化して得られる硬化物の底部の硬化度を向上させ、アンダーカットを抑制するという利点がある。オキシムエステル系化合物とアシルホスフィンオキサイド系化合物とを併用することで、より一層、ビアの解像性が高まる傾向がある。

[0089] 本実施形態の感光性樹脂組成物が(H)光重合開始剤を含有する場合、(H)光重合開始剤の含有量は、特に限定されるものではないが、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは0.01~20質量%、より好ましくは0.05~10質量%、さらに好ましくは0.05~3質量%、特に好ましくは0.05~1.0質量%である。(H)光重合開始剤の含有量が前記下限値以上であると、露光される部位が現像中に溶出することを低減できる傾向があり、前記上限値以下であると、耐熱性が向上する傾向がある。

[0090] <(1)光増感剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、(1)成分として光増感剤を含有させてもよい。

(1)光増感剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。ビアの解像性の観点から、本実施形態の感光性樹脂組成物は、(1)成分を2種以上含んでいてもよい。

(1)光増感剤としては、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、2,4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン系化合物；トリアルキルアミン、トリ

エタノールアミン等の第3級アミン；N，N-ジメチルアミノ安息香酸エチル、N，N-ジメチルアミノ安息香酸アミル等のジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル；4，4'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン等のビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノン；トリフェニルホスフィン等のホスフィン系化合物；N，N-ジメチルトルイジン等のトルイジン系化合物；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、2-エチル-9，10-ジエトキシアントラセン等のアントラセン系化合物；ペリレン系化合物；クマリン系化合物などが挙げられる。

（1）光増感剤としては、ピアの解像性、ピアの形状改善の観点から、好ましくはビス（ジアルキルアミノ）ベンゾフェノンであり、より好ましくは4，4'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノンである。

[0091] 本実施形態の感光性樹脂組成物が（1）光増感剤を含有する場合、（1）光増感剤の含有量は、特に限定されるものではないが、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.05～3質量%、さらに好ましくは0.1～1.5質量%、特に好ましくは0.1～1.0質量%である。（1）光増感剤の含有量が前記下限値以上であると、感光性樹脂フィルムを硬化して得られる硬化物の底部の硬化度が十分に高くなる傾向があり、前記上限値以下であると、前記硬化物の底部の硬化度が程よく小さくなる傾向がある。

[0092] <（J）添加剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、前記（X）成分以外の無機充填材；フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、アイオディングリーン、ジアゾイエロー、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の顔料；メラミン等の接着助剤；シリコン化合物等の整泡剤；重合禁止剤；増粘剤；難燃剤；等の公知慣用の各種添加剤を含有させてもよい。

これらの（J）添加剤の含有量は、各々の目的に応じて適宜調整すればよ

いが、各々について、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは0.01～5質量%であり、0.05～3質量%であってもよく、0.1～1質量%であってもよい。

[0093] <希釈剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、必要に応じて希釈剤を含有していてもよい。希釈剤としては、有機溶剤等を使用できる。有機溶剤としては、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、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エチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル系化合物；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル；オクタン、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、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などが挙げられる。希釈剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

[0094] 本実施形態の感光性樹脂組成物が希釈剤を含有する場合、希釈剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分全量の濃度を、好ましくは40～90質量%、より好ましくは50～85質量%、さらに好ましくは60～80質量%の範囲に調整する目的で適宜選択すればよい。希釈剤の使用量を前記範囲に調整することで、感光性樹脂組成物の塗布性が向上し、より高精細なパターン形成が可能となる。

[0095] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、各成分をロールミル、ビーズミル等で混練及び混合することによって得ることができる。

ここで、本実施形態の感光性樹脂組成物は、液体の状態（液状）で使用してもよいし、フィルムの状態（フィルム状）で使用してもよい。

液状で使用する場合、本実施形態の感光性樹脂組成物の塗布方法は特に制

限はないが、印刷法、スピンコート法、スプレーコート法、ジェットディスプレイ法、インクジェット法、浸漬塗布法等の各種塗布方法が挙げられる。これらの中でも、感光層をさらに容易に形成する観点から、印刷法、スピンコート法が好ましい。

また、フィルム状で用いる場合は、例えば、後述する感光性樹脂フィルムの形態で用いることができ、この場合はラミネーター等を用いてキャリアフィルム上に積層することで所望の厚さの感光層を形成することができる。なお、フィルム状で使用する方が、多層プリント配線板の製造効率が高くなるために好ましい。

[0096] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、フォトリソグラフィーによるビア形成（フォトビア形成とも称する。）に適しているため、本開示は、本実施形態の感光性樹脂組成物からなるフォトビア形成用感光性樹脂組成物も提供する。

[0097] [感光性樹脂フィルム]

本実施形態の感光性樹脂フィルムは、本実施形態の感光性樹脂組成物を用いて形成されるものである。当該感光性樹脂フィルムは、層間絶縁層を形成するための感光層として有用である。

本実施形態の感光性樹脂フィルムは、キャリアフィルム上に設けられている態様であってもよい。

[0098] 本実施形態の感光性樹脂フィルムは、例えば、キャリアフィルム上に、本実施形態の感光性樹脂組成物を、コンマコーター、バーコーター、キスコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の公知の塗工装置で塗布及び乾燥することによって形成することができる。

キャリアフィルムとしては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンなどが挙げられる。キャリアフィルムの厚さは、好ましくは5～100 μm 、より好ましくは10～60 μm 、さらに好ましくは15～45 μm である。

[0099] また、本実施形態の感光性樹脂フィルムは、キャリアフィルムと接する面とは反対側の面に保護フィルムを設けることもできる。保護フィルムとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムなどを用いることができる。また、前述のキャリアフィルムと同様の重合体フィルムを用いてもよく、異なる重合体フィルムを用いてもよい。

[0100] 感光性樹脂組成物を塗布することによって形成される塗膜の乾燥は、熱風乾燥、遠赤外線、又は、近赤外線を用いた乾燥機等を用いることができる。乾燥温度としては、好ましくは60～150℃、より好ましくは70～120℃、さらに好ましくは80～110℃である。また、乾燥時間としては、好ましくは1～60分間、より好ましくは2～30分間、さらに好ましくは5～20分間である。乾燥後における感光性樹脂フィルム中の残存希釈剤の含有量は、多層プリント配線板の製造工程において希釈剤が拡散するのを避ける観点から、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

[0101] 感光性樹脂フィルム（感光層）の厚さ（乾燥後の厚さ）は、特に限定されるものではないが、多層プリント配線板の薄型化の観点から、好ましくは1～100μm、より好ましくは3～50μm、さらに好ましくは5～40μmである。

[0102] 本実施形態の感光性樹脂フィルムは、ビアの解像性及び銅めっきとの接着強度に優れているため、多層プリント配線板の層間絶縁層として適している。

[0103] [多層プリント配線板及びその製造方法]

本実施形態の多層プリント配線板は、前記の本実施形態の感光性樹脂組成物又は本実施形態の感光性樹脂フィルムを用いて形成される層間絶縁層を含有してなるものである。ここで、「層間絶縁層を含有してなる」という表現には、層間絶縁層をそのまま含有する場合と、層間絶縁層に例えば、ビア形成等の加工、粗化处理等の各種処理、及び配線形成、などが施された後の状態で含有する場合も含まれる。

本実施形態の多層プリント配線板は、本実施形態の感光性樹脂組成物又は感光性樹脂フィルムを用いて層間絶縁層を形成する工程を有していればその製造方法には特に制限はなく、例えば、以下の本実施形態の多層プリント配線板の製造方法にさらに容易に製造することができる。

[0104] 本実施形態の感光性樹脂フィルムを用いて、多層プリント配線板を製造する方法について、適宜、図1を参照しながら説明する。

多層プリント配線板100Aは、例えば、下記(1)～(4)〔但し、(3)は任意である。〕を含む製造方法によって製造することができる。

(1)：本実施形態の感光性樹脂フィルムを、回路基板の片面又は両面にラミネートすること（以下、「ラミネート工程(1)」と称する）。

(2)：工程(1)でラミネートされた感光性樹脂フィルムに対して露光及び現像することによって、ビアを有する層間絶縁層を形成すること（以下、「フォトビア形成工程(2)」と称する）。

(3)：前記ビア及び前記層間絶縁層を粗化处理すること（以下、「粗化处理工程(3)」と称する）。

(4)：前記層間絶縁層上に回路パターンを形成すること（以下、「回路パターン形成工程(4)」と称する）。

ここで、本明細書において、前記の様に、便宜上、所定の操作について「XX工程」と称することがあるが、XX工程は、本明細書に具体的に記載された態様のみに限定されるものではない。

[0105] (ラミネート工程(1))

ラミネート工程(1)は、真空ラミネーターを用いて、本実施形態の感光性樹脂フィルムを回路基板(回路パターン102を有する基板101)の片面又は両面にラミネートする工程である。真空ラミネーターとしては、ニチゴー・モートン株式会社製のバキュームアップリケーター、株式会社名機製作所製の真空加圧式ラミネーター、株式会社日立製作所製のロール式ドライコーター、昭和電工マテリアルズ・エレクトロニクス株式会社製の真空ラミネーター等が挙げられる。

[0106] 感光性樹脂フィルムに保護フィルムが設けられている場合には、保護フィルムを剥離又は除去した後、感光性樹脂フィルムが回路基板と接する状態で、加圧及び加熱しながら回路基板に圧着してラミネートすることができる。

該ラミネートは、例えば、感光性樹脂フィルム及び回路基板を必要に応じて予備加熱してから、圧着温度70～130℃、圧着圧力0.1～1.0MPa、空気圧20mmHg（26.7hPa）以下の減圧下で実施することができるが、特にこの条件に限定されるものではない。また、ラミネートの方法は、バッチ式であっても、ロールでの連続式であってもよい。

最後に、回路基板にラミネートされた感光性樹脂フィルムを室温付近に冷却することで、層間絶縁層103とする。感光性樹脂フィルムがキャリアフィルムを有する場合、キャリアフィルムはここで剥離してもよいし、後述する通り、露光後に剥離してもよい。

[0107] (フォトビア形成工程(2))

フォトビア形成工程(2)では、回路基板にラミネートされた感光性樹脂フィルムの少なくとも一部に対して露光し、次いで現像を行う。露光によって、活性光線が照射された部分が光硬化してパターンが形成される。露光方法に特に制限はなく、例えば、活性光線を、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを介する、つまり経由させることによって画像状に照射する方法(マスク露光法)を採用してもよいし、LDI(Laser Direct Imaging)露光法、DLP(Digital Light Processing)露光法等の直接描画露光法によって、活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。

活性光線の光源としては、公知の光源を用いることができる。光源としては、具体的には、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、アルゴンレーザ等のガスレーザ；YAGレーザ等の固体レーザ；半導体レーザ等の紫外線又は可視光線を有効に放射するものなどが挙げられる。露光量は、使用する光源及び感光層の厚さ等によって適宜選定されるが、例えば高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、感光層の厚さ1～100μ

mでは、通常、 $10 \sim 1,000 \text{ mJ/cm}^2$ 程度が好ましく、 $50 \sim 700 \text{ mJ/cm}^2$ がより好ましく、 $150 \sim 550 \text{ mJ/cm}^2$ がさらに好ましく、 $250 \sim 500 \text{ mJ/cm}^2$ が特に好ましい。

[0108] 現像においては、感光層の未硬化部分が基板上から除去されることで、光硬化部分が層間絶縁層として基板上に形成されることになる。

感光層上にキャリアフィルムが存在している場合には、該キャリアフィルムを除去してから、未露光部分の除去（現像）を行う。現像方法には、ウェット現像とドライ現像があり、いずれを採用してもよいが、ウェット現像が広く用いられており、本実施形態においてもウェット現像を採用できる。

ウェット現像の場合、感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、公知の現像方法によって現像する。現像方法としては、ディップ方式、バトル方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング、スクラッピング、揺動浸漬等を用いた方法が挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性向上の観点からは、スプレー方式が好ましく、スプレー方式の中でも高圧スプレー方式がより好ましい。現像は、1種の方法で実施すればよいが、2種以上の方法を組み合わせて実施してもよい。

現像液の構成は、感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤系現像液等が挙げられ、これらの中でもアルカリ性水溶液が好ましい。

[0109] フォトビア形成工程（2）では、露光及び現像をした後、 $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 程度（好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ ）の露光量のポストUVキュア、及び $60 \sim 250^\circ\text{C}$ 程度（好ましくは $120 \sim 200^\circ\text{C}$ ）の温度のポスト熱キュアを必要に応じて行うことによって、層間絶縁層をさらに硬化させてもよく、また、さらに硬化させることが好ましい。

以上の方法によって、ビア104を有する層間絶縁層が形成される。ビアの形状に特に制限はなく、断面形状で説明すると、四角形、逆台形（上辺が下辺よりも長い）等が挙げられ、正面（ビア底が見える方向）から見た形状で説明すると、円形、四角形等が挙げられる。本実施形態におけるフォトリ

ソ法によるビアの形成では、断面形状が逆台形（上辺が下辺よりも長い）のビアを形成することができ、この場合、銅めっきのビア壁面への付き回り性が高くなるために好ましい。

[0110] 本工程によって形成されるビア104のサイズ（直径）は、40 μm 未満にすることができ、さらには、35 μm 以下又は30 μm 以下にすることも可能であり、レーザ加工によって作製するビアのサイズよりも小径化することができる。本工程によって形成されるビアのサイズ（直径）の下限值に特に制限はないが、15 μm 以上であってもよいし、20 μm 以上であってもよい。

但し、本工程によって形成されるビア104のサイズ（直径）は40 μm 未満に限定されるものではなく、例えば、15～300 μm の範囲で任意に選択してもよい。

[0111]（粗化処理工程（3））

必要に応じて、粗化処理工程（3）として、粗化液を用いてビア及び層間絶縁層の表面の粗化処理を行う。なお、前記フォトビア形成工程（2）においてスミアが発生した場合には、該スミアを前記粗化液によって除去してもよい。粗化処理と、スミアの除去（デスミア）とは同時に行うことができる。

前記粗化液としては、クロム／硫酸粗化液、アルカリ過マンガン酸粗化液（例えば、過マンガン酸ナトリウム粗化液等）、フッ化ナトリウム／クロム／硫酸粗化液等が挙げられる。

粗化処理によって、ビア及び層間絶縁層の表面に凹凸のアンカーが形成される。

[0112]（回路パターン形成工程（4））

回路パターン形成工程（4）は、前記粗化処理工程（3）の後に、前記層間絶縁層上に回路パターンを形成する工程である。

回路パターンの形成は微細配線形成の観点から、セミアディティブプロセスによって実施することが好ましい。セミアディティブプロセスによって回

路パターンの形成と共にビアの導通が行われる。

セミアディティブプロセスにおいては、まず、前記粗化処理工程（3）後のビア底、ビア壁面及び層間絶縁層の表面全体にパラジウム触媒等を用いた上で無電解銅めっき処理を施してシード層105を形成する。該シード層105は電気銅めっきを施すための給電層を形成するためのものであり、好ましくは0.1~2.0 μm 程度の厚さで形成される。該シード層105の厚さが0.1 μm 以上であれば、電気銅めっき時の接続信頼性が低下するのを抑制できる傾向があり、2.0 μm 以下であれば、配線間のシード層をフラッシュエッチングする際のエッチング量を大きくする必要がなく、エッチングの際に配線に与えるダメージを抑えられる傾向がある。

[0113] 前記無電解銅めっき処理は、銅イオンと還元剤の反応によって、ビア及び層間絶縁層の表面に金属銅を析出させて行う。

前記無電解めっき処理方法及び前記電解めっき処理方法は公知の方法を適用すればよく、特に限定されるものではない。

無電解銅めっき液としては市販品を使用することができ、市販品としては、アトテックジャパン株式会社製の「MSK-DK」、上村工業株式会社製の「スルカップ（登録商標）PEAシリーズ」等が挙げられる。

[0114] 前記無電解銅めっき処理を施した後、無電解銅めっき上に、ロールラミネーターによってドライフィルムレジストを熱圧着する。ドライフィルムレジストの厚さは電気銅めっき後の配線高さよりも高くしなければならず、この観点から、5~30 μm の厚さのドライフィルムレジストが好ましい。ドライフィルムレジストとしては、昭和電工マテリアルズ株式会社製の「フォテック（登録商標）」シリーズ等が用いられる。

ドライフィルムレジストの熱圧着後、例えば、所望の配線パターンが描画されたマスクを通してドライフィルムレジストの露光を行う。露光は、前記感光性樹脂フィルムにビアを形成する際に使用し得るものと同様の装置及び光源で行うことができる。露光後、アルカリ水溶液を用いてドライフィルムレジストの現像を行い、未露光部分を除去することで、レジストパターン1

06を形成する。この後、必要に応じてプラズマ等を用いてドライフィルムレジストの現像残渣を除去する作業を行ってもよい。

現像後、電気銅めっきを行うことによって、銅の回路層（回路パターン）107の形成及びビアフィリングを行う。

[0115] 電気銅めっき後、アルカリ水溶液又はアミン系剥離剤を用いてドライフィルムレジストの剥離を行う。ドライフィルムレジストの剥離後、配線間のシード層の除去（フラッシュエッチング）を行う。フラッシュエッチングは、硫酸と過酸化水素等の酸性溶液と酸化性溶液とを用いて行われる。フラッシュエッチング後、必要に応じて配線間の部分に付着したパラジウム等の除去を行う。パラジウムの除去は、好ましくは、硝酸、塩酸等の酸性溶液を用いて行うことができる。

[0116] 前記ドライフィルムレジストの剥離後又はフラッシュエッチング工程の後、好ましくはポストベーク処理を行う。ポストベーク処理は、未反応の熱硬化成分を十分に熱硬化することができ、さらにそれによって、絶縁信頼性、硬化特性及び銅めっきとの接着強度を向上させる傾向にある。熱硬化条件は樹脂組成物の種類等によっても異なるが、硬化温度が150～240℃、硬化時間が15～100分間であることが好ましい。ポストベーク処理によって、一通りのフォトビア法による多層プリント配線板100Aの製造工程が完成するが、必要な層間絶縁層の数に応じて本プロセスを繰り返すことで基板を製造する。そして、最外層には好ましくはソルダーレジスト層108を形成する。

[0117] 以上、本実施形態の感光性樹脂組成物を用いてビアを形成する多層プリント配線板の製造方法について説明したが、本実施形態の感光性樹脂組成物は、パターン解像性に優れるものであるため、例えば、チップ又は受動素子等を内蔵するためのキャビティーを形成するのにも好適である。キャビティーは、例えば、前記した多層プリント配線板の説明において、感光性樹脂フィルムに露光することでパターン形成する際の描画パターンを、所望するキャビティーを形成できるものとするすることで好適に形成することができる。他に

も、本実施形態の感光性樹脂組成物は、ソルダーレジスト用途としても有用である。

[0118] [半導体パッケージ]

本開示は、本実施形態の多層プリント配線板と半導体素子とを含む半導体パッケージも提供する。本実施形態の半導体パッケージは、本実施形態の多層プリント配線板の所定の位置に半導体チップ、メモリ等の半導体素子を搭載した後、封止樹脂等によって半導体素子を封止することによって製造できる。

実施例

[0119] 以下、実施例によって更に詳細に本実施形態を説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、(A)成分の酸価及び重量平均分子量は下記方法に従って測定し、(X)成分、(X')成分及び(E)成分の真密度は、下記方法に従って測定した。また、各例で得られた感光性樹脂組成物は、以下に示す方法によって特性を評価した。

[0120] <酸価の測定方法>

(A)成分の酸価は、(A)成分を中和するのに要した水酸化カリウム水溶液の量から算出した。

[0121] <重量平均分子量の測定方法>

(A)成分の重量平均分子量は、下記のGPC測定装置及び測定条件で測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値を重量平均分子量とした。また、検量線の作成は、標準ポリスチレンとして5サンプルセット(「PStQuick MP-H」及び「PStQuick B」、東ソー株式会社製)を用いた。

(GPC測定装置)

装置：高速GPC装置「HCL-8320GPC」、検出器は示差屈折計又はUV、東ソー株式会社製

カラム：カラムTSKgel SuperMultipore HZ-H(カラム長さ：15cm、カラム内径：4.6mm)、東ソー株式会社

製

(測定条件)

溶媒 : テトラヒドロフラン (THF)

測定温度 : 40℃

流量 : 0.35 ml / 分

試料濃度 : 10 mg / THF 5 ml

注入量 : 20 μ l

[0122] <真密度の測定方法及び中空率の算出方法>

(真密度)

まず、(X)成分又は(X')成分を乳鉢に入れ、乳棒ですり潰すことによって、粒子径0.1 μ m以下の(X)成分又は(X')成分を得た。乾式自動密度計「AccuPycII 1340」(株式会社島津製作所製)の1 cm³用セルに、すり潰した(X)成分又は(X')成分を8分目まで充填した。前記成分を充填したセルの重量を測定し、セルのみの重量を差し引くことで、セルに充填した成分の重量を求めた。

次に、前記乾式自動密度計に前記成分を充填したセルをセットしてから、当該成分の重量を入力した。セルをセットした状態のまま、常温、窒素雰囲気下で1時間放置した後、測定を10回行い、その平均値を求めた。当該平均値を真密度とした。

(中空率)

上記真密度の測定とは別に、前記乾式自動密度計によって、(X)成分又は(X')成分の見かけ密度(比重)を測定した。見かけ密度(比重)の測定は、次の様にして実施した。乾式自動密度計「AccuPycII 1340」(株式会社島津製作所製)の1 cm³用セルに、(X)成分又は(X')成分(但し、いずれもすり潰したものではなく、そのままの状態。)を8分目まで充填した。前記成分を充填したセルの重量を測定し、セルのみの重量を差し引くことで、セルに充填した成分の重量を求めた。次に、前記乾式自動密度計に前記成分を充填したセルをセットしてから、当該成分の重量を入

力した。セルをセットした状態のまま、常温、窒素雰囲気下で1時間放置した後、測定を10回行い、その平均値を求めた。当該平均値を見かけ密度（比重）とした。

以上の様にして得られた見かけ密度（比重）と前記真密度を用いて、下記式に従って中空率を算出した。

$$\text{中空率 (\%)} = 100 \times \{1 - (\text{見かけ密度}) / (\text{真密度})\}$$

[0123] [1. 比誘電率（Dk）の評価]

保護フィルムを剥がした感光性樹脂フィルム2枚を貼り合せ、両面のキャリアフィルムを有したまま、UVコンベア式露光機にて 2 J/cm^2 （波長 365 nm ）照射した。これを温風循環式乾燥機にて 170°C で1時間加熱処理したものを、 $7 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ のサイズに切断することによって得られたものを評価サンプルとした。

得られた評価サンプルを温風循環式乾燥機にて 105°C で10分間乾燥した後、スプリットポスト誘電体共振器法（SPDR法）にて、 10 GHz 帯で比誘電率（Dk）を測定した。

[0124] [2. 銅めっきとの接着強度の評価及びめっき剥がれの発生の有無の評価]

各実施例及び比較例で製造した「キャリアフィルム及び保護フィルムを貼り合わせた感光性樹脂フィルム」から保護フィルムを剥離しながら、厚さ 1.0 mm の銅張積層基板上にプレス式真空ラミネータ（株式会社名機製作所製、商品名「MVL P-500」）を用いて、圧着圧力 0.4 MPa 、プレス熱板温度 80°C 、真空引き時間 25 秒間 、ラミネートプレス時間 25 秒間 、気圧 4 kPa 以下でラミネートを行い、積層体を得た。

得られた積層体について、超高压水銀ランプを光源とした平行光露光機（株式会社オーク製作所製、商品名「EXM-1201」）を用いて 400 mJ/cm^2 （波長 365 nm ）で全面露光した。次に、紫外線露光装置を用いて $2,000 \text{ mJ/cm}^2$ （波長 365 nm ）の露光量で露光した後、 170°C で1時間加熱することによって、銅張積層基板上に硬化物を形成した「評価用積層体」を得た。

[0125] 次いで、まず、膨潤液として、「ジエチレングリコールモノブチルエーテル：200ml/L、水酸化ナトリウム：5g/L」の水溶液を調製してから、70℃に加温した後、評価用積層体を10分間浸漬処理した。次に、粗化液として、過マンガン酸カリウム：60g/L、水酸化ナトリウム：40g/Lの水溶液を調製してから、70℃に加温した後、評価用積層体を15分間浸漬処理した。引き続き、中和液（塩化スズ（ SnCl_2 ）：30g/L、塩化水素：300ml/L）の水溶液を調製してから、40℃に加温した後、評価用積層体を5分間浸漬処理し、過マンガン酸カリウムを還元した。以上の様にして、評価用積層体の硬化物の表面をデスマリア処理した。

次に、デスマリア処理された評価用積層体の硬化物の表面を、60℃のアルカリクリーナー「クリーナーセキュリガント902」（アトテックジャパン株式会社製、商品名）で5分間処理した後、脱脂洗浄した。洗浄後、デスマリア処理された硬化物を23℃のプリディップ液「プリディップネオガントB」（アトテックジャパン株式会社製、商品名）で1分間処理した。その後、前記硬化物を35℃のアクチベーター液「アクチベーターネオガント834」（アトテックジャパン株式会社製、商品名）で5分間処理してから、次に、30℃の還元液「リデューサーネオガントWA」（アトテックジャパン株式会社製、商品名）によって硬化物を5分間処理した。

こうして得られた評価用積層体を化学銅液（「ベーシックプリントガントMSK-DK」、「銅プリントガントMSK」、「スタビライザープリントガントMSK」（全てアトテックジャパン株式会社製、商品名））に入れ、めっき厚0.5μm程度になるまで無電解めっきを実施した。該無電解めっき後に、残留している水素ガスを除去するため、120℃の温度で30分間アニール処理を行った。その後、硫酸銅電解めっきを行い、アニール処理を180℃で60分間行い、厚さ25μmの導体層を形成した。

[0126] 前記の様にして導体層を形成した評価用積層体について、JIS C6481（1996年）に準拠し、23℃にて垂直引き剥がし強さを測定し、下記評価基準に従って評価した。

A：銅めっきとの接着強度が0.4 kN/m以上であった。

B：銅めっきとの接着強度が0.3 kN/m以上、かつ0.4 kN/m未満であった。

C：銅めっきとの接着強度が0.1 kN/m超、かつ0.3 kN/m未満であった。

D：銅めっきとの接着強度が0.1 kN/m以下であった。

[0127] また、前記アニール処理後の評価用積層体の表面を目視で観察することで、めっき剥がれの発生の有無を確認した。めっき剥がれの発生が有る場合、めっき面に凹凸が発生しており、めっき剥がれの発生が無い場合は、平坦なめっき面となっている。

[0128] [感光性樹脂組成物の調製]

実施例1～5、比較例1～3

(1) 感光性樹脂組成物の製造

表1に示す配合組成(表中の数値の単位は質量部であり、溶液の場合は固形分換算量である。)に従って組成物を配合した後、3本ロールミルで混練した。その後、固形分濃度が65質量%になるようにする目的でメチルエチルケトンを加えて、感光性樹脂組成物を得た。

(2) 感光性樹脂フィルムの製造

厚さ16 μ mのポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人株式会社製、商品名「G2-16」)をキャリアフィルムとして利用した。該キャリアフィルム上に、各例で調製した感光性樹脂組成物を、乾燥後の膜厚が25 μ mとなるように調整しながら塗布し、熱風対流式乾燥機を用いて100℃で10分間乾燥することによって、感光性樹脂フィルム(感光層)を形成した。続いて、該感光性樹脂フィルム(感光層)のキャリアフィルムと接している側とは反対側の表面上に、ポリエチレンフィルム(タマポリ株式会社製、商品名「NF-15」)を保護フィルムとして貼り合わせ、キャリアフィルム及び保護フィルムを貼り合わせた感光性樹脂フィルムを作製した。

[0129] 作製した感光性樹脂フィルムを用いて、前記方法に従って各評価を行った

。結果を表1に示す。

[0130] [表1]

表1

感光性樹脂組成物の成分			実施例					比較例		
			1	2	3	4	5	1	2	3
(A)	エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物	A 1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
(B)	熱硬化性樹脂	B 1	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
		B 2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
(C)	架橋剤	C 1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
(D)	エラストマ	D 1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		D 2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(X)	真密度が1,500kg/m ³ 以下の中実粒子の無機充填材	X 1 (0.7μm)	6 (20)		11 (35)	3 (10)				
		X 2 (1.5μm)		6 (20)						
		X 3 (3.0μm)					6 (20)			
(X')	真密度が1,500kg/m ³ 超の中実粒子の無機充填材	X' 1 (0.5μm)						9.8 (20)		
		X' 2 (0.7μm)								9.8 (20)
(E)	有機充填材	PTFE(200nm)	7.5 (15)	7.5 (15)		12 (25)	7.5 (15)	7.5 (15)	25 (50)	7.5 (15)
(F)	硬化剤	F 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(G)	硬化促進剤	G 1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(H)	光重合開始剤	H 1	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
		H 2	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044
(I)	光増感剤	I 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(J)	重合禁止剤	4-tert-ブチルカテコール	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	整泡剤	SH-193	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
評価結果	比誘電率 (Dk)	(10GHz)	2.4	2.5	2.5	2.4	2.4	2.8	2.2	2.2
	銅めっきとの接着強度	kN/m	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4	≤0.1	≤0.1
		評価	A	A	A	A	B	A	D	D
	めっき剥がれの発生の有無		なし	なし	なし	なし	なし	なし	有り	有り

・含有量の単位は質量部であり、溶液又は分散液の場合は固形分換算量に相当する。
 ・丸括弧内に記載の含有量は、固形分全量基準の「体積%」である。

[0131] 表1で使用した各成分は以下の通りである。

[(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物]

・ A 1 ; 「ZXR-1935H」 (日本化薬株式会社製、酸価 ; 110mg KOH/g、重量平均分子量 ; 2,000)

[0132] [(B) 熱硬化性樹脂]

・ B 1 ; 「エポトート (登録商標) ESN-475V」 (日鉄ケミカル&マテリアル株式会社製、ナフトール型エポキシ樹脂、エポキシ当量 ; 325g / e q)

・ B 2 ; 「 N C - 3 0 0 0 L 」 (日 本 化 薬 株 式 会 社 製 、 ビ フ ェ ニ ル ア ラ ル キ ル 型 エ ポ キ シ 樹 脂 、 エ ポ キ シ 当 量 ; 2 7 2 g / e q)

[0133] [(C) 架 橋 剤]

・ C 1 ; 「 T M P T A 」 (ト リ メ チ ロ ー ル プ ロ パ ン ト リ ア ク リ レ ー ト)

[0134] [(D) エ ラ ス ト マ]

・ D 1 ; 「 R i c o n (登 録 商 標) 1 3 1 M A 1 7 」 (ク レ イ バ レ ー 社 製 、 マ レ イ ン 酸 変 性 ポ リ ブ タ ジ エ ン 、 数 平 均 分 子 量 5 4 , 0 0 0 (カ タ ロ グ 値))

・ D 2 ; 「 R i c o n (登 録 商 標) 1 0 0 」 (ク レ イ バ レ ー 社 製 、 ブ タ ジ エ ン - ス チ レ ン ラ ン ダ ム 共 重 合 体 、 数 平 均 分 子 量 4 5 , 0 0 0 (カ タ ロ グ 値))

[0135] [(X) 真 密 度 が 1 , 5 0 0 k g / m ³ 以 下 の 中 実 粒 子 で あ る 無 機 充 填 材]

・ X 1 ; 真 密 度 が 1 , 3 5 0 k g / m ³ の 中 実 粒 子 で あ る 球 状 溶 融 シ リ カ (体 積 平 均 粒 子 径 ; 0 . 7 μ m) の シ ラ ン カ ッ プ リ ン グ 剤 処 理 物 、 中 空 率 = 3 9 %

・ X 2 ; 真 密 度 が 1 , 3 5 0 k g / m ³ の 中 実 粒 子 で あ る 球 状 溶 融 シ リ カ (体 積 平 均 粒 子 径 ; 1 . 5 μ m) の シ ラ ン カ ッ プ リ ン グ 剤 処 理 物 、 中 空 率 = 3 9 %

・ X 3 ; 真 密 度 が 1 , 3 5 0 k g / m ³ の 中 実 粒 子 で あ る 球 状 溶 融 シ リ カ (体 積 平 均 粒 子 径 ; 3 . 0 μ m) の シ ラ ン カ ッ プ リ ン グ 剤 処 理 物 、 中 空 率 = 3 9 %

[0136] [(X ') 前 記 (X) 成 分 以 外 の 無 機 充 填 材]

(真 密 度 が 1 , 5 0 0 k g / m ³ 超 の 中 実 粒 子 で あ る 無 機 充 填 材)

・ X ' 1 ; 真 密 度 が 2 , 2 1 0 k g / m ³ の 中 実 粒 子 で あ る 球 状 溶 融 シ リ カ (体 積 平 均 粒 子 径 ; 0 . 5 μ m) の シ ラ ン カ ッ プ リ ン グ 剤 処 理 物 、 中 空 率 = 0 %

(真 密 度 が 1 , 5 0 0 k g / m ³ 以 下 の 中 空 粒 子 で あ る 無 機 充 填 材)

・ X ' 2 ; 真 密 度 が 6 2 0 k g / m ³ の 中 空 粒 子 で あ る 球 状 溶 融 シ リ カ (体 積

平均粒子径； $0.7\ \mu\text{m}$) のシランカップリング剤処理物、中空率 = 72%

[0137] [(E) 有機充填材]

・ P T F E ; 「M-7226EX」 (森村ケミカル株式会社製、体積平均粒子径； $200\ \text{nm}$)

[0138] [(F) 硬化剤]

・ F 1 ; 「フェノライト (登録商標) LA7052」 (DIC株式会社製、メラミン、ベンゾグアナミン等で変性されたノボラック型フェノール樹脂、水酸基当量； $120\ \text{g}/\text{eq}$)

[0139] [(G) 硬化促進剤]

・ G 1 ; 2-フェニル-1-ベンジル-1H-イミダゾール (イミダゾール系化合物)

[0140] [(H) 光重合開始剤]

・ H 1 ; 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル] エタノン 1-(O-アセチルオキシム) (オキシムエステル系化合物)

・ H 2 ; ビス (2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) フェニルホスフィンオキサイド (アシルホスフィンオキサイド系化合物)

[0141] [(I) 光増感剤]

・ I 1 ; 4, 4'-ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

[0142] [(J) 添加剤]

・ 4-t-ブチルカテコール；重合禁止剤

・ 「SH-193」 (ダウ・東レ株式会社製、シリコーン系整泡剤)

[0143] 表1から、本実施形態の実施例1～5の感光性樹脂組成物は、真密度が $2,210\ \text{kg}/\text{m}^3$ の無機充填材を用いた比較例1の感光性樹脂組成物と比べると、銅めっきとの接着強度を高く維持したまま、比誘電率を低減できたことが分かる。

なお、比誘電率を大幅に低減することを目的としてP T F Eを多量に含有させた比較例2の感光性樹脂組成物は、その目的は達成したものの、銅めっ

きとの接着強度が大幅に低下しており、めっき剥がれが生じ易いことが分かった。

また、たとえ真密度が $1,500\text{ kg/m}^3$ 以下であっても、中空粒子である場合には、銅めっきとの接着強度が大幅に低下し、めっき剥がれが発生した。

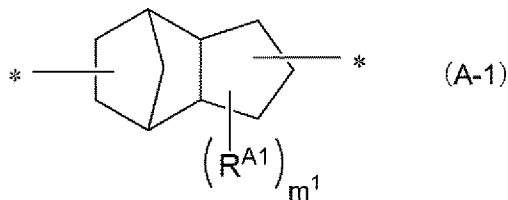
符号の説明

- [0144] 100A 多層プリント配線板
- 101 基板
- 102 回路パターン
- 103 層間絶縁層
- 104 ビア（ビアホール）
- 105 シード層
- 106 レジストパターン
- 107 銅の回路層
- 108 ソルダーレジスト層

請求の範囲

- [請求項1] (X) 真密度が $1, 500 \text{ kg/m}^3$ 以下の中実粒子である無機充填材、を含有する、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記(X)成分の体積平均粒子径が $0.3 \sim 3 \mu\text{m}$ である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記(X)成分の含有量が、感光性樹脂組成物の固形分全量基準で $1 \sim 45$ 体積%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] さらに、(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物及び(B) 熱硬化性樹脂を含有する、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記(A)成分が、下記一般式(A-1)で表される脂環式骨格を含む、請求項4に記載の感光性樹脂組成物。

[化1]



(式中、 R^{A1} は炭素数 $1 \sim 12$ のアルキル基を表し、前記脂環式骨格中のどこに置換していてもよい。 m^1 は $0 \sim 6$ の整数である。*は他の構造への結合部位である。)

- [請求項6] 前記(A)成分の酸性置換基と、前記(B)成分のエポキシ基との当量比[エポキシ基/酸性置換基]が、 $0.5 \sim 6.0$ である、請求項4又は5に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] さらに、(C) 架橋剤を含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] さらに、(D) エラストマを含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] さらに、(E) 有機充填材を含有する、請求項1～8のいずれか1

項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項10] 前記（E）成分が、フッ素原子を有する樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリフェニレンエーテル及びシリコンからなる群から選択される少なくとも1種から形成される樹脂粒子を含む、請求項9に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項11] 前記（E）成分の含有量が、感光性樹脂組成物の固形分全量基準で1～45体積%である、請求項9又は10に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項12] さらに、（H）光重合開始剤を含有する、請求項1～11のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項13] 前記（H）成分を2種以上含む、請求項12に記載の感光性樹脂組成物。

[請求項14] 請求項1～13のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物からなる、フォトビア形成用感光性樹脂組成物。

[請求項15] 請求項1～13のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物を用いて形成される、感光性樹脂フィルム。

[請求項16] 請求項1～13のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物又は請求項15に記載の感光性樹脂フィルムを用いて形成される層間絶縁層を含有してなる多層プリント配線板。

[請求項17] 請求項16に記載の多層プリント配線板と、半導体素子と、を含む半導体パッケージ。

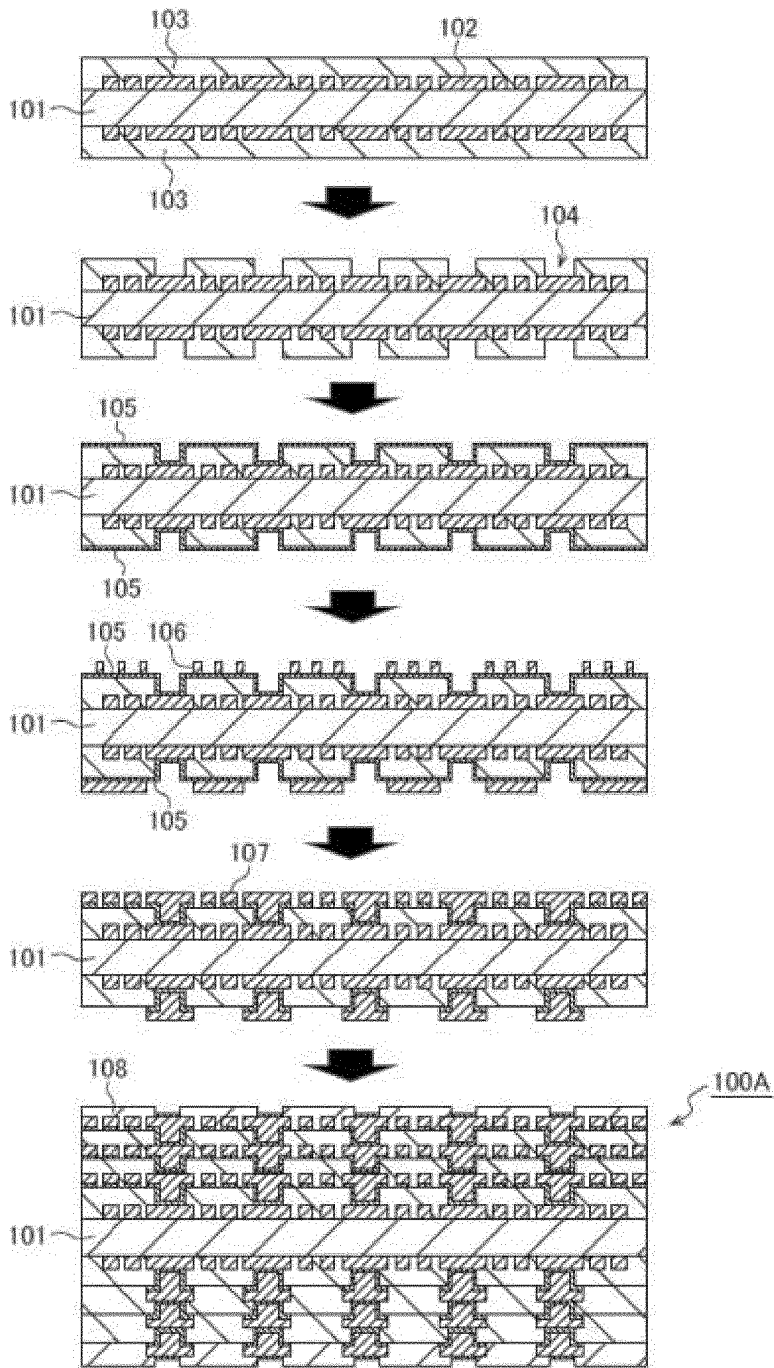
[請求項18] 下記（1）、（2）及び（4）を含む、多層プリント配線板の製造方法。

（1）：請求項15に記載の感光性樹脂フィルムを、回路基板の片面又は両面にラミネートすること。

（2）：前記（1）でラミネートされた感光性樹脂フィルムに対して露光及び現像することによって、ビアを有する層間絶縁層を形成すること。

(4) : 前記層間絶縁層上に回路パターンを形成すること。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008746

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
G03F 7/004(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/004 512		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) G03F7/004		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CAplus/REGISTRY (STN)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2003-055036 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 26 February 2003 (2003-02-26) claims, paragraphs [0006], [0024], [0046]-[0053], examples	1-3, 7, 12-18
Y		4-6, 8-11
X	WO 2022/265030 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 22 December 2022 (2022-12-22) claims, paragraphs [0022], [0023], [0054], [0069], [0083], [0085], [0099]-[0104], [0113], [0235], [0237], [0326], [0485], examples 5, 8, 10, 13	1-4, 6-7, 9-18
Y		5, 8
X	JP 2011-027842 A (FUJIFILM CORPORATION) 10 February 2011 (2011-02-10) claims, paragraphs [0093], [0094], [0099], [0113], [0119], examples	1-7, 14-18
Y		8-13
X	JP 2021-032916 A (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 01 March 2021 (2021-03-01) claims, examples	1-18
Y		4-6, 8-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 09 May 2023		Date of mailing of the international search report 23 May 2023
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/008746

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-048195 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 10 March 2011 (2011-03-10) claims, paragraphs [0022], [0026], [0034], [0050], [0080], [0084], [0089], examples	1, 3-4, 6-7, 12-15
X	JP 2011-075786 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 14 April 2011 (2011-04-14) claims, paragraphs [0027], [0034], [0042], [0043], examples	1-4, 6-7, 9, 11-15
X	JP 2017-522580 A (TAIYO INK (SUZHOU) CO., LTD.) 10 August 2017 (2017-08-10) claims, paragraphs [0019], [0039], [0041], [0069], [0070], examples	1, 3-4, 6-18
Y		5
X	WO 2017/175545 A1 (FUJIFILM CORPORATION) 12 October 2017 (2017-10-12) claims, paragraphs [0040], [0041], [0098], [0100], [0107], [0182], [0185], [0220], examples	1-4, 6-7, 12-15
X	JP 2013-195697 A (FUJIFILM CORPORATION) 30 September 2013 (2013-09-30) claims, paragraphs [0024], [0025], [0031]-[0033], examples 3, 4	1, 3-4, 6-7, 9-15
X	JP 02-116537 A (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 01 May 1990 (1990-05-01) claims, pp. 1, 3	1, 3, 7-15
X	JP 2008-107511 A (KANEKA CORP.) 08 May 2008 (2008-05-08) claims, paragraphs [0141], [0155], [0175], [0183], [0209], [0220]-[0226], [0270], examples	1-4, 6-18
A	WO 2020/241596 A1 (SHOWA DENKO MATERIALS CO., LTD.) 03 December 2020 (2020-12-03) claims, examples	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/008746

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-055036 A	26 February 2003	(Family: none)	
WO 2022/265030 A1	22 December 2022	(Family: none)	
JP 2011-027842 A	10 February 2011	KR 10-2011-0009618 A	
JP 2021-032916 A	01 March 2021	(Family: none)	
JP 2011-048195 A	10 March 2011	(Family: none)	
JP 2011-075786 A	14 April 2011	(Family: none)	
JP 2017-522580 A	10 August 2017	WO 2015/196702 A1 CN 105467752 A TW 201600931 A	
WO 2017/175545 A1	12 October 2017	TW 201806976 A	
JP 2013-195697 A	30 September 2013	TW 201343803 A	
JP 02-116537 A	01 May 1990	(Family: none)	
JP 2008-107511 A	08 May 2008	(Family: none)	
WO 2020/241596 A1	03 December 2020	US 2022/0155681 A1 claims, examples EP 3979002 A1 CN 113632004 A KR 10-2022-0016025 A TW 202104283 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/004 512		
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）） G03F7/004 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 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023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） CAplus/REGISTRY (STN)		
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 2003-055036 A (東レ株式会社) 26.02.2003 (2003-02-26) 特許請求の範囲、[0006]、[0024]、[0046] - [0053]、実施例	1-3, 7, 12-18
Y		4-6, 8-11
X	WO 2022/265030 A1 (富士フイルム株式会社) 22.12.2022 (2022-12-22) 請求の範囲、[0022] - [0023]、[0054]、[0069]、[0083]、[0085]、 [0099] - [0104]、[0113]、[0235]、[0237]、[0326]、[0485]、実 施例5, 8, 10, 13	1-4, 6-7, 9-18
Y		5, 8
X	JP 2011-027842 A (富士フイルム株式会社) 10.02.2011 (2011-02-10) 特許請求の範囲、[0093] - [0094]、[0099]、[0113]、[0119]、実施例	1-7, 14-18
Y		8-13
X	JP 2021-032916 A (昭和電工マテリアルズ株式会社) 01.03.2021 (2021-03-01) 特許請求の範囲、実施例	1-18
Y		4-6, 8-13
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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抵 触するものではなく、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	国際調査報告の発送日	
09.05.2023	23.05.2023	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 福田 由紀 2C 9112 電話番号 03-3581-1101 内線 3221	

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 2011-048195 A (旭硝子株式会社) 10.03.2011 (2011 - 03 - 10) 特許請求の範囲、 [0022]、 [0026]、 [0034]、 [0050]、 [0080]、 [0084]、 [0089]、 実施例	1,3-4,6-7,12-15
X	JP 2011-075786 A (積水化学工業株式会社) 14.04.2011 (2011 - 04 - 14) 特許請求の範囲、 [0027]、 [0034]、 [0042] - [0043]、 実施例	1-4,6-7,9,11-15
X	JP 2017-522580 A (T A I Y O I N K (S U Z H O U) C O . , L T D) 10.08.2017 (2017 - 08 - 10) 特許請求の範囲、 [0019]、 [0039]、 [0041]、 [0069] - [0070]、 実施例	1,3-4,6-18
Y		5
X	WO 2017/175545 A1 (富士フイルム株式会社) 12.10.2017 (2017 - 10 - 12) 請求の範囲、 [0040] - [0041]、 [0098]、 [0100]、 [0107]、 [0182]、 [0185]、 [0220]、 実施例	1-4,6-7,12-15
X	JP 2013-195697 A (富士フイルム株式会社) 30.09.2013 (2013 - 09 - 30) 特許請求の範囲、 [0024] - [0025]、 [0031] - [0033]、 実施例 3 - 4	1,3-4,6-7,9-15
X	JP 02-116537 A (松下電工株式会社) 01.05.1990 (1990 - 05 - 01) 特許請求の範囲、 第 1, 3 頁	1,3,7-15
X	JP 2008-107511 A (株式会社カネカ) 08.05.2008 (2008 - 05 - 08) 特許請求の範囲、 [0141]、 [0155]、 [0175]、 [0183]、 [0209]、 [0220] - [0226]、 [0270]、 実施例	1-4,6-18
A	WO 2020/241596 A1 (昭和電工マテリアルズ株式会社) 03.12.2020 (2020 - 12 - 03) 特許請求の範囲、 実施例	1-18

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/008746

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 2003-055036 A	26.02.2003	(ファミリーなし)	
WO 2022/265030 A1	22.12.2022	(ファミリーなし)	
JP 2011-027842 A	10.02.2011	KR 10-2011-0009618 A	
JP 2021-032916 A	01.03.2021	(ファミリーなし)	
JP 2011-048195 A	10.03.2011	(ファミリーなし)	
JP 2011-075786 A	14.04.2011	(ファミリーなし)	
JP 2017-522580 A	10.08.2017	WO 2015/196702 A1 CN 105467752 A TW 201600931 A	
WO 2017/175545 A1	12.10.2017	TW 201806976 A	
JP 2013-195697 A	30.09.2013	TW 201343803 A	
JP 02-116537 A	01.05.1990	(ファミリーなし)	
JP 2008-107511 A	08.05.2008	(ファミリーなし)	
WO 2020/241596 A1	03.12.2020	US 2022/0155681 A1 claims, examples EP 3979002 A1 CN 113632004 A KR 10-2022-0016025 A TW 202104283 A	