



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117882007 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 12

(21) 申请号 202180101934.2

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2021.08.30

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2024.02.28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/031678 2021.08.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/031987 JA 2023.03.09

(71) 申请人 株式会社力森诺科
地址 日本

(72) 发明人 片木秀行 阿部宏平 今野忧子
雪冈谅 木村伯世 鲇个濑友洋

(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

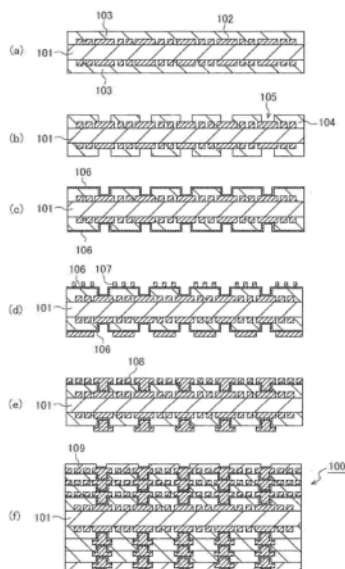
权利要求书1页 说明书27页 附图1页
按照条约第19条修改的权利要求书2页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、感光性树脂膜、多层印刷配线板和半导体封装体、以及多层印刷配线板的制造方法

(57) 摘要

本发明涉及一种感光性树脂组合物,其含有:(A)具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的光聚合性化合物、(B)具有两个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物、(C)具有两个以上除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物、(D)光聚合引发剂、以及(E)有机过氧化物。



1. 一种感光性树脂组合物,其含有:
 - (A) 具有酸性取代基和(甲基)丙烯酰基的化合物、
 - (B) 具有两个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物、
 - (C) 具有两个以上除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物、
 - (D) 光聚合引发剂、以及
 - (E) 有机过氧化物。
2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(C)成分是具有选自马来酰亚胺基、烯丙基、纳迪克酰亚胺基和乙烯基组成的组中的一种以上作为所述除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物。
3. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(C)成分是具有两个以上马来酰亚胺基的化合物。
4. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(C)成分是具有两个以上烯丙基的化合物。
5. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(C)成分是具有两个以上纳迪克酰亚胺基的化合物。
6. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(C)成分是具有两个以上乙烯基的化合物。
7. 根据权利要求1~6中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(F)无机填充材料。
8. 根据权利要求1~7中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(G)硫醇化合物。
9. 根据权利要求1~8中任一项所述的感光性树脂组合物,其用于光通孔形成。
10. 根据权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物,固化物在10GHz时的介质损耗即Df为0.0040~0.0100。
11. 一种感光性树脂膜,使用权利要求1~10中任一项所述的感光性树脂组合物而形成。
12. 根据权利要求11所述的感光性树脂膜,厚度为1~100 μm 。
13. 一种多层印刷配线板,其包含层间绝缘层,该层间绝缘层是使用权利要求1~10中任一项所述的感光性树脂组合物或者权利要求11或权利要求12所述的感光性树脂膜而形成的。
14. 一种半导体封装体,其包含权利要求13所述的多层印刷配线板。
15. 一种多层印刷配线板的制造方法,其包含下述(1)~(4):
 - (1): 将权利要求11或12所述的感光性树脂膜层压于电路基板的一面或两面;
 - (2): 对所述(1)中被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;
 - (3): 对所述具有通孔的层间绝缘层进行加热固化;
 - (4): 在所述层间绝缘层上形成电路图案。

感光性树脂组合物、感光性树脂膜、多层印刷配线板和半导体封装体、以及多层印刷配线板的制造方法

技术领域

[0001] 本公开涉及感光性树脂组合物、感光性树脂膜、多层印刷配线板和半导体封装体、以及多层印刷配线板的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,电子设备的小型化和高性能化不断推进,多层印刷配线板由于电路层数的增加、配线的微细化等而正在进行高密度化。特别是,搭载有半导体芯片的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,除了配线的微细化以外,还要求层间绝缘层的薄化和层间连接用的通孔的小径化。

[0003] 作为一直以来采用的印刷配线板的制造方法,可列举利用将层间绝缘层与导体电路层依次层叠来形成的增层方式(例如,参照专利文献1)的多层印刷配线板的制造方法。在多层印刷配线板中,伴随电路的微细化,通过镀敷来形成电路的半加成法正成为主流。

[0004] 以往的半加成法中,例如,(1)将热固性树脂膜层压于导体电路上,使该热固性树脂膜加热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,并通过碱性高锰酸处理等来进行去胶渣处理和粗糙化处理。(3)然后,对基板实施无电解镀铜处理,并使用抗蚀剂来形成图案后,进行电镀铜,从而形成铜的电路层。(4)接着,将抗蚀剂剥离并进行无电解层的闪蚀,从而形成电路。

[0005] 作为在由热固性树脂膜形成的层间绝缘层中形成通孔的方法,激光加工为主流,但基于激光照射的通孔小径化正达到极限。另外,在使用激光加工机来形成通孔时,需要逐一形成各个导通孔。因此,在由于高密度化而需要设置多个通孔时,通孔的形成需要大量的时间,存在制造成本高、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,提出了使用感光性树脂组合物并通过光刻法来一并形成多个小径通孔的方法,该感光性树脂组合物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%(例如,参照专利文献2)。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[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] 发明要解决的课题

[0012] 但是,近年来,要求基板材料适用于使用高频带电波的第五代移动通信系统(5G)天线和使用30~300GHz频带电波的毫米波雷达。因此,要求用于降低高频信号的传输损耗的介电特性的改善、即低介质损耗化。但是,专利文献2的技术并不满足这样的要求。

[0013] 本实施方式鉴于这样的现状,其课题在于提供具有优异的介质损耗(Df)的感光性树脂组合物、使用该感光性树脂组合物形成的感光性树脂膜、多层印刷配线板及其制造方法、以及半导体封装体。

[0014] 用于解决课题的方法

[0015] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了深入研究,结果发现:通过下述的本实施方式能够解决上述课题。

[0016] 即,本实施方式涉及下述[1]~[15]。

[0017] [1]一种感光性树脂组合物,其含有:

[0018] (A)具有酸性取代基和(甲基)丙烯酰基的化合物、

[0019] (B)具有两个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物、

[0020] (C)具有两个以上除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物、

[0021] (D)光聚合引发剂、以及

[0022] (E)有机过氧化物。

[0023] [2]根据上述[1]所述的感光性树脂组合物,上述(C)成分是具有选自马来酰亚胺基、烯丙基、纳迪克酰亚胺基和乙烯基组成的组中的一种以上作为上述除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物。

[0024] [3]根据上述[1]所述的感光性树脂组合物,上述(C)成分是具有两个以上马来酰亚胺基的化合物。

[0025] [4]根据上述[1]所述的感光性树脂组合物,上述(C)成分是具有两个以上烯丙基的化合物。

[0026] [5]根据上述[1]所述的感光性树脂组合物,上述(C)成分是具有两个以上纳迪克酰亚胺基的化合物。

[0027] [6]根据上述[1]所述的感光性树脂组合物,上述(C)成分是具有两个以上乙烯基的化合物。

[0028] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(F)无机填充材料。

[0029] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(G)硫醇化合物。

[0030] [9]根据上述[1]~[8]中任一项所述的感光性树脂组合物,其用于光通孔形成。

[0031] [10]根据上述[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂组合物,固化物在10GHz时的介质损耗(Df)为0.0040~0.0100。

[0032] [11]一种感光性树脂膜,使用上述[1]~[10]中任一项所述的感光性树脂组合物形成。

[0033] [12]根据上述[11]所述的感光性树脂膜,厚度为1~100 μm 。

[0034] [13]一种多层印刷配线板,其包含层间绝缘层,该层间绝缘层是使用上述[1]~[10]中任一项所述的感光性树脂组合物或者[11]或上述[12]所述的感光性树脂膜而形成的。

[0035] [14]一种半导体封装体,其包含上述[13]所述的多层印刷配线板。

[0036] [15]一种多层印刷配线板的制造方法,其包含下述(1)~(4)。

- [0037] (1):将上述[11]或[12]所述的感光性树脂膜层压于电路板的一面或两面。
- [0038] (2):对上述(1)中被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。
- [0039] (3):对上述具有通孔的层间绝缘层进行加热固化。
- [0040] (4):在上述层间绝缘层上形成电路图案。
- [0041] 发明效果
- [0042] 根据本实施方式,能够提供具有优异的介质损耗(Df)的感光性树脂组合物、使用该感光性树脂组合物形成的感光性树脂膜、多层印刷配线板及其制造方法、以及半导体封装体。

附图说明

[0043] 图1是表示使用本实施方式的感光性树脂膜作为层间绝缘层的材料的多层印刷配线板的制造工序的一个方式的示意图。

具体实施方式

[0044] 本说明书中所记载的数值范围中,其数值范围的下限值和上限值可以替换为实施例所示的值。另外,数值范围的下限值和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”这样的表述中,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。

[0045] 在本说明书中,例如,“大于或等于10”这样的记载是指10和超过10的数值,数值不同的情况也以此为基准。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基准。

[0046] 在本说明书中,在存在多种相当于各成分的物质,只要没有特别说明,感光性树脂组合物中的各成分的含量是指存在于感光性树脂组合物中的该多种物质的合计含量。

[0047] 在本说明书中,“成环碳原子数”是形成环所需的碳原子的数量,不包含环所具有的取代基的碳原子的数量。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。

[0048] “(甲基)丙烯酸XX”这样的表述是指丙烯酸XX和与其对应的甲基丙烯酸XX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。

[0049] 在本说明书中,例如,在如层间绝缘层等那样表述为“层”的情况下,除了为整层的方式以外,不是整层而是一部分形成为岛状的方式、开孔的方式、和与邻接层的界面不明确的方式等也包含在“层”中。

[0050] 另外,将本说明书中的记载事项任意组合而得的方式也包含在本实施方式中。

[0051] [感光性树脂组合物]

[0052] 本实施方式的感光性树脂组合物是含有以下化合物的感光性树脂组合物,即,

[0053] (A) 具有酸性取代基和(甲基)丙烯酰基的化合物,

[0054] (B) 具有两个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物,

[0055] (C) 具有两个以上除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物,

[0056] (D) 光聚合引发剂,以及

[0057] (E) 有机过氧化物。

[0058] 这里,在本说明书中,上述各成分有时适当地简称为“(A)成分”等,对于其他成分有时也采用同样的简称方式。

[0059] <(A)具有酸性取代基和(甲基)丙烯酰基的化合物>

[0060] (A)成分是具有酸性取代基和(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0061] (A)成分是具有(甲基)丙烯酰基并进行光自由基聚合反应的化合物。

[0062] (A)成分可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0063] 从碱显影性的观点考虑,(A)成分具有酸性取代基。

[0064] 作为(A)成分所具有的酸性取代基,例如可列举羧基、磺酸基、酚羟基等。这些之中,从碱显影性的观点考虑,优选为羧基。

[0065] 从介电特性和碱显影性的观点考虑,(A)成分的酸值优选为20~200mgKOH/g,更优选为50~160mgKOH/g,进一步优选为90~120mgKOH/g。

[0066] (A)成分的酸值可以通过实施例记载的方法来测定。

[0067] 从耐热性和绝缘可靠性的观点考虑,(A)成分的重均分子量优选为500~30,000,更优选为700~10,000,进一步优选为1,000~5,000。

[0068] 在本说明书中,重均分子量是通过以四氢呋喃为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)法由标准聚苯乙烯换算求出的值,详细地说,为依据实施例记载的方法测定的值。

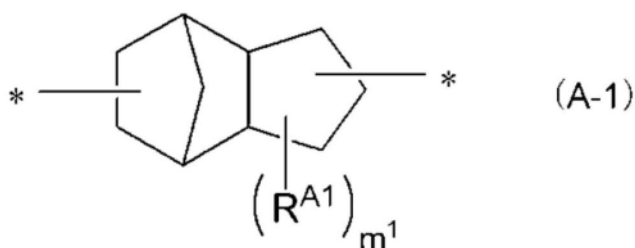
[0069] 从低介电常数和低介质损耗化的观点考虑,(A)成分优选包含脂环式骨架。

[0070] 从分辨率和介电特性的观点考虑,作为(A)成分所具有的脂环式骨架,优选为成环碳原子数5~20的脂环式骨架,更优选为成环碳原子数5~18的脂环式骨架,进一步优选为成环碳原子数6~16的脂环式骨架,特别优选为成环碳原子数7~14的脂环式骨架,最优选为成环碳原子数8~12的脂环式骨架。

[0071] 从分辨率和介电特性的观点考虑,(A)成分所具有的脂环式骨架优选由2个环以上构成,更优选由2~4个环构成,进一步优选由3个环构成。作为2个环以上的脂环式骨架,例如可列举降冰片烷骨架、十氢化萘骨架、双环十一烷骨架、饱和二环戊二烯骨架等。这些之中,从分辨率和介电特性的观点考虑,优选为饱和二环戊二烯骨架。

[0072] 从同样的观点考虑,(A)成分优选包含由下述通式(A-1)表示的脂环式骨架。

[0073] [化1]



[0074] (式中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 m^1 为0~6的整数。*表示结合部位。)

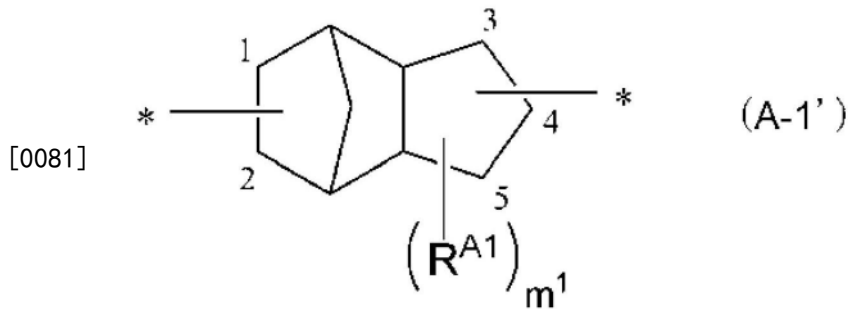
[0075] 上述通式(A-1)中,作为 R^{A1} 所表示的碳原子数1~12的烷基,例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。作为该烷基,优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基。

[0077] m^1 为0~6的整数,优选为0~2的整数,更优选为0。

[0078] 在 m^1 为2~6的整数的情况下,多个 R^{A1} 分别可以相同,也可以不同。进一步,多个 R^{A1} 可以在可能的范围内取代于同一碳原子上,也可以取代于不同的碳原子上。

[0079] *为与其他结构的结合部位,可以结合于脂环式骨架上的任一碳原子,但优选分别结合于下述通式(A-1')中的1或2所示的碳原子和3或4中任一所示的碳原子。

[0080] [化2]



[0082] (式中, R^{A1} 、 m^1 和*与上述通式(A-1)中的相同。)

[0083] (A)成分优选为使(a3)含饱和基或不饱和基的多元酸酐与利用(a2)含(甲基)丙烯酸基的有机酸对(a1)环氧树脂进行改性而得的化合物[以下,有时称为(A')成分。]反应而成的化合物(以下,也称为“酸改性含(甲基)丙烯酸基的环氧树脂衍生物”)。

[0084] 以下,对由(a1)环氧树脂、(a2)含(甲基)丙烯酸基的有机酸和(a3)含饱和基或不饱和基的多元酸酐获得的(A)成分的优选方式进行说明。

[0085] ((a1)环氧树脂)

[0086] 作为(a1)环氧树脂,优选为具有两个以上环氧基的环氧树脂。

[0087] (a1)环氧树脂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0088] (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。这些之中,优选为缩水甘油醚型的环氧树脂。

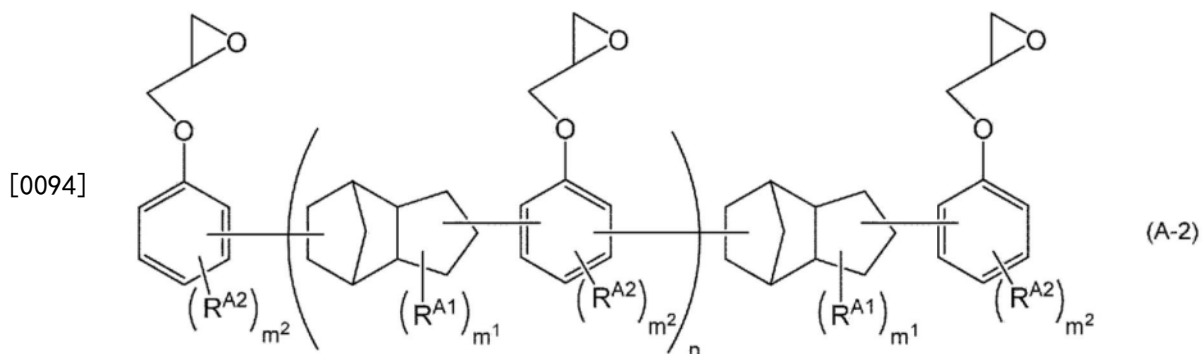
[0089] (a1)环氧树脂可以根据主骨架的不同而分类为各种环氧树脂,可分类为具有脂环式骨架的环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、芳烷基型环氧树脂、其他环氧树脂等。这些之中,优选为具有脂环式骨架的环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂。

[0090] -具有脂环式骨架的环氧树脂-

[0091] 关于具有脂环式骨架的环氧树脂所具有的脂环式骨架,可与上述(A)成分所具有的脂环式骨架同样地说明,优选方式也相同。

[0092] 作为具有脂环式骨架的环氧树脂,优选为由下述通式(A-2)表示的环氧树脂。

[0093] [化3]



[0095] (式中, R^{A1} 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基,并且可以取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 R^{A2} 各自独立地表示碳原子数1~12的烷基。 m^1 为0~6的整数, m^2 为0~3的整数。 n 为0~50的数。)

[0096] 上述通式(A-2)中, R^{A1} 与上述通式(A-1)中的 R^{A1} 相同,优选方式也相同。

[0097] 作为上述通式(A-2)中的 R^{A2} 所表示的碳原子数1~12的烷基,例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。作为该烷基,优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基。

[0098] 上述通式(A-2)中的 m^1 与上述通式(A-1)中的 m^1 相同,优选方式也相同。

[0099] 上述通式(A-2)中的 m^2 为0~3的整数,优选为0或1,更优选为0。

[0100] 上述通式(A-2)中的 n 表示圆括号内的结构单元数,为0~50的数。通常,环氧树脂为圆括号内的结构单元数不同的物质的混合物,因此在这种情况下, n 由该混合物的平均值表示。作为 n ,优选为0~30的数。

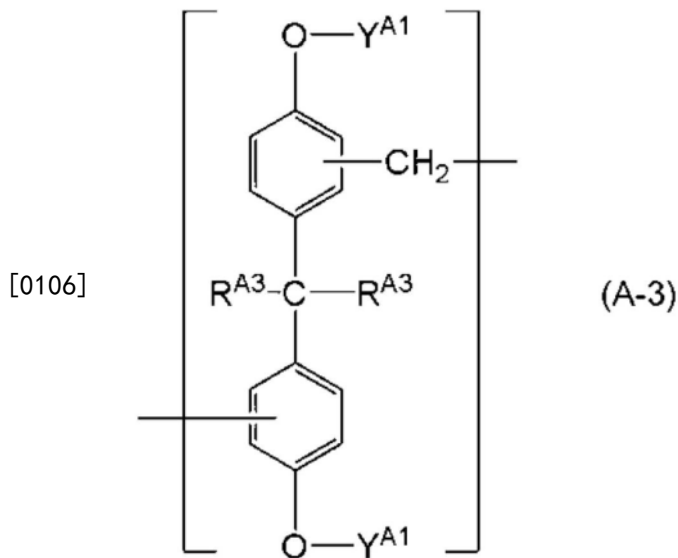
[0101] 作为具有脂环式骨架的环氧树脂,可以使用市售品,作为市售品,例如可列举“XD-1000”(日本化药株式会社制,商品名)、“EPICLON(注册商标)HP-7200”(DIC株式会社制,商品名)等。

[0102] -酚醛清漆型环氧树脂-

[0103] 作为酚醛清漆型环氧树脂,例如可列举双酚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。

[0104] 作为酚醛清漆型环氧树脂,优选为具有由下述通式(A-3)表示的结构单元的环氧树脂。

[0105] [化4]



[0107] (式中, R^{A3} 各自独立地表示氢原子或甲基, Y^{A1} 各自独立地表示氢原子或缩水甘油基。两个 Y^{A1} 中的至少一者为缩水甘油基。)

[0108] 从分辨率的观点考虑, R^{A3} 优选均为氢原子。从同样的观点考虑, Y^{A1} 优选均为缩水甘油基。

[0109] 具有由上述通式 (A-3) 表示的结构单元的 (a1) 环氧树脂中的该结构单元数为大于或等于1的数, 优选为10~100的数, 更优选为13~80的数, 进一步优选为15~70的数。如果该结构单元数为上述范围内, 则存在与镀铜的粘接强度、耐热性和绝缘可靠性提高的倾向。

[0110] 上述通式 (A-3) 中, R^{A3} 均为氢原子且 Y^{A1} 均为缩水甘油基的物质能够作为“EXA-7376”系列 (DIC株式会社制, 商品名) 商业性获得, 另外, R^{A3} 均为甲基且 Y^{A1} 均为缩水甘油基的物质能够作为“EPON SU8”系列 (三菱化学株式会社制, 商品名) 商业性获得。

[0111] 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、3,3',5,5'-四甲基-4,4'-二缩水甘油氧基二苯基甲烷等。

[0112] 作为芳烷基型环氧树脂, 例如可列举苯酚芳烷基型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂等。

[0113] 作为其他环氧树脂, 例如可列举二苯乙烯型环氧树脂、萘型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、二氢蒽型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、脂环式环氧树脂、脂肪族链状环氧树脂、杂环式环氧树脂、含螺环的环氧树脂、橡胶改性环氧树脂等。

[0114] ((a2) 含(甲基)丙烯酰基的有机酸)

[0115] 作为(a2)含(甲基)丙烯酰基的有机酸, 优选为含(甲基)丙烯酰基的单羧酸。

[0116] 作为含(甲基)丙烯酰基的单羧酸, 例如可列举丙烯酸、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(甲基)丙烯酰基的单缩水甘油醚或含(甲基)丙烯酰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。

[0117] (a2)成分可以单独使用一种, 也可以并用两种以上。

[0118] 半酯化合物通过使含(甲基)丙烯酰基的化合物与二元酸酐反应来获得, 该含(甲基)丙烯酰基的化合物为选自由含羟基的丙烯酸酯、含(甲基)丙烯酰基的单缩水甘油醚和

含(甲基)丙烯酰基的单缩水甘油酯组成的组中的一种以上。该反应优选使含(甲基)丙烯酰基的化合物与二元酸酐以等摩尔进行反应。

[0119] 作为在半酯化合物的合成中使用的含羟基的丙烯酸酯,例如可列举(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯等。

[0120] 作为含乙烯基的单缩水甘油醚,例如可列举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0121] 作为在半酯化合物的合成中使用的二元酸酐,可以含有饱和基,也可以含有不饱和基。作为二元酸酐,例如可列举琥珀酸酐、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。

[0122] 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0.6~1.1当量,更优选为0.8~1.05当量,进一步优选为1.0当量。通过使(a1)成分与(a2)成分以上述比率进行反应,存在(A)成分的聚合性提高,所获得的感光性树脂组合物的分辨率提高的倾向。

[0123] (a1)成分与(a2)成分优选溶解于有机溶剂中并一边进行加热一边进行反应。另外,反应时也可以根据需要使用公知的反应催化剂、阻聚剂等。

[0124] 在使用含(甲基)丙烯酰基的单羧酸作为(a2)成分的情况下,使(a1)成分与(a2)成分反应而成的(A')成分成为具有通过(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的成分。接着,通过进一步使(a3)成分与该(A')成分反应,从而能够获得(A')成分的羟基(也包含原来存在于(a1)成分中的羟基)与(a3)成分的酸酐基进行了半酯化的酸改性含(甲基)丙烯酰基的环氧树脂衍生物。

[0125] ((a3)多元酸酐)

[0126] 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,例如可列举琥珀酸酐、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。这些之中,从分辨率的观点考虑,优选为四氢邻苯二甲酸酐。(a3)成分可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0127] 在(A')成分与(a3)成分的反应中,例如可以通过使0.1~1.0当量的(a3)成分与(A')成分中的羟基1当量反应,从而调节酸改性含(甲基)丙烯酰基的环氧树脂衍生物的酸值。

[0128] 本实施方式的感光性树脂组合物中的(A)成分的含量没有特别限定,从分辨率和介电特性的观点考虑,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为10~80质量%,更优选为20~60质量%,进一步优选为30~50质量%。

[0129] 这里,在本说明书中,“树脂成分”是指树脂和通过固化反应形成树脂的化合物。例如,在本实施方式的树脂组合物中,(A)~(E)成分被分类为树脂成分。

[0130] 在本实施方式的树脂组合物除上述成分以外还含有树脂或通过固化反应形成树脂的化合物作为任意成分的情况下,这些任意成分也包含在树脂成分中。作为相当于树脂成分的任意成分,可列举(G)硫醇化合物、(H)环氧树脂、(I)环氧树脂用固化促进剂、(J)作

为其他成分的表面调节剂等。

[0131] 另一方面, (F) 无机填充材料、(J) 作为其他成分的颜料、阻燃剂等不包含在树脂成分中。

[0132] <(B) 具有两个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物>

[0133] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(B)具有两个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0134] (B)成分由于也与(A)成分同样地具有(甲基)丙烯酰基,因此是进行光自由基聚合反应的化合物。

[0135] (B)成分是主要用作(A)成分的交联剂的成分。本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(B)成分,从而由光自由基聚合反应引起的交联密度提高,存在碱显影液耐性、分辨率、耐热性和耐候性提高的倾向。

[0136] (B)成分可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0137] (B)成分所具有的(甲基)丙烯酰基数为两个以上,从分辨率、耐热性和介电特性的观点考虑,优选为2~10个,更优选为2~8个,进一步优选为2~7个。

[0138] (B)成分也可以具有除(甲基)丙烯酰基以外的官能团,但优选不具有羧基、磺酸基、酚羟基等酸性取代基。

[0139] 作为(B)成分,例如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2官能(甲基)丙烯酸酯化合物;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等具有源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)丙烯酸酯等具有源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)丙烯酸酯等具有源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)丙烯酸酯等具有源自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;二(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯等具有源自二(三羟甲基丙烷)的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;具有源自二甘油的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物等3官能以上的(甲基)丙烯酸酯化合物;异氰脲酸E0改性二和三丙烯酸酯、 ϵ -己内酯改性三(丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸酯等具有源自异氰脲酸的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物等。

[0140] 这里,上述“具有源自XXX的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物”(其中,XXX为化合物名称。)是指XXX和(甲基)丙烯酸的酯化物,该酯化物中也包含利用亚烷氧基进行改性而得的化合物。

[0141] 以上中,从分辨率、耐热性和介电特性的观点考虑,(B)成分优选为具有源自三羟甲基丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(以下,也称为“(B1)成分”)、具有源自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物(以下,也称为“(B2)成分”),更优选将它们并用。

[0142] 在(B)成分含有(B1)成分和(B2)成分的情况下,两者的含量比[(B1)成分:(B2)成分]以质量基准计优选为1:99~40:60,更优选为3:97~20:80,进一步优选为5:95~15:85。

[0143] 作为(B1)成分,优选为三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。作为(B2)成分,优选为二

季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0144] 本实施方式的感光性树脂组合物中的(B)成分的含量没有特别限定,从分辨率、耐热性和介电特性的观点考虑,相对于(A)成分100质量份,优选为10~80质量份,更优选为20~60质量份,进一步优选为30~50质量份。

[0145] <(C)具有两个以上除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物>

[0146] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(C)具有两个以上除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物。

[0147] (C)成分是将后述的(E)有机过氧化物作为聚合引发剂进行热自由基聚合反应的化合物,主要有助于提高本实施方式的感光性树脂组合物的固化物的耐热性。(C)成分即使不像环氧树脂那样产生羟基也能够固化,因此含有(C)成分的本实施方式的感光性树脂组合物存在介质损耗(Df)优异的倾向。

[0148] (C)成分可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0149] 需要说明的是,在本说明书中,“乙烯性不饱和基”是指含有乙烯性不饱和键的取代基。另外,“乙烯性不饱和键”是指能够进行加成反应的碳-碳双键,不包含芳香环的双键。

[0150] 作为除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基,例如可列举马来酰亚胺基、纳迪克酰亚胺基、烯丙基、乙烯基、丙炔基、丁烯基、乙炔基、苯基乙炔基等。这些之中,优选为选自自由马来酰亚胺基、烯丙基、纳迪克酰亚胺基和乙烯基组成的组中的一种以上。

[0151] (C)成分也可以具有除上述乙烯性不饱和基以外的官能团,但优选不具有羧基、磺酸基、酚羟基等酸性取代基;(甲基)丙烯酰基等。

[0152] 作为(C)成分,优选为选自具有两个以上马来酰亚胺基的化合物(以下,也称为“(C1)多官能马来酰亚胺化合物”)、具有两个以上烯丙基的化合物(以下,也称为“(C2)多官能烯丙基化合物”)、具有两个以上纳迪克酰亚胺基的化合物(以下,也称为“(C3)多官能纳迪克酰亚胺化合物”)和具有两个以上乙烯基的化合物(以下,也称为“(C4)多官能乙烯基化合物”)组成的组中的一种以上。

[0153] 以下,对这些成分依次进行说明。

[0154] ((C1)多官能马来酰亚胺化合物)

[0155] (C1)多官能马来酰亚胺化合物所具有的马来酰亚胺基的数量为两个以上,从耐热性和操作性的观点考虑,优选为2~6个,更优选为2~5个,进一步优选为2~4个。

[0156] 作为(C1)多官能马来酰亚胺化合物,例如可列举芳香族马来酰亚胺化合物、脂肪族马来酰亚胺化合物等。这些之中,从耐热性和操作性的观点考虑,优选为芳香族马来酰亚胺化合物。需要说明的是,本说明书中,“芳香族马来酰亚胺化合物”是指具有与芳香环直接结合的N-取代马来酰亚胺基的化合物,“脂肪族马来酰亚胺化合物”是指具有与脂肪族烃直接结合的N-取代马来酰亚胺基的化合物。

[0157] 作为芳香族马来酰亚胺化合物,例如可列举N,N'-亚乙基双马来酰亚胺、N,N'-六亚甲基双马来酰亚胺、N,N'-(1,3-亚苯基)双马来酰亚胺、N,N'-[1,3-(2-甲基亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-[1,3-(4-甲基亚苯基)]双马来酰亚胺、N,N'-(1,4-亚苯基)双马来酰亚胺、双(4-马来酰亚胺苯基)甲烷、双(3-甲基-4-马来酰亚胺苯基)甲烷、3,3'-二甲基-5,5'-二乙基-4,4'-二苯基甲烷双马来酰亚胺、双(4-马来酰亚胺苯基)醚、双(4-马来酰亚胺苯基)砜、双(4-马来酰亚胺苯基)硫醚、双(4-马来酰亚胺苯基)酮、双(4-马来酰亚胺环己基)

甲烷、1,4-双(4-马来酰亚胺苯基)环己烷、1,4-双(马来酰亚胺甲基)环己烷、1,4-双(马来酰亚胺甲基)苯、1,3-双(4-马来酰亚胺苯氧基)苯、1,3-双(3-马来酰亚胺苯氧基)苯、双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]甲烷、双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]甲烷、1,1-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]乙烷、1,1-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]乙烷、1,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]乙烷、2,2-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]丁烷、2,2-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、2,2-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷、4,4-双(3-马来酰亚胺苯氧基)联苯、4,4-双(4-马来酰亚胺苯氧基)联苯、双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]酮、双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]酮、双(4-马来酰亚胺苯基)二硫醚、双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]硫醚、双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]亚砷、双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]亚砷、双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]砷、双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]砷、双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)苯基]醚、双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)苯基]醚、1,4-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)- α,α -二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-3,5-二甲基- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(4-马来酰亚胺苯氧基)-3,5-二甲基- α,α -二甲基苄基]苯、1,4-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)-3,5-二甲基- α,α -二甲基苄基]苯、1,3-双[4-(3-马来酰亚胺苯氧基)-3,5-二甲基- α,α -二甲基苄基]苯、聚苯基甲烷马来酰亚胺、联苯芳烷基型马来酰亚胺树脂等。这些之中,优选为联苯芳烷基型马来酰亚胺树脂。

[0158] ((C2)多官能烯丙基化合物)

[0159] (C2)多官能烯丙基化合物所具有的烯丙基的数量为两个以上,从耐热性和操作性的观点考虑,优选为2~6个,更优选为2~5个,进一步优选为2~4个。

[0160] 作为(C2)多官能烯丙基化合物,优选为具有杂环的多官能烯丙基化合物。

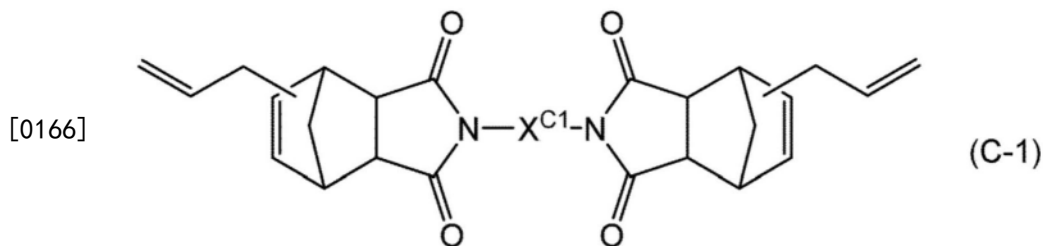
[0161] 作为具有杂环的多官能烯丙基化合物,例如可列举二烯丙基异氰脲酸酯、三烯丙基异氰脲酸酯等含烯丙基的异氰脲酸酯;二烯丙基氰脲酸酯、三烯丙基氰脲酸酯等含烯丙基的氰脲酸酯;1,3,4,6-四烯丙基二醇脲等。这些之中,从耐热性、介电特性和操作性的观点考虑,优选为含烯丙基的异氰脲酸酯,更优选为二烯丙基异氰脲酸酯。

[0162] 作为除具有杂环的多官能烯丙基化合物以外的烯丙基化合物,例如可列举三羟甲基丙烷三烯丙基醚、季戊四醇二烯丙基醚、季戊四醇三烯丙基醚、季戊四醇四烯丙基醚、双酚A二烯丙基醚、双酚F二烯丙基醚、丙二醇二烯丙基醚、甘油二烯丙基醚、聚氧丙烯二烯丙基醚等烯丙基醚化合物;二烯丙基邻苯二甲酸酯、乙二醇双烯丙基碳酸酯、二烯丙基萘二甲酸酯、偏苯三酸三烯丙基酯等烯丙基酯化合物等。

[0163] ((C3)多官能纳迪克酰亚胺化合物)

[0164] 作为(C3)多官能纳迪克酰亚胺化合物,优选为由下述通式(C-1)表示的双烯丙基纳迪克酰亚胺化合物。

[0165] [化5]



[0167] (式中, X^{C1} 表示碳原子数1~20的二价有机基团。)

[0168] 作为由 X^{C1} 表示的碳原子数1~20的二价有机基团, 例如可列举亚烷基、亚烯基、亚炔基、亚芳基或它们组合而成的二价连接基团等。

[0169] 作为亚烷基, 例如可列举亚甲基、1,2-二亚甲基、1,3-三亚甲基、1,4-四亚甲基、1,5-五亚甲基等。

[0170] 作为亚烯基, 例如可列举亚乙烯基、亚丙烯基、亚丁烯基等。

[0171] 作为亚炔基, 例如可列举亚乙炔基、亚丙炔基等。

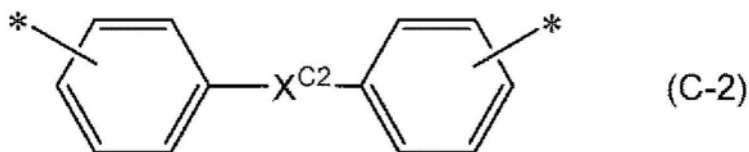
[0172] 作为亚芳基, 例如可列举亚苯基、亚萘基等。

[0173] 作为 X^{C1} , 这些之中, 优选为亚烷基或亚芳基。

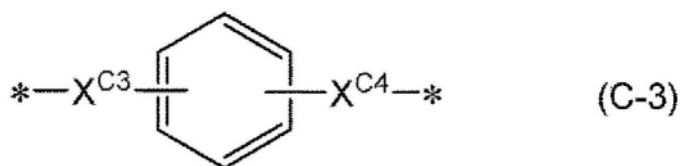
[0174] 由 X^{C1} 表示的碳原子数1~20的二价有机基团的碳原子数优选为2~18, 更优选为4~16, 进一步优选为6~14。

[0175] 另外, 作为 X^{C1} , 从介电特性的观点考虑, 优选为由下述通式 (C-2) 表示的二价有机基团、由下述通式 (C-3) 表示的二价有机基团, 更优选为由下述通式 (C-3) 表示的二价有机基团。

[0176] [化6]



[0177]



[0178] (X^{C2} 、 X^{C3} 和 X^{C4} 各自独立地为碳原子数1~10的亚烷基。*表示结合部位。)

[0179] 作为由 X^{C2} 、 X^{C3} 和 X^{C4} 表示的碳原子数1~10的亚烷基, 可列举与 X^{C1} 的说明中例示的亚烷基相同的亚烷基。这些之中, 优选为亚甲基。

[0180] 由 X^{C2} 、 X^{C3} 和 X^{C4} 表示的碳原子数1~10的亚烷基的碳原子数优选为1~5, 更优选为1~3, 进一步优选为1或2, 特别优选为1。

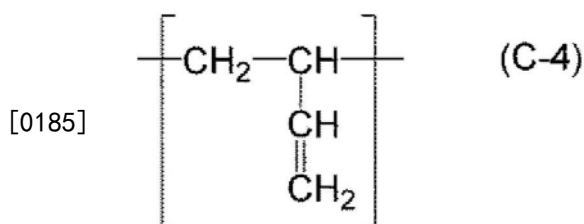
[0181] ((C4) 多官能乙烯基化合物)

[0182] 作为 (C4) 多官能乙烯基化合物, 例如可列举间二乙烯基苯、对二乙烯基苯、1,2-二异丙烯基苯、1,3-二异丙烯基苯、1,4-二异丙烯基苯、1,3-二乙烯基萘、1,8-二乙烯基萘、1,4-二乙烯基萘、1,5-二乙烯基萘、2,3-二乙烯基萘、2,7-二乙烯基萘、2,6-二乙烯基萘、4,

4'-二乙烯基联苯、4,3'-二乙烯基联苯、4,2'-二乙烯基联苯、3,2'-二乙烯基联苯、3,3'-二乙烯基联苯、2,2'-二乙烯基联苯、2,4-二乙烯基联苯、1,2-二乙烯基-3,4-二甲基苯、1,3-二乙烯基-4,5,8-三丁基萘、2,2'-二乙烯基-4-乙基-4'-丙基联苯等具有与芳香环直接结合的乙烯基的化合物；1,4-丁二醇二乙烯基醚、环己烷二甲醇二乙烯基醚、二乙二醇二乙烯基醚等乙烯基醚化合物；具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体、具有1,2-乙烯基的聚异戊二烯系弹性体等具有乙烯基的聚合物等。

[0183] 这些之中,优选为具有乙烯基的聚合物,更优选为具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体。需要说明的是,具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体所具有的1,2-乙烯基是由下述式(C-4)表示的源自丁二烯的结构单元中所含的乙烯基。

[0184] [化7]



[0186] 具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体可以为具有1,2-乙烯基的聚丁二烯均聚物,也可以为丁二烯与除丁二烯以外的单体的共聚物。作为丁二烯与除丁二烯以外的单体的共聚物,优选为具有1,2-乙烯基的丁二烯-苯乙烯共聚物。

[0187] 相对于构成具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体的全部结构单元,具有1,2-乙烯基的结构单元的含量(以下,也称为“乙烯基含有率”)没有特别限定,优选为10~98摩尔%,更优选为20~95摩尔%,进一步优选为25~90摩尔%。

[0188] 具有1,2-乙烯基的丁二烯-苯乙烯共聚物能够作为市售品获得,例如可列举“Ricon(注册商标)100”、“Ricon(注册商标)181”、“Ricon(注册商标)184”(以上均为Cray Valley公司制,商品名)等。

[0189] 另外,从分辨率的观点考虑,具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体也可以具有酸酐基。

[0190] 作为酸酐基,例如可列举源自邻苯二甲酸酐、马来酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、甲基纳迪克酸酐、纳迪克酸酐、戊二酸酐、二甲基戊二酸酐、二乙基戊二酸酐、琥珀酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐等的酸酐基,优选为源自马来酸酐的酸酐基。

[0191] 在具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体具有酸酐基的情况下,从分辨率和介电特性的观点考虑,1分子中具有酸酐基数优选为1~12,更优选为3~11,进一步优选为6~10。

[0192] 具有源自马来酸酐的酸酐基的聚丁二烯系弹性体能够作为市售品获得,例如可列举“POLYVEST(注册商标)MA75”、“POLYVEST(注册商标)EP MA120”(以上为赢创公司制,商品名)、“Ricon(注册商标)130MA8”、“Ricon(注册商标)131MA5”、“Ricon(注册商标)131MA17”、“Ricon(注册商标)184MA6”(以上为Cray Valley公司制,商品名)等。

[0193] 具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体的数均分子量没有特别限定,从分辨率、耐冲击性和耐热性的观点考虑,优选为1,000~10,000,更优选为2,000~8,000,进一步优选

为3,000~6,000。

[0194] 这里,在本说明书中,数均分子量是通过以四氢呋喃为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)法由标准聚苯乙烯换算求出的值,详细地说,是依据实施例记载的方法测定的值。

[0195] 本实施方式的感光性树脂组合物中,作为(C)成分,优选含有选自自由(C1)成分、(C2)成分和(C3)成分组成的组中的一种以上以及(C4)成分,更优选含有选自自由(C1)成分、(C2)成分和(C3)成分组成的组中的一种以上以及具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体。

[0196] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有选自自由(C1)成分、(C2)成分和(C3)成分组成的组中的一种以上以及具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体的情况下,从分辨率、耐热性和介电特性的观点考虑,含量比[选自自由(C1)成分、(C2)成分和(C3)成分组成的组中的一种以上:具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体]以质量基准计优选为40:60~95:5,更优选为50:50~90:10,进一步优选为60:40~85:15。

[0197] 本实施方式的感光性树脂组合物中的(C)成分的含量没有特别限定,从耐热性和介电特性的观点考虑,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为1~80质量%,更优选为3~60质量%,进一步优选为6~50质量%。

[0198] <(D)光聚合引发剂>

[0199] (D)光聚合引发剂主要是(A)成分和(B)成分所具有的(甲基)丙烯酰基的光自由基聚合反应的聚合引发剂。

[0200] 本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(D)光聚合引发剂,可促进(A)成分和(B)成分的光自由基聚合反应,存在分辨率、耐热性和介电特性提高的倾向。

[0201] (D)光聚合引发剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0202] 作为(D)光聚合引发剂,只要能够使(甲基)丙烯酰基进行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。

[0203] 作为(D)光聚合引发剂,例如可列举苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻异丙基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-吗啉代苯基)-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-1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰基肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰基肟)、1-苯基-1,2-丙二酮-2-[0-(乙氧基羰基)肟]等肟酯系化合物;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;4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮等二苯甲酮系化合物等。

[0204] 这些之中,优选为苯乙酮系化合物、噻吨酮系化合物、二苯甲酮系化合物,从提高灵敏度和提高深部固化性的观点考虑,更优选并用苯乙酮系化合物、噻吨酮系化合物和二苯甲酮系化合物。

[0205] (D)光聚合引发剂中的苯乙酮系化合物的含量优选为50~98质量%,更优选为70~95质量%,进一步优选为80~90质量%。

[0206] (D) 光聚合引发剂中的噻吨酮系化合物或二苯甲酮系化合物的含量分别优选为1~20质量%,更优选为2~15质量%,进一步优选为4~10质量%。

[0207] 作为苯乙酮系化合物,优选为2-[4-(甲硫基)苯甲酰基]-2-(4-吗啉基)丙烷。作为噻吨酮系化合物,优选为2,4-二甲基噻吨酮。作为二苯甲酮系化合物,优选为4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮。

[0208] 本实施方式的感光性树脂组合物中的(D)光聚合引发剂的含量没有特别限定,从均匀且充分地进行光自由基聚合反应的观点考虑,相对于(A)成分和(B)成分的总量100质量份,优选为0.1~20质量份,更优选为1~10质量份,进一步优选为2~4质量份。

[0209] <(E)有机过氧化物>

[0210] (E)有机过氧化物主要是(C)成分所具有的乙烯性不饱和基的热自由基聚合反应的聚合引发剂。

[0211] 本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(E)有机过氧化物,可促进(C)成分的热自由基聚合反应,存在耐热性和介电特性提高的倾向。

[0212] 作为(E)有机过氧化物,只要是包含过氧化物键(-O-O-)的有机化合物就没有特别限定。

[0213] (E)有机过氧化物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0214] (E)有机过氧化物的1小时半衰期温度没有特别限定,但从显影前和显影时抑制不希望反应,然后通过适当的加热来进行热自由基聚合反应这样的观点考虑,优选为100~200℃,更优选为120~170℃,进一步优选为130~150℃。

[0215] (E)有机过氧化物的1小时半衰期温度可以通过使溶剂中的(E)有机过氧化物在多个温度条件进行分解反应,求出各温度下的分解速度常数,并将这些分解速度常数绘制成阿雷尼厄斯图来算出。需要说明的是,本实施方式的1小时半衰期温度是在苯中、(E)有机过氧化物的浓度0.1mol/L的条件下测定的1小时半衰期温度。

[0216] 作为(E)有机过氧化物,例如可列举1,1-二(叔丁基过氧化)环己烷、2,2-二(叔丁基过氧化)丁烷、2,2-二(4,4-二叔丁基过氧化环己基)丙烷、1,1-二(叔戊基过氧化)环己烷等过氧化缩酮类;氢过氧化枯烯、叔丁基过氧化氢等过氧化氢类;过氧化乙酸叔丁酯、过氧化异壬酸叔戊酯等烷基过氧化物类;叔丁基枯烯过氧化物、二叔丁基过氧化物、二枯烯过氧化物、二叔己基过氧化物、1,3-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯等二烷基过氧化物类;过氧化乙酸叔丁酯、过氧化苯甲酸叔丁酯、过氧化异丙基单碳酸叔丁酯等过氧化酯类;过氧化异丙基碳酸叔丁酯、聚醚四(过氧化碳酸叔丁酯)等过氧化碳酸酯类;过氧化二苯甲酰等二酰基过氧化物类等。这些之中,优选为1,3-双(2-叔丁基过氧化异丙基)苯。

[0217] 本实施方式的感光性树脂组合物中的(E)有机过氧化物的含量没有特别限定,但从均匀且充分进行热自由基聚合反应这样的观点考虑,相对于(C)成分100质量份,优选为0.1~20质量份,更优选为1~15质量份,进一步优选为2~12质量份。

[0218] <(F)无机填充材料>

[0219] 本实施方式的感光性树脂组合物优选进一步含有(F)无机填充材料。

[0220] 本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(F)无机填充材料,从而存在耐热性、阻燃性和低热膨胀性提高的倾向。

[0221] (F)无机填充材料可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0222] 作为(F)无机填充材料,例如可列举二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化硅、钛酸钡、碳酸钡、碳酸镁、氢氧化铝、氢氧化镁、钛酸铅、锆钛酸铅、锆钛酸镧铅、氧化镓、尖晶石、莫来石、堇青石、滑石、钛酸铝、含氧化钇的氧化锆、硅酸钡、氮化硼、碳酸钙、硫酸钡、硫酸钙、氧化锌、钛酸镁、水滑石、云母、煅烧高岭土、碳等。这些之中,从耐热性、阻燃性和低热膨胀性的观点考虑,优选为二氧化硅。(F)无机填充材料也可以为用硅烷偶联剂等偶联剂进行表面处理而得的材料。

[0223] 从分辨率的观点考虑,(F)无机填充材料的体积平均粒径(D_{50})优选为 $0.01 \sim 5\mu\text{m}$,更优选为 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.3 \sim 0.7\mu\text{m}$ 。

[0224] (F)无机填充材料的体积平均粒径(D_{50})可以依据国际标准规格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积值50%(体积基准)的粒径求出。

[0225] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有(F)无机填充材料的情况下,(F)无机填充材料的含量没有特别限定,从耐热性、阻燃性、低热膨胀性和分辨率的观点考虑,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,优选为10~70质量%,更优选为30~65质量%,进一步优选为40~60质量%。

[0226] 需要说明的是,在本说明书中,“固体成分”是除感光性树脂组合物中所含的水、溶剂等挥发物质以外的不挥发成分,是指在使感光性树脂组合物干燥时不挥发而残留的成分,也包括在 25°C 附近的室温为液态、糖浆状和蜡状的成分。

[0227] <(G)硫醇化合物>

[0228] 本实施方式的感光性树脂组合物优选进一步含有(G)硫醇化合物。

[0229] 本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(G)硫醇化合物,从而存在可抑制使感光性树脂组合物光固化时的氧阻碍的倾向。由此,即使在剥离载体膜而暴露在空气中的状态下对本实施方式的感光性树脂组合物进行曝光,也容易获得优异的表面固化性。其结果是,可抑制载体膜的光散射,容易获得优异的分辨率。

[0230] (G)硫醇化合物可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0231] (G)硫醇化合物所具有的硫醇基的数量没有特别限定,但优选为两个以上,更优选为2~8个,进一步优选为2~6个。

[0232] 作为(G)硫醇化合物,例如可列举2-巯基苯并噻唑、1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)、季戊四醇四(3-巯基丙酸酯)、二季戊四醇六(3-巯基丙酸酯)、四乙二醇双(3-巯基丙酸酯)、季戊四醇四硫醇、2-乙基-2-(磺酰基甲基)丙烷-1,3-二硫醇等。这些之中,优选为季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)。

[0233] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有(G)硫醇化合物的情况下,(G)硫醇化合物的含量没有特别限定,但从表面固化性的观点考虑,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为0.1~20质量%,更优选为0.5~15质量%,进一步优选为1~12质量%。

[0234] <(H)环氧树脂>

[0235] 本实施方式的感光性树脂组合物也可以进一步含有(H)环氧树脂。

[0236] (H)环氧树脂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0237] 作为(H)环氧树脂,优选为具有两个以上环氧基的环氧树脂。(H)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。这些之中,优选为缩水甘油醚型的环氧树脂。

[0238] (H) 环氧树脂可以根据主骨架的不同而分类为各种环氧树脂,在各个类型的环氧树脂中,进一步如下分类。具体地说,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除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;二苯乙烯型环氧树脂;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;二甲苯型环氧树脂;二氢蒎型环氧树脂;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。这些之中,优选为含萘骨架的环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂。

[0239] 本实施方式的感光性树脂组合物是否含有(H)环氧树脂以及含有时的含量,只要根据所期望的特性适当决定即可。

[0240] 例如,在本实施方式的感光性树脂组合物含有(H)环氧树脂的情况下,从耐热性和与铜配线的密合性的观点考虑,(H)环氧树脂的含量以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,可以为1~50质量%,可以为5~40质量%,也可以为10~30质量%。

[0241] 另一方面,为了低介质损耗化,本实施方式的感光性树脂组合物也可以不含(H)环氧树脂。在含有(H)环氧树脂的情况下,(H)环氧树脂的含量以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计可以小于或等于10质量%,可以小于或等于5质量%,也可以小于或等于1质量%。

[0242] <(I)环氧树脂用固化促进剂>

[0243] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有(H)环氧树脂的情况下,本实施方式的感光性树脂组合物也可以进一步含有(I)环氧树脂用固化促进剂。

[0244] 本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(I)环氧树脂用固化促进剂,能够提高(H)环氧树脂的固化性。

[0245] (I)环氧树脂用固化促进剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0246] 作为(I)环氧树脂用固化促进剂,例如可列举2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、2-苄基-1-苄基-1H-咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、异氰酸酯封端咪唑(六亚甲基二异氰酸酯树脂与2-乙基-4-甲基咪唑的加成反应物)等咪唑系化合物;三甲胺、N,N-二甲基辛胺、N-苄基二甲胺、吡啶、N-甲基吗啉、六(N-甲基)三聚氰胺、2,4,6-三(二甲基氨基苯酚)、四甲基胍、间氨基苯酚等叔胺;三丁基磷、三苄基磷、三-2-氰基乙基磷等有机磷;三正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化磷、十六烷基三丁基氯化磷等磷盐;苄基三甲基氯化铵、苄基三丁基氯化铵等季铵盐;上述多元酸酐;四氟硼酸二苄基碘鎓盐、六氟锑酸三苄基铊鎓盐、六氟磷酸2,4,6-三苄基硫代吡啶鎓盐等。这些之中,从固化性的观点考虑,优选为咪唑系化合物,更优选为2-苄基-1-苄基-1H-咪唑。

[0247] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有(I)环氧树脂用固化促进剂的情况下,(I)环氧树脂用固化促进剂的含量没有特别限定,但从均匀且充分地进行热固化反应这样的观点考虑,相对于(H)环氧树脂100质量份,优选为0.1~10质量份,更优选为1~7质量份,进一步优选为2~4质量份。

[0248] 另一方面,本实施方式的感光性树脂组合物例如在不含(H)环氧树脂的情况等下,也可以不含(I)环氧树脂用固化促进剂。

[0249] <(J)其他成分>

[0250] 本实施方式的感光性树脂组合物中也可以根据需要含有除上述各成分以外的成分作为(J)其他成分。

[0251] 作为(J)其他成分,例如可列举上述各成分以外的树脂;有机填充材料;环氧树脂用固化剂;酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑、萘黑等颜料;三聚氰胺等粘接助剂;有机硅化合物等泡沫稳定剂;阻聚剂;增粘剂;阻燃剂等。

[0252] 对于这些添加剂分别可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0253] (J)其他成分的含量只要根据各个目的适当调节即可,对于各含量,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,可以为0.01~10质量%,可以为0.05~5质量%,也可以为0.1~1质量%。

[0254] 本实施方式的感光性树脂组合物也可以根据需要含有稀释剂。

[0255] 作为稀释剂,可以使用有机溶剂等。作为有机溶剂,例如可列举甲基乙基酮、环己酮等酮;甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烃;甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二乙基醚、三乙二醇单乙基醚等二醇醚系化合物;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯等酯;辛烷、癸烷等脂肪族烃;石油醚、石油脑、氢化石油脑、溶剂石脑油等石油系溶剂等。稀释剂可以单独使用一种,也可以并用两种以上。

[0256] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有稀释剂的情况下,感光性树脂组合物中的固体成分总量的浓度优选为40~90质量%,更优选为50~85质量%,进一步优选为60~80质量%。

[0257] 本实施方式的感光性树脂组合物的固化物在频率10GHz时的相对介电常数(Dk)没有特别限定,从低传输损耗性的观点考虑,优选小于或等于3.2,更优选小于或等于3.0,进一步优选小于或等于2.9。上述固化物的相对介电常数(Dk)越小越优选,其下限值没有特别限制,但考虑到与其他物性的平衡,例如,可以大于或等于2.3,可以大于或等于2.4,也可以大于或等于2.5。

[0258] 由本实施方式的树脂组合物获得固化物的条件可以设为实施例记载的条件。

[0259] 介质损耗(Df)可以通过实施例记载的方法来测定。

[0260] 本实施方式的感光性树脂组合物的固化物在频率10GHz时的介质损耗(Df)没有特别限定,从低传输损耗性的观点考虑,优选小于或等于0.0100,更优选小于或等于0.0090,进一步优选小于或等于0.0080,特别优选小于或等于0.0070。上述固化物的介质损耗(Df)越小越优选,其下限值没有特别限制,但考虑到与其他物性的平衡,例如可以大于或等于0.0040,可以大于或等于0.0045,也可以大于或等于0.0050。

[0261] 由本实施方式的树脂组合物获得固化物的条件可以设为实施例记载的条件。

[0262] 介质损耗(Df)可以通过实施例记载的方法来测定。

[0263] 本实施方式的感光性树脂组合物可以通过将上述各成分混合来制造。混合例如可以使用辊磨机、珠磨机、行星式搅拌机、自公转搅拌机等。

[0264] 本实施方式的感光性树脂组合物适合于利用光刻法的通孔形成。因此,本实施方式的感光性树脂组合物适合作为光通孔形成用的感光性树脂组合物。另外,本实施方式的感光性树脂组合物适合于负型感光性树脂组合物。

[0265] [感光性树脂膜]

[0266] 本实施方式的感光性树脂膜是使用本实施方式的感光性树脂组合物形成的感光性树脂膜。

[0267] 本实施方式的感光性树脂膜由于介电特性优异,因此适合于形成多层印刷配线板的层间绝缘层。

[0268] 本实施方式的感光性树脂膜可以在一个面具有载体膜,也可以进一步在另一个面具有保护膜。

[0269] 作为载体膜的材质,例如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10~60 μm ,进一步优选为15~45 μm 。

[0270] 作为保护膜,可列举具有与载体膜同样材质的膜。

[0271] 本实施方式的感光性树脂膜例如可以通过将本实施方式的感光性树脂组合物涂布于载体膜上,并根据需要进行干燥来制造。

[0272] 作为涂覆装置,例如可列举缺角轮涂布机、棒涂机、吻涂机、辊涂机、凹版涂布机、模涂机等。

[0273] 对涂布感光性树脂组合物所形成的涂膜进行干燥时的干燥温度优选为60~150 $^{\circ}\text{C}$,更优选为70~120 $^{\circ}\text{C}$,进一步优选为80~100 $^{\circ}\text{C}$ 。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。

[0274] 感光性树脂膜的厚度没有特别限定,但从操作性和多层印刷配线板的薄型化的观点考虑,优选为1~100 μm ,更优选为3~50 μm ,进一步优选为5~40 μm 。

[0275] [多层印刷配线板及其制造方法]

[0276] 本实施方式的多层印刷配线板包含使用本实施方式的感光性树脂组合物或感光性树脂膜形成的层间绝缘层。

[0277] 需要说明的是,本实施方式的多层印刷配线板所包含的“层间绝缘层”例如也包括实施了通孔和配线的形成、粗糙化处理等各种加工或处理之后的状态的层。

[0278] 本实施方式的多层印刷配线板的制造方法只要是使用本实施方式的感光性树脂组合物或感光性树脂膜的方法就没有特别限定,优选为以下所说明的本实施方式的多层印刷配线板的制造方法。

[0279] 本实施方式的多层印刷配线板的制造方法是包含下述(1)~(4)的多层印刷配线板的制造方法。

[0280] (1):将本实施方式的感光性树脂膜层压于电路基板的一面或两面(以下,也称为“层压工序(1)”)。

[0281] (2):对上述(1)中被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,也称为“光通孔形成工序(2)”)。

[0282] (3):对具有通孔的层间绝缘层进行加热固化(以下,也称为“加热处理工序(3)”)。

[0283] (4):在上述层间绝缘层上形成电路图案(以下,也称为“电路图案形成工序(4)”)。

[0284] 以下,一边适当参照图1一边对本实施方式的多层印刷配线板的制造方法进行说明。

[0285] 需要说明的是,在本说明书中,为了方便,对于预定的操作有时称为“XX工序”,但该“XX工序”并不限定于本说明书中具体记载的方式。

[0286] (层压工序(1))

[0287] 在层压工序(1)中,将本实施方式的感光性树脂膜层压于电路基板的一面或两面。

[0288] 图1(a)中图示了在具有电路图案102的基板101的两面形成感光层103的工序。

[0289] 感光层103可以通过将本实施方式的感光性树脂膜层压于基板101的两面来形成。

[0290] 关于层压,在感光性树脂膜具有保护膜的情况下,只要在去除保护膜后,使用真空层压机等将感光性树脂膜一边加压和加热一边压接于基板101侧即可。

[0291] 层压条件例如可以在压接温度70~130℃、压接压力0.1~1.0MPa、气压小于或等于20mmHg(26.7hPa)的减压下实施。

[0292] 层压的方法可以为间歇式,也可以为利用辊的连续式。

[0293] 层压后,在感光层103上粘贴有载体膜的情况下,载体膜可以在后述的曝光前剥离,也可以在曝光后剥离。

[0294] (光通孔形成工序(2))

[0295] 在光通孔形成工序(2)中,对层压工序(1)中形成的感光层进行曝光和显影,从而形成具有通孔的层间绝缘层。

[0296] 图1(b)中图示了通过对感光层103进行曝光和显影来形成具有通孔105的层间绝缘层104的工序。

[0297] 通过对感光层103进行曝光,从而利用本实施方式的感光性树脂组合物所含的(D)光聚合引发剂来引发光自由基聚合反应,使(A)成分和(B)成分固化。

[0298] 感光层103的曝光方法例如可以为隔着被称为原图的负型或正型掩模图案以图像状照射活性光线的掩模曝光法,也可以为通过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。

[0299] 作为活性光线的光源,例如可列举碳弧灯、水银蒸气弧灯、高压水银灯、氙气灯、氩激光器、气体激光器;YAG激光器等固体激光器;半导体激光器等有效地射出紫外线或可见光线的激光器等公知的光源。

[0300] 曝光量只要根据所使用的光源和感光层的厚度等适当调节即可。例如,在使用来自高压水银灯的紫外线照射对厚度1~100 μm 的感光层进行曝光的情况下,曝光量优选为10~1,000 mJ/cm^2 ,更优选为50~700 mJ/cm^2 ,进一步优选为150~400 mJ/cm^2 。

[0301] 接着,在感光层103上存在载体膜的情况下,在去除该载体膜后进行显影。显影中,通过去除感光层103的未固化部分,从而光固化部分作为层间绝缘层104形成于基板上。

[0302] 显影方法可以为湿式显影,也可以为干式显影,但优选为湿式显影。作为通过湿式显影的方法,例如可列举浸渍方式、悬覆浸没方式、喷雾方式、使用刷涂、拍打、刮涂、摇动浸

渍等的方法。这些之中,从分辨率提高的观点考虑,优选为喷雾方式。

[0303] 作为显影液,例如可列举碱性水溶液、水系显影液、有机溶剂系显影液等,其中优选为碱性水溶液。

[0304] 曝光和显影后,从提高层间绝缘层的固化度的观点考虑,也可以进行后曝光。后曝光的曝光量优选为 $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$,更优选为 $0.5 \sim 5 \text{ J/cm}^2$ 。

[0305] 通孔的形状没有特别限制,如果以截面形状来说明,则例如可列举四边形、倒梯形(上边比下边长的形状)等。需要说明的是,倒梯形是上边比下边长的形状。另外,如果以俯视(可看见通孔底的方向)的形状来说明,则可列举圆形、四边形等。

[0306] 在本实施方式的通过光刻法来形成通孔时,能够形成截面形状为倒梯形的通孔。具有该形状的通孔由于镀铜对于通孔壁面的覆盖性高,因此优选。

[0307] 在本实施方式的通过光刻法来形成通孔时,可以使通孔的直径小于通过激光加工所制作的通孔的直径。通过本实施方式的制造方法形成的通孔的直径例如可以小于或等于 $40 \mu\text{m}$,可以小于或等于 $35 \mu\text{m}$,也可以小于或等于 $30 \mu\text{m}$ 。通孔的直径的下限值没有特别限制,例如可以大于或等于 $15 \mu\text{m}$,也可以大于或等于 $20 \mu\text{m}$ 。

[0308] (加热处理工序(3))

[0309] 在加热处理工序(3)中,使具有通孔的层间绝缘层加热固化。

[0310] 即,在加热处理工序(3)中,通过加热,利用本实施方式的感光性树脂组合物所含有的(E)有机过氧化物进行(C)成分的热自由基聚合反应,并且在包含(H)环氧树脂和(I)环氧树脂固化促进剂的情况下,利用(I)环氧树脂固化促进剂来引发(H)成分的环氧聚合反应而使其固化。

[0311] 加热温度没有特别限定,优选为 $100 \sim 300 \text{ }^\circ\text{C}$,更优选为 $120 \sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$,进一步优选为 $150 \sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$ 。加热时间没有特别限定,优选为 $0.3 \sim 3$ 小时,更优选为 $0.5 \sim 2$ 小时,进一步优选为 $0.75 \sim 1.5$ 小时。

[0312] (电路图案形成工序(4))

[0313] 在电路图案形成工序(4)中,在层间绝缘层上形成电路图案。

[0314] 从微细配线形成的观点考虑,电路图案优选通过半加成工艺来形成。通过半加成工艺,可在形成电路图案的同时进行通孔的导通。具体地说,半加成工艺优选依次进行粗糙化处理、种晶层的形成、抗蚀剂图案的形成、铜的电路层的形成和抗蚀剂图案的除去。

[0315] (粗糙化处理)

[0316] 粗糙化处理是对层间绝缘层的表面进行粗糙化而形成凹凸的锚点的处理。在光通孔形成工序(2)中产生了胶渣的情况下,也可以使用粗糙化液同时进行粗糙化处理和该胶渣的去除。

[0317] 作为粗糙化液,例如可列举高锰酸钠粗糙化液等碱性高锰酸粗糙化液;铬/硫酸粗糙化液、氟化钠/铬/硫酸粗糙化液等。

[0318] (种晶层的形成)

[0319] 图1(c)中图示了形成种晶层106的工序。

[0320] 种晶层106是为了形成用于实施电镀铜的供电层的层。

[0321] 种晶层106可以通过在通孔底、通孔壁面和层间绝缘层的整个表面使用钯催化剂等实施无电解镀铜处理来形成。种晶层106的厚度没有特别限定,例如可以为 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$,也

可以为0.2~2 μm 。

[0322] 无电解镀敷处理方法可以应用公知的方法。作为无电解铜镀敷液,可以使用市售品,作为市售品,例如可列举Atotech日本株式会社制的“MSK-DK”、上村工业株式会社制的“THRU-CUP(注册商标)PEA”系列等。

[0323] (抗蚀剂图案的形成)

[0324] 图1(d)中图示了在种晶层106上形成抗蚀剂图案107的工序。

[0325] 抗蚀剂图案107例如可以通过使用辊层压机等将干膜抗蚀剂热压接于种晶层106上,并对其进行曝光和显影来形成。

[0326] 干膜抗蚀剂的厚度没有特别限定,优选为3~50 μm ,更优选为5~30 μm 。

[0327] 作为干膜抗蚀剂,可以使用市售品,作为市售品,例如可列举昭和电工材料株式会社制的“PHOTEC(注册商标)”系列等。

[0328] 干膜抗蚀剂的曝光只要通过描绘有期望的配线图案的掩模来进行即可。曝光方法可以采用对感光性树脂膜形成通孔时的方法。曝光后,使用碱性水溶液进行干膜抗蚀剂的显影,去除未曝光部分,形成抗蚀剂图案107。然后,根据需要也可以进行将干膜抗蚀剂的显影残渣去除的等离子体处理。

[0329] (铜的电路层的形成和抗蚀剂图案的去除)

[0330] 图1(e)图示了形成铜的电路层108的工序。

[0331] 铜的电路层108优选通过电镀铜来形成。

[0332] 作为电镀铜中使用的电镀铜液,例如可以使用包含硫酸铜的电镀铜液等市售的电镀铜液。

[0333] 电镀铜后,使用碱性水溶液或胺系剥离剂去除抗蚀剂图案107,进一步通过公知的方法适当进行去除配线间的种晶层106的闪蚀、钯催化剂的去除等。进一步,根据需要也可以进行用于使未反应的热固化成分充分热固化的后烘处理。

[0334] 图1(f)中示出了通过重复上述各工序而多层化,并在其最表面具有阻焊剂层109的多层印刷配线板100A。

[0335] 阻焊剂层109可以使用公知的阻焊剂用的感光性树脂组合物来形成。

[0336] 以上,对使用本实施方式的感光性树脂组合物形成通孔的多层印刷配线板的制造方法进行了说明,本实施方式的感光性树脂组合物由于图案分辨率优异,因此例如也适合于形成用于内置芯片或被动元件等的空腔。空腔例如可以通过将上述多层印刷配线板的说明中对感光性树脂膜进行曝光而形成图案时的描绘图案设为能够形成期望空腔的图案而适合地形成。

[0337] [半导体封装体]

[0338] 本实施方式的半导体封装体是包含本实施方式的印刷配线板的半导体封装体。

[0339] 本实施方式的半导体封装体可以通过将半导体芯片、存储器等半导体元件搭载于本实施方式的印刷配线板的预定位置,并利用密封树脂等将半导体元件密封来制造。

[0340] 实施例

[0341] 以下,通过实施例进一步详细地说明本实施方式,但本实施方式并不限定于这些实施例。

[0342] <酸值的测定方法>

[0343] (A) 成分的酸值根据中和(A)成分所需的氢氧化钾水溶液的量来算出。

[0344] <重均分子量和数均分子量的测定方法>

[0345] 重均分子量和数均分子量在下述的GPC测定装置和测定条件下测定,使用标准聚苯乙烯的标准曲线进行换算来求出。关于标准曲线的制作,作为标准聚苯乙烯,使用了5样本组(“PStQuick MP-H”和“PStQuick B”,东曹株式会社制)。

[0346] (GPC测定装置)

[0347] GPC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

[0348] 色谱柱:色谱柱TSKgel SuperMultipore HZ-H(色谱柱长度:15cm,色谱柱内径:4.6mm),东曹株式会社制

[0349] (测定条件)

[0350] 溶剂:四氢呋喃(THF)

[0351] 测定温度:40℃

[0352] 流量:0.35ml/分钟

[0353] 试样浓度:10mg/THF5ml

[0354] 注入量:20 μ l

[0355] [1.相对介电常数(Dk)和介质损耗(Df)的评价]

[0356] 准备两张从各实施例和比较例中制造的带载体膜和保护膜的感光性树脂膜剥离了保护膜,使感光性树脂膜彼此贴合。接着,在具有两面的载体膜的状态下使用平面曝光机以400mJ/cm²(波长365nm)进行曝光。然后,将两面的载体膜剥离,使用UV传送带式曝光机以2J/cm²(波长365nm)进行照射。使用暖风循环式干燥机以170℃加热处理1小时后,将所得的样品切断为7cm×10cm的尺寸而作为评价样品。

[0357] 将获得的评价样品在暖风循环式干燥机中以105℃干燥10分钟,使用分离柱电介质谐振器法(SPDR法)在10GHz频带下测定相对介电常数(Dk)和介质损耗(Df)。

[0358] [2.表面固化性的评价]

[0359] 从各实施例和比较例中制造的带载体膜和保护膜的感光性树脂膜剥离保护膜,将感光性树脂膜作为粘贴面,层压于厚度1.0mm的覆铜层叠基板上,获得带载体膜的层叠体。需要说明的是,层压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、加压热板温度70~80℃、抽真空时间25秒钟、层压加压时间25秒钟、气压小于或等于4kPa的条件下进行。

[0360] 另外,通过与上述同样的步骤制作带载体膜的层叠体,从该层叠体剥离去除载体膜而获得层叠体。

[0361] 使用上述获得的带载体膜的层叠体和去除了载体膜的层叠体,进行以下的曝光。

[0362] (1)有载体膜的曝光条件

[0363] 对于带载体膜的层叠体,从载体膜侧使用以超高压水银灯作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500mJ/cm²进行整面曝光,使层叠体的感光性树脂膜固化。然后,从带载体膜的层叠体将载体膜剥离去除,使用1%碳酸钠水溶液,观察以0.2MPa的喷雾压力进行60秒显影后的树脂表面外观。

[0364] (2) 无载体膜的曝光条件

[0365] 对于去除了载体膜的层叠体,从感光性树脂膜侧在与上述相同的条件下进行整面曝光,使用1%碳酸钠水溶液,观察以0.2MPa的喷雾压力进行了60秒显影后的树脂表面外观。

[0366] 通过目测观察以上述(1)和(2)的曝光条件形成的感光性树脂膜的固化物的表面,依据下述评价基准进行评价。

[0367] A: 固化物表面有光泽。

[0368] B: 固化物表面无光泽。

[0369] [3. 耐热性的评价]

[0370] 将使用UV传送带式曝光机对供于上述[2. 表面固化性的评价]的“(1)有载体膜的曝光条件”的评价的显影后的层叠体以 $2\text{J}/\text{cm}^2$ (波长365nm)进行照射后,在暖风循环式干燥机中以 170°C 加热处理1小时,获得加热处理后的层叠体。对于将该层叠体在 120°C 、2个气压的饱和水蒸气条件下放置100小时后的层叠体的表面、即感光性树脂膜的固化物的外观,通过目测观察并依据下述评价基准进行评价。

[0371] A: 无剥离和膨胀。

[0372] B: 有剥离和膨胀。

[0373] [感光性树脂组合物的调制]

[0374] 实施例1~10、比较例1~5

[0375] (1) 感光性树脂组合物的制造

[0376] 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。)配合各成分,使用三辊研磨机和自公转搅拌器进行混炼。然后,以固体成分浓度成为65质量%的方式加入甲基乙基酮,获得感光性树脂组合物。

[0377] (2) 感光性树脂膜的制造

[0378] 将聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(帝人株式会社制,商品名“G2-16”,厚度 $16\mu\text{m}$)设为载体膜,将各例中调制的感光性树脂组合物以干燥后的厚度成为 $25\mu\text{m}$ 的方式涂布于该载体膜上。然后,使用热风对流式干燥机在 75°C 干燥30分钟,形成带载体膜的感光性树脂膜。

[0379] 接着,将聚乙烯膜(TAMAPOLY株式会社制,商品名“NF-15”)作为保护膜贴合在该感光性树脂膜的与载体膜相接一侧的相反侧的面上,获得带载体膜和保护膜的感光性树脂膜。

[0380] 使用所制作的感光性树脂膜进行上述各评价。将结果示于表1中。

[0381] [表1]

[0382]

		实施例										比较例					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5	
感光性树脂组合物的配合组成	(A)成分	具有羧基和丙烯酸酯基的化合物	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	
	(B)成分	二季戊四醇六丙烯酸酯	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	
		三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	3.21	
		三羟甲基丙烷三甲丙烯酸酯	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	4.02	
	(C)成分	多官能马来酰亚胺化合物		8.73			17.46							8.73	17.46		
		多官能烯丙基化合物			6.11			12.22									
		多官能纳迪克酰亚胺化合物				6.11			12.22	12.22	12.22	12.22					
		具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	0.96	
		酸酐改性聚丁二烯	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	2.87	
	(D)成分	2-[4-(甲硫基)苯甲酰基]-2-(4-吗啉基)丙烷	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	0.56	
		2,4-二乙基噁吨酮	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	
		4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	
	(E)成分	α, α' -双(叔丁基过氧化)二异丙基苯	0.38	0.38	0.38	0.38	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75					
	(F)成分	熔融二氧化硅 体积平均粒径 0.5 μ m	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	25.52	
	(G)成分	季戊四醇四(3-巯基丁酸酯)								1.27	2.55	5.10					
(H)成分	苯酚型环氧树脂	7.33	3.64	3.64	3.64							7.33	3.64		7.33		
	联苯芳烷基型环氧树脂	4.88	2.43	2.43	2.43							4.88	2.43		4.88		
(I)成分	1-苄基-2-苯基咪唑	0.45	0.22	0.22	0.22							0.45	0.22		0.45		
(J)成分	表面调节剂	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07		
评价结果	介电特性	相对介电常数(Dk) (10 GHz)	3.10	2.93	2.72	2.89	2.95	2.71	2.87	2.91	2.96	2.89	3.04	3.00	不可*	3.25	3.30
		介质损耗(Df) (10 GHz)	0.0098	0.0085	0.0073	0.0080	0.0066	0.0055	0.0063	0.0065	0.0070	0.0079	0.0103	0.0095	不可*	0.0115	0.0120
	表面固化性	有载体膜的曝光	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
		无载体膜的曝光	B	B	B	B	B	B	B	A	A	A	B	B	B	B	B
	耐热性	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	B	B	B	A	

[0383] *表中,“不可”是指由于固化不良而未能形成可评价的固化物。

[0384] 表1中使用的(A)成分、(C)成分、(H)成分和(J)成分的细节内容如下所述。

[0385] [(A)成分]

[0386] • 具有羧基和丙烯酸酯基的化合物:日本化药株式会社制,商品名“ZXR-1889H”,酸值;110mgKOH/g,重均分子量;3,000~4,000

[0387] [(C)成分]

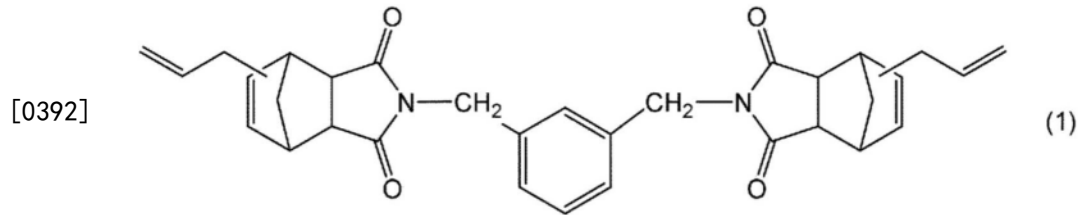
[0388] • 多官能马来酰亚胺化合物:联苯芳烷基型马来酰亚胺树脂,日本化药株式会社制,商品名“MIR-3000”,马来酰亚胺基当量;393g/eq

[0389] • 多官能烯丙基化合物:二烯丙基异氰尿酸酯化合物,四国化成工业株式会社制,

商品名“LDAIC”

[0390] • 多官能纳迪克酰亚胺化合物:由下述通式(1)表示的化合物

[0391] [化8]



[0393] • 具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体:丁二烯·苯乙烯共聚物,Cray Valley公司制,商品名“Ricon100”,数均分子量;4,500

[0394] • 酸酐改性聚丁二烯:Cray Valley公司制,商品名“Ricon131MA17”,数均分子量;5,400,1分子中所具有的酸酐基数;9

[0395] [(H)成分:环氧树脂]

[0396] • 萘酚型环氧树脂:新日铁住金株式会社制,商品名“ESN-475V”,环氧基当量;325g/eq

[0397] • 联苯芳烷基型环氧树脂:日本化药株式会社制,商品名“NC-3000-L”,环氧基当量;272g/eq

[0398] [(J)成分:其他成分]

[0399] • 表面调节剂:有机硅系泡沫稳定剂,道康宁东丽株式会社制,商品名“SH-193”

[0400] 根据表1,由含有(A)~(E)成分的本实施方式的实施例1~10的感光性树脂组合物形成的固化物均具有低介质损耗(Df),耐热性也优异。

[0401] 另一方面,未使用(E)成分的比较例1与除(E)成分以外的组成相同的实施例1相比,介质损耗(Df)差。

[0402] 另外,未使用(E)成分的比较例2与除(E)成分以外的组成相同的实施例2相比,介质损耗(Df)和耐热性差。

[0403] 另外,未使用(E)成分、(H)成分和(I)成分的比较例3由于固化不良而未能形成可评价的固化物。

[0404] 另外,未使用(C)成分、(E)成分、(H)成分和(I)成分的比较例4中,相对介电常数(Dk)、介质损耗(Df)和耐热性差。

[0405] 另外,未使用(C)成分和(E)成分的比较例5虽然耐热性良好,但相对介电常数(Dk)和介质损耗(Df)差。

[0406] 由这些结果可知,根据本实施方式的感光性树脂组合物,在不降低耐热性的情况下能够改善介质损耗(Df)。

[0407] 符号说明

[0408] 100A多层印刷配线板

[0409] 101基板

[0410] 102电路图案

[0411] 103感光层

[0412] 104层间绝缘层

- [0413] 105通孔
- [0414] 106种晶层
- [0415] 107抗蚀剂图案
- [0416] 108铜的电路层
- [0417] 109阻焊剂层。

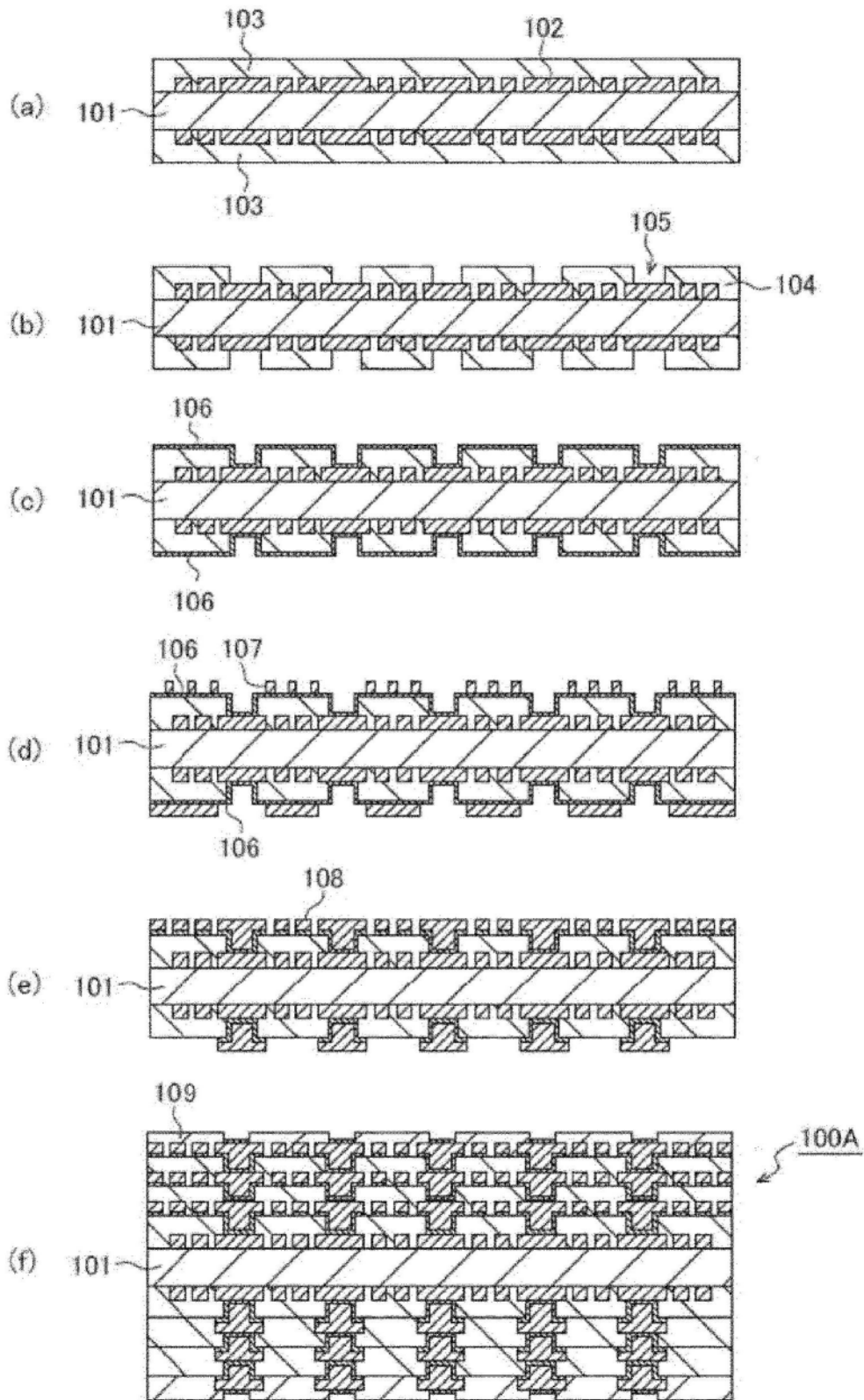


图1

19条修改后的权利要求书

[2022年8月15日 (15.08.2022) 国际事务局受理]

1. 一种感光性树脂组合物, 其含有:

- (A) 具有酸性取代基和(甲基)丙烯酰基的化合物、
- (B) 具有两个以上(甲基)丙烯酰基的(甲基)丙烯酸酯化合物、
- (C) 具有两个以上除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物、
- (D) 光聚合引发剂、以及
- (E) 有机过氧化物。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物, 所述(C)成分是具有选自马来酰亚胺基、烯丙基、纳迪克酰亚胺基和乙烯基组成的组中的一种以上作为所述除(甲基)丙烯酰基以外的乙烯性不饱和基的化合物。

3. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物, 所述(C)成分是具有两个以上马来酰亚胺基的化合物。

4. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物, 所述(C)成分是具有两个以上烯丙基的化合物。

5. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物, 所述(C)成分是具有两个以上纳迪克酰亚胺基的化合物。

6. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物, 所述(C)成分是具有两个以上乙烯基的化合物。

7. [修改后] 根据权利要求6所述的感光性树脂组合物, 所述具有两个以上乙烯基的化合物是具有1,2-乙烯基的聚丁二烯系弹性体。

8. [修改后] 根据权利要求1~7中任一项所述的感光性树脂组合物, 其进一步含有(F)无机填充材料。

9. [修改后] 根据权利要求1~8中任一项所述的感光性树脂组合物, 其进一步含有(G)硫醇化合物。

10. [修改后] 根据权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物, 其用于光通孔形成。

11. [修改后] 根据权利要求1~10中任一项所述的感光性树脂组合物, 固化物在10GHz时的介质损耗即Df为0.0040~0.0100。

12. [修改后] 一种感光性树脂膜, 使用权利要求1~11中任一项所述的感光性树脂组合物而形成。

13. [修改后] 根据权利要求12所述的感光性树脂膜, 厚度为1~100 μm 。

14. [修改后] 一种多层印刷配线板, 其包含层间绝缘层, 该层间绝缘层是使用权利要求1~11中任一项所述的感光性树脂组合物或者权利要求12或权利要求13所述的感光性树脂膜而形成的。

15. [修改后] 一种半导体封装体, 其包含权利要求14所述的多层印刷配线板。

16. [追加] 一种多层印刷配线板的制造方法, 其包含下述(1)~(4):

- (1): 将权利要求12或13所述的感光性树脂膜层压于电路基板的一面或两面;
- (2): 对所述(1)中被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；

- (3) :对所述具有通孔的层间绝缘层进行加热固化；
- (4) :在所述层间绝缘层上形成电路图案。