



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0027205  
(43) 공개일자 2021년03월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C08F 265/06* (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)  
*C08F 290/14* (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)  
*C08L 33/06* (2006.01) *C08L 63/00* (2006.01)  
*G03F 7/004* (2006.01) *G03F 7/028* (2006.01)  
*G03F 7/033* (2006.01) *H05K 3/34* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*C08F 265/06* (2013.01)  
*C08F 2/50* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-0110358  
 (22) 출원일자 2020년08월31일  
 심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장  
 JP-P-2019-159653 2019년09월02일 일본(JP)

- (71) 출원인  
 아지노모토 가부시키키가이샤  
 일본국 도쿄도 주오구 교바시 1조메15만1고
- (72) 발명자  
 가라카와 마사히로  
 일본 210-8681 가나가와켄 가와사키시 가와사키쿠  
 스즈키초 1-1 아지노모토 가부시키키가이샤
- (74) 대리인  
 장훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 조성물**

**(57) 요약**

[과제] 굴곡성 및 절연성이 뛰어난 경화물을 얻을 수 있으며, 해상성이 뛰어난 감광성 수지 조성물 등의 제공.

[해결 수단] (A) 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 함유하는 수지, (B) 에폭시 수지, (C) 광중합성 모노머, 및 (D) 광중합 개시제, 를 함유하는 감광성 수지 조성물로서, (A) 성분, (B) 성분, 및 (C) 성분 중 어느 하나에는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하고, 하기 수학적 (1)로 표시되는 파라미터 X가, 4 이상 25 이하인, 감광성 수지 조성물.

수학적 (1)

$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100$$

(52) CPC특허분류

*C08F 290/144* (2013.01)  
*C08J 5/18* (2013.01)  
*C08L 33/068* (2013.01)  
*C08L 63/00* (2013.01)  
*G03F 7/004* (2013.01)  
*G03F 7/028* (2013.01)  
*G03F 7/033* (2013.01)  
*H05K 3/3452* (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(A) 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 함유하는 수지,

(B) 에폭시 수지,

(C) 광중합성 모노머, 및

(D) 광중합 개시제, 를 함유하는 감광성 수지 조성물로서,

(A) 성분, (B) 성분, 및 (C) 성분 중 어느 하나에는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하고, 하기 수학적 (1)로 표시되는 파라미터 X가, 4 이상 25 이하인, 감광성 수지 조성물.

수학적 (1)

$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100$$

상기 수학적 (1)에서,  $M_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체인 경우에는 하기 수학적 (2)로 표시되는 값을 나타내고, 또는 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체가 아닌 경우에는, ((A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 알킬렌옥사이드쇄의 분자량)/((A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 분자량)을 나타낸다. N은, (A) 내지 (C) 성분에 포함되는 모든 화합물의 고휘분 함유량(질량부)을 나타내고, n은, (A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 고휘분 함유량(질량부)을 나타낸다.

수학적 (2)

$$\frac{A_{AO}}{A} \times \frac{B_{AO}}{B}$$

상기 수학적 (2)에서,  $A_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 알킬렌옥사이드쇄의 분자량을 나타내고, A는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 분자량을 나타내고,  $B_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 몰수를 나타내고, B는, 공중합체에 포함되는 전체 모노머의 합계 몰수를 나타낸다.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 추가로, (E) 무기 충전재를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 알킬렌옥사이드쇄는, (B) 성분 및 (C) 성분 중 어느 하나에 포함하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 4**

제1항에 있어서, (A) 성분이, 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 5**

제1항에 있어서, (A) 성분이, 산 변성 에폭시(메타)아크릴레이트를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 6**

제1항에 있어서, (A) 성분이, 산 변성 나프탈렌 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트, 및 산 변성 비스페놀 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트 중 어느 하나를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 산 변성 비스페놀 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트가, 비스페놀A 골격 및 비스페놀F 골격

중 어느 하나를 갖는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 8**

제1항에 있어서, (B) 성분이, 비페닐 골격을 갖는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 9**

제1항에 있어서, (D) 성분이, 옥심에스테르계 광중합 개시제를 포함하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 10**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 함유하는, 감광성 필름.

**청구항 11**

지지체와, 당해 지지체 위에 마련된, 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물을 포함하는 감광성 수지 조성물층, 을 갖는 지지체 부착 감광성 필름.

**청구항 12**

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물에 의해 형성된 절연층을 포함하는 프린트 배선판.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 절연층이, 솔더 레지스트인, 프린트 배선판.

**청구항 14**

제12항에 기재된 프린트 배선판을 포함하는, 반도체 장치.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은, 감광성 수지 조성물에 관한 것이다. 또한, 당해 감광성 수지 조성물을 사용하여 얻어지는, 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프린트 배선판, 및 반도체 장치에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 프린트 배선판에서는, 땀납이 불필요한 부분에 땀납이 부착되는 것을 억제하는 동시에, 회로 기판이 부식되는 것을 억제하기 위한 영구 보호막으로서, 솔더 레지스트를 마련하는 경우가 있다. 솔더 레지스트로서는, 예를 들면 특허문헌 1에 기재되어 있는 것과 같은 감광성 수지 조성물을 사용하는 것이 일반적이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0003] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 공개특허공보 특개2014-115672호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 솔더 레지스트용의 감광성 수지 조성물은, 일반적으로 해상성, 절연성 등이 요구되고 있다. 최근, 전자 기기의 소형화 등에 따라 공간 절약화가 필요해지므로, 프린트 배선판에 굴곡성(구부림성)이 요구된다. 그 프린트 배선판에 사용되는 솔더 레지스트에도 굴곡성이 요구되고 있다.

[0005] 그러나, 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 굴곡성을 향상시키려고 하면 솔더 레지스트의 절연성이 뒤떨어져 버

리는 경우가 있어, 솔더 레지스트용의 감광성 수지 조성물에서는, 굴곡성과 절연성과의 사이에서 트레이드 오프의 관계성이 있는 것을 발견하였다.

[0006] 본 발명의 과제는, 굴곡성 및 절연성이 뛰어난 경화물을 얻을 수 있고, 해상성이 뛰어난 감광성 수지 조성물; 당해 감광성 수지 조성물을 사용하여 얻어지는, 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프린트 배선판, 및 반도체 장치를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명자들이 예의 검토한 결과, 감광성 수지 조성물에 포함되는, 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 함유하는 수지, 에폭시 수지, 및 광중합성 모노머 중 어느 하나가 알킬렌옥사이드쇄를 포함하고, 알킬렌옥사이드쇄가 소정의 관계를 충족함으로써, 굴곡성 및 절연성이 함께 향상하는 것을 발견하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0008] 즉, 본 발명은 이하의 내용을 포함한다.

[0009] [1] (A) 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 함유하는 수지,

[0010] (B) 에폭시 수지,

[0011] (C) 광중합성 모노머, 및

[0012] (D) 광중합 개시제, 를 함유하는 감광성 수지 조성물로서,

[0013] (A) 성분, (B) 성분, 및 (C) 성분 중 어느 하나에는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하고, 하기 수학적 (1)로 표시되는 파라미터 X가, 4 이상 25 이하인, 감광성 수지 조성물.

[0014] 수학적 (1)

[0015] 
$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100$$

[0016] 상기 수학적 (1)에서,  $M_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체인 경우에는 하기 수학적 (2)로 표시되는 값을 나타내고, 또는 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체가 아닌 경우에는, ((A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 알킬렌옥사이드쇄의 분자량)/((A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 분자량)을 나타낸다. N은, (A) 내지 (C) 성분에 포함되는 모든 화합물의 고행분 함유량(질량부)을 나타내고, n은, (A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 고행분 함유량(질량부)을 나타낸다.

[0017] 수학적 (2)

[0018] 
$$\frac{A_{AO}}{A} \times \frac{B_{AO}}{B}$$

[0019] 상기 수학적 (2)에서,  $A_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 알킬렌옥사이드쇄의 분자량을 나타내고, A는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 분자량을 나타내고,  $B_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 몰수를 나타내고, B는, 공중합체에 포함되는 전체 모노머의 합계 몰수를 나타낸다.

[0020] [2] 추가로, (E) 무기 충전재를 포함하는, [1]에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0021] [3] 알킬렌옥사이드쇄는, (B) 성분 및 (C) 성분 중 어느 하나에 포함하는, [1] 또는 [2]에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0022] [4] (A) 성분이, 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지를 포함하는, [1] 내지 [3] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0023] [5] (A) 성분이, 산 변성 에폭시(메타)아크릴레이트를 포함하는, [1] 내지 [4] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0024] [6] (A) 성분이, 산 변성 나프탈렌 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트, 및 산 변성 비스페놀 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트 중 어느 하나를 포함하는, [1] 내지 [5] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0025] [7] 산 변성 비스페놀 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트가, 비스페놀A 골격 및 비스페놀F 골격 중 어느 하나

를 갖는, [6]에 기재된 감광성 수지 조성물.

- [0026] [8] (B) 성분이, 비페닐 골격을 갖는, [1] 내지 [7] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0027] [9] (D) 성분이, 옥시메스테르계 광중합 개시제를 포함하는, [1] 내지 [8] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0028] [10] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 함유하는, 감광성 필름.
- [0029] [11] 지지체와, 당해 지지체 위에 마련된, [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물을 포함하는 감광성 수지 조성물층, 을 갖는 지지체 부착 감광성 필름.
- [0030] [12] [1] 내지 [9] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물의 경화물에 의해 형성된 절연층을 포함하는 프린트 배선판.
- [0031] [13] 절연층이, 솔더 레지스트인, [12]에 기재된 프린트 배선판.
- [0032] [14] [12] 또는 [13]에 기재된 프린트 배선판을 포함하는, 반도체 장치.

**발명의 효과**

- [0033] 본 발명에 의하면, 굴곡성 및 절연성이 뛰어난 경화물을 얻을 수 있고, 해상성이 뛰어난 감광성 수지 조성물; 당해 감광성 수지 조성물을 사용하여 얻어지는, 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프린트 배선판, 및 반도체 장치를 제공할 수 있다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0034] 이하, 본 발명의 감광성 수지 조성물, 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프린트 배선판, 및 반도체 장치에 대하여 상세하게 설명한다.

[0035] [감광성 수지 조성물]

- [0036] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, (A) 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 함유하는 수지, (B) 에폭시 수지, (C) 광중합성 모노머, 및 (D) 광중합 개시제, 를 함유하는 감광성 수지 조성물로서, (A) 성분, (B) 성분, 및 (C) 성분 중 어느 하나에는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하고, 하기 수학적 (1)로 표시되는 파라미터 X가, 4 이상 25 이하이다.

[0037] 수학적 (1)

[0038] 
$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100$$

- [0039] 상기 수학적 (1)에서,  $M_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체인 경우에는 하기 수학적 (2)로 표시되는 값을 나타내고, 또는 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체가 아닌 경우에는, ((A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 알킬렌옥사이드쇄의 분자량)/((A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 분자량)을 나타낸다. N은, (A) 내지 (C) 성분에 포함되는 모든 화합물의 고휘분 함유량(질량부)을 나타내고, n은, (A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 고휘분 함유량(질량부)을 나타낸다.

[0040] 수학적 (2)

[0041] 
$$\frac{A_{AO}}{A} \times \frac{B_{AO}}{B}$$

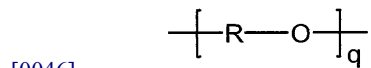
- [0042] 상기 수학적 (2)에서,  $A_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 알킬렌옥사이드쇄의 분자량을 나타내고, A는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 분자량을 나타내고,  $B_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 몰수를 나타내고, B는, 공중합체에 포함되는 전체 모노머의 합계 몰수를 나타낸다.

- [0043] 본 발명에서는, 경화성 수지인 (A) 내지 (C) 성분 전체에 대하여, (A) 성분, (B) 성분, 및 (C) 성분 중 어느 하나에 포함되는 알킬렌옥사이드쇄의 함유율을 조정함으로써, 굴곡성 및 절연성이 뛰어난 경화물을 얻을 수 있고, 해상성도 뛰어난 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있게 된다. 또한, 통상은, 밀착력도 뛰어난 경화물을 얻을

수도 있다. 본 발명자들은, 감광성 수지 조성물이 친수성이면 굴곡성이 뛰어나지지만 절연성이 뒤떨어지는 것을 발견하였다. 이 때문에, (A) 내지 (C) 성분 중의, 중합에 관여하여 소수성 구조를 갖는 알킬렌옥사이드쇄의 함유율에 주목하였다. 그 결과, (A) 내지 (C) 성분 전체에 대하여, (A) 성분, (B) 성분, 및 (C) 성분 중 어느 하나에 포함되는 알킬렌옥사이드쇄의 함유율을, 상기 수학적 (1)을 충족하도록 조정하면, 감광성 수지 조성물의 유연성이 높아져, 굴곡성 및 절연성 양쪽을 향상시키는 것이 가능해진다. 또한, 알킬렌옥사이드쇄의 소수성 구조에 의해, 밀착성도 향상될 것으로 생각된다.

[0044] 알킬렌옥사이드쇄란, 하기 화학식 (a)로 표시되는 구조를 갖는다.

[0045] 화학식 (a)



[0047] 상기 화학식 (a)에서, R은 각각 독립적으로, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬렌기를 나타내고, q는 1 내지 100의 정수를 나타낸다.

[0048] R은, 치환기를 갖고 있어도 좋은 알킬렌기를 나타낸다. 알킬렌기로서는, 탄소 원자수 1 내지 10의 알킬렌기가 바람직하고, 탄소 원자수 1 내지 6의 알킬렌기가 보다 바람직하고, 탄소 원자수 1 내지 5, 1 내지 4, 또는 1 내지 3의 알킬렌기가 더욱 바람직하다. 구체적인 알킬렌기로서는, 예를 들면, 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, n-부틸렌기, 펜틸렌기, 헥실렌기 등을 들 수 있다.

[0049] 알킬렌기는, 치환기를 갖고 있어도 좋다. 치환기로서는, 탄소 원자수 1 내지 3의 알킬기, 할로겐 원자 등을 들 수 있다. 치환기는, 단독으로 포함하고 있어도 좋고, 2종 이상을 조합하여 포함하고 있어도 좋다.

[0050] q는, 1 내지 100의 정수를 나타내고, 1 내지 50의 정수가 바람직하고, 1 내지 10의 정수가 보다 바람직하고, 1 내지 5의 정수가 더욱 바람직하다.

[0051] 알킬렌옥사이드쇄로서는, 예를 들어, 메틸렌옥사이드, 에틸렌옥사이드(EO), 프로필렌옥사이드(PO), 이소프로필렌옥사이드, 부틸렌옥사이드(BO) 등을 들 수 있다.

[0052] 알킬렌옥사이드쇄는, (A) 성분에 포함하는 것이 바람직하고, (B) 성분에 포함하는 것이 바람직하고, (C) 성분에 포함하는 것이 바람직하다. 또한, 알킬렌옥사이드쇄는, (A) 성분 및 (B) 성분에 포함하는 것이 바람직하고, (A) 성분 및 (C) 성분에 포함하는 것이 바람직하고, (B) 성분 및 (C) 성분에 포함하는 것이 바람직하고, (A) 내지 (C) 성분에 포함하는 것이 바람직하다. 그 중에서도, 알킬렌옥사이드쇄는, (B) 성분 및 (C) 성분에 포함하는 것이 보다 바람직하다.

[0053] (A) 내지 (C) 성분은, 1분자 중에 1종류의 알킬렌옥사이드쇄를 갖고 있어도 좋고, 복수종의 알킬렌옥사이드쇄를 갖고 있어도 좋다.

[0054] 감광성 수지 조성물은, (A) 내지 (D) 성분에 조합하고, 추가로 임의의 성분을 포함하고 있어도 좋다. 임의의 성분으로서, 예를 들어, (E) 무기 충전제, (F) 용제, 및 (G) 기타 첨가제 등을 들 수 있다. 이하, 감광성 수지 조성물에 포함되는 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0055] <(A) 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 함유하는 수지>

[0056] 감광성 수지 조성물은, (A) 성분으로서, 에틸렌성 불포화기와 카복실기를 함유하는 수지를 함유한다. (A) 성분을 감광성 수지 조성물에 함유시킴으로써 현상성을 향상시킬 수 있다.

[0057] 에틸렌성 불포화기로서는, 예를 들면, 비닐기, 알릴기, 프로파릴기, 부텐닐기, 에틸닐기, 페닐에틸닐기, 말레이미드기, 나디이미드기, (메타)아크릴로일기를 들 수 있고, 광 라디칼 중합의 반응성의 관점에서, (메타)아크릴로일기가 바람직하다. 「(메타)아크릴로일기」란, 메타크릴로일기 및 아크릴로일기를 가리킨다.

[0058] (A) 성분은, 에틸렌성 불포화기 및 카복실기를 갖는다. 이 구조를 가지므로, (A) 성분은, 광 라디칼 중합을 가능하게 하는 동시에 알칼리 현상을 가능하게 할 수 있다. 이 (A) 성분으로서, 예를 들어, 1분자 중에 카복실기와 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 겸비하는 수지가 바람직하다.

[0059] 에틸렌성 불포화기 및 카복실기를 함유하는 수지의 일 형태로서는, 에폭시 화합물에 불포화 카복실산을 반응시키고, 추가로 산 무수물을 반응시킨, 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지 등을 들 수 있다. 상세는, 에폭시

화합물에 불포화 카복실산을 반응시켜 불포화 에폭시에스테르 수지를 얻고, 불포화 에폭시에스테르 수지와 산 무수물을 반응시킴으로써 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지를 얻을 수 있다. 에폭시 화합물, 불포화 카복실산, 및 산 무수물 중 어느 하나는 알킬렌옥사이드쇄를 갖고 있어도 좋다.

[0060] 에폭시 화합물로서는, 분자 내에 에폭시기를 갖는 화합물이면 사용 가능하고, 예를 들면, 에폭시기 함유 공중합체, 비스페놀A형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 수첨 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지에 에피클로로하이드린을 반응시켜서 3관능 이상으로 변성한 변성 비스페놀F형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 비페놀형 에폭시 수지, 테트라메틸비페놀형 등의 비페놀형 에폭시 수지; 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀A형 노볼락형 에폭시 수지, 알킬페놀노볼락형 에폭시 수지 등의 노볼락형 에폭시 수지; 비스페놀AF형 에폭시 수지, 및 퍼플루오로알킬형 에폭시 수지 등의 불소 함유 에폭시 수지; 나프탈렌형 에폭시 수지, 디하이드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 폴리하이드록시비나프탈렌형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 비나프톨형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 폴리하이드록시나프탈렌과 알데히드류와의 축합 반응에 의해서 얻어지는 나프탈렌형 에폭시 수지 등의 나프탈렌 골격을 갖는 에폭시 수지(나프탈렌 골격 함유 에폭시 수지); 비크실레놀형 에폭시 수지; 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지; 트리스페놀형 에폭시 수지; tert-부틸-카테콜형 에폭시 수지; 안트라센형 에폭시 수지 등의 축합환 골격을 함유하는 에폭시 수지; 글리시딜아민형 에폭시 수지; 글리시딜에스테르형 에폭시 수지; 비페닐형 에폭시 수지; 선상 지방족 에폭시 수지; 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지; 지환식 에폭시 수지; 복소환식 에폭시 수지; 스피로환 함유 에폭시 수지; 사이클로hex산디메탄올형 에폭시 수지; 트리메틸올형 에폭시 수지; 테트라페닐에탄형 에폭시 수지; 폴리글리시딜(메타)아크릴레이트, 글리시딜메타크릴레이트와 아크릴산에스테르와의 공중합체 등의 글리시딜기 함유 아크릴 수지; 플루오렌형 에폭시 수지; 할로겐화 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0061] 에폭시 화합물은, 평균 선 열팽창률을 저하시키는 관점에서, 에폭시기 함유 공중합체, 방향족 골격을 함유하는 에폭시 수지가 바람직하다. 여기에서, 방향족 골격이란, 다환 방향족 및 방향족 복소환도 포함하는 개념이다. 에폭시 화합물은, 나프탈렌 골격 함유 에폭시 수지; 축합환 골격을 함유하는 에폭시 수지; 비페닐형 에폭시 수지; 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀A형 에폭시 수지 등의 비스페놀형 에폭시 수지; 크레졸노볼락형 에폭시 수지; 글리시딜에스테르형 에폭시 수지가 바람직하다.

[0062] 에폭시기 함유 공중합체는, 에폭시기 함유 모노머 및 필요에 따라서 임의의 모노머를 중합시킴으로써 얻을 수 있다. 에폭시기 함유 모노머로서는, 예를 들면, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 3,4-에폭시부틸(메타)아크릴레이트, 2-메틸-3,4-에폭시사이클로hex실(메타)아크릴레이트, 알릴글리시딜에테르 등의 에폭시기 함유 (메타)아크릴레이트 모노머를 들 수 있고, 글리시딜(메타)아크릴레이트가 바람직하다. 에폭시기 함유 모노머는, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다.

[0063] 임의의 모노머로서는, 예를 들면, 스티렌, (메타)아크릴산, 메틸(메타)아크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, n-부틸(메타)아크릴레이트, 이소부틸(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, n-헨틸(메타)아크릴레이트, n-헥실(메타)아크릴레이트, n-헵틸(메타)아크릴레이트, n-옥틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실메타크릴레이트, 노닐(메타)아크릴레이트, 데실(메타)아크릴레이트, 도데실(메타)아크릴레이트, 트리데실(메타)아크릴레이트, 세틸(메타)아크릴레이트, 스테아릴(메타)아크릴레이트, 베헤닐(메타)아크릴레이트, 사이클로hex실(메타)아크릴레이트, 4-tert-부틸사이클로hex실(메타)아크릴레이트, 이소보르닐(메타)아크릴레이트, 디사이클로펜타닐(메타)아크릴레이트, 벤질(메타)아크릴레이트, 아크릴아미드, N,N-디메틸(메타)아크릴아미드, (메타)아크릴로니트릴, 3-(메타)아크릴로일프로필트림톡시실란, N,N-디메틸아미노에틸(메타)아크릴레이트, 글리시딜(메타)아크릴레이트, 스티렌, α-메틸스티렌, p-메틸스티렌, p-메톡시스티렌, 2-하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 3-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 4-하이드록시-n-부틸(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-n-부틸(메타)아크릴레이트, 3-하이드록시-n-부틸(메타)아크릴레이트, 1,4-사이클로hex산디메탄올모노(메타)아크릴레이트, 글리세린모노(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜모노(메타)아크릴레이트, 2-하이드록시-3-페녹시프로필(메타)아크릴레이트, 2-(메타)아크릴로일옥시에틸-2-하이드록시에틸프탈레이트, 말단에 수산기를 갖는 락톤 변성 (메타)아크릴레이트, 1-아다만틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있고, n-부틸(메타)아크릴레이트가 바람직하다. 임의의 모노머는, 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 혼합하여 사용해도 좋다. 「(메타)아크릴산」이란, 아크릴산 및 메타크릴산을 가리킨다. 「(메타)아크릴레이트」란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 가리킨다.

[0064] 나프탈렌 골격 함유 에폭시 수지로서는, 디하이드록시나프탈렌형 에폭시 수지, 폴리하이드록시비나프탈렌형 에

폭시 수지, 폴리하이드록시나프탈렌과 알데히드류와의 축합 반응에 의해서 얻어지는 나프탈렌형 에폭시 수지가 바람직하다. 디하이드록시나프탈렌형 에폭시 수지로서는, 예를 들면 1,3-디글리시딜옥시나프탈렌, 1,4-디글리시딜옥시나프탈렌, 1,5-디글리시딜옥시나프탈렌, 1,6-디글리시딜옥시나프탈렌, 2,3-디글리시딜옥시나프탈렌, 2,6-디글리시딜옥시나프탈렌, 2,7-디글리시딜옥시나프탈렌 등을 들 수 있다. 폴리하이드록시비나프탈렌형 에폭시 수지로서는, 예를 들어 1,1'-비-(2-글리시딜옥시)나프틸, 1-(2,7-디글리시딜옥시)-1'-(2'-글리시딜옥시)비나프틸, 1,1'-비-(2,7-디글리시딜옥시)나프틸 등을 들 수 있다. 폴리하이드록시나프탈렌과 알데히드류와의 축합 반응에 의해서 얻어지는 나프탈렌형 에폭시 수지로서는, 예를 들어 1,1'-비스(2,7-디글리시딜옥시나프틸)메탄, 1-(2,7-디글리시딜옥시나프틸)-1'-(2'-글리시딜옥시나프틸)메탄, 1,1'-비스(2-글리시딜옥시나프틸)메탄을 들 수 있다.

- [0065] 불포화 카복실산으로서, 예를 들면, 아크릴산, 메타크릴산, 계피산, 크로톤산, 글리시딜메타크릴레이트, 글리시딜아크릴레이트 등을 들 수 있고, 이들은 1종을 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 좋다. 그 중에서도, 아크릴산, 메타크릴산이 감광성 수지 조성물의 광경화성을 향상시키는 관점에서 바람직하다. 또한, 본 명세서에 있어서, 상기의 에폭시 화합물과 (메타)아크릴산과의 반응물인 에폭시에스테르 수지를 「에폭시(메타)아크릴레이트」라고 기재하는 경우가 있고, 여기에서 에폭시 화합물의 에폭시기, (메타)아크릴산과의 반응에 의해 실질적으로 소멸하고 있다.
- [0066] 산 무수물로서는, 예를 들면, 무수 말레산, 무수 숙신산, 무수 이타콘산, 무수 프탈산, 무수 테트라하이드로프탈산, 무수 헥사하이드로프탈산, 무수 트리멜리트산, 무수 피로멜리트산, 벤조페논테트라카복실산 2무수물 등을 들 수 있고, 이들은 어느 1종을 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 좋다. 그 중에서도, 무수 숙신산, 무수 테트라하이드로프탈산이 경화물의 해상성 및 절연 신뢰성 향상의 점에서 바람직하다.
- [0067] 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지를 연유에 있어서, 필요에 따라서, 촉매, 용제, 및 중합 저해제 등을 사용해도 좋다.
- [0068] 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지로서는, 산 변성 에폭시(메타)아크릴레이트가 바람직하고, 산 변성 나프탈렌 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트, 및 산 변성 비스페놀 골격 함유 에폭시(메타)아크릴레이트 중 어느 하나를 포함하는 것이 보다 바람직하다. 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지에서의 「에폭시」란, 상기한 에폭시 화합물 유래의 구조를 나타낸다. 예를 들어, 「산 변성 비스페놀형 에폭시(메타)아크릴레이트」란, 에폭시 화합물로서 비스페놀형 에폭시 수지를 사용하여, 불포화 카복실산으로서 (메타)아크릴레이트를 사용하여 얻어지는 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지를 가리킨다.
- [0069] 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지는, 유리 전이 온도가  $-20^{\circ}\text{C}$  이하의 (메타)아크릴 폴리머인 것이 바람직하다. (메타)아크릴 폴리머란, (메타)아크릴 모노머를 중합하여 형성되는 구조를 갖는 구조 단위를 포함하는 폴리머이다. 이러한 (메타)아크릴 폴리머로서는, (메타)아크릴 모노머를 중합하여 이루어지는 폴리머, 또는 (메타)아크릴 모노머 및 당해 (메타)아크릴 모노머와 공중합할 수 있는 모노머를 공중합하여 이루어지는 폴리머를 들 수 있다.
- [0070] 유리 전이 온도가  $-20^{\circ}\text{C}$  이하의 (메타)아크릴 폴리머로서는, 에폭시기 함유 공중합체에 (메타)아크릴산을 반응시켜, 추가로 산 무수물을 반응시킨, 산 변성 불포화 에폭시(메타)아크릴 공중합체 등을 들 수 있다. 상제는, 에폭시기 함유 공중합체에 (메타)아크릴산을 반응시켜 불포화 에폭시(메타)아크릴 공중합체를 얻고, 불포화 에폭시(메타)아크릴 공중합체와 산 무수물을 반응시킴으로써 산 변성 불포화 에폭시(메타)아크릴 공중합체를 얻을 수 있다.
- [0071] 유리 전이 온도가  $-20^{\circ}\text{C}$  이하의 (메타)아크릴 폴리머의 바람직한 형태로서는, 에폭시기 함유 모노머 및 임의의 모노머를 중합시킴으로써 얻은 에폭시기 함유 공중합체, (메타)아크릴산 및 산 무수물을 반응시킨 화합물로서, 에폭시 함유 모노머가 글리시딜메타크릴레이트이고, 임의의 모노머가 부틸아크릴레이트이고, 산 무수물이 무수 테트라하이드로프탈산인 화합물이다.
- [0072] 이러한 산 변성 불포화 에폭시에스테르 수지는 시판품을 사용할 수 있고, 구체예로서는, 니폰 카야쿠사 제조의 「ZAR-2000」(비스페놀A형 에폭시 수지, 아크릴산, 및 무수 숙신산의 반응물), 「ZFR-1491H」, 「ZFR-1533H」(비스페놀F형 에폭시 수지, 아크릴산, 및 무수 테트라하이드로프탈산의 반응물(비스페놀F형 골격 함유 산 변성 에폭시아크릴레이트)), 쇼와 덴코사 제조의 「PR-300CP」(크레졸노볼락형 에폭시 수지, 아크릴산, 및 산 무수물의 반응물) 등을 들 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0073] 에틸렌성 불포화기 및 카복실기를 함유하는 수지의 다른 형태로서는, (메타)아크릴산을 중합하여 얻어지는 구조

단위에 갖는 (메타)아크릴 수지에, 에틸렌성 불포화기 함유 에폭시 화합물을 반응시켜서 에틸렌성 불포화기를 도입한 불포화 변성 (메타)아크릴 수지를 들 수 있다. 에틸렌성 불포화기 함유 에폭시 화합물은, 예를 들어, 글리시딜메타크릴레이트, 4-하이드록시부틸(메타)아크릴레이트글리시딜에테르, 3,4-에폭시사이클로헥실메틸(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다. 또한 불포화기 도입시에 발생한 하이드록실기에 산 무수물을 반응시키는 것도 가능하다. 산 무수물로서는 상기한 산 무수물과 동일한 것을 사용할 수 있고, 바람직한 범위도 동일하다.

[0074] 이러한 불포화 변성 (메타)아크릴 수지는 시판품을 사용할 수 있고, 구체예로서는, 쇼와 덴코사 제조의 「SPC-1000」, 「SPC-3000」, 다이셀 올텍스사 제조 「사이클로머 P(ACA) Z-250」, 「사이클로머 P(ACA) Z-251」, 「사이클로머 P(ACA) Z-254」, 「사이클로머 P(ACA) Z-300」, 「사이클로머 P(ACA) Z-320」 등을 들 수 있다.

[0075] (A) 성분의 중량 평균 분자량으로서, 제막성의 관점에서, 1000 이상인 것이 바람직하고, 1500 이상인 것이 보다 바람직하고, 2000 이상인 것이 더욱 바람직하다. 상한으로서, 현상성의 관점에서, 50000 이하인 것이 바람직하고, 30000 이하인 것이 보다 바람직하고, 25000 이하인 것이 더욱 바람직하다. 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의해 측정되는 폴리스티렌 환산의 중량 평균 분자량이다.

[0076] (A) 성분의 산가로서는, 감광성 수지 조성물의 알칼리 현상성을 향상시킨다는 관점에서, 산가가 0.1mgKOH/g 이상인 것이 바람직하고, 0.5mgKOH/g 이상인 것이 보다 바람직하고, 1mgKOH/g 이상인 것이 더욱 바람직하다. 한편으로, 경화물의 미세 패턴이 현상에 의해 녹아내리는 것을 억제하여, 절연 신뢰성을 향상시킨다는 관점에서, 산가가 150mgKOH/g 이하인 것이 바람직하고, 120mgKOH/g 이하인 것이 보다 바람직하고, 100mgKOH/g 이하인 것이 더욱 바람직하다. 여기서, 산가란, (A) 성분에 존재하는 카복실기의 잔존 산가이고, 산가는 이하의 방법에 의해 측정할 수 있다. 먼저, 측정 수지 용액 약 1g을 정밀하게 측정 후, 그 수지 용액에 아세톤을 30g 첨가하여, 수지 용액을 균일하게 용해한다. 이어서, 지시약인 페놀프탈레인을 그 용액에 적당량 첨가하고, 0.1N의 KOH 수용액을 사용하여 적정을 수행한다. 그리고, 하기 식에 의해 산가를 산출한다.

[0077] 식:  $A(b)=10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I)$

[0078] 또한, 상기 식 중, A(b)는 산가(mgKOH/g)를 나타내고, V<sub>f</sub>는 KOH의 적정량(mL)을 나타내고, W<sub>p</sub>는 측정 수지 용액 질량(g)을 나타내고, I는 측정 수지 용액의 불휘발분의 비율(질량%)을 나타낸다.

[0079] (A) 성분의 제조에서는, 보존 안정성의 향상이라는 관점에서, 에폭시 수지의 에폭시기의 몰수와, 불포화 카복실산과 산 무수물과의 합계의 카복실기의 몰수와의 비가, 1:0.8 내지 1.3의 범위인 것이 바람직하고, 1:0.9 내지 1.2의 범위인 것이 보다 바람직하다.

[0080] (A) 성분의 유리 전이 온도(T<sub>g</sub>)는, 유연성을 향상시키는 관점에서, 바람직하게는 -300℃ 이상, 보다 바람직하게는 -200℃ 이상, 더욱 바람직하게는 -80℃ 이상이고, 바람직하게는 -20℃ 이하, 보다 바람직하게는 -23℃ 이하, 더욱 바람직하게는 -25℃ 이하이다. 여기서, (A) 성분의 유리 전이 온도란, (A) 성분의 주쇄의 이론상의 유리 전이 온도이고, 이 이론상의 유리 전이 온도는, 이하에 나타내는 FOX의 식에 의해 산출할 수 있다. FOX의 식에 의해 구해지는 유리 전이 온도는, 시차 주사 열량 측정(TMA, DSC, DTA)에 의해 측정된 유리 전이 온도와 거의 일치하므로, 시차 주사 열량 측정에 의해 (A) 성분의 주쇄의 유리 전이 온도를 측정해도 좋다.

[0081]  $1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$

[0082]  $W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$

[0083] W<sub>m</sub>은 (A) 성분을 구성하는 각 모노머의 함유량(질량%)을 나타내고, T<sub>gm</sub>은, (A) 성분을 구성하는 각 모노머의 유리 전이 온도(K)를 나타낸다.

[0084] (A) 성분은, 알칼리 현상성의 향상이라는 관점에서, 감광성 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 한 경우, 바람직하게는 3질량% 이상, 보다 바람직하게는 5질량% 이상, 더욱 바람직하게는 10질량% 이상이다. 상한은, 내열성이나 평균 선팽창율의 향상이라는 관점에서, 바람직하게는 30질량% 이하, 보다 바람직하게는 25질량% 이하, 더욱 바람직하게는 20질량% 이하이다. 또한, 본 발명에서, 감광성 수지 조성물 중의 각 성분의 함유량은, 별도 명시가 없는 한, 감광성 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 하였을 때의 값이다.

[0085] <(B) 에폭시 수지>

[0086] 감광성 수지 조성물은, (B) 성분으로서 에폭시 수지를 함유한다. (B) 성분을 함유시킴으로써, 절연 신뢰성을 향상시킬 수 있다. 단, 여기에서 말하는 (B) 성분은, 에틸렌성 불포화기 및 카복실기를 함유하는 에폭시 수지는 포함하지 않는다.

- [0087] (B) 성분으로서, 예를 들어, 비크실레놀형 에폭시 수지, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀S형 에폭시 수지, 비스페놀AF형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, tert-부틸-카테콜형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 선상 지방족 에폭시 수지, 알킬렌옥사이드쇄 함유 지방족 에폭시 수지, 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스피로환 함유 에폭시 수지, 사이클로헥산형 에폭시 수지, 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 트리메틸올형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지 등을 들 수 있다. 그 중에서도, (B) 에폭시 수지로서는, 비페닐형 에폭시 수지, 선상 지방족 에폭시 수지가 바람직하고, 비페닐형 에폭시 수지가 보다 바람직하다. (B) 에폭시 수지는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다. 알킬렌옥사이드쇄 함유 지방족 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 알킬렌옥사이드쇄 함유 선상 지방족 에폭시 수지, 알킬렌옥사이드쇄 함유 분지상 지방족 에폭시 수지, 알킬렌옥사이드쇄 함유 환상 지방족 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0088] 감광성 수지 조성물은, (B) 성분으로서, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지를 포함하는 것이 바람직하다. 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, (B) 성분의 불휘발 성분 100질량%에 대하여, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지의 비율은, 바람직하게는 50질량% 이상, 보다 바람직하게는 60질량% 이상, 특히 바람직하게는 70질량% 이상이다.
- [0089] (B) 성분에는, 온도 20℃에서 액상의 에폭시 수지(이하 「액상 에폭시 수지」라고 하는 경우가 있음.)와 온도 20℃에서 고체상의 에폭시 수지(이하 「고체상 에폭시 수지」라고 하는 경우가 있음.)가 있다. 수지 조성물은, (B) 성분으로서, 액상 에폭시 수지만을 포함하고 있어도 좋고, 고체상 에폭시 수지만을 포함하고 있어도 좋고, 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 조합하여 포함하고 있어도 좋다.
- [0090] 고체상 에폭시 수지로서는, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖는 고체상 에폭시 수지가 바람직하고, 1분자 중에 3개 이상의 에폭시기를 갖는 방향족계의 고체상 에폭시 수지가 보다 바람직하다.
- [0091] 고체상 에폭시 수지로서는, 비크실레놀형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프탈렌형 4관능 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지, 트리스페놀형 에폭시 수지, 나프톨형 에폭시 수지, 비페닐형 에폭시 수지, 나프틸렌에테르형 에폭시 수지, 안트라센형 에폭시 수지, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀AF형 에폭시 수지, 테트라페닐에탄형 에폭시 수지가 바람직하고, 나프탈렌형 에폭시 수지가 보다 바람직하다.
- [0092] 고체상 에폭시 수지의 구체예로서는, DIC사 제조의 「HP4032H」(나프탈렌형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「HP-4700」, 「HP-4710」(나프탈렌형 4관능 에폭시 수지); DIC사 제조의 「N-690」(크레졸노볼락형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「N-695」(크레졸노볼락형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「HP-7200」, 「HP-7200HH」, 「HP-7200H」(디사이클로펜타디엔형 에폭시 수지); DIC사 제조의 「EXA-7311」, 「EXA-7311-G3」, 「EXA-7311-G4」, 「EXA-7311-G4S」, 「HP6000」(나프틸렌에테르형 에폭시 수지); 니폰 카야쿠사 제조의 「EPPN-502H」(트리스페놀형 에폭시 수지); 니폰 카야쿠사 제조의 「NC7000L」(나프톨노볼락형 에폭시 수지); 니폰 카야쿠사 제조의 「NC3000H」, 「NC3000」, 「NC3000L」, 「NC3100」(비페닐형 에폭시 수지); 신닛테츠 스미킨 카가쿠사 제조의 「ESN475V」(나프톨형 에폭시 수지); 신닛테츠 스미킨 카가쿠사 제조의 「ESN485」(나프톨노볼락형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「YX4000H」, 「YX4000」, 「YL6121」(비페닐형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「YX4000HK」(비크실레놀형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「YX8800」(안트라센형 에폭시 수지); 오사카 가스 케미컬사 제조의 「PG-100」, 「CG-500」; 미츠비시 케미컬사 제조의 「YL7760」(비스페놀AF형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「YL7800」(플루오렌형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「jER1010」(고체상 비스페놀A형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「jER1031S」(테트라키스하이드록시페닐에탄형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 이들은, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0093] 액상 에폭시 수지로서는, 1분자 중에 2개 이상의 에폭시기를 갖는 액상 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0094] 액상 에폭시 수지로서는, 비스페놀A형 에폭시 수지, 비스페놀F형 에폭시 수지, 비스페놀AF형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 글리시딜에스테르형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 페놀노볼락형 에폭시 수지, 에스테르 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지, 사이클로헥산형 에폭시 수지, 사이클로헥산디메탄올형 에폭시 수지, 글리시딜아민형 에폭시 수지, 및 부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지가 바람직하고, 비스페놀A형 에폭시

수지, 비스페놀F형 에폭시 수지가 보다 바람직하다.

- [0095] 액상 에폭시 수지의 구체예로서는, DIC사 제조의 「HP4032」, 「HP4032D」, 「HP4032SS」(나프탈렌형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「828US」, 「jER828EL」, 「825」, 「에피코트 828EL」(비스페놀A형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「jER807」, 「1750」(비스페놀F형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「jER152」(페놀노블락형 에폭시 수지); 미츠비시 케미컬사 제조의 「630」, 「630LSD」(글리시딜아민형 에폭시 수지); 신닛테츠 스미킨 카가쿠사 제조의 「ZX1059」(비스페놀A형 에폭시 수지와 비스페놀F형 에폭시 수지의 혼합품); 나가세 캄텍스사 제조의 「EX-721」(글리시딜에스테르형 에폭시 수지); 나가세 캄텍스사 제조의 「EX-821」, 「EX-920」(알킬렌옥사이드쇄 함유 선상 지방족 에폭시 수지); 다이셀사 제조의 「셀록사이드 2021P」(에스테르 골격을 갖는 지환식 에폭시 수지); 다이셀사 제조의 「PB-3600」(부타디엔 구조를 갖는 에폭시 수지); 신닛테츠 스미킨 카가쿠사 제조의 「ZX1658」, 「ZX1658GS」(액상 1,4-글리시딜사이클로hex산형 에폭시 수지) 등을 들 수 있다. 이들은, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0096] (B) 성분으로서 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지를 조합하여 사용하는 경우, 그것들의 양비(액상 에폭시 수지:고체상 에폭시 수지)는, 질량비로, 바람직하게는 1:1 내지 1:20, 보다 바람직하게는 1:1.5 내지 1:15, 특히 바람직하게는 1:2 내지 1:10이다. 액상 에폭시 수지와 고체상 에폭시 수지와의 양비가 이러한 범위에 있으므로, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻을 수 있다.
- [0097] (B) 성분의 에폭시 당량은, 바람직하게는 50g/eq. 내지 5000g/eq., 보다 바람직하게는 50g/eq. 내지 3000g/eq., 더욱 바람직하게는 80g/eq. 내지 2000g/eq., 보다 더욱 바람직하게는 110g/eq. 내지 1000g/eq.이다. 이 범위가 됨으로써, 수지 조성물층의 경화물의 가교 밀도가 충분해져, 표면 거칠기가 작은 절연층을 형성할 수 있다. 에폭시 당량은, 1당량의 에폭시기를 포함하는 에폭시 수지의 질량이다. 이 에폭시 당량은, JIS K7236에 따라서 측정할 수 있다.
- [0098] (B) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 바람직하게는 100 내지 5000, 보다 바람직하게는 250 내지 3000, 더욱 바람직하게는 400 내지 1500이다.
- [0099] 수지의 중량 평균 분자량은, 겔 침투 크로마토그래피(GPC)법에 의해, 폴리스티렌 환산의 값으로서 측정할 수 있다.
- [0100] (B) 성분의 함유량은, 양호한 인장 기계 강도, 및 절연 신뢰성을 나타내는 절연층을 얻는 관점에서, 수지 조성물 층의 불휘발 성분을 100질량%로 하였을 때, 바람직하게는 1질량% 이상, 보다 바람직하게는 2질량% 이상, 더욱 바람직하게는 3질량% 이상이다. (C) 성분의 함유량의 상한은, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이하, 특히 바람직하게는 10질량% 이하이다.
- [0101] <(C) 광중합성 모노머>
- [0102] 감광성 수지 조성물은, (C) 성분으로서, 광중합성 모노머를 함유한다. 단, (C) 성분에는 (A) 성분 및 (B) 성분은 포함하지 않는다. (C) 광중합성 모노머를 감광성 수지 조성물에 함유시킴으로써, 광 반응성을 향상시킬 수 있다. (C) 성분으로서, 예를 들어, 1분자 중에 1개 이상의 (메타)아크릴로일기를 갖는 실온에서 액체, 고체 또는 반고형의 감광성 (메타)아크릴레이트 화합물을 사용할 수 있다. 실온이란, 25℃ 정도를 나타낸다.
- [0103] 감광성 (메타)아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면, 2-하이드록시에틸아크릴레이트, 2-하이드록시부틸아크릴레이트 등의 하이드록시알킬(메타)아크릴레이트류; 에틸렌글리콜, 메톡시테트라에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜 등의 글리콜의 모노 또는 디(메타)아크릴레이트류; N,N-디메틸아크릴아미드, N-메틸올아크릴아미드 등의 아크릴아미드류; N,N-디메틸아미노에틸아크릴레이트 등의 아미노알킬(메타)아크릴레이트류; 트리메틸올프로판, 펜타에리스리톨, 디펜타에리스리톨 등의 다가 알코올 또는 이들의 에틸렌옥사이드, 프로필렌옥사이드 혹은 ε-카프로락톤의 부가물의 다가 (메타)아크릴레이트류; 페녹시아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트 등 페놀류, 혹은 그 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드 부가물 등의 (메타)아크릴레이트류; 트리메틸올프로판트리글리시딜에테르 등의 글리시딜에테르로부터 유도되는 에폭시아크릴레이트류, 변성 에폭시아크릴레이트류, 멜라민아크릴레이트류, 및/또는 상기의 아크릴레이트에 대응하는 메타크릴레이트류 등을 들 수 있다. (메타)아크릴레이트란, 아크릴레이트 및 메타크릴레이트를 가리킨다.
- [0104] 이것들 중에서도, 글리콜의 모노 또는 디(메타)아크릴레이트류, 페녹시아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트 등 페놀류, 혹은 그 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드 부가물 등의 (메타)아크릴레이트류, 다가 (메타)아크릴레이트류가 바람직하다.

- [0105] 글리콜의 모노 또는 디(메타)아크릴레이트류로서는, 예를 들면, 폴리테트라메틸렌글리콜디아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0106] 페녹시아크릴레이트, 페녹시에틸아크릴레이트 등 페놀류, 혹은 그 에틸렌옥사이드 혹은 프로필렌옥사이드 부가물 등의 (메타)아크릴레이트류로서는, 예를 들어, E0 변성 비스페놀A형 아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0107] 다가 (메타)아크릴레이트류로서는, 예를 들어, 3가의 아크릴레이트류 또는 메타크릴레이트류가 바람직하고, 3가의 아크릴레이트류 또는 메타크릴레이트류로서는, 1,9-노난디올디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨트리(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판 E0 부가 트리(메타)아크릴레이트, 글리세린 PO 부가 트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨테트라(메타)아크릴레이트, 테트라푸르푸릴알코올올리고(메타)아크릴레이트, 에틸카비톨올리고(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올올리고(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올올리고(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판올리고(메타)아크릴레이트, 펜타에리스리톨올리고(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메탄테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리스리톨헥사(메타)아크릴레이트, N,N,N',N'-테트라키스(β-하이드록시에틸)에틸디아민의 (메타)아크릴산에스테르 등을 들 수 있고, 3가 이상의 아크릴레이트류 또는 메타크릴레이트류로서는, 트리(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, 트리(2-(메타)아크릴로일옥시프로필)포스페이트, 트리(3-(메타)아크릴로일옥시프로필)포스페이트, 트리(3-(메타)아크릴로일-2-하이드록실옥시프로필)포스페이트, 디(3-(메타)아크릴로일-2-하이드록실옥시프로필)(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)포스페이트, (3-(메타)아크릴로일-2-하이드록실옥시프로필)디(2-(메타)아크릴로일옥시에틸)포스페이트 등의 인산트리에스테르(메타)아크릴레이트를 들 수 있다. 이러한 감광성 (메타)아크릴레이트 화합물은 어느 1종을 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 좋다.
- [0108] (C) 광중합성 모노머는, 시판품을 사용할 수 있다. 시판품으로서, 예를 들면 니폰 카야쿠사 제조의 「DPHA」, 다이셀 올렉스사 제조의 「EBECRYL3708」, 니폰 카야쿠사 제조의 「R-551」, 신나카무라 카가쿠 코교사 제조의 「A-PTMG-65」, 큐에이샤 카가쿠사 제조의 「1.9ND」 등을 들 수 있다.
- [0109] (C) 광중합성 모노머의 함유량으로서, 광경화를 촉진시키는 관점에서, 감광성 수지 조성물의 고형분 전체를 100질량%로 한 경우, 바람직하게는 0.5질량% 이상, 보다 바람직하게는 1질량% 이상, 더욱 바람직하게는 1.5질량% 이상이고, 바람직하게는 20질량% 이하, 보다 바람직하게는 15질량% 이하, 더욱 바람직하게는 10질량% 이하이다.
- [0110] <(D) 광중합 개시제>
- [0111] 감광성 수지 조성물은, (D) 성분으로서, 광중합 개시제를 함유한다. (D) 광중합 개시제를 감광성 수지 조성물에 함유시킴으로써, 감광성 수지 조성물을 효율적으로 광경화시킬 수 있다. 이들은 1종 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 조합하여 사용해도 좋다.
- [0112] (D) 광중합 개시제는, 임의의 화합물을 사용할 수 있고, 예를 들면, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드, 2,4,6-트리메틸벤조일-디페닐-포스핀옥사이드 등의 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제; 1,2-옥탄디온, 1-4-(페닐티오)-2-(0-벤조일옥심), 에타논, 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]-, 1-(0-아세틸옥심) 등의 옥심에스테르계 광중합 개시제; 2-벤질-2-디메틸아미노-1-(4-모르폴리노페닐)-1-부타논, 2-(디메틸아미노)-2-[(4-메틸페닐)메틸]-[4-(4-모르폴리닐)페닐]-1-부타논, 2-메틸-1-[4-(메틸티오)페닐]-2-모르폴리노프로판-1-온 등의 α-아미노알킬페논계 광중합 개시제; 벤조페논, 메틸벤조페논, o-벤조일벤조산, 벤조일메틸에테르, 2,2-디에톡시아세토페논, 2,4-디에틸티옥산톤, 디페닐-(2,4,6-트리메틸벤조일)포스핀옥사이드, 에틸-(2,4,6-트리메틸벤조일)페닐포스피네이트, 4,4'-비스(디에틸아미노)벤조페논, 1-하이드록시-사이클로헥실-페닐케톤, 2,2-디메톡시-1,2-디페닐에탄-1-온, 1-[4-(2-하이드록시에톡시)-페닐]-2-하이드록시-2-메틸-1-프로판-1-온, 비스(2,4,6-트리메틸벤조일)-페닐포스핀옥사이드; 술포늄염계 광중합 개시제 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 사용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 이것들 중에서도, 보다 효율적으로 감광성 수지 조성물을 광경화시키는 관점에서, 아실포스핀옥사이드계 광중합 개시제, 및 옥심에스테르계 광중합 개시제 중 어느 하나가 바람직하고, 옥심에스테르계 광중합 개시제가 보다 바람직하다.
- [0113] (D) 광중합 개시제의 구체예로서는, IGM사 제조의 「Omnirad907」, 「Omnirad369」, 「Omnirad379」, 「Omnirad819」, 「OmniradTPO」, BASF사 제조의 「IrgacureOXE-01」, 「IrgacureOXE-02」, 「IrgacureTPO」, 「Irgacure819」, ADEKA사 제조의 「N-1919」, 「NCI-831」 등을 들 수 있다.
- [0114] 또한, 감광성 수지 조성물은, (D) 광중합 개시제와 조합하여, 광중합 개시 조제(助劑)로서, N,N-디메틸아미노벤조산에틸에스테르, N,N-디메틸아미노벤조산이소아밀에스테르, 펜틸-4-디메틸아미노벤조에이트, 트리에틸아민,

트리에탄올아민 등의 제3급 아민을 포함하고 있어도 좋고, 피라졸린류, 안트라센류, 쿠마린류, 키산톤류, 티옥산톤류 등과 같은 광증감제를 포함하고 있어도 좋다. 이들은 어느 1종을 단독으로 사용해도 2종 이상을 병용해도 좋다.

[0115] (D) 광중합 개시제의 함유량으로서는, 감광성 수지 조성물을 충분히 광경화시켜, 절연 신뢰성을 향상시킨다는 관점에서, 감광성 수지 조성물의 불휘발 성분을 100질량%로 한 경우, 바람직하게는 0.001질량% 이상, 보다 바람직하게는 0.005질량% 이상, 더욱 바람직하게는 0.01질량% 이상이다. 한편, 감도 과다에 의한 해상성의 저하를 억제한다는 관점에서, 상한은, 바람직하게는 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 1질량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.5질량% 이하이다. 또한, 감광성 수지 조성물이 광중합 개시 조제를 포함하는 경우에는, (D) 광중합 개시제와 광중합 개시 조제와의 합계 함유량이 상기 범위 내인 것이 바람직하다.

[0116] <(E) 무기 충전재>

[0117] 감광성 수지 조성물은, 상술한 성분 이외에, 임의의 성분으로서, 추가로 (E) 성분으로서 무기 충전재를 함유해도 좋다.

[0118] (E) 무기 충전재의 재료로서는, 무기 화합물을 사용한다. 무기 충전재의 재료의 예로서는, 실리카, 알루미늄, 유리, 코디에라이트, 실리콘 산화물, 황산바륨, 탄산바륨, 탈크, 클레이, 운모분, 산화아연, 하이드로탈사이트, 베마이트, 수산화알루미늄, 수산화마그네슘, 탄산칼슘, 탄산마그네슘, 산화마그네슘, 질화붕소, 질화알루미늄, 질화망간, 붕산알루미늄, 탄산스트론튬, 티탄산스트론튬, 티탄산칼슘, 티탄산마그네슘, 티탄산비스무트, 산화티탄, 산화지르코늄, 티탄산바륨, 티탄산지르콘산바륨, 지르콘산바륨, 지르콘산칼슘, 인산지르코늄, 및 인산티탄산지르코늄 등을 들 수 있다. 이것들 중에서도 실리카, 수산화마그네슘이 적합하고, 수산화마그네슘이 특히 적합하다. 실리카로서는, 예를 들면, 무정형 실리카, 용융 실리카, 결정 실리카, 합성 실리카, 중공 실리카 등을 들 수 있다. 또한, 실리카로서는, 구상 실리카가 바람직하다. (F) 무기 충전재는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 조합하여 사용해도 좋다.

[0119] (E) 성분의 시판품으로서, 예를 들어, 덴카사 제조의 「UFP-20」, 「UFP-30」; 신닛테츠 스미킨 머테리얼즈사 제조의 「SP60-05」, 「SP507-05」; 아도마텍스사 제조의 「SC2050」, 「YC100C」, 「YA050C」, 「YA050C-MJE」, 「YA010C」, 「SC2500SQ」, 「SO-C4」, 「SO-C2」, 「SO-C1」; 토쿠야마사 제조의 「실필 NSS-3N」, 「실필 NSS-4N」, 「실필 NSS-5N」; 코우노시마 카가쿠사 제조의 「EP4-A」 등을 들 수 있다.

[0120] (E) 성분의 비표면적으로서, 바람직하게는 1m<sup>2</sup>/g 이상, 보다 바람직하게는 2m<sup>2</sup>/g 이상, 특히 바람직하게는 3m<sup>2</sup>/g 이상이다. 상한에 특단의 제한은 없지만, 바람직하게는 60m<sup>2</sup>/g 이하, 50m<sup>2</sup>/g 이하 또는 40m<sup>2</sup>/g 이하이다. 비표면적은, BET법에 따라서, 비표면적 측정 장치(마운테크사 제조 Macsorb HM-1210)를 사용하여 시료 표면에 질소 가스를 흡착시키고, BET 다점법을 사용하여 비표면적을 산출함으로써 얻어진다.

[0121] (E) 성분의 평균 입자 직경은, 본 발명의 원하는 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 바람직하게는 0.01μm 이상, 보다 바람직하게는 0.05μm 이상, 특히 바람직하게는 0.1μm 이상이고, 바람직하게는 5μm 이하, 보다 바람직하게는 2μm 이하, 더욱 바람직하게는 1μm 이하이다.

[0122] (E) 성분의 평균 입자 직경은, 미(Mie) 산란 이론에 기초한 레이저 회절·산란법에 의해 측정할 수 있다. 구체적으로는, 레이저 회절 산란식 입자 직경 분포 측정 장치에 의해, 무기 충전재의 입자 직경 분포를 체적 기준으로 작성하고, 그 중간(median) 직경을 평균 입자 직경으로 함으로써 측정할 수 있다. 측정 샘플은, 무기 충전재 100mg, 메틸에틸케톤 10g을 바이알병에 측정하여 담아, 초음파로 10분간 분산시킨 것을 사용할 수 있다. 측정 샘플을, 레이저 회절식 입자 직경 분포 측정 장치를 사용하여, 사용 광원 파장을 청색 및 적색으로 하고, 플로우 셀 방식으로 (E) 성분의 체적 기준의 입자 직경 분포를 측정하고, 얻어진 입자 직경 분포로부터 중간 직경으로서 평균 입자 직경을 산출할 수 있다. 레이저 회절식 입자 직경 분포 측정 장치로서는, 예를 들면 호리바 세이사쿠쇼사 제조 「LA-960」 등을 들 수 있다.

[0123] (E) 성분은, 내습성 및 분산성을 높이는 관점에서, 표면 처리제로 처리되어 있는 것이 바람직하다. 표면 처리제로서는, 예를 들면, 비닐실란계 커플링제, (메타)아크릴계 커플링제, 불소 함유 실란커플링제, 아미노실란계 커플링제, 에폭시실란계 커플링제, 머캅토실란계 커플링제, 실란계 커플링제, 알콕시실란, 오가노실라잔 화합물, 티타네이트계 커플링제 등을 들 수 있다. 그 중에서도, 본 발명의 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 비닐실란계 커플링제, (메타)아크릴계 커플링제, 아미노실란계 커플링제가 바람직하다. 또한, 표면 처리제는, 1종류 단독으로 사용해도 좋고, 2종류 이상을 임의로 조합하여 사용해도 좋다.

[0124] 표면 처리제의 시판품으로서, 예를 들어, 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「KBM1003」(비닐트리에톡시실란), 신에

츠 카가쿠 코교사 제조 「KBM503」(3-메타크릴옥시프로필트리에톡시실란), 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「KBM403」(3-글리시독시프로필트리에톡시실란), 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「KBM803」(3-머캅토프로필트리에톡시실란), 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「KBE903」(3-아미노프로필트리에톡시실란), 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「KBM573」(N-페닐-3-아미노프로필트리에톡시실란), 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「SZ-31」(헥사메틸디실라잔), 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「KBM103」(페닐트리에톡시실란), 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「KBM-4803」(장쇄 에폭시형 실란커플링제), 신에츠 카가쿠 코교사 제조 「KBM-7103」(3,3,3-트리플루오로프로필트리에톡시실란) 등을 들 수 있다.

[0125] 표면 처리제에 의한 표면 처리의 정도는, 무기 충전재의 분산성 향상의 관점에서, 소정의 범위에 들어가는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 무기 충전재 100질량부는, 0.2질량부 내지 5질량부의 표면 처리제로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하고, 0.2질량부 내지 3질량부로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하고, 0.3질량부 내지 2질량부로 표면 처리되어 있는 것이 바람직하다.

[0126] 표면 처리제에 의한 표면 처리의 정도는, 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량에 따라서 평가할 수 있다. 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량은, 무기 충전재의 분산성 향상의 관점에서, 0.02mg/m<sup>2</sup> 이상이 바람직하고, 0.1mg/m<sup>2</sup> 이상이 보다 바람직하고, 0.2mg/m<sup>2</sup> 이상이 더욱 바람직하다. 한편, 수지 바니시의 용융 점도 및 필름 형태에서의 용융 점도의 상승을 억제하는 관점에서, 1mg/m<sup>2</sup> 이하가 바람직하고, 0.8mg/m<sup>2</sup> 이하가 보다 바람직하고, 0.5mg/m<sup>2</sup> 이하가 더욱 바람직하다.

[0127] 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량은, 표면 처리 후의 무기 충전재를 용제(예를 들면, 메틸에틸케톤(MEK))에 의해 세정 처리한 후에 측정할 수 있다. 구체적으로는, 용제로서 충분한 양의 MEK를 표면 처리제로 표면 처리된 무기 충전재에 더하여, 25℃에서 5분간 초음파 세정한다. 상청액을 제거하고, 고형분을 건조시킨 후, 카본 분석계를 사용하여 무기 충전재의 단위 표면적당의 카본량을 측정할 수 있다. 카본 분석계로서는, 호리바 세이사쿠쇼사 제조 「EMIA-320V」 등을 사용할 수 있다.

[0128] (E) 성분의 함유량은, 본 발명의 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 감광성 수지 조성물 중의 불휘발 성분을 100질량%로 한 경우, 바람직하게는 10질량% 이상, 보다 바람직하게는 20질량% 이상, 더욱 바람직하게는 25질량% 이상, 30질량% 이상, 40질량% 이상, 50질량% 이상이고, 바람직하게는 90질량% 이하, 보다 바람직하게는 80질량% 이하, 더욱 바람직하게는 70질량% 이하, 60질량% 이하, 50질량% 이하, 40질량% 이하이다.

[0129] <(F) 용제>

[0130] 감광성 수지 조성물은, 상술한 성분 이외에, 임의의 성분으로서, 추가로 (F) 용제를 함유하고 있어도 있다. (F) 용제를 함유시킴으로써 바니시 점도를 조정할 수 있다. (F) 용제로서는, 유기 용제를 들 수 있다.

[0131] (F) 용제로서는, 예를 들면, 에틸메틸케톤, 사이클로헥사논 등의 케톤류; 톨루엔, 크실렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화수소류; 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸카비톨, 부틸카비톨, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 디프로필렌글리콜모노에틸에테르, 디프로필렌글리콜디에틸에테르, 트리에틸렌글리콜모노에틸에테르 등의 글리콜에테르류; 아세트산에틸, 아세트산부틸, 부틸셀로솔브아세테이트, 카비톨아세테이트, 에틸디글리콜아세테이트 등의 에스테르류; 옥탄, 데칸 등의 지방족 탄화수소류; 석유 에테르, 석유 나프타, 수첨 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등을 들 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 사용된다. 용제를 사용하는 경우의 함유량은, 수지 조성물의 도포성의 관점에서 적절하게 조정할 수 있다.

[0132] <(G) 기타 첨가제>

[0133] 감광성 수지 조성물은, 본 발명의 목적을 저해하지 않는 정도로, (G) 기타 첨가제를 추가로 함유해도 좋다. (G) 기타 첨가제로서는, 예를 들면, 열가소성 수지, 유기 충전재, 멜라민, 유기 벤토나이트 등의 미립자, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 아이오딘 그린, 디아조 옐로우, 크리스탈 바이올렛, 산화티타늄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등의 착색제, 하이드로퀴논, 페노티아진, 메틸하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에테르, 카테콜, 피로갈롤 등의 중합 금지제, 벤톤, 몬모릴로나이트 등의 증점제, 실리콘계, 불소계, 비닐 수지계의 소포제, 브롬화에폭시 화합물, 산 변성 브롬화에폭시 화합물, 안티몬 화합물, 인계 화합물, 방향족 축합 인산에스테르, 함할로젠 축합 인산에스테르 등의 난연제, 페놀계 경화제, 시아네이트에스테르계 경화제 등의 열경화 수지, 등의 각종 첨가제를 첨가할 수 있다.

[0134] 감광성 수지 조성물은, 필수 성분으로서 상기 (A) 내지 (D) 성분을 혼합하고, 임의 성분으로서 상기 (E) 내지 (G) 성분을 적절하게 혼합하고, 또한, 필요에 따라서 3분롤, 볼 밀, 비즈 밀, 샌드 밀 등의 혼련 수단, 혹은 수

퍼 믹서, 플레네터리 믹서 등의 교반 수단에 의해 혼련 또는 교반함으로써 제조할 수 있다.

[0135] <감광성 수지 조성물의 물성, 용도>

[0136] 감광성 수지 조성물은, (A) 성분, (B) 성분, 및 (C) 성분 중 어느 하나에 알킬렌옥사이드쇄를 포함한다. 이때, 하기 수학적 (1)로 표시되는 파라미터 X가 4 이상 25 이하이다. 수학적 (1)을 충족함으로써, 굴곡성 및 절연성이 뛰어난 경화물을 얻는 것이 가능해진다.

[0137] 수학적 (1)

[0138] 
$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100$$

[0139] 상기 수학적 (1)에서,  $M_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체인 경우에는 하기 수학적 (2)로 표시되는 값을 나타낸다. 또한,  $M_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체가 아닌 경우, ((A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 알킬렌옥사이드쇄의 분자량)/((A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 분자량)을 나타낸다. 따라서, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 성분이 공중합체가 아닌 경우,  $M_{AO}$ 는, 그들 각 성분에 차지하는 알킬렌옥사이드쇄의 질량 비율을 나타낸다. N은, (A) 내지 (C) 성분에 포함되는 모든 화합물의 고형분 함유량(질량부)을 나타내고, n은, (A) 내지 (C) 성분에 포함되는 각 화합물의 고형분 함유량(질량부)을 나타낸다. 따라서, X는,  $M_{AO}$ 와 n과의 곱을, 수지 조성물 중의 모든 (A) 내지 (C) 성분의 각각에 대하여 계산하고, 그렇게 해서 얻은 모든 곱의 합을 구하고, 이 합을 N으로 나누어서 백분율로 나타낸 값이다.

[0140] 수학적 (2)

[0141] 
$$\frac{A_{AO}}{A} \times \frac{B_{AO}}{B}$$

[0142] 상기 수학적 (2)에서,  $A_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 알킬렌옥사이드쇄의 분자량을 나타내고, A는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 분자량을 나타내고,  $B_{AO}$ 는, 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 각 모노머의 몰수를 나타내고, B는, 공중합체에 포함되는 전체 모노머의 합계 몰수를 나타낸다.

[0143] 용어 「공중합체」란, 2 이상의 모노머를 사용하여 수행한 중합에 의해 얻어진 폴리머이고, 중량 평균 분자량이 10000 이상의 것을 가리킨다. 공중합체는, 랜덤 공중합, 블록 공중합, 교대 공중합, 및 그래프트 공중합 중 어느 것이라도 좋다.

[0144] 공중합체는, 상기한 바와 같이 랜덤 공중합 등의 형태가 있고, 분자량으로  $M_{AO}$ 의 값을 계산하는 것은 곤란한 경우가 있다. 공중합체는, 통상, 가성성(加成性)이 성립하기 때문에, 분자량으로  $M_{AO}$ 의 값을 계산하는 것이 곤란한 경우, 수학적 (2)를 사용하여  $M_{AO}$ 를 계산할 수 있다. 수학적 (2) 중의  $A_{AO}/A$ 에 의해서, 알킬렌옥사이드쇄의 단위당의 분자량을 구하고, 또한, 수학적 (2) 중의  $B_{AO}/B$ 로 나타낸 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 모노머의 몰비를 곱함으로써, 공중합체에서의  $M_{AO}$ 의 값을 계산할 수 있다. 수학적 (2) 중의 정의에 기재된 「모노머」는, 공중합체에 포함되는 모노머 단위에 상당하는 화합물을 나타낸다. 「모노머 단위」란, 어느 화합물을 중합하여 형성되는 공중합체 중의 부분 구조를 나타낸다.

[0145] 수학적 (1) 중의 X는, 굴곡성 및 절연성이 뛰어난 경화물을 얻는 동시에 해상성을 향상시키는 관점에서, 25 이하이고, 바람직하게는 23 이하, 보다 바람직하게는 20 이하, 더욱 바람직하게는 18 이하이다. 수학적 (1) 중의 X의 하한은, 본 발명의 효과를 현저하게 얻는 관점에서, 4 이상이고, 바람직하게는 5 이상, 보다 바람직하게는 6 이상이다.

[0146] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 광경화시킨 경화물은 해상성이 뛰어나다는 특성을 나타낸다. 이 때문에, 개구 직경이 100  $\mu\text{m}$ 의 둥근 구멍(비아)을 경화물에 의해 형성한 경우에, 그 둥근 구멍의 바닥부에 잔사의 형성을 억제할 수 있다. 비아 바닥 잔사의 평가는, 후술하는 <비아 바닥의 잔사의 평가>에 기재된 방법에 따라서 평가할 수 있다.

[0147] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 광경화시킨 경화물은, 굴곡성이 뛰어나다는 특성을 나타낸다. 굴곡성 측정의

구체예는, 감광성 수지 조성물층을 전면(全面) 노광, 현상, 가열 처리를 수행한 감광성 필름을 사용하여, MIT 내절 피로 시험기를 사용하여 JIS P8115에 준거하여 굴곡성을 평가한다. 이때, 굴곡 횟수의 평균이 통상 100회 이상이고, 바람직하게는 300회 이상이다. 굴곡성의 평가의 상세는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정할 수 있다.

[0148] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 광경화시킨 경화물은, 절연성이 뛰어나다는 특성을 나타낸다. 절연성의 평가의 구체예는, 빗형 배선 패턴 위로부터 감광성 수지 필름에 노광, 현상, 가열 처리한다. 빗형 패턴의 양측에 전극으로서 구리선을 납땀하고, 소정의 전압을 인가하여, 500시간 후의 7개소분의 저항값을 측정한다. 이때, 저항값으로서는, 바람직하게는  $10^8 \Omega$  이상이다. 절연성의 평가의 상세는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정할 수 있다.

[0149] 본 발명의 감광성 수지 조성물을 광경화시킨 경화물은, 통상, 동박과의 사이의 밀착 강도가 뛰어나다는 특성을 나타낸다. 밀착 강도의 평가의 구체예는, 압연 동박에, 유리 에폭시 기판을 첩합한 감광성 수지 조성물층을 첩합하여, 전면 노광, 현상, 가열 처리를 수행한다. 구리의 떼어냄은 일본 공업 규격(JIS C6481)에 준거한 인장 시험기(TSE사 제조 「AC-50C-SL」)를 사용하여 동박을 떼어낸다. 이때, 동박과의 사이의 밀착 강도는, 통상 0.5kgf 이상이다. 밀착 강도의 평가의 상세는, 후술하는 실시예에 기재된 방법에 따라서 측정할 수 있다.

[0150] 본 발명의 감광성 수지 조성물의 용도는, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 필름, 지지체 부착 감광성 필름, 프리프레그 등의 절연 수지 필름, 회로 기판(적층판 용도, 다층 프린트 배선판 용도 등), 솔더 레지스트, 언더필재, 다이 본딩재, 반도체 밀봉재, 구멍 메우기 수지, 부품 매립 수지 등, 감광성 수지 조성물이 필요한 용도에 광범위하게 사용할 수 있다. 그 중에서도, 프린트 배선판의 절연층용 감광성 수지 조성물(감광성 수지 조성물의 경화물을 절연층으로 한 프린트 배선판), 층간 절연층용 감광성 수지 조성물(감광성 수지 조성물의 경화물을 층간 절연층으로 한 프린트 배선판), 도금 형성용 감광성 수지 조성물(감광성 수지 조성물의 경화물 위에 도금이 형성된 프린트 배선판), 및 솔더 레지스트용 감광성 수지 조성물(감광성 수지 조성물의 경화물을 솔더 레지스트로 한 프린트 배선판)로서 적합하게 사용할 수 있다.

[0151] [감광성 필름]

[0152] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 수지 바니시 상태로 지지 기판 위에 도포하고, 유기 용제를 건조시킴으로써 감광성 수지 조성물층을 형성하여, 감광성 필름으로 할 수 있다. 또한, 미리 지지체 위에 형성된 감광성 필름을 지지 기판에 적층하여 사용할 수도 있다. 감광성 필름은 다양한 지지 기판에 적층시킬 수 있다. 지지 기판으로서는 주로, 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 열경화형 폴리페닐렌에테르 기판 등의 기판을 들 수 있다.

[0153] [지지체 부착 감광성 필름]

[0154] 본 발명의 감광성 수지 조성물은, 감광성 수지 조성물층이 지지체 위에 층 형성된 지지체 부착 감광성 필름의 형태로 적합하게 사용할 수 있다. 즉, 지지체 부착 감광성 필름은, 지지체와, 당해 지지체 위에 마련된, 본 발명의 감광성 수지 조성물로 형성된 감광성 수지 조성물층을 포함한다.

[0155] 지지체로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리프로필렌 필름, 폴리에틸렌 필름, 폴리비닐알코올 필름, 트리아세틸아세테이트 필름 등을 들 수 있고, 특히 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름이 바람직하다.

[0156] 시판의 지지체로서는, 예를 들어, 오우지 세이시사 제조의 제품명 「알판 MA-410」, 「E-200C」, 신에츠 필름사 제조 등의 폴리프로필렌 필름, 테이진사 제조의 제품명 「PS-25」 등의 PS 시리즈 등의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되는 것은 아니다. 이러한 지지체는, 감광성 수지 조성물층의 제거를 용이하게 하기 위해, 실리콘 코트제와 같은 박리제를 표면에 도포하고 있는 것이 좋다. 지지체의 두께는, 5 $\mu$ m 내지 50 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하고, 10 $\mu$ m 내지 25 $\mu$ m의 범위인 것이 보다 바람직하다. 두께 5 $\mu$ m 이상으로 함으로써, 현상 전에 수행하는 지지체 박리시에 지지체가 찢어지는 것을 억제할 수 있으며, 두께를 50 $\mu$ m 이하로 함으로써, 지지체 위로부터 노광할 때의 해상도를 향상시킬 수 있다. 또한, 저(低)피쉬아이의 지지체가 바람직하다. 여기서 피쉬아이란, 재료를 열용융하고, 혼련, 압출, 2축 연신, 캐스팅법 등에 의해 필름을 제조할 때에, 재료의 이물, 미용해물, 산화 열화물 등이 필름 중에 포함된 것이다.

[0157] 또한, 자외선 등의 활성 에너지선에 의한 노광시의 광의 산란을 저감하기 위해서, 지지체는 투명성이 뛰어난 것이 바람직하다. 지지체는, 구체적으로는, 투명성의 지표가 되는 탁도(JIS-K6714에서 규격화되어 있는 헤이즈)

가 0.1 내지 5인 것이 바람직하다. 추가로 감광성 수지 조성물층은 보호 필름으로 보호되어 있어도 좋다.

- [0158] 지지체 부착 감광성 필름의 감광성 수지 조성물층을 보호 필름으로 보호함으로써, 감광성 수지 조성물층 표면으로의 먼지 등의 부착이나 흡집을 방지할 수 있다. 보호 필름으로서의 상기 지지체와 동일한 재료에 의해 구성된 필름을 사용할 수 있다. 보호 필름의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 1 $\mu$ m 내지 40 $\mu$ m의 범위인 것이 바람직하고, 5 $\mu$ m 내지 30 $\mu$ m의 범위인 것이 보다 바람직하고, 10 $\mu$ m 내지 30 $\mu$ m의 범위인 것이 더욱 바람직하다. 두께를 1 $\mu$ m 이상으로 함으로써, 보호 필름의 취급성을 향상시킬 수 있고, 40 $\mu$ m 이하로 함으로써 열가성이 좋아지는 경향이 있다. 또한, 보호 필름은, 감광성 수지 조성물층과 지지체와의 접착력에 대하여, 감광성 수지 조성물층과 보호 필름과의 접착력쪽이 작은 것이 바람직하다.
- [0159] 본 발명의 지지체 부착 감광성 필름은, 당업자에게 공지된 방법에 따라서, 예를 들어, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 유기 용제에 용해한 수지 바니시를 조제하여, 지지체 위에 이 수지 바니시를 도포하고, 가열 또는 열풍 분사 등에 의해 유기 용제를 건조시켜서 감광성 수지 조성물층을 형성함으로써 제조할 수 있다. 구체적으로는, 우선, 진공 탈포법 등으로 감광성 수지 조성물 중의 거품을 완전히 제거한 후, 감광성 수지 조성물을 지지체 위에 도포하고, 열풍로(熱風爐) 혹은 원적외선로에 의해 용제를 제거하고, 건조시키고, 이어서 필요에 따라서 얻어진 감광성 수지 조성물층 위에 보호 필름을 적층함으로써, 지지체 부착 감광성 필름을 제조할 수 있다. 구체적인 건조 조건은, 감광성 수지 조성물의 경화성이나 수지 바니시 중의 유기 용제량에 따라서도 다르지만, 30질량% 내지 60질량%의 유기 용제를 포함하는 수지 바니시에 있어서는, 80 $^{\circ}$ C 내지 120 $^{\circ}$ C에서 3분간 내지 13분간으로 건조시킬 수 있다. 감광성 수지 조성물층 중의 잔존 유기 용제량은, 후의 공정에서의 유기 용제의 확산을 방지하는 점에서, 감광성 수지 조성물층의 총량에 대하여 5질량% 이하로 하는 것이 바람직하고, 2질량% 이하로 하는 것이 보다 바람직하다. 당업자는, 간단한 실험에 의해 적절히, 적합한 건조 조건을 설정할 수 있다. 감광성 수지 조성물층의 두께는, 취급성을 향상시키고, 또한 감광성 수지 조성물층 내부의 감도 및 해상도가 저하하는 것을 억제한다는 관점에서, 5 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m의 범위로 하는 것이 바람직하고, 10 $\mu$ m 내지 200 $\mu$ m의 범위로 하는 것이 보다 바람직하고, 15 $\mu$ m 내지 150 $\mu$ m의 범위로 하는 것이 더욱 바람직하고, 20 $\mu$ m 내지 100 $\mu$ m의 범위로 하는 것이 한층 더 바람직하고, 20 $\mu$ m 내지 60 $\mu$ m의 범위로 하는 것이 특히 바람직하다.
- [0160] 감광성 수지 조성물의 도포 방식으로서, 예를 들어, 그라비아 코트 방식, 마이크로 그라비아 코트 방식, 리버스 코트 방식, 키스리버스 코트 방식, 다이 코트 방식, 슬롯 다이 방식, 립 코트 방식, 콤파 코트 방식, 블레이드 코트 방식, 롤 코트 방식, 나이프 코트 방식, 커튼 코트 방식, 챔버 그라비아 코트 방식, 슬롯 오리피스 방식, 스프레이 코트 방식, 딥 코트 방식 등을 들 수 있다.
- [0161] 감광성 수지 조성물은, 수 회로 나누어서 도포해도 좋고, 1회로 도포해도 좋고, 또한 다른 방식을 복수 조합하여 도포해도 좋다. 그 중에서도, 균일 도공성이 뛰어난, 다이 코트 방식이 바람직하다. 또한, 이물 혼입 등을 피하기 위해서, 클린 룸 등의 이물 발생이 적은 환경에서 도포 공정을 실시하는 것이 바람직하다.
- [0162] [프린트 배선판]
- [0163] 본 발명의 프린트 배선판은, 본 발명의 감광성 수지 조성물의 경화물에 의해 형성된 절연층을 포함한다. 당해 절연층은, 솔더 레지스트로서 사용하는 것이 바람직하다.
- [0164] 상세하게는, 본 발명의 프린트 배선판은, 상술한 감광성 필름, 또는 지지체 부착 감광성 필름을 사용하여 제조할 수 있다. 이하, 절연층이 솔더 레지스트인 경우에 대하여 설명한다.
- [0165] <도포 및 건조 공정>
- [0166] 감광성 수지 조성물을 수지 바니시 상태로 직접적으로 회로 기판 위에 도포하고, 유기 용제를 건조시킴으로써, 회로 기판 위에 감광성 필름을 형성한다.
- [0167] 회로 기판으로서, 예를 들어, 유리 에폭시 기판, 금속 기판, 폴리에스테르 기판, 폴리이미드 기판, BT 레진 기판, 열경화형 폴리페닐렌에테르 기판 등을 들 수 있다. 또한, 여기에서 회로 기판이란, 상기와 같은 기판의 편면 또는 양면에 패턴 가공된 도체층(회로)이 형성된 기판을 말한다. 또한 도체층과 절연층을 교대로 적층하여 이루어진 다층 프린트 배선판에 있어서, 당해 다층 프린트 배선판의 최외층의 편면 또는 양면에 패턴 가공된 도체층(회로)으로 되어 있는 기판도, 여기서 말하는 회로 기판에 포함된다. 또한 도체층 표면에는, 흑화 처리, 구리 에칭 등에 의해 미리 조화 처리가 실시되어 있어도 좋다.
- [0168] 도포 방식으로서, 스크린 인쇄법에 의한 전면 인쇄가 일반적으로 많이 사용되고 있지만, 그 외에도 균일하게 도포할 수 있는 도포 방식이면 어떠한 수단을 사용해도 좋다. 예를 들어, 스프레이 코트 방식, 핫멜트 코트 방

식, 바 코트 방식, 어플리케이션 방식, 블레이드 코트 방식, 나이프 코트 방식, 에어 나이프 코트 방식, 커튼 플로우 코트 방식, 롤 코트 방식, 그라비아 코트 방식, 오프셋 인쇄 방식, 딥 코트 방식, 솔질, 기타 통상의 도포 방식은 모두 사용할 수 있다. 도포 후, 필요에 따라서 열풍로 혹은 원적외선로 등에서 건조를 수행한다. 건조 조건은, 80℃ 내지 120℃에서 3분간 내지 13분간으로 하는 것이 바람직하다. 이렇게 하여, 회로 기판 위에 감광성 필름이 형성된다.

[0169] <라미네이트 공정>

[0170] 또한, 지지체 부착 감광성 필름을 사용하는 경우에는, 감광성 수지 조성물층을, 진공 라미네이터를 사용하여 회로 기판의 편면 또는 양면에 라미네이트한다. 라미네이트 공정에 있어서, 지지체 부착 감광성 필름이 보호 필름을 갖고 있는 경우에는 당해 보호 필름을 제거한 후, 필요에 따라서 지지체 부착 감광성 필름 및 회로 기판을 예열(pre-heating)하고, 감광성 수지 조성물층을 가압 및 가열하면서 회로 기판에 압착한다. 지지체 부착 감광성 필름에 있어서는, 진공 라미네이트법에 의해 감압 하에서 회로 기판에 라미네이트하는 방법이 적합하게 사용된다.

[0171] 라미네이트 공정의 조건은, 특별히 한정되는 것은 아니지만, 예를 들면, 압착 온도(라미네이트 온도)를 바람직하게는 70℃ 내지 140℃로 하고, 압착 압력을 바람직하게는 1kgf/cm<sup>2</sup> 내지 11kgf/cm<sup>2</sup>(9.8×10<sup>4</sup>N/m<sup>2</sup> 내지 107.9×10<sup>4</sup>N/m<sup>2</sup>), 압착 시간을 바람직하게는 5초간 내지 300초간으로 하고, 공기압을 20mmHg(26.7hPa) 이하로 하는 감압 하에서 라미네이트하는 것이 바람직하다. 또한, 라미네이트 공정은, 배치식이라도 물을 사용하는 연속식이라도 좋다. 진공 라미네이트법은, 시판의 진공 라미네이터를 사용하여 수행할 수 있다. 시판의 진공 라미네이터로서는, 예를 들어, 닛코 머테리얼즈사 제조 배큘 어플리케이션, 메이키 세이사쿠쇼사 제조 진공 가압식 라미네이터, 히타치 인더스트리얼스사 제조 롤식 드라이 코터, 히타치 에이아이씨사 제조 진공 라미네이터 등을 들 수 있다. 이와 같이 하여, 회로 기판 위에 감광성 필름이 형성된다.

[0172] <노광 공정>

[0173] 도포 및 건조 공정, 혹은 라미네이트 공정에 의해, 회로 기판 위에 감광성 필름이 마련된 후, 이어서, 마스크 패턴을 통해서, 감광성 수지 조성물층의 소정 부분에 활성 광선을 조사하여, 조사부의 감광성 수지 조성물층을 광경화시키는 노광 공정을 수행한다. 활성 광선으로서, 예를 들어, 자외선, 가시광선, 전자선, X선 등을 들 수 있고, 특히 자외선이 바람직하다. 자외선의 조사량은 대략 10mJ/cm<sup>2</sup> 내지 1000mJ/cm<sup>2</sup>이다. 노광 방법에는 마스크 패턴을 프린트 배선판에 밀착시켜서 수행하는 접촉 노광법과, 밀착시키지 않고 평행 광선을 사용하여 노광하는 비접촉 노광법이 있지만, 어느 것을 사용해도 상관 없다. 또한, 감광성 수지 조성물층 위에 지지체가 존재하고 있는 경우에는, 지지체 위에서부터 노광해도 좋고, 지지체를 박리 후에 노광해도 좋다.

[0174] 솔더 레지스트는, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하기 때문에, 해상성이 뛰어나다. 이 때문에, 마스크 패턴에서의 노광 패턴으로서, 예를 들면, 회로 폭(라인; L)과 회로 사이의 폭(스페이스; S)의 비(L/S)가 100 μm/100 μm 이하(즉, 배선 피치 200 μm 이하), L/S=80 μm/80 μm 이하(배선 피치 160 μm 이하), L/S=70 μm/70 μm 이하(배선 피치 140 μm 이하), L/S=60 μm/60 μm 이하(배선 피치 120 μm 이하)의 패턴이 사용 가능하다. 또한, 피치는, 회로 기판 전체에 걸쳐서 동일할 필요는 없다.

[0175] <현상 공정>

[0176] 노광 공정 후, 감광성 수지 조성물층 위에 지지체가 존재하고 있는 경우에는 그 지지체를 제거한 후, 웨트 현상 또는 드라이 현상으로, 광경화되어 있지 않은 부분(미노광부)을 제거하고 현상함으로써, 패턴을 형성할 수 있다.

[0177] 상기 웨트 현상의 경우, 현상액으로서, 알칼리성 수용액, 수계 현상액, 유기 용제 등의 안전하고 안정적이며 조작성이 양호한 현상액이 사용되고, 그 중에서도 알칼리 수용액에 의한 현상 공정이 바람직하다. 또한, 현상 방법으로서, 스프레이, 요동 침지, 브러싱, 스크래핑 등의 공지의 방법이 적절히 채용된다.

[0178] 현상액으로서 사용되는 알칼리성 수용액으로서, 예를 들면, 수산화리튬, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 알칼리 금속 수산화물, 탄산나트륨, 중탄산나트륨 등의 탄산염 또는 중탄산염, 인산나트륨, 인산칼륨 등의 알칼리 금속 인산염, 피로인산나트륨, 피로인산칼륨 등의 알칼리 금속 피로인산염의 수용액이나, 수산화테트라알킬암모늄 등의 금속 이온을 함유하지 않는 유기 염기의 수용액을 들 수 있고, 금속 이온을 함유하지 않고, 반도체 칩에 영향을 주지 않는다는 점에서 수산화테트라메틸암모늄(TMAH)의 수용액이 바람직하다.

- [0179] 이러한 알칼리성 수용액에는, 현상 효과의 향상을 위해서, 계면 활성제, 소포제 등을 현상액에 첨가할 수 있다. 상기 알칼리성 수용액의 pH는, 예를 들어, 8 내지 12의 범위인 것이 바람직하고, 9 내지 11의 범위인 것이 보다 바람직하다. 또한, 상기 알칼리성 수용액의 염기 농도는, 0.1질량% 내지 10질량%로 하는 것이 바람직하다. 상기 알칼리성 수용액의 온도는, 감광성 수지 조성물층의 현상성에 맞춰서 적절하게 선택할 수 있지만, 20℃ 내지 50℃로 하는 것이 바람직하다.
- [0180] 현상액으로서 사용되는 유기 용제는, 예를 들면, 아세톤, 아세트산에틸, 탄소 원자수 1 내지 4의 알콕시기를 갖는 알콕시에탄올, 에틸알코올, 이소프로필알코올, 부틸알코올, 디에틸렌글리콜모노메틸에테르, 디에틸렌글리콜모노에틸에테르, 디에틸렌글리콜모노부틸에테르이다.
- [0181] 이러한 유기 용제의 농도는, 현상액 전량에 대하여 2질량% 내지 90질량%인 것이 바람직하다. 또한, 이러한 유기 용제의 온도는, 현상성에 맞춰서 조절할 수 있다. 또한, 이러한 유기 용제는 단독으로 또는 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 단독으로 사용하는 유기 용제계 현상액으로서는, 예를 들면, 1,1,1-트리클로로에탄, N-메틸피롤리돈, N,N-디메틸포름아미드, 사이클로헥산, 메틸이소부틸케톤,  $\gamma$ -부티로락톤을 들 수 있다.
- [0182] 패턴 형성에 있어서는, 필요에 따라서, 상기한 2종류 이상의 현상 방법을 병용하여 사용해도 좋다. 현상의 방식에는, 딥 방식, 배틀 방식, 스프레이 방식, 고압 스프레이 방식, 브러싱, 슬래핑 등이 있으며, 고압 스프레이 방식이 해상도 향상을 위해서는 적합하다. 스프레이 방식을 채용하는 경우의 스프레이압으로서는, 0.05MPa 내지 0.3MPa가 바람직하다.
- [0183] <열경화(포스트 베이크) 공정>
- [0184] 상기 현상 공정 종료 후, 열경화(포스트 베이크) 공정을 수행하여, 솔더 레지스트를 형성한다. 포스트 베이크 공정으로서는, 고압 수은 램프에 의한 자외선 조사 공정이나 클린 오븐을 사용한 가열 공정 등을 들 수 있다. 자외선을 조사시키는 경우에는 필요에 따라서 그 조사량을 조정할 수 있으며, 예를 들어 0.05J/cm<sup>2</sup> 내지 10J/cm<sup>2</sup> 정도의 조사량으로 조사를 수행할 수 있다. 또한 가열의 조건은, 감광성 수지 조성물 중의 수지 성분의 종류, 함유량 등에 따라서 적절히 선택하면 좋지만, 바람직하게는 150℃ 내지 220℃에서 20분간 내지 180분간의 범위, 보다 바람직하게는 160℃ 내지 200℃에서 30분간 내지 120분간의 범위에서 선택된다.
- [0185] <기타 공정>
- [0186] 프린트 배선판은, 솔더 레지스트를 형성 후, 추가로 구멍 뚫기 공정, 디스미어 공정을 포함해도 좋다. 이러한 공정은, 프린트 배선판의 제조에 사용되는, 담당자에게 공지의 각종 방법에 따라서 실시해도 좋다.
- [0187] 솔더 레지스트를 형성한 후, 원하는 바에 따라, 회로 기관 위에 형성된 솔더 레지스트에 구멍 뚫기 공정을 수행하여 비아 홀, 스투 홀을 형성한다. 구멍 뚫기 공정은, 예를 들어, 드릴, 레이저, 플라즈마 등의 공지의 방법에 의해, 또한 필요에 의해 이러한 방법을 조합하여 수행할 수 있지만, 탄산 가스 레이저, YAG 레이저 등의 레이저에 의한 구멍 뚫기 공정이 바람직하다.
- [0188] 디스미어 공정은, 디스미어 처리하는 공정이다. 구멍 뚫기 공정에서 형성된 개구부 내부에는, 일반적으로, 수지 잔사(스미어)가 부착되어 있다. 이러한 스미어는, 전기 접속 불량률의 원인이 되기 때문에, 이 공정에서 스미어를 제거하는 처리(디스미어 처리)를 실시한다.
- [0189] 디스미어 처리는, 건식 디스미어 처리, 습식 디스미어 처리 또는 이들의 조합에 의해서 실시해도 좋다.
- [0190] 건식 디스미어 처리로서는, 예를 들어, 플라즈마를 사용한 디스미어 처리 등을 들 수 있다. 플라즈마를 사용한 디스미어 처리는, 시판의 플라즈마 디스미어 처리 장치를 사용하여 실시할 수 있다. 시판의 플라즈마 디스미어 처리 장치 중에서도, 프린트 배선판의 제조 용도에 적합한 예로서, 닛신사 제조의 마이크로파 플라즈마 장치, 세키스이 카가쿠 코교사 제조의 상압 플라즈마 에칭 장치 등을 들 수 있다.
- [0191] 습식 디스미어 처리로서는, 예를 들면, 산화제 용액을 사용한 디스미어 처리 등을 들 수 있다. 산화제 용액을 사용하여 디스미어 처리하는 경우, 팽윤액에 의한 팽윤 처리, 산화제 용액에 의한 산화 처리, 중화액에 의한 중화 처리를 이 순으로 수행하는 것이 바람직하다. 팽윤액으로서는, 예를 들어, 아토텍 재팬사 제조의 「스웰링 딥 세큐리간스 P」, 「스웰링 딥 세큐리간스 SBU」 등을 들 수 있다. 팽윤 처리는, 비아 홀 등이 형성된 기관을, 60℃ 내지 80℃로 가열한 팽윤액에 5분간 내지 10분간 침지시킴으로써 수행하는 것이 바람직하다. 산화제 용액으로서는, 알칼리성 과망간산 수용액이 바람직하고, 예를 들면, 수산화나트륨의 수용액에 과망간산칼륨이나 과망간산나트륨을 용해시킨 용액을 들 수 있다. 산화제 용액에 의한 산화 처리는, 팽윤 처리 후의 기관을, 60℃ 내지 80℃로 가열한 산화제 용액에 10분간 내지 30분간 침지시킴으로써 수행하는 것이 바람직하다. 알칼리

성 과망간산 수용액의 시판품으로서는, 예를 들어, 아토텍 재팬사 제조의 「컨센트레이트 컴팩트 CP」, 「도징 솔루션 세큐리간트 P」 등을 들 수 있다. 중화액에 의한 중화 처리는, 산화 처리 후의 기관을, 30℃ 내지 50℃의 중화액에 3분간 내지 10분간 침지시킴으로써 수행하는 것이 바람직하다. 중화액으로서는, 산성의 수용액이 바람직하고, 시판품으로서는, 예를 들어, 아토텍 재팬사 제조의 「리덕션솔루션 세큐리간트 P」를 들 수 있다.

[0192] 건식 디스미어 처리와 습식 디스미어 처리를 조합하여 실시하는 경우, 건식 디스미어 처리를 먼저 실시해도 좋고, 습식 디스미어 처리를 먼저 실시해도 좋다.

[0193] 절연층을 중간 절연층으로서 사용하는 경우도, 솔더 레지스트의 경우와 마찬가지로 수행할 수 있고, 열경화 공정 후에, 구멍 뚫기 공정, 디스미어 공정, 및 도금 공정을 수행해도 좋다.

[0194] 도금 공정은, 절연층 위에 도체층을 형성하는 공정이다. 도체층은, 무전해 도금과 전해 도금을 조합하여 형성해도 좋고, 또한, 도체층과는 역(逆)패턴의 도금 레지스트를 형성하고, 무전해 도금만으로 도체층을 형성해도 좋다. 그 후의 패턴 형성의 방법으로서, 예를 들어, 당업자에게 공지된 서브트랙티브법, 세미 어디티브법 등을 사용할 수 있다.

[0195] [반도체 장치]

[0196] 본 발명의 반도체 장치는, 프린트 배선판을 포함한다. 본 발명의 반도체 장치는, 본 발명의 프린트 배선판을 사용하여 제조할 수 있다.

[0197] 반도체 장치로서는, 전기 제품(예를 들어, 컴퓨터, 휴대 전화, 디지털 카메라 및 텔레비전 등) 및 탈 것(예를 들어, 자동 이륜차, 자동차, 전차, 선박 및 항공기 등) 등에 제공되는 각종 반도체 장치를 들 수 있다.

[0198] 본 발명의 반도체 장치는, 프린트 배선판의 도통 개소에, 부품(반도체 칩)을 실장함으로써 제조할 수 있다. 「도통 개소」란, 「프린트 배선판에서의 전기 신호를 전달하는 개소」로서, 그 장소는 표면이라도, 매립된 개소라도 어느 쪽이라도 상관 없다. 또한, 반도체 칩은 반도체를 재료로 하는 전기 회로 소자이면 특별히 한정되지 않는다.

[0199] 본 발명의 반도체 장치를 제조할 때의 반도체 칩의 실장 방법은, 반도체 칩이 유효하게 기능하기만 하면, 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로는, 와이어 본딩 실장 방법, 플립 칩 실장 방법, 범플리스 빌드업층(BBUL)에 의한 실장 방법, 이방성 도전 필름(ACF)에 의한 실장 방법, 비도전성 필름(NCF)에 의한 실장 방법, 등을 들 수 있다. 여기에서, 「범플리스 빌드업층(BBUL)에 의한 실장 방법」이란, 「반도체 칩을 프린트 배선판의 오목부에 직접 매립하여, 반도체 칩과 프린트 배선판 위의 배선을 접속시키는 실장 방법」이다.

[0200] [실시예]

[0201] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이러한 실시예에 한정되는 것은 아니다. 또한, 이하의 기재에 있어서, 양을 나타내는 「부」 및 「%」는, 별도 명시가 없는 한, 각각 「질량부」 및 「질량%」를 의미한다.

[0202] (합성예 1: 수지 (A-1)의 합성)

[0203] 4구 플라스크에, 비스페놀A 60.8부(0.26mol), 비스페놀A형 에폭시 화합물(YD8125, 신닛테츠 카가쿠사 제조) 43.4부(0.11mol), 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르(EX861, 나가세 캠텍스사 제조) 145.8부(0.13mol), 촉매로서 트리페닐포스핀 1.25부, N,N-디메틸벤질아민 1.25부, 용제로서 톨루엔 250부를 주입하고, 질소 기류 하, 교반하면서 110℃로 승온시키고 8시간 반응시켜, 하이드록실기 함유 수지를 얻었다. 다음으로, 산 무수물로서 무수 숙신산(리카시드 SA, 신니폰 리카사 제조) 49.8부(0.48mol)를 투입하고, 110℃인 채로 4시간 반응시켰다. FT-IR 측정으로 산 무수물기의 흡수 손실을 확인 후, 실온까지 냉각하였다. 다음으로, 교반하면서 글리시딜메타크릴레이트(GMA, 니치유사 제조) 41.1부(0.29mol), 중합 금지제로서 하이드로퀴논 0.17부를 투입하고, 80℃에서 8시간 반응시켰다. 반응 종료 후, 산 무수물로서 리카시드 SA(신니폰 리카 가부시키키가이샤 제조: 무수 숙신산) 26.0부(0.25mol)를 투입하고, 80℃인 채로 4시간 반응시켰다. FT-IR 측정으로 산 무수물기의 흡수가 소실되어 있는 것을 확인 후, 실온까지 냉각하였다. 이 용액에 메틸에틸케톤을 첨가하여 고형분이 50%가 되도록 조정하였다. 얻어진 수지 (A-1)의 중량 평균 분자량은 20000, 수지 고형분의 산가는 70mgKOH/g이었다.

[0204] 수지 (A-1)은 공중합체이다. 이 때문에, 수학적 (2)에 의해 수학적 (1) 중의  $M_{40}$ 를 구하였다. 구체적으로는 이하와 같이 구하였다.

[0205] 알킬렌옥사이드쇄를 갖는 모노머는 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르(EX861)이다. EX861의 분자량은 1098이기

때문에 수학적 (2) 중의 A는 1098이다. 또한, 알킬렌옥사이드쇄의 분자량은 968이기 때문에, 수학적 (2) 중의 A<sub>90</sub>는 968이다.

[0206] 수지 (A-1)은, 비스페놀A, 비스페놀A형 에폭시 화합물, 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, 무수 숙신산, 및 글리시딜메타크릴레이트의 공중합체이다. 알킬렌옥사이드쇄를 포함하는 모노머는 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르이기 때문에, 수학적 (2) 중의 B<sub>90</sub>는 0.13이 된다. 또한, 수학적 (2) 중의 B는 0.26+0.11+0.13+0.48+0.29+0.25=1.52가 된다.

[0207] 따라서, 수학적 (2)는, (968/1098)×(0.13/1.52)≒0.08이 된다.

[0208] (합성예 2: 폴리머 1의 합성)

[0209] 4구 플라스크에, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 510g, 메틸메타크릴레이트 50g, 부틸메타크릴레이트 90g, 하이드록시에틸메타크릴레이트 60g 및 아조비스이소부티로니트릴 2g을 첨가하고, 질소 가스를 붙어 넣으면서, 80℃에서 6시간 가열하였다. 얻어진 폴리머 1의 중량 평균 분자량은 40000이었다.

[0210] (수지 바니시의 조제)

[0211] 하기의 배합표에 나타내는 바와 같이 수지 재료를 배합하여, 고속 회전 믹서를 사용하여 수지 바니시를 얻었다.

표 1

		실시예								비교예		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
(A) 성분	(A-1)						50		50			
	ZFR-1491H	50	50	50	50	50			50		50	50
	ZAR-2000H											
(B) 성분	EX-821	2.5			5		2.5				5	
	EX-920		2.5			3						
	NC3000H	7.5	7.5	10	5	10	7.5	10	10	10	5	10
(C) 성분	R-551	7	7		5	8	7	8				
	A-PTMG-65	3	3	7	5						10	
	1.9ND			3		3		3	3	10		10
(D) 성분	NCI-831	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(E) 성분	EP4-A	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135
(F) 성분	MEK	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
기타	폴리머 1											100
합계 함유량 (질량부)		235.02	235.02	235.02	235.02	239.02	232.02	236.02	228.02	235.02	235.02	255.02
고형분 함유량 (질량부)		190.02	190.02	190.02	190.02	194.02	177.02	191.02	173.02	190.02	200.02	180.02
(A) 내지 (B) 성분의 합계 고형분 함유량 (질량부)		55.0	55.0	55.0	55.0	59.0	42.0	56.0	38.0	55.0	65.0	20.0
x		11.5	11.4	10.6	15.9	7.5	14.8	4.9	6.3	0	30.0	0
비아 바닥 잔사		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
굴곡성		◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	◎	◎
구리 밀착력		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
절연성		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0212]

[0213] 표 중의 약어 등은 이하와 같다.

[0214] · (A-1): 합성예 1에서 합성한 수지 (A-1), 고형분 50%의 메틸에틸케톤 용액, M<sub>40</sub>×100=8

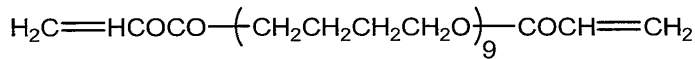
[0215] · ZFR-1491H: bis-F골격 함유 산 변성 에폭시아크릴레이트, 니폰 카야쿠사 제조, EDGAc(에틸디글리콜아세테이트)컷, 고형분 70%, M<sub>40</sub>×100=0

[0216] · ZAR-2000: bis-A골격 함유 산 변성 에폭시아크릴레이트, 니폰 카야쿠사 제조, EDGAc컷, 고형분 70%, M<sub>40</sub>×100=0

[0217] · EX-821: 폴리에틸렌글리콜디글리시딜에테르, n=4, 에폭시 당량 185g/eq., 나가세 캄텍스사 제조, M<sub>40</sub>×100=58

[0218] · EX-920: 폴리프로필렌글리콜디글리시딜에테르, n=3, 에폭시 당량 176g/eq., 나가세 캄텍스사 제조) M<sub>40</sub>×100=57

- [0219] · NC3000H: 비페닐형 에폭시 수지(니폰 카야쿠사 제조, 에폭시 당량 약 272g/eq.),  $M_{40} \times 100 = 0$
- [0220] · R-551: EO 변성 bis페놀A형 아크릴레이트, 니폰 카야쿠사 제조,  $M_{40} \times 100 = 34$
- [0221] · A-PTMG-65: 폴리테트라메틸렌글리콜 #650 디아크릴레이트, 신나카무라 카가쿠 코교사 제조,  $M_{40} \times 100 = 83$
- [0222] · 1.9ND-A: 1.9-노난디올디아크릴레이트, 쿄에이사 카가쿠사 제조,  $M_{40} \times 100 = 0$
- [0223] · NCI-831: 옥시메스테르계 광중합 개시제, ADEKA사 제조,
- [0224] · EP4-A: 아미노실란 처리를 실시한 수산화마그네슘(코우노시마 카가쿠사 제조)
- [0225] · MEK: 메틸에틸케톤, 준세이 카가쿠사 제조
- [0226] · 폴리머 1: 합성에 2에서 합성한 폴리머 1, 고형분 25%의 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 용액,  $M_{40} \times 100 = 8$
- [0227] 신나카무라 카가쿠 코교사 제조의 「A-PTMG-65」는 이하의 구조식을 갖는다. A-PTMG-65는 공중합체가 아니기 때문에, 수학적 (1)에 의해  $M_{40}$ 를 구하였다.



- [0228]
- [0229] A-PTMG-65의 분자량은 774이다. 또한, 알킬렌옥사이드쇄의 분자량은 648( $72 \times 9 = 648$ )이다. 따라서,  $M_{40}$ 는,  $648/774 \approx 0.83$ 이다.
- [0230] 실시예 1의 수학적 (1) 중의 X는, 이하와 같이 해서 구하였다.
- [0231]  $X = \{(2.5 \div 55) \times 58\} + \{(7 \div 55) \times 34\} + \{(3 \div 55) \times 83\} \approx 11.5$
- [0232] (지지체 부착 감광성 필름의 제작)
- [0233] 지지체로서 알키드 수지계 이형제(린텍사 제조 「AL-5」)로 이형 처리한 PET 필름(토레사 제조 「루미라 T6AM」, 두께 38  $\mu m$ , 연화점 130 $^{\circ}C$ , 「이형 PET」)을 준비하였다. 조제한 수지 바니시를 이러한 이형 PET에 건조 후의 감광성 수지 조성물층의 두께가 25  $\mu m$ 가 되도록, 다이 코터로 균일하게 도포하고, 80 $^{\circ}C$ 에서 120 $^{\circ}C$ 로 건조함으로써, 지지체 부착 감광성 필름을 얻었다.
- [0234] (평가용 적층체의 형성)
- [0235] 두께 18  $\mu m$ 의 구리층을 패터닝한 회로가 형성되어 있는 유리 에폭시 기판(동장 적층판)의 구리층에 대하여, 유기산을 포함하는 표면 처리제(CZ8100, 맥사 제조)에 의한 처리로 조화를 실시하였다. 다음으로 실시예, 비교예에 의해 얻어진 지지체 부착 감광성 필름의 감광성 수지 조성물층이 구리층의 표면과 접하도록 배치하고, 진공 라미네이터(닛코 머테리얼즈사 제조, VP160)를 사용하여 적층하고, 상기 동장 적층판과, 상기 감광성 수지 조성물층과, 상기 지지체가 이 순으로 적층된 적층체를 형성하였다. 압착 조건은, 배기 시간 30초간, 압착 온도 80 $^{\circ}C$ , 압착 압력 0.7MPa, 가압 시간 30초간으로 하였다. 당해 적층체를 실온 30분 이상 정치하고, 당해 적층체의 지지체 위로부터, 둥근 구멍 패턴을 사용한 패턴 형성 장치를 사용하여, 자외선으로 노광을 수행하였다. 노광 패턴은 개구: 50  $\mu m$ /60  $\mu m$ /70  $\mu m$ /80  $\mu m$ /90  $\mu m$ /100  $\mu m$ 의 둥근 구멍(비아), L/S(라인/스페이스): 50  $\mu m$ /50  $\mu m$ , 60  $\mu m$ /60  $\mu m$ , 70  $\mu m$ /70  $\mu m$ , 80  $\mu m$ /80  $\mu m$ , 90  $\mu m$ /90  $\mu m$ , 100  $\mu m$ /100  $\mu m$ 의 라인 앤드 스페이스, 1cm $\times$ 2cm의 사각형을 묘화시키는 석영 유리 마스크를 사용하였다. 실온에서 30분간 정치한 후, 상기 적층체로부터 지지체를 벗겨냈다. 당해 적층체 위의 절연층의 전면에, 현상액으로서 30 $^{\circ}C$ 의 1질량% 탄산나트륨 수용액을 스프레이압 0.2MPa로 2분간의 스프레이 현상을 수행하였다. 스프레이 현상 후, 1J/cm $^2$ 의 자외선 조사를 수행하고, 추가로 180 $^{\circ}C$ , 30분간의 가열 처리를 수행하여, 개구부를 갖는 절연층을 당해 지지체 위에 형성하였다. 이것을 평가용 적층체로 하였다.
- [0236] <비아 바닥 잔사의 평가>
- [0237] 평가용 적층체로 형성한 100  $\mu m$ 의 둥근 구멍에 있어서, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0238] ○: 잔사가 없음.

- [0239] ×: 잔사가 관찰된다, 혹은 막이 박리 또는 수지가 일부 용해되어 있다.
- [0240] <굴곡성의 평가>
- [0241] 실시예, 비교예에서 얻어진 지지체 부착 감광성 필름의 감광성 수지 조성물층에 전면 노광, 현상, 가열 처리를 실시하였다. 노광, 현상, 가열 처리 조건은 평가용 적층체의 형성 조건과 동일하게 하였다. 지지체를 박리하여, 경화물 필름을 얻었다. 이 경화물 필름을 15mm×110mm로 재단하고, MIT 내절 피로 시험기(토요세이키사 제조)를 사용하여 굴곡성을 평가하였다. 시험은 JIS P8115에 준거하여 수행하고, 장력: 500g, 시험 속도: 175회/분, 구부림 각도: 135°, 구부림 클램프의 R: 0.38mm로 하였다. 파단까지의 구부림 횟수를 카운트하여, 3회의 굴곡 횟수의 평균을 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0242] ◎: 300회 이상
- [0243] ○: 100회 이상 300회 미만
- [0244] ×: 100회 미만
- [0245] <구리 밀착력의 평가>
- [0246] 10%의 황산으로 세정과 건조를 실시한 압연 동박(JX 닛코 닛세키 킨조쿠사 제조, BHY-22B-T, 두께 18μm)을 준비하였다. 압연 동박의 광택면에, 지지체 부착 감광성 필름을 첩합하여, 전면 노광, 현상, 가열 처리를 실시하여, 기판을 얻었다. 노광, 현상, 및 가열 처리의 조건은 굴곡성의 평가와 동일하게 하였다. 얻어진 기판의 절연층측과 유리 에폭시 기판을 접합하여, 동박의 떼어냄 강도를, 일본 공업 규격(JIS C6481)에 준거한 인장 시험기(TSE사 제조, 「AC-50C-SL」)를 사용하여 측정하고, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0247] ○: 밀착 강도가 0.5kgf 이상
- [0248] ×: 밀착 강도가 0.5kgf 미만
- [0249] <절연성(HHBT)의 평가>
- [0250] 지지체 부착 감광성 필름의 지지체 위로부터, L(배선 폭)/S(간격)=20μm/20μm의 빗형 배선 패턴을 사용하여, 자외선으로 전면 노광, 현상, 및 가열 처리를 실시하였다. 전면 노광, 현상, 및 가열 처리의 조건은 평가용 적층체의 형성 조건과 동일하게 하였다. 빗형 배선 패턴의 양측에 전극으로서 구리를 납땀하고, 85℃, 85%RH에서 50V의 전압을 인가하여, 500시간 후에 저항값(Ω)을 측정하고, 7개소분의 저항값으로부터, 평균값을 산출하여, 이하의 기준으로 평가하였다.
- [0251] ○: 저항값의 평균값이 10<sup>8</sup>Ω 이상
- [0252] ×: 저항값의 평균값이 10<sup>8</sup>Ω 미만
- [0253] 상기 표의 결과로부터, 본 발명의 감광성 수지 조성물을 사용하면, 현상성, 굴곡성, 밀착성 및 절연성이 양호해지는 것을 알 수 있었다. 비교예 3에 대해서는, 알킬렌옥사이드쇄를 갖는 아크릴 폴리머(폴리머 1)를 사용하고 있지만, 폴리머 1은 열가소성 수지이므로 경화계에 포함되지 않기 때문에, 원하는 결과가 얻어지지 않았던 것으로 생각된다.
- [0254] 각 실시예에 있어서, (E) 성분 및 (F) 성분을 함유하지 않는 경우라도, 정도에 차는 있으나 상기 실시예와 동일한 결과에 귀착되는 것을 확인하고 있다.