(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119234184 A
(43)申请公布日 2024.12.31

(21)申请号 202380037457.7
(22)申请日 2023.03.08
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.30
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/008746 2023.03.08
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/185060 JA 2024.09.12
(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本
(72)发明人 今野忧子 片木秀行 山田薰平 野尻刚
(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 陈彦 孔博
(51)Int.Cl.
G03F 7/004(2006.01)

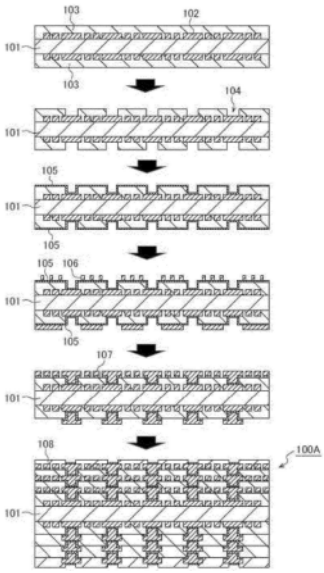
权利要求书2页 说明书27页 附图1页

(54)发明名称

感光性树脂组合物、感光性树脂膜、多层印刷布线板及半导体封装、以及多层印刷布线板的制造方法

(57)摘要

本发明提供一种感光性树脂组合物,其含有(X)作为真密度小于或等于1,500kg/m^{3}的实心粒子的无机填充材料。另外,提供使用该感光性树脂组合物形成的感光性树脂膜。而且,提供含有使用该感光性树脂组合物或该感光性树脂膜形成的层间绝缘层而成的多层印刷布线板,并且还提供该多层印刷布线板的制造方法。而且,还提供包含该多层印刷布线板和半导体元件的半导体封装。



CN 119234184 A

1.一种感光性树脂组合物,其含有(X)作为真密度小于或等于1,500kg/m^3的实心粒子的无机填充材料。

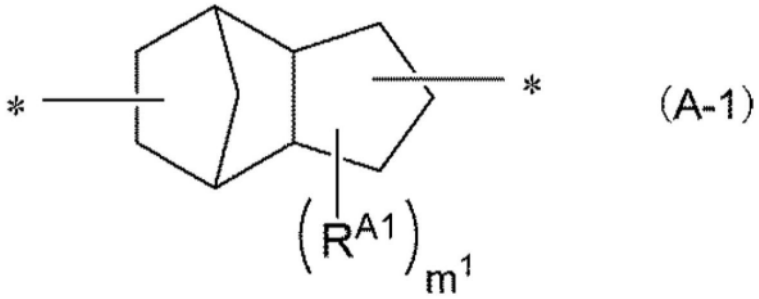
2.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(X)成分的体积平均粒径为0.3～3μm。

3.根据权利要求1或2所述的感光性树脂组合物,所述(X)成分的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计为1～45体积%。

4.根据权利要求1～3中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(A)具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物及(B)热固性树脂。

5.根据权利要求4所述的感光性树脂组合物,所述(A)成分包含下述通式(A-1)所示的脂环式骨架,

[化1]



(A-1)

式中,R^{A1}表示碳原子数1～12的烷基,可在所述脂环式骨架中的任何位置取代,m^1为0～6的整数,*为与其他结构的键合部位。

6.根据权利要求4或5所述的感光性树脂组合物,所述(A)成分的酸性取代基与所述(B)成分的环氧基的当量比即环氧基/酸性取代基为0.5～6.0。

7.根据权利要求1～6中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(C)交联剂。

8.根据权利要求1～7中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(D)弹性体。

9.根据权利要求1～8中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(E)有机填充材料。

10.根据权利要求9所述的感光性树脂组合物,所述(E)成分包含由选自由具有氟原子的树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚苯醚和有机硅组成的组中的至少1种形成的树脂粒子。

11.根据权利要求9或10所述的感光性树脂组合物,所述(E)成分的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计为1～45体积%。

12.根据权利要求1～11中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(H)光聚合引发剂。

13.根据权利要求12所述的感光性树脂组合物,其包含2种以上的所述(H)成分。

14.一种光通孔形成用感光性树脂组合物,其包含权利要求1～13中任一项所述的感光性树脂组合物。

15.一种感光性树脂膜,其使用权利要求1～13中任一项所述的感光性树脂组合物形成。

16.一种多层印刷布线板,其含有使用权利要求1～13中任一项所述的感光性树脂组合物或权利要求15所述的感光性树脂膜形成的层间绝缘层。

17.一种半导体封装,其包含权利要求16所述的多层印刷布线板、以及半导体元件。

18.一种多层印刷布线板的制造方法,其包含下述(1)、(2)和(4):

(1):将权利要求15所述的感光性树脂膜层压于电路基板的单面或两面;

(2):对所述(1)中进行了层压的感光性树脂膜进行曝光和显影,从而形成具有通孔的层间绝缘层;以及

(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、多层印刷布线板及半导体封装、以及多层印刷布线板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、感光性树脂膜、多层印刷布线板及半导体封装、以及多层印刷布线板的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,电子设备的小型化和高性能化不断发展,多层印刷布线板由于电路层数的增加、布线的微细化而高密度化不断发展。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,除了要求布线的微细化以外,还要求绝缘层的薄膜化及层间连接用的通孔(via)(也称为导通孔(viahole))的进一步小径化。

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

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

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

[0006] 在这样的状况下,作为能够一并形成多个通孔的方法,提出了如下方法:使用含有酸改性含乙烯基环氧树脂、光聚合性化合物、光聚合引发剂、无机填充材料和硅烷化合物、且无机填充材料的含量为10~80质量%的感光性树脂组合物,通过光刻法一并形成多个小径通孔(例如,参照专利文献2)。

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

[0008] 近年来,要求基板材料应用于使用高频带的电波的第五代移动通信系统(5G)天线以及使用更高频带的电波的毫米波雷达。因此,作为目标之一,需要开发“10GHz频带”下的相对介电常数进一步得到改善的树脂组合物。然而,在专利文献2的技术中,10GHz频带下的相对介电常数存在改善的余地。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开平7-304931号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2017-116652号公报

发明内容

[0013] 发明所要解决的课题

[0014] 本发明人等为了降低10GHz频带下的相对介电常数,研究了使感光性树脂组合物中含有具有非常低的相对介电常数的聚四氟乙烯(以下称为PTFE)粒子。然而,仅使感光性树脂组合物中含有PTFE时,虽然确实能够降低相对介电常数,但产生了与铜镀层的粘接强度降低这样的问题,判明了难以兼顾10GHz频带下的相对介电常数和与铜镀层的粘接强度。

[0015] 因此,本公开的目的在于,提供表现出10GHz频带下的优异的相对介电常数和与铜镀层的高粘接强度的感光性树脂组合物、以及使用该感光性树脂组合物形成的感光性树脂膜,并且,提供多层印刷布线板及其制造方法、以及半导体封装。

[0016] 用于解决课题的手段

[0017] 本发明人等反复进行了深入研究,结果发现,通过本公开能够实现上述目的。

[0018] 本公开包括下述的实施方式[1]~[18]。

[0019] [1]一种感光性树脂组合物,其含有(X)作为真密度小于或等于1,500kg/m^3的实心粒子的无机填充材料。

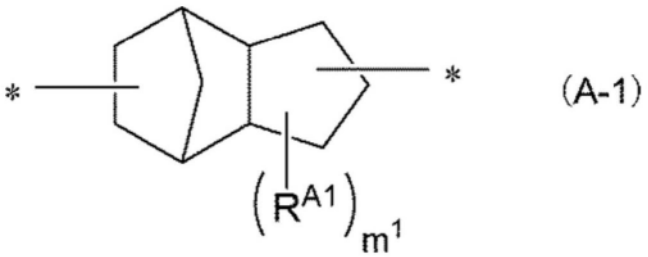
[0020] [2]如上述[1]所述的感光性树脂组合物,上述(X)成分的体积平均粒径为0.3~3μm。

[0021] [3]如上述[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,上述(X)成分的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计为1~45体积%。

[0022] [4]如上述[1]~[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(A)具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物和(B)热固性树脂。

[0023] [5]如上述[4]所述的感光性树脂组合物,上述(A)成分包含下述通式(A-1)所示的脂环式骨架。

[0024] [化1]

[0025] 

[0026] (式中,R^{A1}表示碳原子数1~12的烷基,可在上述脂环式骨架中的任何位置取代。m^1为0~6的整数。*为与其他结构的键合部位。)

[0027] [6]如上述[4]或[5]所述的感光性树脂组合物,上述(A)成分的酸性取代基与上述(B)成分的环氧基的当量比[环氧基/酸性取代基]为0.5~6.0。

[0028] [7]如上述[1]~[6]中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(C)交联剂。

[0029] [8]如上述[1]~[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(D)弹性体。

[0030] [9]如上述[1]~[8]中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(E)有机填充材

料。

[0031] [10]如上述[9]所述的感光性树脂组合物,上述(E)成分包含由选自由具有氟原子的树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚苯醚和有机硅组成的组中的至少1种形成的树脂粒子。

[0032] [11]如上述[9]或[10]所述的感光性树脂组合物,上述(E)成分的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计为1～45体积%。

[0033] [12]如上述[1]～[11]中任一项所述的感光性树脂组合物,其还含有(H)光聚合引发剂。

[0034] [13]如上述[12]所述的感光性树脂组合物,其包含2种以上的上述(H)成分。

[0035] [14]一种光通孔形成用感光性树脂组合物,其包含上述[1]～[13]中任一项所述的感光性树脂组合物。

[0036] [15]一种感光性树脂膜,其是使用上述[1]～[13]中任一项所述的感光性树脂组合物而形成的。

[0037] [16]一种多层印刷布线板,其含有使用上述[1]～[13]中任一项所述的感光性树脂组合物或上述[15]所述的感光性树脂膜形成的层间绝缘层。

[0038] [17]一种半导体封装,其包含上述[16]所述的多层印刷布线板、以及半导体元件。

[0039] [18]一种多层印刷布线板的制造方法,其包含下述(1)、(2)和(4)。

[0040] (1):将上述[15]所述的感光性树脂膜层压于电路基板的单面或两面。

[0041] (2):对上述(1)中进行了层压的感光性树脂膜进行曝光和显影,从而形成具有通孔的层间绝缘层。

[0042] (4):在上述层间绝缘层上形成电路图案。

[0043] 发明效果

[0044] 根据本公开,能够提供表现出10GHz频带下的优异的相对介电常数和与铜镀层的高粘接强度的感光性树脂组合物。另外,能够提供使用该感光性树脂组合物形成的感光性树脂膜。而且,能够提供含有使用该感光性树脂组合物或该感光性树脂膜形成的层间绝缘层而成的多层印刷布线板,并且还能够提供该多层印刷布线板的制造方法。此外,能够提供包含该多层印刷布线板和半导体元件的半导体封装。

附图说明

[0045] [图1]是表示将本实施方式的感光性树脂膜用作表面保护层和层间绝缘层中的至少一者的材料的多层印刷布线板的制造工序的一个方式的示意图。

具体实施方式

[0046] 在本说明书中记载的数值范围中,该数值范围的上限值或下限值可以置换为实施例中所示的值。另外,数值范围的下限值及上限值可分别与其他数值范围的下限值或上限值任意组合。在数值范围“AA～BB”的表述中,两端的数值AA和BB分别作为下限值和上限值包含在数值范围内。

[0047] 在本说明书中,例如,“大于或等于10”这样的记载是指10和大于10的数值,数值不同的情况也以此为基准。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。

[0048] 本说明书中,关于感光性树脂组合物中的各成分的含量,在存在多种相当于各成分的物质的情况下,只要没有特别说明,则是指感光性树脂组合物中存在的该多种物质的合计含量。

[0049] 本说明书中,“成环碳原子数”是指形成环所需的碳原子数,不包括环所具有的取代基的碳原子数。例如,环己烷骨架和甲基环己烷骨架的成环碳原子数均为6。

[0050] “(甲基)丙烯酸XX”这一表述是指丙烯酸XX及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。

[0051] 在本说明书中,“相对介电常数”即使没有特别说明,也是10GHz频带下的相对介电常数。

[0052] 另外,将本说明书中的记载事项任意组合而成的方式也包含在本实施方式中。

[0053] [感光性树脂组合物]

[0054] 本公开的一个实施方式(以下,有时简称为本实施方式)的感光性树脂组合物是含有(X)作为真密度小于或等于1,500kg/m^3的实心粒子的无机填充材料的感光性树脂组合物。

[0055] 在此,在本说明书中,有时将上述成分简称为“(X)成分”,对于其他成分,有时也进行同样的省略。

[0056] 需要说明的是,本说明书中,“树脂成分”为后述的(A)成分和(B)成分等,也包括根据需要可以含有的其他成分(例如(C)、(D)、(E)、(F)、(G)、(H)和(I)成分等),但不包括(X)成分、其他无机填充材料和颜料等无机化合物。另外,“固体成分”是指除了感光性树脂组合物中所含的水和后述的稀释剂以外的不挥发成分,也包括在25℃附近的室温下为液态、糖稀状和蜡状的物质。

[0057] 本实施方式的感光性树脂组合物在10GHz频带下的相对介电常数优异,并且适合于利用光刻法的通孔形成(也称为光通孔形成),因此,适合于形成选自由光通孔和层间绝缘层组成的组中的1种以上。在此,在本公开中,例如在如层间绝缘层等那样表述为“层”的情况下,除了作为实心层的方式以外,不是实心层而是至少一部分成为岛状的方式、开孔的方式、以及与邻接层的界面变得不明确的情况等也包含于“层”。另外,上述实心层是指没有特别实施加工的片状的层。

[0058] 需要说明的是,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。

[0059] 以下,在对(X)成分进行详述后,对本实施方式的感光性树脂组合物可含有的其他各成分进行详述。

[0060] <(X)作为真密度小于或等于1,500kg/m^3的实心粒子的无机填充材料>

[0061] 本实施方式的感光性树脂组合物通过含有作为真密度小于或等于1,500kg/m^3的实心粒子的无机填充材料作为(X)成分,从而表现出10GHz频带下的优异的相对介电常数和与铜镀层的高粘接强度。在此,(X)成分的真密度是利用干式自动密度计“AccuPycII 1340”(株式会社岛津制作所制)测定的值,更详细而言,是按照实施例中记载的方法测定的值。另外,在本公开中,“实心粒子”是指由利用干式自动密度计(详细而言,实施例中记载的方法)测定的真密度求出的中空率小于或等于60%(包括0%,即0~60%)的粒子,在利用该方法测定的中空率大于60%的情况下,称为“中空粒子”。因此,例如,即使内部为多孔质状的粒

子,只要上述中空率小于或等于60%,则也包含在实心粒子中。

[0062] 从相对介电常数和与铜镀层的粘接强度的观点出发,实心粒子的上述中空率优选小于或等于55%,更优选小于或等于50%,进一步优选小于或等于45%,特别优选小于或等于43%。上述中空率的下限值没有特别限制,可以大于或等于0%,可以大于或等于5%,可以大于或等于15%,可以大于或等于25%,可以大于或等于30%,可以大于或等于32%,可以大于或等于34%,可以大于或等于37%。需要说明的是,上述中空率的求法如实施例中记载的那样。

[0063] 表现出优异的相对介电常数和与铜镀层的高粘接强度的准确机理尚不明确,但推测:通过真密度小于或等于1,500kg/m^3,作为实心粒子的无机填充材料的分子水平上的空间变大,这可能与相对介电常数的降低有关。另外,认为由于(X)成分为无机填充材料,因此不会发生PTFE那样的与铜镀层的粘接强度的大幅降低,因此能够兼顾相对介电常数的降低和与铜镀层的高粘接强度。但是,本实施方式的感光性树脂组合物的范围并不受该推测的限定。

[0064] 从相对介电常数和与铜镀层的粘接强度的观点出发,(X)成分的真密度优选为1,000~1,500kg/m^3,更优选为1,100~1,500kg/m^3,进一步优选为1,200~1,500kg/m^3,特别优选为1,250~1,450kg/m^3,最优选为1,250~1,400kg/m^3。

[0065] 作为(X)成分,可列举二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)、氧化钽(Ta_2O_5)、氧化锆(ZrO_2)、氮化硅(Si_3N_4)、钛酸钡($BaO \cdot TiO_2$)、碳酸钡($BaCO_3$)、碳酸镁($MgCO_3$)、氢氧化铝($Al(OH)_3$)、氢氧化镁($Mg(OH)_2$)、钛酸铅($PbO \cdot TiO_2$)、锆钛酸铅(PZT)、锆钛酸镧铅(PLZT)、氧化镓(Ga_2O_3)、尖晶石($MgO \cdot Al_2O_3$)、莫来石($3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$)、堇青石($2MgO \cdot 2Al_2O_3/5SiO_2$)、滑石($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$)、钛酸铝($TiO_2 \cdot Al_2O_3$)、含有氧化钇的氧化锆($Y_2O_3 \cdot ZrO_2$)、硅酸钡($BaO \cdot 8SiO_2$)、氮化硼(BN)、碳酸钙($CaCO_3$)、硫酸钡($BaSO_4$)、硫酸钙($CaSO_4$)、氧化锌(ZnO)、钛酸镁($MgO \cdot TiO_2$)、水滑石、云母、煅烧高岭土、碳(C)等。其中,从耐热性、低热膨胀性和相对介电常数的观点出发,优选二氧化硅。

[0066] 作为(X)成分,可以使用市售品。例如,作为真密度小于或等于1,500kg/m^3的实心粒子的二氧化硅,可列举“BQQ-0710SCB”(TAT公司制)、“BQQ-0310SCB”(TAT公司制)等。作为真密度小于或等于1,500kg/m^3的实心粒子的二氧化硅没有特别限定,优选除了Si-O-键以外还具有Si-R^X键(R^X表示有机基团)。

[0067] 从提高在感光性树脂组合物中的分散性的观点出发,(X)成分可以是用偶联剂进行了表面处理的成分,也可以是没有用偶联剂进行表面处理的成分,优选为用偶联剂进行了表面处理的成分。作为偶联剂,可列举氨基硅烷系偶联剂、环氧硅烷系偶联剂、苯基硅烷系偶联剂、烷基硅烷系偶联剂、烯基硅烷系偶联剂、炔基硅烷系偶联剂、卤代烷基硅烷系偶联剂、硅氧烷系偶联剂、氢硅烷系偶联剂、硅氮烷系偶联剂、烷氧基硅烷系偶联剂、氯硅烷系偶联剂、(甲基)丙烯酸硅烷系偶联剂、异氰脲酸酯硅烷系偶联剂、脲基硅烷系偶联剂、巯基硅烷系偶联剂、硫醚硅烷系偶联剂、异氰酸酯硅烷系偶联剂等硅烷偶联剂。

[0068] (X)成分的体积平均粒径优选为0.3~3μm,更优选为0.3~2.5μm,进一步优选为0.3~2.0μm,特别优选为0.3~1.7μm,可以为0.3~1.2μm,也可以为1.2~2.0μm。如果(X)成分的体积平均粒径大于或等于上述下限值,则有低热膨胀性优异的倾向,如果小于或等于上述上限值,则有通孔的分辨率优异的倾向。另外,若(X)成分的体积平均粒径小于或等于

2.5μm,则存在通孔的分辨率变得非常好的倾向。

[0069] 从与铜镀层的粘接力提高、通孔的分辨率的观点出发,(X)成分可以并用体积平均粒径不同的2种以上的无机填充材料。

[0070] 此处,体积平均粒径可以如下求出:使用亚微米粒子分析仪(Beckman Coulter株式会社制、商品名:N5),依据ISO13321,以折射率1.38测定分散于溶剂中的粒子,作为相当于粒度分布中的累计值50%(体积基准)的粒径而求出。

[0071] 本实施方式的感光性树脂组合物中,(X)成分的含量没有特别限定,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,优选为1~45体积%,更优选为3~40体积%,进一步优选为5~40体积%,可以为5~25体积%,也可以为25~40体积%。(X)成分的含量大于或等于上述下限值时,有得到更低的相对介电常数和热膨胀系数的倾向,小于或等于上述上限值时,有得到更优异的与铜镀层的粘接强度和通孔的分辨率的倾向。

[0072] 本实施方式的感光性树脂组合物优选进一步含有(A)具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物及(B)热固性树脂。以下,按照该(A)成分和(B)成分的顺序进行详述,然后,对其他成分也进行详述。

[0073] <(A)具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物>

[0074] (A)成分为具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物。

[0075] (A)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0076] (A)成分是由于具有烯属不饱和基而表现出光聚合性、特别是自由基聚合性的化合物。

[0077] 作为(A)成分所具有的烯属不饱和基,可列举乙烯基、烯丙基、炔丙基、丁烯基、乙炔基、苯基乙炔基、马来酰亚胺基、纳迪克酰亚胺基、(甲基)丙烯酰基等显示光聚合性的官能团。其中,从反应性和通孔的分辨率的观点出发,优选(甲基)丙烯酰基。

[0078] 从能够进行碱显影的观点出发,(A)成分具有酸性取代基。

[0079] 作为(A)成分所具有的酸性取代基,可列举羧基、磺酸基、酚羟基等。其中,从通孔的分辨率的观点出发,优选羧基。

[0080] (A)成分的酸值优选为20~200mgKOH/g,更优选为40~180mgKOH/g,进一步优选为70~150mgKOH/g,特别优选为90~120mgKOH/g。若(A)成分的酸值大于或等于上述下限值,则存在感光性树脂膜在稀碱溶液中的溶解性优异的倾向,若小于或等于上述上限值,则存在相对介电常数优异的倾向。(A)成分的酸值可以通过实施例中记载的方法进行测定。

[0081] 需要说明的是,可以组合使用酸值不同的2种以上的(A)成分,该情况下,上述2种以上的(A)成分的酸值的加权平均酸值优选为上述任意范围内。

[0082] (A)成分的重均分子量(Mw)优选为600~30,000,更优选为800~25,000,进一步优选为1,000~18,000,更进一步优选为1,000~8,000,特别优选为1,200~5,000,最优选为1,200~3,500。(A)成分的重均分子量(Mw)为上述范围时,存在与铜镀层的粘接强度、耐热性和绝缘可靠性优异的倾向。此处,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)法进行标准聚苯乙烯换算而求出的值,详细而言,是按照实施例中记载的方法测定的值。

[0083] 从相对介电常数的观点出发,(A)成分优选包含脂环式骨架。

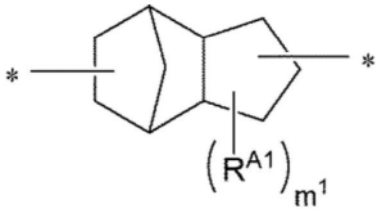
[0084] 作为(A)成分所具有的脂环式骨架,从通孔的分辨率、与铜镀层的粘接强度和电绝

缘可靠性的观点出发,优选成环碳原子数5～20的脂环式骨架,更优选成环碳原子数5～18的脂环式骨架,进一步优选成环碳原子数6～18的脂环式骨架,特别优选成环碳原子数8～14的脂环式骨架,最优选成环碳原子数8～12的脂环式骨架。

[0085] 另外,从通孔的分辨率、与铜镀层的粘接强度和电绝缘可靠性的观点出发,上述脂环式骨架优选包含2环以上,更优选包含2～4环,进一步优选包含3环。作为2环以上的脂环式骨架,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。其中,从通孔的分辨率、与铜镀层的粘接强度和电绝缘可靠性的观点出发,优选饱和二环戊二烯骨架。

[0086] 从同样的观点出发,(A)成分优选包含下述通式(A-1)表示的脂环式骨架。

[0087] [化2]

[0088] 

(A-1)

[0089] (式中,R^{A1}表示碳原子数1～12的烷基,可在上述脂环式骨架中的任何位置取代。m^1为0～6的整数。*为与其他结构的键合部位。)

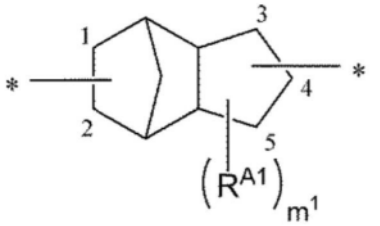
[0090] 上述通式(A-1)中,作为R^{A1}表示的碳原子数1～12的烷基,可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。作为该烷基,优选碳原子数1～6的烷基,更优选碳原子数1～3的烷基,进一步优选甲基。

[0091] m^1为0～6的整数,优选为0～2的整数,更优选为0。

[0092] m^1为2～6的整数时,多个R^{A1}可以分别相同,也可以不同。进而,多个R^{A1}可以在可能的范围内在同一碳原子上取代,也可以在不同的碳原子上取代。

[0093] *为与其他结构的键合部位,可由脂环式骨架上的任一碳原子进行键合,优选为由下述通式(A-1')中的1或2所表示的部位的碳原子、与3或4的任一者所表示的部位的碳原子分别进行键合。

[0094] [化3]

[0095] 

(A-1')

[0096] (式中,R^{A1}、m^1和*与通式(A-1)中的相同。)

[0097] 从通孔的分辨率和与铜镀层的粘接强度的观点出发,(A)成分优选为酸改性含乙烯基环氧树脂,该酸改性含乙烯基环氧树脂是使将(a1)环氧树脂用(a2)含烯属不饱和基的有机酸改性而成的化合物[以下,有时称为(A')成分。]与(a3)含有饱和基或不饱和基的多元酸酐反应而成的。在此,酸改性含乙烯基环氧树脂的"酸改性"是指具有酸性取代基,"乙烯基"是指烯属不饱和基,"环氧树脂"是指使用环氧树脂作为原料,酸改性含乙烯基环氧树脂不一定需要具有环氧基,也可以不具有环氧基。

[0098] 以下,对由(a1)环氧树脂、(a2)含烯属不饱和基的有机酸和(a3)含饱和基或不饱和基的多元酸酐得到的(A)成分的优选方式进行说明。

[0099] ((a1)环氧树脂)

[0100] 作为(a1)环氧树脂,优选为具有2个以上环氧基的环氧树脂。

[0101] (a1)环氧树脂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0102] (a1)环氧树脂分类为缩水甘油醚型的环氧树脂、缩水甘油胺型的环氧树脂、缩水甘油酯型的环氧树脂等。其中,优选缩水甘油醚型的环氧树脂。

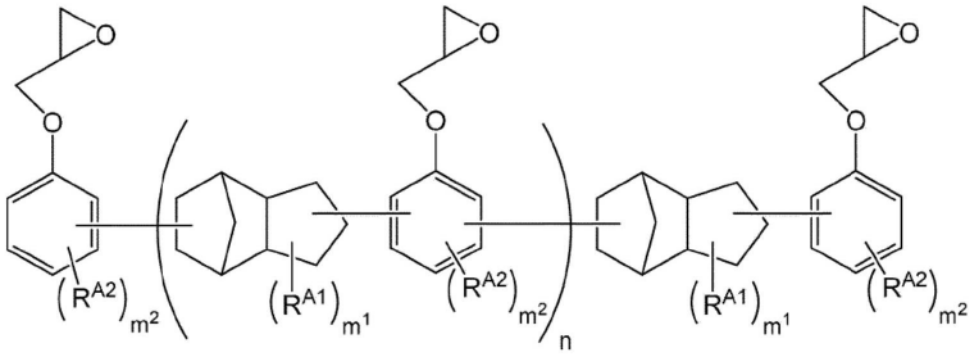
[0103] (a1)环氧树脂也可根据主骨架的不同而分类为各种环氧树脂,可分类为具有脂环式骨架的环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、双酚型环氧树脂、芳烷基型环氧树脂、其他环氧树脂等。其中,优选具有脂环式骨架的环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂。

[0104] -具有脂环式骨架的环氧树脂-

[0105] 关于具有脂环式骨架的环氧树脂所具有的脂环式骨架,与上述的(A)成分所具有的脂环式骨架同样地进行说明,优选的方式也相同。

[0106] 作为具有脂环式骨架的环氧树脂,优选下述通式(A-2)所示的环氧树脂。

[0107] [化4]

[0108] 

(A-2)

[0109] (式中,R^{A1}表示碳原子数1~12的烷基,可在上述脂环式骨架中的任何位置进行取代。R^{A2}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。)

[0110] 通式(A-2)中,R^{A1}与通式(A-1)中的R^{A1}相同,优选方式也相同。

[0111] 作为通式(A-2)中的R^{A2}所表示的碳原子数1~12的烷基,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,优选碳原子数1~6的烷基,更优选碳原子数1~3的烷基,进一步优选甲基。

[0112] 通式(A-2)中的m^1与通式(A-1)中的m^1相同,优选方式也相同。

[0113] 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。

[0114] 通式(A-2)中的n表示圆括号内的结构单元的重复数,为0~50的数。通常,环氧树脂是圆括号内的结构单元的重复数不同的物质的混合物,因此在该情况下,n由该混合物的平均值表示。作为n,优选为0~30的数。

[0115] 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,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。

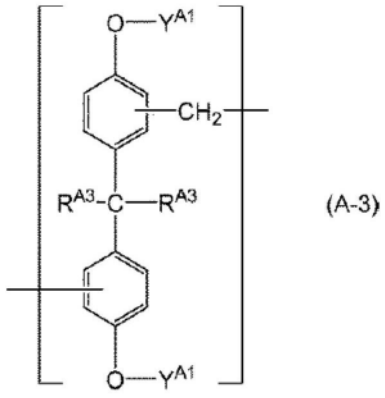
[0116] -酚醛清漆型环氧树脂-

[0117] 作为酚醛清漆型环氧树脂,可列举双酚A酚醛清漆型环氧树脂、双酚F酚醛清漆型环氧树脂、双酚S酚醛清漆型环氧树脂等双酚酚醛清漆型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树

脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂等。

[0118] 作为酚醛清漆型环氧树脂，优选具有下述通式(A-3)所示的结构单元的环氧树脂。

[0119] [化5]

[0120] 

(A-3)

[0121] (式中，R^{A3}表示氢原子或甲基，Y^{A1}分别独立地表示氢原子或缩水甘油基。2个R^{A3}可以分别相同，也可以不同。2个Y^{A1}中的至少一方表示缩水甘油基。)

[0122] 从通孔的分辨率和与铜镀层的粘接强度的观点出发，R^{A3}优选均为氢原子。另外，从与其同样的观点出发，Y^{A1}优选均为缩水甘油基。

[0123] 具有通式(A-3)表示的结构单元的(a1)环氧树脂中的该结构单元的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15～80的数，进一步优选为15～70的数。结构单元数在上述范围内时，存在与铜镀层的粘接强度、耐热性和绝缘可靠性提高的倾向。

[0124] 通式(A-3)中，R^{A3}均为氢原子、Y^{A1}均为缩水甘油基的物质可以作为EXA-7376系列(DIC株式会社制、商品名)在商业上获得。另外，R^{A3}均为甲基、Y^{A1}均为缩水甘油基的物质可以作为EPON SU8系列(三菱化学株式会社制、商品名)在商业上获得。

[0125] 作为双酚型环氧树脂，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。

[0126] 作为芳烷基型环氧树脂，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。

[0127] 作为其他环氧树脂，可列举芪型环氧树脂、含萘骨架型环氧树脂、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。

[0128] ((a2)含烯属不饱和基的有机酸)

[0129] 作为(a2)含烯属不饱和基的有机酸，优选含烯属不饱和基的单羧酸。

[0130] 作为(a2)成分所具有的烯属不饱和基，可列举与作为(A)成分所具有的烯属不饱和基而列举的基团相同的基团。

[0131] 作为(a2)成分，可列举丙烯酸、丙烯酸的二聚体、甲基丙烯酸、丙烯酸β-糠基酯、丙烯酸β-苯乙烯基酯、肉桂酸、巴豆酸、α-氰基肉桂酸等丙烯酸衍生物；作为含羟基的丙烯酸酯与二元酸酐的反应产物的半酯化合物；作为含乙烯基的单缩水甘油基醚或含乙烯基的单缩水甘油酯与二元酸酐的反应产物的半酯化合物等。

[0132] (a2)成分可以单独使用1种，也可以并用2种以上。

[0133] 上述半酯化合物通过使选自由含羟基的丙烯酸酯、含乙烯基的单缩水甘油醚及含

乙烯基的单缩水甘油酯组成的组中的1种以上的含烯属不饱和基的化合物与二元酸酐反应而得到。该反应优选使含烯属不饱和基的化合物与二元酸酐以等摩尔进行反应。

[0134] 作为上述半酯化合物的合成中使用的含羟基丙烯酸酯,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。

[0135] 作为含乙烯基的单缩水甘油基醚,可列举(甲基)丙烯酸缩水甘油酯等。

[0136] 作为上述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,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。

[0137] 在(a1)成分与(a2)成分的反应中,相对于(a1)成分的环氧基1当量,(a2)成分的使用量优选为0.6~1.05当量,更优选为0.7~1.02当量,进一步优选为0.8~1.0当量。通过使(a1)成分与(a2)成分以上述比率反应,存在(A)成分的光聚合性提高、所得的感光性树脂组合物的通孔的分辨率提高的倾向。

[0138] (a1)成分与(a2)成分优选溶解于有机溶剂中进行反应。

[0139] 作为有机溶剂,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、丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚系化合物;乙酸乙酯、乙酸丁酯、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、石脑油、氢化石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂等。有机溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0140] 在(a1)成分与(a2)成分的反应中,优选使用用于促进反应的催化剂。作为该催化剂,可列举三乙胺、苄基甲胺等胺系催化剂;甲基三乙基氯化铵、苄基三甲基氯化铵、苄基三甲基溴化铵、苄基三甲基碘化铵等季铵盐催化剂;三苯基膦等膦系催化剂等。其中,优选膦系催化剂,更优选三苯基膦。催化剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0141] 使用催化剂时,从得到适度的反应速度的观点出发,其使用量相对于(a1)成分和(a2)成分的合计100质量份优选为0.01~10质量份,更优选为0.05~5质量份,进一步优选为0.1~2质量份。

[0142] 在(a1)成分与(a2)成分的反应中,出于防止反应中的聚合的目的,优选使用阻聚剂。作为阻聚剂,可列举氢醌、甲基氢醌、氢醌单甲醚、儿茶酚、连苯三酚等。阻聚剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0143] 使用阻聚剂时,其使用量相对于(a1)成分和(a2)成分的合计100质量份优选为0.01~1质量份,更优选为0.02~0.8质量份,进一步优选为0.1~0.5质量份。

[0144] 从得到充分的反应性的同时均质地进行反应的观点出发,(a1)成分与(a2)成分的反应温度优选为60~150℃,更优选为80~120℃,进一步优选为90~110℃。

[0145] 如上所述,在使用含烯属不饱和基的单羧酸作为(a2)成分的情况下,使(a1)成分与(a2)成分反应而成的(A')成分具有通过(a1)成分的环氧基与(a2)成分的羧基的开环加成反应而形成的羟基。接着,通过使该(A')成分进一步与(a3)成分反应,可以得到(A')成分的羟基(也包含(a1)成分中原本存在的羟基)与(a3)成分的酸酐基发生半酯化而得的酸改

性含乙烯基环氧树脂。

[0146] ((a3)多元酸酐)

[0147] 作为(a3)成分,可以含有饱和基,也可以含有不饱和基。作为(a3)成分,可列举琥珀酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、乙基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、乙基六氢邻苯二甲酸酐、衣康酸酐等。其中,从通孔的分辨率的观点出发,优选四氢邻苯二甲酸酐。(a3)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0148] 在(A')成分与(a3)成分的反应中,例如,相对于(A')成分中的羟基1当量,使(a3)成分反应0.1~1.0当量,由此能够调整酸改性含乙烯基环氧树脂的酸值。

[0149] 从得到充分的反应性的同时均质地进行反应的观点出发,(A')成分与(a3)成分的反应温度优选为50~150℃,更优选为60~120℃,进一步优选为70~100℃。

[0150] 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,从耐热性、相对介电常数和耐化学药品性的观点出发,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10~60质量%、进一步优选为15~45质量%、特别优选为15~35质量%、最优选为20~35质量%。

[0151] <(B)热固性树脂>

[0152] (B)成分为热固性树脂。该(B)成分中不包含上述(A)成分。

[0153] 本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(B)热固性树脂,除了与铜镀层的粘接强度和绝缘可靠性的提高以外,还有耐热性提高的倾向。

[0154] 作为热固性树脂,可列举环氧树脂、酚醛树脂、不饱和酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、异氰酸酯树脂、苯并噁嗪树脂、氧杂环丁烷树脂、氨基树脂、不饱和聚酯树脂、烯丙基树脂、二环戊二烯树脂、有机硅树脂、三嗪树脂、三聚氰胺树脂等。另外,不特别限制于上述树脂,可以使用公知的热固性树脂。其中,从与铜镀层的粘接强度、绝缘可靠性和耐热性的观点出发,优选环氧树脂。

[0155] (B)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0156] 作为环氧树脂,优选为具有2个以上环氧基的环氧树脂。环氧树脂分类为缩水甘油醚型的环氧树脂、缩水甘油胺型的环氧树脂、缩水甘油酯型的环氧树脂等。其中,优选缩水甘油醚型的环氧树脂。

[0157] 另外,环氧树脂也根据主骨架的不同而被分类为各种环氧树脂,在上述各种类型的环氧树脂中,可进一步如下分类。具体而言,可分类为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚系环氧树脂;双酚A酚醛清漆型环氧树脂、双酚F酚醛清漆型环氧树脂等双酚系酚醛清漆型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂等上述双酚系酚醛清漆型环氧树脂以外的酚醛清漆型环氧树脂;苯酚芳烷基型环氧树脂;芪型环氧树脂;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;亚苯二甲基型环氧树脂;二氢蒽型环氧树脂;饱和二环戊二烯型环氧树脂等脂环式环氧树脂;杂环式环氧树脂;含螺环的环氧树脂;环己烷二甲醇型环氧树脂;三羟甲基型环氧树脂;脂肪族链状环氧树脂;橡胶改性环氧树脂等。

[0158] 其中,特别是从耐热性、电绝缘可靠性、显影性及与铜镀层的粘接强度的观点出

发,环氧树脂优选包含选自由双酚系环氧树脂、含萘骨架的环氧树脂及联苯芳烷基型环氧树脂组成的组中的至少1种,更优选包含选自由含萘骨架的环氧树脂及联苯芳烷基型环氧树脂组成的组中的至少1种。

[0159] 本实施方式的感光性树脂组合物中的(A)成分的酸性取代基与(B)成分的环氧基的当量比[环氧基/酸性取代基]没有特别限定,从绝缘可靠性、相对介电常数、耐热性和与铜镀层的粘接强度的观点出发,优选为0.5~6.0、更优选为0.7~4.0、进一步优选为0.8~2.0、特别优选为0.9~1.8。

[0160] 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,从绝缘可靠性、相对介电常数、耐热性和与铜镀层的粘接强度的观点出发,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为1~50质量%、更优选为5~30质量%、进一步优选为10~25质量%。

[0161] <(C)交联剂>

[0162] 本实施方式的感光性树脂组合物优选进一步含有交联剂作为(C)成分。作为交联剂,优选为具有2个以上烯属不饱和基且不具有酸性取代基的交联剂。交联剂通过与(A)成分所具有的烯属不饱和基反应,从而提高感光性树脂膜的固化后的交联密度。因此,本实施方式的感光性树脂组合物通过含有交联剂,从而具有耐热性和相对介电常数进一步提高的倾向。

[0163] (C)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0164] 作为(C)成分,可列举具有2个烯属不饱和基的二官能单体、及具有3个以上烯属不饱和基的多官能单体。(C)成分优选包含上述多官能单体。

[0165] 作为(C)成分所具有的烯属不饱和基,可列举与(A)成分所具有的烯属不饱和基相同的基团,优选的基团也相同。

[0166] 作为上述二官能单体,可列举三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯等脂肪族二(甲基)丙烯酸酯;二环戊二烯二(甲基)丙烯酸酯、三环癸烷二甲醇二(甲基)丙烯酸酯等具有脂环式骨架的二(甲基)丙烯酸酯;2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基苯基)丙烷、双酚A二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯等芳香族二(甲基)丙烯酸酯等。

[0167] 其中,从得到更低的相对介电常数的观点出发,优选具有脂环式骨架的二(甲基)丙烯酸酯,更优选三环癸烷二甲醇二丙烯酸酯。

[0168] 作为上述多官能单体,可列举三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等具有来自三羟甲基丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯等具有来自四羟甲基甲烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等具有来自季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等具有来自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;双(三羟甲基丙烷)四(甲基)丙烯酸酯等具有来自双(三羟甲基丙烷)的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;具有来自二甘油的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物等。其中,从通孔的分辨率、与铜镀层的粘接强度的观点出发,优选具有来自三羟甲基丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯。

[0169] 在此,上述“具有来自XXX的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物”(其中,XXX为化合物

名)是指XXX与(甲基)丙烯酸的酯化物,该酯化物中也包含被烯氧基改性的化合物。

[0170] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(C)交联剂的情况下,(C)交联剂的含量没有特别限定,从耐热性和相对介电常数的观点出发,相对于(A)成分100质量份,优选为10～85质量份、更优选为25～80质量份、进一步优选为35～75质量份、特别优选为35～60质量份。

[0171] <(D)弹性体>

[0172] 本实施方式的感光性树脂组合物优选进一步含有弹性体作为(D)成分。本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(D)弹性体,从而具有与铜镀层的粘接强度进一步提高的倾向。另外,本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(D)弹性体,从而有能够得到抑制由可能因上述(A)成分的固化收缩而产生的应变(内部应力)引起的"挠性和与铜镀层的粘接强度的降低"的效果的倾向。

[0173] (D)弹性体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0174] (D)弹性体可以在分子末端或分子链中具有反应性官能团。

[0175] 作为反应性官能团,可列举酸酐基、环氧基、羟基、羧基、氨基、酰胺基、异氰酸酯基、丙烯酰基、甲基丙烯酰基、乙烯基等。其中,从通孔的分辨率和与铜镀层的粘接强度的观点出发,优选酸酐基、环氧基、羟基、羧基、氨基、酰胺基,更优选酸酐基、环氧基,进一步优选酸酐基。

[0176] 作为酸酐基,优选为来自邻苯二甲酸酐、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,更优选为来自马来酸酐的酸酐基。

[0177] (D)弹性体具有酸酐基时,从通孔的分辨率和相对介电常数的观点出发,1分子中具有的酸酐基的数量优选为1～10,更优选为3～10,进一步优选为6～10。

[0178] 本实施方式的感光性树脂组合物优选含有具有烯属不饱和基及酸性取代基的弹性体作为(D)弹性体。

[0179] 作为酸性取代基和烯属不饱和基,可列举与(A)成分所具有的酸性取代基和烯属不饱和基相同的基团。其中,(D)弹性体优选具有上述酸酐基作为酸性取代基,具有后述的1,2-乙烯基作为烯属不饱和基。

[0180] 作为(D)弹性体,可列举聚丁二烯系弹性体、聚酯系弹性体、苯乙烯系弹性体、烯烃系弹性体、氨基甲酸酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、丙烯酸系弹性体、有机硅系弹性体、这些弹性体的衍生物等。其中,从提高与铜镀层的粘接强度、以及提高与树脂成分的相容性、溶解性的观点出发,优选聚丁二烯系弹性体。

[0181] 聚丁二烯系弹性体可适宜地列举包含1,2-乙烯基且具有1,4-反式体的结构单元和1,4-顺式体的结构单元的聚丁二烯系弹性体。

[0182] 如上所述,从通孔的分辨率的观点出发,聚丁二烯系弹性体优选为用酸酐进行了改性的具有酸酐基的聚丁二烯系弹性体,更优选为具有来自马来酸酐的酸酐基的聚丁二烯系弹性体。

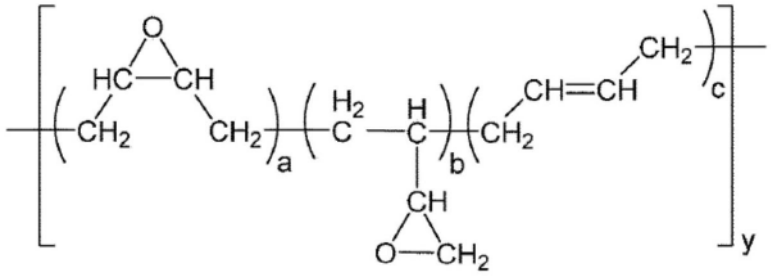
[0183] 聚丁二烯系弹性体可以作为市售品获得,作为其具体例,可列举"POLYVEST(注册商标)MA75"、"POLYVEST(注册商标)EP MA120"(以上为Evonik公司制、商品名)、"Ricon(注册商标)100"、"Ricon(注册商标)130MA8"、"Ricon(注册商标)131MA5"、"Ricon(注册商标)

131MA17”、“Ricon(注册商标)184MA6”(以上为Cray Valley公司制、商品名)等。

[0184] 从与铜镀层的粘接强度的观点出发,聚丁二烯系弹性体可以是具有环氧基的聚丁二烯[以下,有时称为环氧化聚丁二烯。]。

[0185] 从与铜镀层的粘接强度和柔软性的观点出发,环氧化聚丁二烯优选为下述通式(D-1)所示的环氧化聚丁二烯。

[0186] [化6]

[0187] 

(D-1)

[0188] (式中,a、b及c分别表示圆括号内的结构单元的比率,a为0.05～0.40,b为0.02～0.30,c为0.30～0.80,进而,a+b+c＝1.00,且(a+c)>满足b。y表示方括号内的结构单元的数量,为10～250的整数。)

[0189] 上述通式(D-1)中,方括号内的各结构单元的键合顺序是不同的。即,左侧所示的结构单元、中心所示的结构单元、右侧所示的结构单元可以互换位置,如果分别用(a)、(b)、(c)表示,则可以有-[(a)-(b)-(c)]-[(a)-(b)-(c)-]-、-[(a)-(c)-(b)]-[(a)-(c)-(b)-]-、-[(b)-(a)-(c)]-[(b)-(a)-(c)-]-、-[(a)-(b)-(c)]-[(c)-(b)-(a)-]-、-[(a)-(b)-(a)]-[(c)-(b)-(c)-]-、-[(c)-(b)-(c)]-[(b)-(a)-(a)-]-等各种结合顺序。

[0190] 从与铜镀层的粘接强度和柔软性的观点出发,a优选为0.10～0.30,b优选为0.10～0.30,c优选为0.40～0.80。另外,从与此同样的观点出发,y优选为30～180的整数。

[0191] 作为聚酯系弹性体,例如可列举通过将二羧酸或其衍生物与二醇化合物或其衍生物缩聚而得到的聚酯系弹性体。

[0192] 作为二羧酸,可列举对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸等芳香族二羧酸及它们的芳香核的氢原子被甲基、乙基、苯基等取代的芳香族二羧酸;己二酸、癸二酸、十二烷二甲酸等碳原子数2～20的脂肪族二羧酸;环己烷二甲酸等脂环式二羧酸等。

[0193] 作为二醇化合物,可列举乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇等脂肪族二醇;1,4-环己二醇等脂环式二醇;双酚A、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、间苯二酚等芳香族二醇等。

[0194] 另外,作为聚酯系弹性体,优选可列举以芳香族聚酯(例如聚对苯二甲酸丁二醇酯)部分为硬链段成分、以脂肪族聚酯(例如聚四亚甲基二醇)部分为软链段成分的多嵌段共聚物。根据硬链段和软链段的种类、比率、分子量的不同,多嵌段共聚物有各种等级。

[0195] (D)弹性体的数均分子量没有特别限制,优选为10,000～80,000,可以为20,000～70,000,也可以为30,000～65,000,还可以为40,000～60,000。(D)弹性体的数均分子量通过利用以四氢呋喃为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)法进行标准聚苯乙烯换算而求出。

[0196] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(D)弹性体的情况下,(D)弹性体的含量没有特别限定,从耐热性和与铜镀层的粘接强度的观点出发,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为0.5～15质量%、更优选为1～10质量%、进一步优选为1～8质量%、

特别优选为3～8质量％。

[0197] <(E)有机填充材料>

[0198] 本实施方式的感光性树脂组合物还可以含有有机填充材料作为(E)成分。本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(E)有机填充材料,从而存在感光性树脂组合物和感光性树脂膜成为低比重的倾向,另外,根据材质,有时存在相对介电常数进一步降低的倾向。

[0199] (E)成分优选包含由选自由具有氟原子的树脂、聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚苯醚和有机硅组成的组中的至少1种形成的树脂粒子。其中,从相对介电常数的降低效果的观点出发,(E)成分优选包含由具有氟原子的树脂形成的树脂粒子,更优选包含由聚四氟乙烯(PTFE)树脂形成的树脂粒子。

[0200] 上述树脂粒子的体积平均粒径没有特别限定,优选为20～1,000nm,更优选为30～800nm,进一步优选为50～500nm,特别优选为100～300nm。体积平均粒径的测定方法如上所述。

[0201] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(E)有机填充材料时,(E)有机填充材料的含量没有特别限定,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为1～45质量％、更优选为3～40质量％、进一步优选为5～30质量％、特别优选为10～30质量％。(E)有机填充材料的含量以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计大于或等于上述下限值时,有能够更进一步降低相对介电常数的倾向,小于或等于上述上限值时,有能够抑制与铜镀层的粘接强度降低的倾向。从同样的观点出发,特别是具有氟原子的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优选为1～45质量％、更优选为3～40质量％、进一步优选为5～30质量％、特别优选为10～30质量％。

[0202] 特别是在(E)有机填充材料包含由具有氟原子的树脂形成的树脂粒子的情况下,从与铜镀层的粘接强度的观点出发,(X)成分和(E)成分的总量以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计优选小于或等于50体积％、更优选小于或等于45体积％、进一步优选小于或等于40体积％。(X)成分和(E)成分的总量的下限值没有特别限制,从降低相对介电常数的观点出发,优选大于或等于2体积％,更优选大于或等于10体积％,进一步优选大于或等于20体积％,特别优选大于或等于30体积％。

[0203] <(F)固化剂>

[0204] 本实施方式的感光性树脂组合物优选进一步含有固化剂作为(F)成分。本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(F)固化剂,从而具有能够进一步提高耐热性、相对介电常数等的倾向。

[0205] (F)固化剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0206] 作为(F)固化剂,使用上述(B)热固性树脂用的固化剂即可。例如,在上述(B)热固性树脂为环氧树脂的情况下,优选使用环氧树脂固化剂,作为该环氧树脂固化剂,可列举乙酰胍胺、苯并胍胺等胍胺类;二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、间二甲苯二胺、二氨基二苯基砜、双氰胺、脲、脲衍生物、三聚氰胺、多元酰肼等多胺;它们的有机酸盐和/或环氧加合物;三氟化硼的胺络合物;乙基二氨基均三嗪、2,4-二氨基均三嗪、2,4-二氨基-6-二甲苯基均三嗪等三嗪衍生物;聚乙烯基苯酚、聚乙烯基苯酚溴化物、苯酚酚醛清漆、烷基苯酚酚醛清漆、含有三嗪环的苯酚酚醛清漆树脂等多酚等。

[0207] 上述多酚例如可以是用三聚氰胺、苯并胍胺等改性后的改性多酚。上述多酚的羟

基当量没有特别限制,优选为40g/eq～300g/eq,可以为40g/eq～250g/eq,可以为60g/eq～200g/eq,可以为80g/eq～160g/eq,可以为100g/eq～140g/eq。此处,羟基当量(g/eq)可以利用基于乙酸酐的乙酰化法通过滴定来求出。

[0208] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(F)固化剂时,(F)固化剂的含量没有特别限定,从更进一步提高耐热性和相对介电常数的观点出发,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为0.01～10质量%、更优选为0.05～5质量%、进一步优选为0.1～1质量%。

[0209] <(G)固化促进剂>

[0210] 本实施方式的感光性树脂组合物优选进一步含有固化促进剂作为(G)成分。本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(G)固化促进剂,从而具有能够更进一步提高耐热性、相对介电常数等的倾向。

[0211] (G)固化促进剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0212] 作为(G)固化促进剂,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-苯基咪唑、2-苯基-1-苄基-1H-咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羟基甲基咪唑、异氰酸酯封闭咪唑(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;三丁基膦、三苯基膦、三-2-氰基乙基膦等有机膦;三正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化鏻、十六烷基三丁基氯化鏻等鏻盐;苄基三甲基氯化铵、苯基三丁基氯化铵等季铵盐;上述多元酸酐;二苯基碘鎓四氟硼酸盐、三苯基锍六氟锑酸盐、2,4,6-三苯基硫代吡喃鎓六氟磷酸盐等。

[0213] 其中,从得到优异的固化作用的观点出发,优选咪唑系化合物。

[0214] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(G)固化促进剂时,(G)固化促进剂的含量没有特别限定,从更进一步提高耐热性和相对介电常数的观点出发,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为0.01～10质量%、更优选为0.05～5质量%、进一步优选为0.1～2质量%。

[0215] <(H)光聚合引发剂>

[0216] 本实施方式的感光性树脂组合物优选进一步含有光聚合引发剂作为(H)成分。本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(H)光聚合引发剂,从而具有通孔的分辨率更进一步提高的倾向。

[0217] (H)光聚合引发剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。从通孔的分辨率的观点出发,本实施方式的感光性树脂组合物优选包含2种以上的(H)成分。

[0218] 作为(H)光聚合引发剂,只要能够使烯属不饱和基光聚合,就没有特别限定,可以从通常使用的光聚合引发剂中适当选择。

[0219] 作为(H)光聚合引发剂,可列举苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙醚等苯偶姻系化合物;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-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-苯基吖啶、1,7-双(9,9'-吖啶基)庚烷等吖啶系化合物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦系化合物;1,2-辛二酮-[4-(苯硫基)苯基]-2-(O-苯甲酰肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]乙酮1-(O-乙酰肟)、1-苯基-1,2-丙二酮-2-[O-(乙氧基羰基)肟]等肟酯系化合物等。

[0220] 其中,优选肟酯系化合物、酰基氧化膦系化合物,更优选1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]乙酮1-(O-乙酰肟)、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦。肟酯系化合物具有提高光固化性的优点,酰基氧化膦系化合物具有提高将感光性树脂膜固化而得到的固化物的底部的固化度、抑制底切的优点。通过并用肟酯系化合物和酰基氧化膦系化合物,有通孔的分辨率进一步提高的倾向。

[0221] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(H)光聚合引发剂时,(H)光聚合引发剂的含量没有特别限定,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为0.01~20质量%、更优选为0.05~10质量%、进一步优选为0.05~3质量%、特别优选为0.05~1.0质量%。(H)光聚合引发剂的含量大于或等于上述下限值时,有能够减少被曝光的部位在显影中溶出的倾向,小于或等于上述上限值时,有耐热性提高的倾向。

[0222] <(I)光敏剂>

[0223] 本实施方式的感光性树脂组合物中,根据需要,可以含有光敏剂作为(I)成分。

[0224] (I)光敏剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。从通孔的分辨率的观点出发,本实施方式的感光性树脂组合物可以包含2种以上的(I)成分。

[0225] 作为(I)光敏剂,可列举2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮系化合物;三烷基胺、三乙醇胺等叔胺;N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸戊酯等二烷基氨基苯甲酸烷基酯;4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮等双(二烷基氨基)二苯甲酮;三苯基膦等膦系化合物;N,N-二甲基甲苯胺等甲苯胺系化合物;9,10-二甲氧基蒽、2-乙基-9,10-二甲氧基蒽、2-乙基-9,10-二乙氧基蒽等蒽系化合物;苊系化合物;香豆素系化合物等。

[0226] 作为(I)光敏剂,从通孔的分辨率、通孔的形状改善的观点出发,优选为双(二烷基氨基)二苯甲酮,更优选为4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮。

[0227] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(I)光敏剂的情况下,(I)光敏剂的含量没有特别限定,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,优选为0.01~5质量%、更优选为0.05~3质量%、进一步优选为0.1~1.5质量%、特别优选为0.1~1.0质量%。若(I)光敏剂的含量大于或等于上述下限值,则存在将感光性树脂膜固化而得到的固化物的底部的固化度充分变高的倾向,若小于或等于上述上限值,则存在上述固化物的底部的固化度适当变小的倾向。

[0228] <(J)添加剂>

[0229] 本实施方式的感光性树脂组合物中,根据需要可以含有上述(X)成分以外的无机填充材料;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;有机硅化合物等整泡剂;阻聚剂;增稠剂;阻燃剂等公知惯用的各种添加剂。

[0230] 这些(J)添加剂的含量根据各自的目的适当调整即可,各自以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计优选为0.01~5质量%,可以为0.05~3质量%,也可以为0.1~1质量%。

[0231] 〈稀释剂〉

[0232] 本实施方式的感光性树脂组合物可以根据需要含有稀释剂。作为稀释剂,可以使用有机溶剂等。作为有机溶剂,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、丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚系化合物;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、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、石脑油、氢化石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂等。稀释剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0233] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有稀释剂的情况下,稀释剂的含量只要以将感光性树脂组合物中的固体成分总量的浓度调整为优选40～90质量%、更优选50～85质量%、进一步优选60～80质量%的范围为目的而适当选择即可。通过将稀释剂的使用量调整为上述范围,从而感光性树脂组合物的涂布性提高,能够形成更高精细的图案。

[0234] 本实施方式的感光性树脂组合物可以通过将各成分用辊磨机、珠磨机等混炼和混合而得到。

[0235] 此处,本实施方式的感光性树脂组合物可以以液体的状态(液态)使用,也可以以膜的状态(膜状)使用。

[0236] 在以液态使用的情况下,本实施方式的感光性树脂组合物的涂布方法并无特别限制,可列举印刷法、旋涂法、喷涂法、喷射点胶法、喷墨法、浸渍涂布法等各种涂布方法。其中,从更容易形成感光层的观点出发,优选印刷法、旋涂法。

[0237] 另外,在以膜状使用的情况下,例如可以以后述的感光性树脂膜的形态使用,在该情况下,可以通过使用层压机等层叠在载体膜上而形成期望厚度的感光层。需要说明的是,以膜状使用时,多层印刷布线板的制造效率变高,因此优选。

[0238] 本实施方式的感光性树脂组合物适合于利用光刻的通孔形成(也称为光通孔形成),因此,本公开还提供由本实施方式的感光性树脂组合物形成的通孔形成用感光性树脂组合物。

[0239] [感光性树脂膜]

[0240] 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而形成的。该感光性树脂膜作为用于形成层间绝缘层的感光层是有用的。

[0241] 本实施方式的感光性树脂膜可以是设置在载体膜上的方式。

[0242] 本实施方式的感光性树脂膜例如可以通过利用缺角轮涂布机、棒涂机、吻涂机、辊涂机、凹版涂布机、模涂机等公知的涂布装置在载体膜上涂布本实施方式的感光性树脂组合物并干燥而形成。

[0243] 作为载体膜,可列举聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯等聚酯;聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃等。载体膜的厚度优选为5～100μm,更优选为10～60μm,进一步优选为15～45μm。

[0244] 另外,本实施方式的感光性树脂膜也可以在与载体膜接触的面的相反一侧的面上设置保护膜。作为保护膜,可以使用聚乙烯、聚丙烯等的聚合物膜等。另外,可以使用与上述载体膜同样的聚合物膜,也可以使用不同的聚合物膜。

[0245] 通过涂布感光性树脂组合物而形成的涂膜的干燥可以使用利用了热风干燥、远红

外线或近红外线的干燥机等。作为干燥温度,优选为60～150℃,更优选为70～120℃,进一步优选为80～110℃。另外,作为干燥时间,优选为1分钟～60分钟,更优选为2分钟～30分钟,进一步优选为5分钟～20分钟。从在多层印刷布线板的制造工序中避免稀释剂扩散的观点出发,干燥后的感光性树脂膜中的残留稀释剂的含量优选小于或等于3质量%,更优选小于或等于2质量%,进一步优选小于或等于1质量%。

[0246] 感光性树脂膜(感光层)的厚度(干燥后的厚度)没有特别限定,从多层印刷布线板的薄型化的观点出发,优选为1～100μm、更优选为3～50μm、进一步优选为5～40μm。

[0247] 本实施方式的感光性树脂膜由于通孔的分辨率及与铜镀层的粘接强度优异,因此适合作为多层印刷布线板的层间绝缘层。

[0248] [多层印刷布线板及其制造方法]

[0249] 本实施方式的多层印刷布线板含有使用上述本实施方式的感光性树脂组合物或本实施方式的感光性树脂膜形成的层间绝缘层而成。在此,“含有层间绝缘层而成”这样的表述也包括直接含有层间绝缘层的情况和以对层间绝缘层实施了例如通孔形成等加工、粗糙化处理等各种处理以及布线形成等之后的状态含有层间绝缘层的情况。

[0250] 本实施方式的多层印刷布线板只要具有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层间绝缘层的工序,则其制造方法没有特别限制,例如,可以在以下的本实施方式的多层印刷布线板的制造方法中更容易地制造。

[0251] 适当参照图1对使用本实施方式的感光性树脂膜制造多层印刷布线板的方法进行说明。

[0252] 多层印刷布线板100A例如由包括下述(1)～(4)[其中,(3)是任意的。]的制造方法来制造。

[0253] (1):将本实施方式的感光性树脂膜层压于电路基板的单面或两面(以下称为“层压工序(1)”)。

[0254] (2):对工序(1)中进行了层压的感光性树脂膜进行曝光和显影,从而形成具有通孔的层间绝缘层(以下称为“光通孔形成工序(2)”)。

[0255] (3):对上述通孔和上述层间绝缘层进行粗糙化处理(以下称为“粗糙化处理工序(3)”)。

[0256] (4):在上述层间绝缘层上形成电路图案(以下称为“电路图案形成工序(4)”)。

[0257] 在此,在本说明书中,如上所述,为了方便,有时将预定的操作称为“XX工序”,但XX工序并不仅限定于本说明书中具体记载的方式。

[0258] (层压工序(1))

[0259] 层压工序(1)是使用真空层压机将本实施方式的感光性树脂膜层压于电路基板(具有电路图案102的基板101)的单面或两面的工序。作为真空层压机,可列举Nichigo-Morton株式会社制的真空敷料器、株式会社名机制作所制的真空加压式层压机、株式会社日立制作所制的辊式干式涂布机、昭和电工材料电子株式会社制的真空层压机等。

[0260] 在感光性树脂膜上设置有保护膜的情况下,可以在剥离或除去保护膜后,在感光性树脂膜与电路基板接触的状态下,一边加压及加热一边压接于电路基板而进行层压。

[0261] 该层压例如可以在根据需要对感光性树脂膜及电路基板进行预加热后,在压接温度70～130℃、压接压力0.1～1.0MPa、空气压小于或等于20mmHg(26.7hPa)的减压下实施,

但并不特别限定于该条件。另外,层压的方法可以是间歇式,也可以是利用辊的连续式。

[0262] 最后,将层压于电路基板的感光性树脂膜冷却至室温附近,由此形成层间绝缘层103。在感光性树脂膜具有载体膜的情况下,载体膜可以在此时剥离,也可以如后述那样在曝光后剥离。

[0263] (光通孔形成工序(2))

[0264] 在光通孔形成工序(2)中,对层压于电路基板的感光性树脂膜的至少一部分进行曝光,接着进行显影。通过曝光,被活性光线照射到的部分光固化而形成图案。曝光方法没有特别限制,例如,可以采用通过使活性光线隔着即经由被称为图版(Artwork)的负型或正型掩模图案而以图像状照射的方法(掩模曝光法),也可以采用通过LDI(Laser Direct Imaging,激光直接成像)曝光法、DLP(Digital Light Processing,数字光处理)曝光法等直接描绘曝光法以图像状照射活性光线的方法。

[0265] 作为活性光线的光源,可以使用公知的光源。作为光源,具体而言,可列举碳弧灯、水银蒸气弧灯、高压水银灯、氙灯、氩激光等气体激光;YAG激光等固体激光;半导体激光等有效地放射紫外线或可见光线的光源等。曝光量可根据所使用的光源及感光层的厚度等而适当选定,例如在来自高压水银灯的紫外线照射的情况下,感光层的厚度为1~100μm时,通常优选为10~1,000mJ/cm^{2}左右,更优选为50~700mJ/cm^2,进而优选为150~550mJ/cm^2,特别优选为250~500mJ/cm^2。

[0266] 在显影中,通过将感光层的未固化部分从基板上除去,从而光固化部分作为层间绝缘层而形成在基板上。

[0267] 在感光层上存在载体膜的情况下,除去该载体膜后,进行未曝光部分的除去(显影)。显影方法有湿式显影和干式显影,可以采用任一种,但广泛使用湿式显影,在本实施方式中也可以采用湿式显影。

[0268] 在湿式显影的情况下,使用与感光性树脂组合物对应的显影液,通过公知的显影方法进行显影。作为显影方法,可列举使用浸渍方式、旋覆浸没方式、喷雾方式、刷洗、拍打、刮涂、摇动浸渍等的方法。其中,从提高通孔的分辨率的观点出发,优选喷雾方式,喷雾方式中更优选高压喷雾方式。显影可以用1种方法实施,也可以组合2种以上的方法实施。

[0269] 显影液的构成可根据感光性树脂组合物的构成而适当选择。可列举碱性水溶液、水系显影液、有机溶剂系显影液等,其中优选碱性水溶液。

[0270] 在光通孔形成工序(2)中,在进行曝光和显影后,根据需要进行0.2~10J/cm^{2}左右(优选为0.5~5J/cm^2)的曝光量的后UV固化和60~250℃左右(优选为120~200℃)的温度的后热固化,由此可以使层间绝缘层进一步固化,另外,优选进一步使其固化。

[0271] 通过上述方法,形成具有通孔104的层间绝缘层。通孔的形状并无特别限制,若以截面形状进行说明,则可列举四边形、倒梯形(上边比下边长)等,若以从正面(可看到通孔底的方向)观察的形状进行说明,则可列举圆形、四边形等。在本实施方式中的基于光刻法的通孔的形成中,能够形成截面形状为倒梯形(上边比下边长)的通孔,在该情况下,铜镀层向通孔壁面的覆盖性(付き回り性)变高,因此优选。

[0272] 通过本工序形成的通孔104的尺寸(直径)可以设为小于40μm,进而也可以设为小于或等于35μm或小于或等于30μm,可以比通过激光加工制作的通孔的尺寸小。通过本工序形成的通孔的尺寸(直径)的下限值没有特别限制,可以大于或等于15μm,也可以大于或等

于20μm。

[0273] 但是,通过本工序形成的通孔104的尺寸(直径)并不限定于小于40μm,例如也可以在15～300μm的范围内任意选择。

[0274] (粗糙化处理工序(3))

[0275] 根据需要,作为粗糙化处理工序(3),使用粗糙化液进行通孔和层间绝缘层的表面的粗糙化处理。另外,在上述光通孔形成工序(2)中发生胶渣的情况下,也可以利用上述粗糙化液除去该胶渣。粗糙化处理和胶渣的除去(除胶渣)可以同时进行。

[0276] 作为上述粗糙化液,可列举铬/硫酸粗糙化液、碱性高锰酸盐粗糙化液(例如高锰酸钠粗糙化液等)、氟化钠/铬/硫酸粗糙化液等。

[0277] 通过粗糙化处理,在通孔及层间绝缘层的表面形成凹凸的锚点。

[0278] (电路图案形成工序(4))

[0279] 电路图案形成工序(4)是在上述粗糙化处理工序(3)之后在上述层间绝缘层上形成电路图案的工序。

[0280] 从形成微细布线的观点出发,电路图案的形成优选通过半加成工艺来实施。通过半加成工艺而在形成电路图案的同时进行通孔的导通。

[0281] 在半加成工艺中,首先,对上述粗糙化处理工序(3)后的通孔底、通孔壁面和层间绝缘层的整个表面使用钯催化剂等,在此基础上实施化学镀铜处理,形成晶种层105。该晶种层105用于形成用于实施电镀铜的供电层,优选以0.1～2.0μm左右的厚度形成。若该晶种层105的厚度大于或等于0.1μm,则存在能够抑制电镀铜时的连接可靠性降低的倾向,若小于或等于2.0μm,则不需要增大对布线间的晶种层进行闪蚀时的蚀刻量,存在能够抑制蚀刻时对布线造成的损伤的倾向。

[0282] 上述化学镀铜处理通过铜离子与还原剂的反应,使金属铜在通孔及层间绝缘层的表面析出而进行。

[0283] 上述化学镀处理方法及上述电镀处理方法只要应用公知的方法即可,并无特别限定。

[0284] 作为化学镀铜液,可以使用市售品,作为市售品,可列举ATOTECH JAPAN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。

[0285] 实施上述化学镀铜处理后,在利用辊式层压机在化学铜镀层上热压接干膜抗蚀剂。干膜抗蚀剂的厚度必须比电镀铜后的布线高度高,从该观点出发,优选5～30μm的厚度的干膜抗蚀剂。作为干膜抗蚀剂,使用昭和电工材料株式会社制的“PHOTEC(注册商标)”系列等。

[0286] 在干膜抗蚀剂的热压接后,例如,通过描绘有期望的布线图案的掩模进行干膜抗蚀剂的曝光。曝光可以用与在上述感光性树脂膜上形成通孔时可以使用的装置和光源同样的装置和光源来进行。曝光后,使用碱水溶液进行干膜抗蚀剂的显影,除去未曝光部分,由此形成抗蚀图案106。之后,也可以根据需要使用等离子体等进行去除干膜抗蚀剂的显影残渣的作业。

[0287] 显影后,通过进行电镀铜,从而进行铜的电路层(电路图案)107的形成及通孔填充。

[0288] 电镀铜后,使用碱水溶液或胺系剥离剂进行干膜抗蚀剂的剥离。剥离干膜抗蚀剂

后,进行布线间的晶种层的除去(闪蚀)。闪蚀使用硫酸、过氧化氢等酸性溶液和氧化性溶液来进行。在闪蚀后,根据需要进行附着于布线间的部分的钯等的除去。钯的除去优选可以使用硝酸、盐酸等酸性溶液来进行。

[0289] 在上述干膜抗蚀剂的剥离后或闪蚀工序后,优选进行后烘烤处理。后烘烤处理能够使未反应的热固化成分充分地热固化,进而由此有提高绝缘可靠性、固化特性及与铜镀层的粘接强度的倾向。热固化条件根据树脂组合物的种类等而不同,优选固化温度为150~240℃、固化时间为15~100分钟。通过后烘烤处理,完成整套的利用光通孔法的多层印刷布线板100A的制造工序,通过根据所需的层间绝缘层的数量反复进行本工艺,从而制造基板。并且,在最外层优选形成阻焊层108。

[0290] 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布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无源元件等的空腔。关于空腔,例如在上述的多层印刷布线板的说明中,能够通过将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所希望的空腔的图案而适当地形成。此外,本实施方式的感光性树脂组合物作为阻焊剂用途也有用。

[0291] [半导体封装]

[0292] 本公开还提供包含本实施方式的多层印刷布线板和半导体元件的半导体封装。本实施方式的半导体封装可以通过在本实施方式的多层印刷布线板的预定位置搭载半导体芯片、存储器等半导体元件后,利用密封树脂等密封半导体元件来制造。

[0293] 实施例

[0294] 以下,通过实施例更详细地说明本实施方式,但本公开并不限定于这些实施例。需要说明的是,(A)成分的酸值和重均分子量按照下述方法测定,(X)成分、(X')成分和(E)成分的真密度按照下述方法测定。另外,各例中得到的感光性树脂组合物通过以下所示的方法评价特性。

[0295] <酸值的测定方法>

[0296] (A)成分的酸值由中和(A)成分所需的氢氧化钾水溶液的量计算。

[0297] <重均分子量的测定方法>

[0298] (A)成分的重均分子量通过下述的GPC测定装置和测定条件进行测定,将使用标准聚苯乙烯的标准曲线换算的值作为重均分子量。另外,标准曲线的制作中,使用5个样品组("PStQuick MP-H"和"PStQuick B"、东曹株式会社制)作为标准聚苯乙烯。

[0299] (GPC测定装置)

[0300] 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

[0301] 柱:柱TSKgel SuperMultipore HZ-H(柱长度:15cm、柱内径:4.6mm),东曹株式会社制

[0302] (测定条件)

[0303] 溶剂:四氢呋喃(THF)

[0304] 测定温度:40℃

[0305] 流量:0.35ml/分钟

[0306] 试样浓度:10mg/THF 5ml

[0307] 注入量:20μl

[0308] <真密度的测定方法及中空率的计算方法>

[0309] (真密度)

[0310] 首先,将(X)成分或(X')成分放入研钵中,用研杵磨碎,由此得到粒径小于或等于0.1μm的(X)成分或(X')成分。在干式自动密度计"AccuPycII 1340"(株式会社岛津制作所制)的1cm^{3}用样品池中填充磨碎后的(X)成分或(X')成分直至八成。测定填充有上述成分的样品池的重量,减去仅样品池的重量,由此求出填充于样品池的成分的重量。

[0311] 接着,在上述干式自动密度计中设置填充有上述成分的样品池后,输入该成分的重量。在设置有样品池的状态下,在常温、氮气气氛下放置1小时后,进行10次测定,求出其平均值。将该平均值作为真密度。

[0312] (中空率)

[0313] 除上述真密度的测定之外,另外利用上述干式自动密度仪,测定(X)成分或(X')成分的表观密度(比重)。表观密度(比重)的测定如下实施。在干式自动密度计"AccuPycII 1340"(株式会社岛津制作所制)的1cm^{3}用样品池中,填充(X)成分或(X')成分(其中,均不是磨碎后的,而是原样的状态)直至八成。测定填充有上述成分的样品池的重量,减去仅样品池的重量,由此求出填充于样品池的成分的重量。接着,在上述干式自动密度计中设置填充有上述成分的样品池后,输入该成分的重量。在设置有样品池的状态下,在常温、氮气气氛下放置1小时后,进行10次测定,求出其平均值。将该平均值作为表观密度(比重)。

[0314] 使用如上得到的表观密度(比重)和上述真密度,按照下式算出中空率。

[0315] 中空率(%)=100×{1-(表观密度)/(真密度)}

[0316] [1.相对介电常数(Dk)的评价]

[0317] 将剥离了保护膜的2片感光性树脂膜贴合,在具有两面的载体膜的状态下,用UV传送带式曝光机照射2J/cm^2(波长365nm)。将其利用热风循环式干燥机在170℃加热处理1小时,将其切割成7cm×10cm的尺寸,将由此得到的样品作为评价样品。

[0318] 将得到的评价样品用热风循环式干燥机在105℃干燥10分钟后,利用分离柱介电谐振器法(SPDR法)在10GHz频带测定相对介电常数(Dk)。

[0319] [2.与铜镀层的粘接强度的评价和有无发生镀层剥落的评价]

[0320] 一边从各实施例及比较例中制造的"贴合有载体膜及保护膜的感光性树脂膜"剥离保护膜,一边使用加压式真空层压机(株式会社名机制作所制,商品名"MVLP-500"),在压接压力0.4MPa、加压热板温度80℃、抽真空时间25秒、层压加压时间25秒、气压小于或等于4kPa的条件下在厚度1.0mm的覆铜层叠基板上进行层压,得到层叠体。

[0321] 对于得到的层叠体,使用以超高压水银灯为光源的平行光曝光机(株式会社ORC制作所制、商品名"EXM-1201")以400mJ/cm^2(波长365nm)进行整面曝光。接着,使用紫外线曝光装置以2,000mJ/cm^2(波长365nm)的曝光量进行曝光后,在170℃加热1小时,由此得到在覆铜层叠基板上形成有固化物的"评价用层叠体"。

[0322] 接着,首先,制备"二乙二醇单丁基醚:200ml/L、氢氧化钠:5g/L"的水溶液作为溶胀液,然后加热至70℃,然后对评价用层叠体进行10分钟浸渍处理。接着,作为粗糙化液,制备高锰酸钾:60g/L、氢氧化钠:40g/L的水溶液后,加热至70℃后,对评价用层叠体进行15分钟浸渍处理。接着,制备中和液(氯化锡($SnCl_2$):30g/L、氯化氢:300ml/L)的水溶液后,加热

至40℃后,对评价用层叠体进行5分钟浸渍处理,将高锰酸钾还原。如上所述,对评价用层叠体的固化物的表面进行除胶渣处理。

[0323] 接着,将经除胶渣处理的评价用层叠体的固化物的表面用60℃的碱性清洁液“Cleaner Securiganth 902”(ATOTECH JAPAN株式会社制、商品名)处理5分钟后,进行脱脂清洗。清洗后,将经除胶渣处理的固化物用23℃的预浸渍液“Pre Dip Neoganth B”(ATOTECH JAPAN株式会社制、商品名)处理1分钟。然后,将上述固化物用35℃的活化液“Activator Neoganth 834”(ATOTECH JAPAN株式会社制、商品名)处理5分钟后,接着,利用30℃的还原液“Reducer Neoganth WA”(ATOTECH JAPAN株式会社制、商品名)将固化物处理5分钟。

[0324] 将这样得到的评价用层叠体放入化学铜液(“Basic Printoganth MSK-DK”、“Copper Printoganth MSK”、“Stabilizer Printoganth MSK”(全部为ATOTECH JAPAN株式会社制、商品名))中,实施化学镀直至镀层厚度达到0.5μm左右。该化学镀后,为了除去残留的氢气,在120℃的温度下进行30分钟退火处理。然后,进行硫酸铜电镀,在180℃进行60分钟退火处理,形成厚度25μm的导体层。

[0325] 对于如上所述形成有导体层的评价用层叠体,依据JIS C6481(1996年),在23℃测定垂直剥离强度,按照下述评价基准进行评价。

[0326] A:与铜镀层的粘接强度大于或等于0.4kN/m。

[0327] B:与铜镀层的粘接强度大于或等于0.3kN/m且小于0.4kN/m。

[0328] C:与铜镀层的粘接强度大于0.1kN/m且小于0.3kN/m。

[0329] D:与铜镀层的粘接强度小于或等于0.1kN/m。

[0330] 另外,通过目视观察上述退火处理后的评价用层叠体的表面,从而确认有无发生镀层剥落。在发生镀层剥落的情况下,在镀敷面产生凹凸,在不发生镀层剥落的情况下,成为平坦的镀敷面。

[0331] [感光性树脂组合物的制备]

[0332] 实施例1～5、比较例1～3

[0333] (1)感光性树脂组合物的制造

[0334] 按照表1所示的配合组成(表中的数值的单位为质量份,在溶液的情况下为固体成分换算量)配合组合物后,用三辊磨机进行混炼。然后,为了使固体成分浓度达到65质量%,加入甲基乙基酮,得到感光性树脂组合物。

[0335] (2)感光性树脂膜的制造

[0336] 将厚度16μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(帝人株式会社制、商品名“G2-16”)用作载体膜。在该载体膜上涂布各例中制备的感光性树脂组合物,同时将干燥后的膜厚调整为25μm,使用热风对流式干燥机在100℃干燥10分钟,由此形成感光性树脂膜(感光层)。

[0337] 接着,在该感光性树脂膜(感光层)的与载体膜接触的一侧的相反一侧的表面上贴合聚乙烯膜(TAMAPOLY株式会社制、商品名“NF-15”)作为保护膜,制作贴合有载体膜和保护膜的感光性树脂膜。

[0338] 使用制作的感光性树脂膜,按照上述方法进行各评价。将结果示于表1。

[0339] [表1]

[0340]

感光性树脂组合物的成分			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	比较例 1	比较例 2	比较例 3
(A)	具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物	A 1	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
(B)	热固性树脂	B 1	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4	3.4
		B 2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3
(C)	交联剂	C 1	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
(D)	弹性体	D 1	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3
		D 2	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
(X)	真密度小于或等于1,500kg/m³的实心粒子的无机填充材料	X 1 (0.7μm)	6 (20)		11 (35)	3 (10)				
		X 2 (1.5μm)		6 (20)						
		X 3 (3.0μm)					6 (20)			
(X')	真密度大于1,500kg/m³的实心粒子的无机填充材料	X' 1 (0.5μm)						9.8 (20)		
	真密度小于或等于1,500kg/m³的中空粒子的无机填充材料	X' 2 (0.7μm)								9.8 (20)
(E)	有机填充材料	PTFE(200nm)	7.5 (15)	7.5 (15)		12 (25)	7.5 (15)	7.5 (15)	25 (50)	7.5 (15)
(F)	固化剂	F 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(G)	固化促进剂	G 1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
(H)	光聚合引发剂	H 1	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
		H 2	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044	0.044
(I)	光敏剂	I 1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(J)	阻聚剂	4-叔丁基邻苯二酚	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
	整泡剂	SH-193	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
评价结果	相对介电常数(Dk)	(10GHz)	2.4	2.5	2.5	2.4	2.4	2.8	2.2	2.2
	与铜镀层的粘接强度	kN/m	0.4	0.5	0.4	0.4	0.3	0.4	≤0.1	≤0.1
		评价	A	A	A	A	B	A	D	D
	有无发生镀层剥落		无	无	无	无	无	无	有	有

[0341] • 含量的单位为质量份,溶液或分散液的情况下相当于固体成分换算量。

[0342] • 圆括号内记载的含量是以固体成分总量为基准的“体积%”。

[0343] 表1中使用的各成分如下所述。

[0344] [(A)具有烯属不饱和基及酸性取代基的光聚合性化合物]

[0345] • A1:“ZXR-1935H”(日本化药株式会社制、酸值:110mgKOH/g、重均分子量:2,000)

[0346] [(B)热固性树脂]

[0347] • B1:“EPOTOHTO(注册商标)ESN-475V”(日铁化学材料株式会社制、萘酚型环氧树脂、环氧当量:325g/eq)

[0348] • B2:“NC-3000L”(日本化药株式会社制、联苯芳烷基型环氧树脂、环氧当量:272g/eq)

[0349] [(C)交联剂]

[0350] • C1:“TMPTA”(三羟甲基丙烷三丙烯酸酯)

[0351] [(D)弹性体]

[0352] • D1:“Ricon(注册商标)131MA17”(Cray Valley公司制、马来酸改性聚丁二烯、数均分子量54,000(目录值))

[0353] • D2:“Ricon(注册商标)100”(Cray Valley公司制、丁二烯-苯乙烯无规共聚物、数均分子量45,000(目录值))

[0354] [(X)作为真密度小于或等于1,500kg/m^3的实心粒子的无机填充材料]

[0355] • X1:作为真密度为1,350kg/m^{3}的实心粒子的球状熔融二氧化硅(体积平均粒径:0.7μm)的硅烷偶联剂处理物,中空率＝39％

[0356] • X2:作为真密度为1,350kg/m^{3}的实心粒子的球状熔融二氧化硅(体积平均粒径:1.5μm)的硅烷偶联剂处理物,中空率＝39％

[0357] • X3:作为真密度为1,350kg/m^{3}的实心粒子的球状熔融二氧化硅(体积平均粒径:3.0μm)的硅烷偶联剂处理物,中空率＝39％

[0358] [(X')上述(X)成分以外的无机填充材料]

[0359] (作为真密度大于1,500kg/m^{3}的实心粒子的无机填充材料)

[0360] • X'1:作为真密度为2,210kg/m^{3}的实心粒子的球状熔融二氧化硅(体积平均粒径:0.5μm)的硅烷偶联剂处理物,中空率＝0％

[0361] (作为真密度小于或等于1,500kg/m^{3}的中空粒子的无机填充材料)

[0362] • X'2:作为真密度为620kg/m^{3}的中空粒子的球状熔融二氧化硅(体积平均粒径:0.7μm)的硅烷偶联剂处理物,中空率＝72％

[0363] [(E)有机填充材料]

[0364] • PTFE:“M-7226EX”(森村化学株式会社制,体积平均粒径:200nm)

[0365] [(F)固化剂]

[0366] • F1:“Phenolite(注册商标)LA7052”(DIC株式会社制,用三聚氰胺、苯并胍胺等改性后的酚醛清漆型酚醛树脂,羟基当量:120g/eq)

[0367] [(G)固化促进剂]

[0368] • G1:2-苯基-1-苄基-1H-咪唑(咪唑系化合物)

[0369] [(H)光聚合引发剂]

[0370] • H1:1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]乙酮1-(O-乙酰肟)(肟酯系化合物)

[0371] • H2:双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(酰基氧化膦系化合物)

[0372] [(I)光敏剂]

[0373] • I1:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮

[0374] [(J)添加剂]

[0375] • 4-叔丁基邻苯二酚;阻聚剂

[0376] • “SH-193”(Dow-Toray株式会社制、有机硅系整泡剂)

[0377] 由表1可知,本实施方式的实施例1～5的感光性树脂组合物与使用真密度为2,210kg/m^{3}的无机填充材料的比较例1的感光性树脂组合物相比,能够在较高地维持与铜镀层的粘接强度的状态下降低相对介电常数。

[0378] 需要说明的是,可知以大幅降低相对介电常数为目的而大量含有PTFE的比较例2的感光性树脂组合物虽然实现了该目的,但与铜镀层的粘接强度大幅降低,容易发生镀层剥落。

[0379] 另外,即使真密度小于或等于1,500kg/m^3,在中空粒子的情况下,与铜镀层的粘接强度也大幅降低,发生了镀层剥落。

[0380] 附图标记说明

[0381] 100A多层印刷布线板

[0382] 101 基板

[0383] 102 电路图案

[0384] 103 层间绝缘层

[0385] 104 通孔(导通孔)

[0386] 105 晶种层

[0387] 106 抗蚀图案

[0388] 107 铜的电路层

[0389] 108 阻焊层。

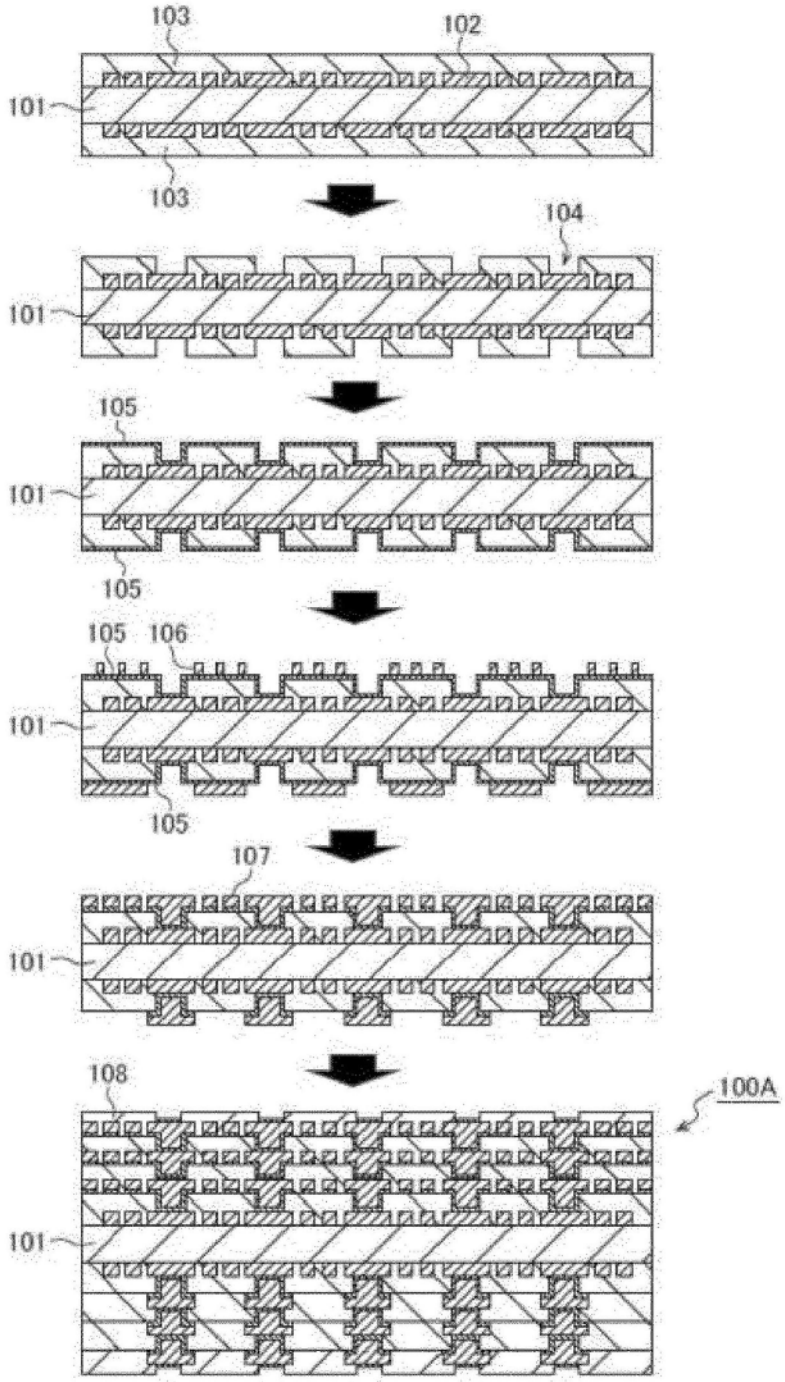

103
102
101
103
104
101
105
101
105
105 106
101
105
107
101
108
100A
101

图1