



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113632004 B

(45) 授权公告日 2024.07.23

(21) 申请号 202080022343.1

(22) 申请日 2020.05.25

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113632004 A

(43) 申请公布日 2021.11.09

(30) 优先权数据
2019-102942 2019.05.31 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.09.17

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2020/020615 2020.05.25

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/241596 JA 2020.12.03

(73) 专利权人 株式会社力森诺科
地址 日本东京都

(72) 发明人 泽本飒人 中村彰宏 高濑有司
野本周司 冈出翔太

(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 胡玉美

(51) Int.Cl.
G03F 7/004 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
H05K 1/03 (2006.01)
H05K 3/46 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2002069159 A, 2002.03.08
JP 2010266556 A, 2010.11.25
JP 2011043806 A, 2011.03.03
WO 2016136755 A1, 2016.09.01

审查员 李彬

权利要求书2页 说明书32页 附图1页

(54) 发明名称

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

(57) 摘要

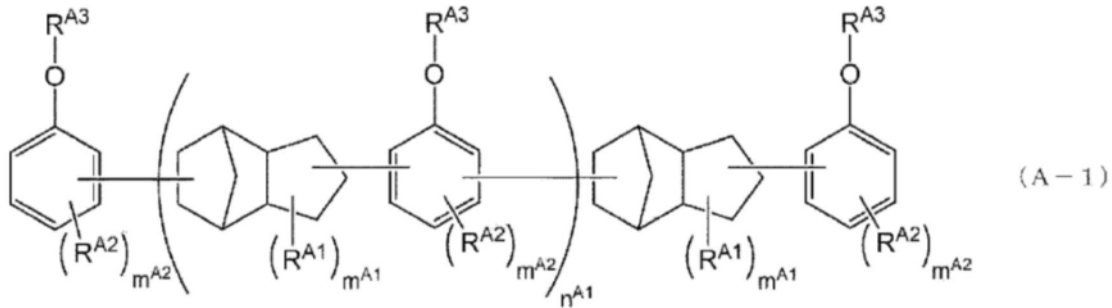
本发明提供一种感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性均优异的感光性树脂组合物、光通孔形成用感光性树脂组合物和层间绝缘层用感光性树脂组合物。另外,提供一种由上述感光性树脂组合物构成的感光性树脂膜和层间绝缘层用感光性树脂膜,并且提供一种多层印刷配线板和半导体封装体,进一步提供上述多层印刷配线板的制造方法。具体而言,上述感光性树脂组合物为含有(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物、(B)光聚合引发剂和(C)热固性树脂的感光性树脂组合物,上述(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物包含(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物,进一步,上述(C)热固性树脂包含(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂,而且,相对于(A)成分

100质量份,该(C1)成分的含量大于或等于10质量份。

1. 一种感光性树脂组合物,其为含有(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物、(B)光聚合引发剂和(C)热固性树脂的感光性树脂组合物,

所述(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物包含(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物,并且,所述(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物进一步包含选自由(Aiii)具有至少3个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的多官能乙烯基单体组成的组中的至少1种,

所述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物由下述通式(A-1)表示,



通式(A-1)中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置, R^{A2} 表示碳原子数1~12的烷基, R^{A3} 为具有乙烯性不饱和基的有机基团、具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的有机基团、或缩水甘油基,至少1个 R^{A3} 为具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的有机基团, m^{A1} 为0~6的整数, m^{A2} 为0~3的整数, n^{A1} 为0~10,

所述(A1)成分与所述(Aiii)成分的含有比例(A1)/(Aiii)以质量比计为2~20,

进一步,所述(C)热固性树脂包含(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂,

所述(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂中,所述脂环式骨架由2个以上的环构成,

而且,相对于所述(A)成分100质量份,该(C1)成分的含量大于或等于10质量份。

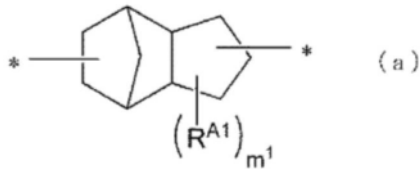
2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物进一步包含选自由(Ai)具有1个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的单官能乙烯基单体和(Aii)具有2个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的双官能乙烯基单体组成的组中的至少1种。

3. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,在所述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物、以及(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂这两者中,所述脂环式骨架为成环碳原子数5~20的脂环式骨架。

4. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,在所述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物、以及(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂这两者中,所述脂环式骨架由3个环构成。

5. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,在所述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物、以及(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂这两者中,所述脂环式骨架由下述通式(a)表示,

[化1]

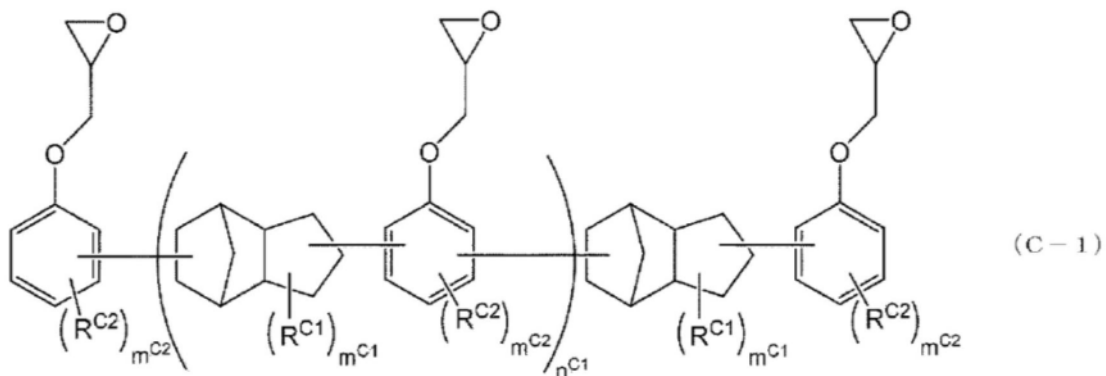


通式(a)中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置, m^1 为0~6的整数,*为与其他结构的结合部位。

6.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物中,所述酸性取代基为选自由羧基、磺酸基和酚羟基组成的组中的至少1种。

7.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂由下述通式(C-1)表示,

[化3]



通式(C-1)中, R^{C1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置, R^{C2} 表示碳原子数1~12的烷基, m^{C1} 为0~6的整数, m^{C2} 为0~3的整数, n^{C1} 为0~10。

8.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,进一步含有(F)无机填充材料。

9.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,进一步含有(H)固化剂。

10.一种感光性树脂膜,由权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物构成。

11.一种层间绝缘层用感光性树脂膜,由权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物构成。

12.一种多层印刷配线板,含有层间绝缘层而成,该层间绝缘层是使用权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物而形成的。

13.一种多层印刷配线板,含有层间绝缘层而成,该层间绝缘层是使用权利要求10所述的感光性树脂膜而形成的。

14.一种半导体封装体,将半导体元件搭载于权利要求12或13所述的多层印刷配线板而成。

15.一种多层印刷配线板的制造方法,具有下述工序(1)~(4):

工序(1):将权利要求10所述的感光性树脂膜层压于电路基板的单面或双面的工序;

工序(2):对于在所述工序(1)中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的工序;

工序(3):对所述通孔和所述层间绝缘层进行粗糙化处理的工序;

工序(4):在所述层间绝缘层上形成电路图案的工序。

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

技术领域

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

背景技术

[0002] 近年来,电子设备的小型化和高性能化不断推进,多层印刷配线板正在由于电路层数的增加、配线微细化而进行高密度化。特别是搭载有半导体芯片的BGA(ball grid array,球栅阵列)、CSP(chip size package,芯片尺寸封装)等半导体封装基板的高密度化显著,除了配线的微细化以外,还要求绝缘膜的薄膜化和层间连接用通孔(也称为“导通孔”)的进一步小径化。

[0003] 作为印刷配线板的制造方法,可列举通过将层间绝缘膜与导体电路层依次层叠来形成的利用增层方式(例如,参照专利文献1)的多层印刷配线板的制造方法。针对多层印刷配线板,伴随电路的微细化,通过镀敷来形成电路的半加成法成为主流。

[0004] 以往的半加成法中,例如:(1)将热固性树脂膜层压于导体电路上,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,通过激光加工来形成层间连接用的通孔,并通过碱性高锰酸处理等来进行去胶渣处理和粗糙化处理;(3)之后,对基板进行无电解镀铜处理,并使用抗蚀剂来形成图案后,进行电镀铜,从而形成铜电路层;(4)接着,进行抗蚀剂剥离,并进行无电解层的闪蚀,从而形成铜电路。

[0005] 如前所述,作为在将热固性树脂膜固化而形成的层间绝缘层中形成通孔的方法,激光加工成为主流,但通过使用激光加工机进行激光照射而实现的通孔小径化已达到极限。进一步,使用激光加工机来形成通孔时,各个导通孔需要逐一形成,在由于高密度化而需要设置多个通孔时,需要大量的时间来形成通孔,从而存在制造效率差这样的问题。

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

[0007] 专利文献2中,将抑制因使用感光性树脂组合物来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而引起的与镀铜的粘接强度降低作为课题之一,进一步将通孔分辨率、与硅原材料的基板和芯片部件的密合性也作为课题,并解决了这些课题。然而,由以往的感光性树脂组合物形成的感光性树脂膜(干膜)存在与支撑体膜的剥离力变高的倾向,因此在一边使用层压机将带有支撑体膜的感光性树脂膜压接在基材上一边将感光性树脂膜热转印时,有时形成感光性树脂膜的感光层会部分地残留在支撑体膜上,在这种情况下,通过光刻法而形成于上述感光性树脂膜的图像图案(通孔)会产生缺陷,可能会成为通孔分辨率降低的原因。

[0008] 作为解决这样的问题的方法,已知在感光性树脂组合物中添加剥离剂的方法(例

如参照专利文献3的[0078]段)。通过添加剥离剂,确实可改善感光层与支撑体膜的剥离性,但该方法难以兼顾从支撑体膜剥离的剥离性与感光性能。具体而言,已知:如果感光层中的剥离剂的添加量少,则从支撑体膜剥离的剥离性会变得不充分,另一方面,如果增加剥离剂的添加量,则存在感光层的灵敏度和分辨率等感光特性降低的倾向(例如参照专利文献4的[0010]段),因此迫切期望开发一种兼顾感光特性与从支撑体膜剥离的剥离性的感光性树脂组合物。

[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

[0013] 专利文献3:日本特表2008-529080号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2012-226148号公报

发明内容

[0015] 发明要解决的课题

[0016] 因此,本发明的课题在于提供感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性均优异的感光性树脂组合物、光通孔形成用感光性树脂组合物、以及层间绝缘层用感光性树脂组合物。另外,还在于:提供由上述感光性树脂组合物构成的感光性树脂膜和层间绝缘层用感光性树脂膜;提供多层印刷配线板和半导体封装体;以及提供上述多层印刷配线板的制造方法。

[0017] 用于解决课题的方法

[0018] 本发明人等为了解决上述课题而反复进行了积极研究,结果发现,通过使感光性树脂组合物含有后述的(A)~(C)成分,且(A)成分包含“(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物”,进一步上述(C)热固性树脂包含预定量的(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂,可解决上述课题。

[0019] 即,本发明涉及下述的[1]~[19]。

[0020] [1]一种感光性树脂组合物,其为含有(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物、(B)光聚合引发剂和(C)热固性树脂的感光性树脂组合物,

[0021] 上述(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物包含(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物,进一步,上述(C)热固性树脂包含(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂,而且,相对于上述(A)成分100质量份,该(C1)成分的含量大于或等于10质量份。

[0022] [2]根据上述[1]所述的感光性树脂组合物,上述(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物进一步包含选自由(Ai)具有1个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的单官能乙烯基单体、(Aii)具有2个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的双官能乙烯基单体和(Aiii)具有至少3个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的多官能乙烯基单体组成的组中的至少1种。

[0023] [3]根据上述[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,在上述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物、以及(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂这两者中,上述脂环式骨架为成环碳原子数5~20的脂环式骨架。

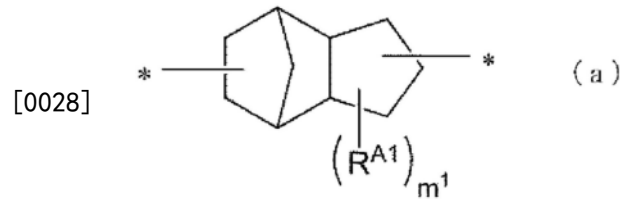
[0024] [4]根据上述[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,在上述(A1)具有乙烯性不饱和

基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物、以及 (C1) 具有脂环式骨架的热固性树脂这两者中,上述脂环式骨架由2个以上的环构成。

[0025] [5]根据上述[1]、[2]或[4]所述的感光性树脂组合物,在上述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物、以及(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂这两者中,上述脂环式骨架由3个环构成。

[0026] [6]根据上述[1]~[5]中任一项所述的感光性树脂组合物,在上述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物、以及(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂这两者中,上述脂环式骨架由下述通式(a)表示,

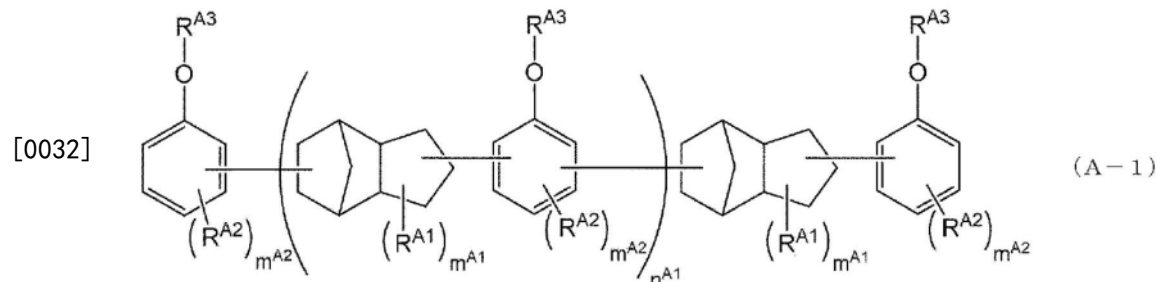
[0027] [化1]



[0029] (通式(a)中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 m^1 为0~6的整数。*为与其他结构的结合部位。)

[0030] [7]根据上述[1]~[6]中任一项所述的感光性树脂组合物,上述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物由下述通式(A-1)表示,

[0031] [化2]

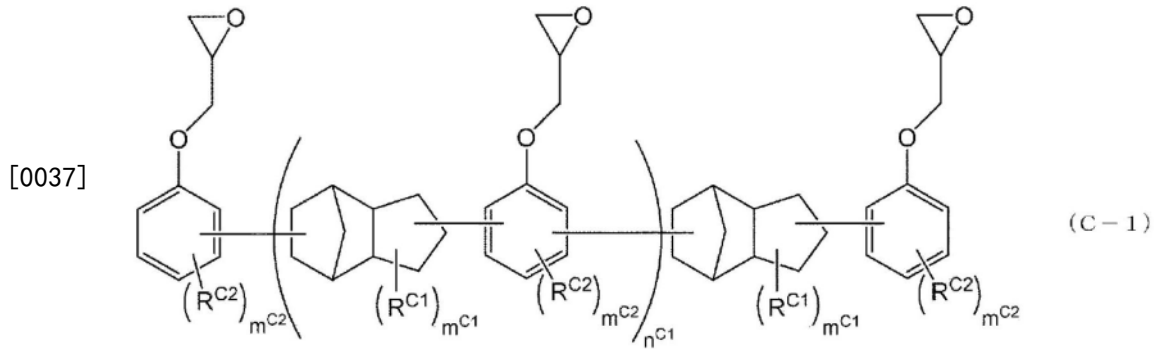


[0033] (通式(A-1)中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 R^{A2} 表示碳原子数1~12的烷基。 R^{A3} 为具有乙烯性不饱和基的有机基团、具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的有机基团、或缩水甘油基,且至少1个 R^{A3} 为具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的有机基团。 m^{A1} 为0~6的整数, m^{A2} 为0~3的整数。 n^{A1} 为0~10。)

[0034] [8]根据上述[1]~[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,上述(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物中,上述酸性取代基为选自羧基、磺酸基和酚羟基组成的组中的至少1种。

[0035] [9]根据上述[1]~[8]中任一项所述的感光性树脂组合物,上述(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂由下述通式(C-1)表示,

[0036] [化3]



[0038] (通式(C-1)中, R^{C1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 R^{C2} 表示碳原子数1~12的烷基。 m^{C1} 为0~6的整数, m^{C2} 为0~3的整数。 n^{C1} 为0~10。)

[0039] [10]根据上述[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂组合物,进一步含有(F)无机填充材料。

[0040] [11]根据上述[1]~[10]中任一项所述的感光性树脂组合物,进一步含有(G)固化剂。

[0041] [12]一种光通孔形成用感光性树脂组合物,由上述[1]~[11]中任一项所述的感光性树脂组合物构成。

[0042] [13]一种层间绝缘层用感光性树脂组合物,由上述[1]~[11]中任一项所述的感光性树脂组合物构成。

[0043] [14]一种感光性树脂膜,由上述[1]~[11]中任一项所述的感光性树脂组合物构成。

[0044] [15]一种层间绝缘层用感光性树脂膜,由上述[1]~[11]中任一项所述的感光性树脂组合物构成。

[0045] [16]一种多层印刷配线板,含有层间绝缘层而成,该层间绝缘层是使用上述[1]~[11]中任一项所述的感光性树脂组合物而形成的。

[0046] [17]一种多层印刷配线板,含有层间绝缘层而成,该层间绝缘层是使用上述[14]所述的感光性树脂膜而形成的。

[0047] [18]一种半导体封装体,将半导体元件搭载于上述[16]或[17]所述的多层印刷配线板而成。

[0048] [19]一种多层印刷配线板的制造方法,具有下述工序(1)~(4):

[0049] 工序(1),将上述[14]所述的感光性树脂膜层压于电路基板的单面或双面的工序。

[0050] 工序(2),对于在上述工序(1)中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的工序。

[0051] 工序(3),对上述通孔和上述层间绝缘层进行粗糙化处理的工序。

[0052] 工序(4),在上述层间绝缘层上形成电路图案的工序。

[0053] 发明效果

[0054] 根据本发明,能够提供感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性均优异的感光性树脂组合物、光通孔形成用感光性树脂组合物、以及层间绝缘层用感光性树脂组合物。另外,还能够提供由上述感光性树脂组合物构成的感光性树脂膜和层间绝缘层用感光性树脂膜;提供含有层间绝缘层而成的多层印刷配线板和半导体封装体,该层间绝缘层是使用上述感光

性树脂组合物或上述感光性树脂膜而形成的。

[0055] 进一步,能够提供高效地制造具有高分辨率的通孔的多层印刷配线板的方法。通过本发明的制造方法获得的多层印刷配线板所具有的通孔能够制成与通过激光加工所形成的通孔相比更小径的通孔。

附图说明

[0056] 图1为显示本实施方式的多层印刷配线板的制造工序的一个方式的示意图。

具体实施方式

[0057] 本说明书中所记载的数值范围中,其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,数值范围的下限值和上限值分别可任意地与其他数值范围的下限值或上限值组合。

[0058] 进一步,在本说明书中,关于感光性树脂组合物中的各成分的含量,存在多种相当于各成分的物质时,如果没有特别说明,就是指存在于感光性树脂组合物中的该多种物质的合计含量。

[0059] 本说明书中,所谓“成环碳原子数”,是为了形成环所需的碳原子数,不包含环所具有的取代基(例如甲基等)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。

[0060] 另外,将本说明书中的记载事项任意地组合的方式也包含在本发明中。

[0061] [感光性树脂组合物、光通孔形成用感光性树脂组合物和层间绝缘层用感光性树脂组合物]

[0062] 本发明的一个实施方式(以下,有时仅称为本实施方式。)涉及的感光性树脂组合物为含有(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物、(B)光聚合引发剂和(C)热固性树脂的感光性树脂组合物,上述(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物包含(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物,进一步,上述(C)热固性树脂包含(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂,而且,相对于上述(A)成分100质量份,该(C1)成分的含量大于或等于10质量份。

[0063] 需说明的是,本说明书中,上述成分有时分别称为(A)成分、(B)成分、(A1)成分、(C)成分等,对于其他成分,有时也采取同样的简称方式。在本说明书中,所谓“树脂成分”,为上述(A)~(C)成分等,也包含根据需要可以含有的其他成分(例如(D)、(E)和(H)成分等),但不包含后述的根据需要可以含有的(F)无机填充材料和(G)颜料。另外,所谓“固体成分”,为不包括感光性树脂组合物所包含的水和溶剂等挥发物质的不挥发成分,表示在使该树脂组合物干燥时不挥发而残留的成分,另外也包含在25℃左右的室温为液态、糖浆状和蜡状的成分。

[0064] 本实施方式的感光性树脂组合物适于通过光刻法来形成通孔(也称为光通孔形成),因此本发明也提供一种光通孔形成用感光性树脂组合物。另外,本实施方式的感光性树脂组合物由于感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性均优异,进一步电绝缘可靠性也优异,作为多层印刷配线板的层间绝缘层有用,因此本发明也提供一种层间绝缘层用感光性树脂组合物。在本说明书中说到感光性树脂组合物的情况下,也包含光通孔形成用感光性

树脂组合物和层间绝缘层用感光性树脂组合物。

[0065] 需说明的是,本实施方式的感光性树脂组合物作为负型感光性树脂组合物是有用的。

[0066] 以下,对感光性树脂组合物可以含有的各成分进行详述。

[0067] <(A) 具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物>

[0068] 本实施方式的感光性树脂组合物包含具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物作为(A)成分。作为(A)成分所具有的乙烯性不饱和基,可列举例如: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。作为乙烯性不饱和基,优选为(甲基)丙烯酰基。

[0069] 本发明中,(A)成分包含后述的(A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物。为了兼顾感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性,重要的是至少(A)成分包含(A1)成分。

[0070] 以下,对(A1)成分进行详述。

[0071] ((A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物)

[0072] 作为(A1)成分所具有的乙烯性不饱和基,可列举与上述乙烯性不饱和基相同的基团,优选为选自由乙烯基、烯丙基、炔丙基、丁烯基、乙炔基、苯基乙炔基、马来酰亚胺基、纳迪克酰亚胺基和(甲基)丙烯酰基组成的组中的至少1种,更优选乙烯基、烯丙基、(甲基)丙烯酰基,进一步优选为(甲基)丙烯酰基。

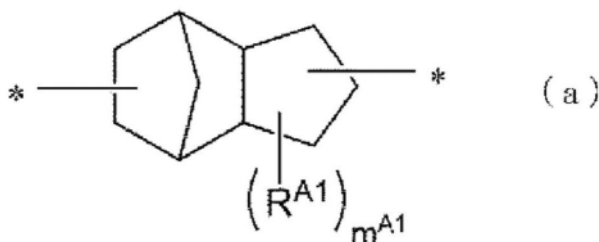
[0073] 作为(A1)成分所具有的酸性取代基,例如优选为选自由羧基、磺酸基、酚羟基等组成的组中的至少1种,更优选为羧基。

[0074] 作为(A1)成分所具有的脂环式骨架,从感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,优选为成环碳原子数5~20的脂环式骨架,更优选为成环碳原子数5~18的脂环式骨架,进一步优选为成环碳原子数6~18的脂环式骨架,特别优选为成环碳原子数8~14的脂环式骨架,最优选为成环碳原子数8~12的脂环式骨架。

[0075] 另外,从感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,上述脂环式骨架优选由2个以上的环构成,更优选由2~4个环构成,进一步优选由3个环构成。作为由2个以上的环构成的脂环式骨架,可列举例如降冰片烷骨架、十氢化萘骨架、双环十一烷骨架、饱和二环戊二烯骨架等。

[0076] 作为上述脂环式骨架,从感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,优选为饱和二环戊二烯骨架,更优选为由下述通式(a)表示的脂环式骨架(饱和二环戊二烯骨架)。

[0077] [化4]



[0078]

[0079] (通式(a)中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任

一位置。 m^{A1} 为0~6的整数。*为与其他结构的结合部位。)

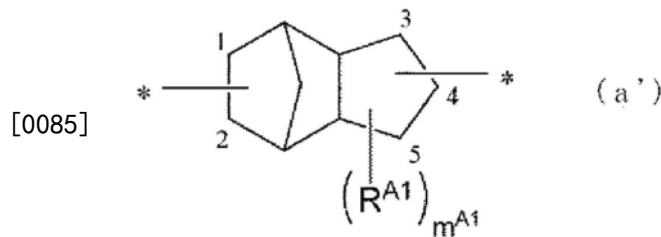
[0080] 上述通式(a)中,作为 R^{A1} 所表示的碳原子数1~12的烷基,可列举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。作为该烷基,优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基。

[0081] m^{A1} 为0~6的整数,优选为0~5的整数,更优选为0~2的整数,进一步优选为0。

[0082] m^{A1} 大于或等于2时,多个 R^{A1} 分别可以相同,也可以不同。进一步,多个 R^{A1} 在可能的范围内可取代于同一碳原子上,也可取代于不同的碳原子上。

[0083] *为与其他结构的结合部位,可以结合于脂环式骨架上的任一碳原子,但优选结合于下述通式(a')中的1或2所示的碳原子和3~4中任一个所示的碳原子。

[0084] [化5]



[0086] (通式(a')中, R^{A1} 、 m^{A1} 和*与通式(a)中相同。)

[0087] 作为该(A1)成分,从能够进行碱显影这样的观点以及感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,优选为使(a3)含饱和基或不饱和基的多元酸酐与利用(a2)含乙烯性不饱和基的有机酸对(a1)含脂环式骨架的环氧树脂进行改性而得的化合物[以下,有时称为(A')成分。]反应而成的“(A1-1)酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物”。

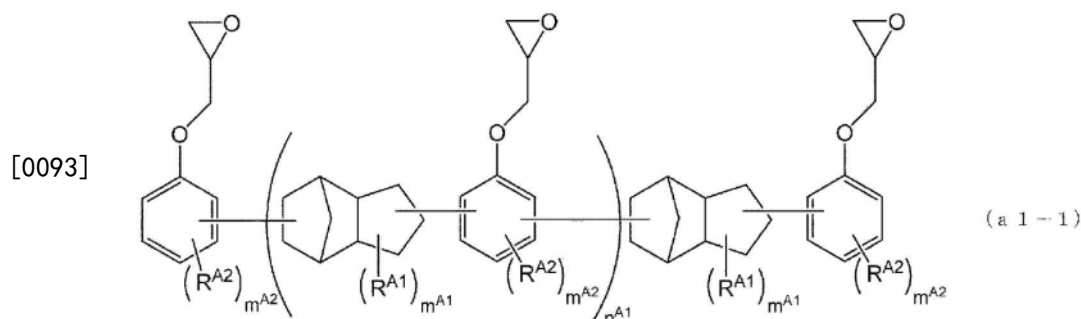
[0088] - (a1)含脂环式骨架的环氧树脂-

[0089] 作为上述(a1)含脂环式骨架的环氧树脂,优选为具有2个以上环氧基的环氧树脂。环氧树脂可分为缩水甘油醚型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂等。其中,优选缩水甘油醚型环氧树脂。

[0090] 本发明中,作为环氧树脂,至少使用具有脂环式骨架的环氧树脂。关于脂环式骨架,可与上述(A1)成分所具有的脂环式骨架同样地说明,优选方式也相同。

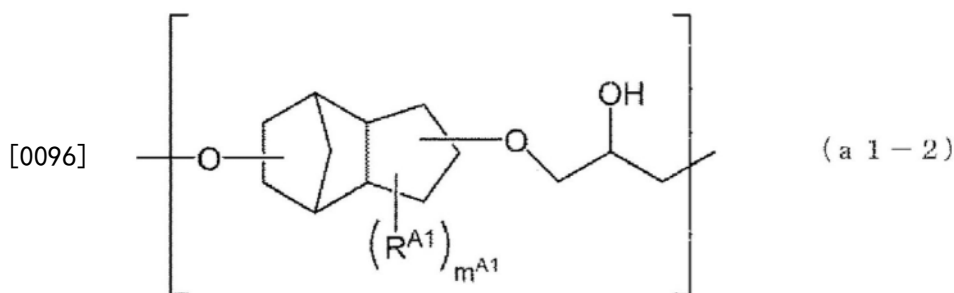
[0091] 作为(a1)含脂环式骨架的环氧树脂,优选为由下述通式(a1-1)表示的环氧树脂。另外,也优选具有由下述通式(a1-2)表示的结构单元的环氧树脂。

[0092] [化6]



[0094] (通式(a1-1)中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 R^{A2} 表示碳原子数1~12的烷基。 m^{A1} 为0~6的整数, m^{A2} 为0~3的整数。 n^{A1} 为0~10。)

[0095] [化7]



[0097] (通式(a1-2)中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 m^{A1} 为0~6的整数。)

[0098] 通式(a1-1)和通式(a1-2)中, R^{A1} 与上述通式(a)中的 R^{A1} 相同,优选方式也相同。

[0099] 作为通式(a1-1)中的 R^{A2} 所表示的碳原子数1~12的烷基,可列举例如甲基、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,进一步优选为甲基。

[0100] 通式(a1-1)和通式(a1-2)中的 m^{A1} 与上述通式(a)中的 m^{A1} 相同,优选方式也相同。

[0101] 通式(a1-1)中的 m^{A2} 为0~3的整数,优选为0或1,更优选为0。

[0102] 通式(a1-1)中的 n^{A1} 表示圆括号内的结构单元的重复数,为0~10。环氧树脂通常为圆括号内的结构单元的重复数不同的物质的混合物,因此在这种情况下, n^{A1} 表示为该混合物的平均值。作为 n^{A1} ,优选为2~10。

[0103] 作为(a1)含脂环式骨架的环氧树脂,可以使用市售品,作为市售品,可列举例如XD-1000(日本化药株式会社制,商品名)、EPICLON HP-7200L、EPICLON HP-7200、EPICLON HP-7200HH、EPICLON HP-7200HHH(DIC株式会社制,商品名,“EPICLON”为注册商标)等。

[0104] 作为(a1)环氧树脂,可并用上述具有脂环式骨架的环氧树脂以外的环氧树脂(以下,有时称为其他环氧树脂)。作为其他环氧树脂,可列举例如:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚系环氧树脂;双酚A酚醛清漆型环氧树脂、双酚F酚醛清漆型环氧树脂等双酚系酚醛清漆型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂等除上述双酚系酚醛清漆型环氧树脂以外的酚醛清漆型环氧树脂;苯酚芳烷基型环氧树脂;联苯芳烷基型环氧树脂;二苯乙烯型环氧树脂;萘型环氧树脂;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型环氧树脂;联苯型环氧树脂;苯二亚甲基型环氧树脂;二氢蒽型环氧树脂;脂肪族链状环氧树脂;橡胶改性环氧树脂等。

[0105] - (a2) 含乙烯性不饱和基的有机酸-

[0106] 作为上述(a2)含乙烯性不饱和基的有机酸,没有特别限制,优选为含乙烯性不饱和基的单羧酸。作为乙烯性不饱和基,如前述(A1)成分中的乙烯性不饱和基的说明。

[0107] 作为该含乙烯性不饱和基的单羧酸,可列举例如:丙烯酸;丙烯酸的二聚体、甲基丙烯酸、 β -糠基丙烯酸、 β -苯乙基丙烯酸、肉桂酸、巴豆酸、 α -氰基肉桂酸等丙烯酸衍生物;作为含羟基的丙烯酸酯与二元酸酐的反应产物的半酯化合物;作为含乙烯性不饱和基的单缩水甘油醚或含乙烯性不饱和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。其中,优选为丙烯酸。

[0108] (a2) 成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0109] 上述半酯化合物例如可以通过使含羟基的丙烯酸酯、含乙烯性不饱和基的单缩水甘油醚或含乙烯性不饱和基的单缩水甘油酯与二元酸酐以等摩尔比进行反应来获得。

[0110] 作为在作为(a2)成分的一例的上述半酯化合物的合成中使用的含羟基的丙烯酸酯、含乙烯性不饱和基的单缩水甘油醚和含乙烯性不饱和基的单缩水甘油酯,可列举例如:丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、聚乙二醇单丙烯酸酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇五甲基丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯等。

[0111] 作为在上述半酯化合物的合成中使用的二元酸酐,可以是含有饱和基的二元酸酐,也可以是含有不饱和基的二元酸酐。作为二元酸酐,可列举例如: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。

[0112] 虽然没有特别限制,但在上述(a1)成分与上述(a2)成分的反应中,优选以相对于(a1)成分的环氧基1当量,(a2)成分成为0.6~1.05当量的比率进行反应,也可以以成为0.8~1.0当量的比率进行反应。通过以这样的比率进行反应,存在光聚合性提高即光灵敏度变大、感光特性特别是通孔分辨率提高的倾向。

[0113] 上述(a1)成分与上述(a2)成分能够溶解于有机溶剂来进行反应。

[0114] 作为有机溶剂,可列举例如:甲基乙基酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲苯等芳香族烃类;甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二乙基醚、三乙二醇单乙基醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯等酯类;辛烷、癸烷等脂肪族烃类;石油醚、石油脑、氢化石油脑、溶剂石油脑等石油系溶剂等。

[0115] 进一步,为了促进上述(a1)成分与上述(a2)成分的反应,优选使用催化剂。作为该催化剂,可列举例如: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;三苯基磷等磷系催化剂等。其中,优选磷系催化剂,更优选三苯基磷。

[0116] 催化剂的使用量相对于上述(a1)成分与上述(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。如果为上述使用量,则存在可促进上述(a1)成分与上述(a2)成分的反应的倾向。

[0117] 另外,以防止反应中的聚合为目的,优选使用阻聚剂。作为阻聚剂,可列举例如氢醌、甲基氢醌、氢醌单甲基醚、邻苯二酚、邻苯三酚等。

[0118] 使用阻聚剂时,从使组合物的储存稳定性提高的观点考虑,其使用量相对于上述(a1)成分与上述(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0.05~0.5质量份。

[0119] 从生产率的观点考虑,上述(a1)成分与上述(a2)成分的反应温度优选为60~150℃,更优选为70~120℃,进一步优选为80~120℃。

[0120] 这样使上述(a1)成分与上述(a2)成分反应而成的(A')成分可推测成为具有通过

(a1) 成分的环氧基与 (a2) 成分的羧基的开环加成反应而形成的羟基的成分。

[0121] - (a3) 多元酸酐-

[0122] 作为上述 (a3) 成分, 可以是含有饱和基的成分, 也可以是含有不饱和基的成分。作为 (a3) 成分, 可列举例如: 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, 从感光特性的观点考虑, 优选为四氢邻苯二甲酸酐。

[0123] 可推测: 通过进一步使含饱和基或不饱和基的 (a3) 成分与上述获得的 (A') 成分反应, 从而 (A') 成分的羟基 (也包含原本存在于 (a1) 成分中的羟基) 与 (a3) 成分的酸酐基进行半酯化, 形成了 (A1-1) 酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物。

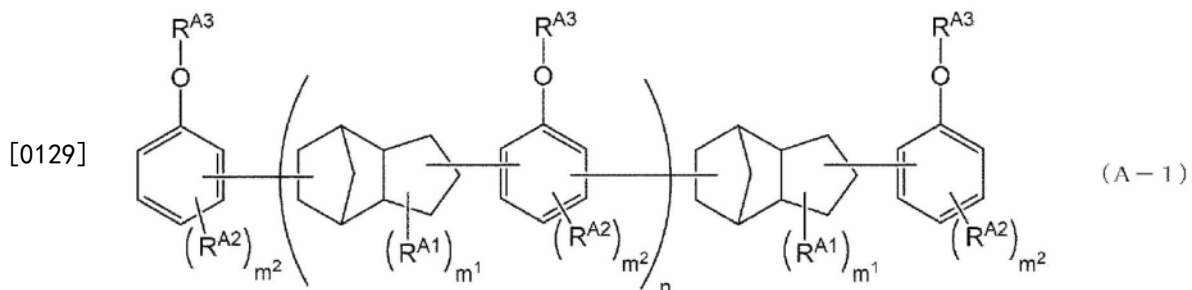
[0124] 在 (A') 成分与 (a3) 成分的反应中, 例如可以通过相对于 (A') 成分中的羟基 1 当量使 0.1 ~ 1.0 当量的 (a3) 成分反应, 从而调节 (A1-1) 酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物的酸值。

[0125] (A1-1) 酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物的酸值优选为 30 ~ 150mgKOH/g, 更优选为 40 ~ 120mgKOH/g, 进一步优选为 50 ~ 100mgKOH/g。如果酸值大于或等于 30mgKOH/g, 则存在感光性树脂组合物对于稀碱溶液的溶解性优异的倾向, 如果小于或等于 150mgKOH/g, 则存在固化膜的电特性提高的倾向。

[0126] 从生产率的观点考虑, (A') 成分与 (a3) 成分的反应温度优选为 50 ~ 150°C, 更优选为 60 ~ 120°C, 进一步优选为 70 ~ 100°C。

[0127] 由上, 上述 (A1) 具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物没有特别限定, 优选由下述通式 (A-1) 表示。

[0128] [化8]



[0130] (通式 (A-1) 中, R^{A1} 表示碳原子数 1 ~ 12 的烷基, 并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 R^{A2} 表示碳原子数 1 ~ 12 的烷基。 R^{A3} 为具有乙烯性不饱和基的有机基团、具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的有机基团、或缩水甘油基, 至少 1 个 R^{A3} 为具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的有机基团。 m^{A1} 为 0 ~ 6 的整数, m^{A2} 为 0 ~ 3 的整数。 n^{A1} 为 0 ~ 10。)

[0131] 上述通式 (A-1) 中的 R^{A1} 、 R^{A2} 、 m^{A1} 、 m^{A2} 和 n^{A1} 与上述通式 (a1-1) 中相同, 优选方式也相同。

[0132] R^{A3} 如上述定义所示, 定义为: 相当于上述通式 (a1-1) 中的缩水甘油基与上述 (a2) 成分和上述 (a3) 成分进行反应而形成的部位, 也考虑了一部分该缩水甘油基未反应。也就是说, 作为 R^{A3} 的选项的“具有乙烯性不饱和基的有机基团”为源自上述 (a2) 的基团, “具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的有机基团”为源自上述 (a2) 和 (a3) 成分的基团, 如果上述

(a2)和(a3)成分与上述通式(a1-1)中的全部缩水甘油基进行反应,则R^{A3}会成为“具有乙烯性不饱和基和酸性取代基的有机基团”,但仅与上述(a2)成分进行反应的部位会成为“具有乙烯性不饱和基的有机基团”,与上述(a2)和(a3)成分中的任一者均未进行反应的部位成为“缩水甘油基”。

[0133] ((A1)具有乙烯性不饱和基并且具有酸性取代基和脂环式骨架的光聚合性化合物的分子量)

[0134] (A1)成分的重均分子量(Mw)优选为1,000~30,000,更优选为2,000~25,000,进一步优选为3,000~18,000。如果在该范围内,则感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性提高。特别是上述(A1-1)酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物的重均分子量(Mw)优选为上述范围。此处,在本说明书中,重均分子量为通过凝胶渗透色谱(GPC)(东曹株式会社制)并使用标准聚苯乙烯的标准曲线所测定的值,更详细而言,为按照以下记载的方法所测定的值。

[0135] <重均分子量的测定方法>

[0136] 关于重均分子量,将利用下述的GPC测定装置和测定条件来测定,并使用标准聚苯乙烯的标准曲线来换算的值设为重均分子量。另外,在标准曲线的制作中,作为标准聚苯乙烯,使用了5个样本组(“PStQuick MP-H”和“PStQuick B”,东曹株式会社制)。

[0137] (GPC测定装置)

[0138] GPC装置:高速GPC装置“HCL-8320GPC”,检测器为示差折射仪或UV,东曹株式会社制

[0139] 色谱柱:Column TSKgel SuperMultipore HZ-H(色谱柱长度:15cm,色谱柱内径:4.6mm),东曹株式会社制

[0140] (测定条件)

[0141] 溶剂:四氢呋喃(THF)

[0142] 测定温度:40℃

[0143] 流量:0.35mL/分钟

[0144] 试样浓度:10mg/THF 5mL

[0145] 进样量:20μL

[0146] ((A2-1)不含脂环式骨架的酸改性含乙烯性不饱和基的环氧衍生物)

[0147] 作为(A)具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物,进一步可以为包含使(a23)含饱和基或不饱和基的多元酸酐与利用(a22)含乙烯性不饱和基的有机酸对(a21)环氧树脂(其中,不含脂环式骨架。)进行改性而得的化合物反应而成的“(A2-1)不含脂环式骨架的酸改性含乙烯性不饱和基的环氧衍生物”的方式,也可以为不含该(A2-1)成分的方式。

[0148] 作为上述(a21)环氧树脂,只要为不含脂环式骨架的环氧树脂,就没有特别限制,可列举缩水甘油醚型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂等。其中,优选为缩水甘油醚型环氧树脂。

[0149] 另外,上述(a21)环氧树脂可以根据主骨架的不同而分类成各种环氧树脂,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,可分为:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚系环氧树脂;双酚A酚醛清漆型环氧树脂、双酚F酚醛清漆型环氧树脂等双酚系酚醛清漆型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型

环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂等除上述双酚系酚醛清漆型环氧树脂以外的酚醛清漆型环氧树脂；苯酚芳烷基型环氧树脂；二苯乙烯型环氧树脂；萘型环氧树脂、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型环氧树脂；联苯型环氧树脂；联苯芳烷基型环氧树脂；苯二亚甲基型环氧树脂；二氢蒽型环氧树脂；脂肪族链状环氧树脂；橡胶改性环氧树脂等。

[0150] 作为上述 (a22) 含乙烯性不饱和基的有机酸和上述 (a23) 含饱和基或不饱和基的多元酸酐,可与上述 (a2) 含乙烯性不饱和基的有机酸和上述 (a3) 含饱和基或不饱和基的多元酸酐的说明同样地说明,优选方式也相同。

[0151] 另外,作为使上述 (a23) 成分与利用上述 (a22) 成分对上述 (a21) 成分进行改性而得的化合物反应的方法,可以参照使上述 (a3) 成分与利用上述 (a2) 成分对上述 (a1) 成分进行改性而得的化合物反应的方法。

[0152] 作为 (A2-1) 不含脂环式骨架的酸改性含乙烯性不饱和基的环氧衍生物,可以使用市售品,作为市售品,例如可列举:CCR-1218H、CCR-1159H、CCR-1222H、PCR-1050、TCR-1335H、ZAR-1035、ZAR-2001H、UXE-3024、ZFR-1185、ZCR-1569H、ZXR-1807、ZCR-6000、ZCR-8000 (以上为日本化药株式会社制,商品名);UE-9000、UE-EXP-2810PM、UE-EXP-3045 (以上为DIC株式会社制,商品名)等。

[0153] ((A2-2) 苯乙烯-马来酸系树脂)

[0154] 作为 (A) 具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物,也可以并用苯乙烯-马来酸酐共聚物的(甲基)丙烯酸羟乙酯改性物等“(A2-2) 苯乙烯-马来酸系树脂”。该 (A2-2) 成分不含脂环式骨架。(A2-2) 成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0155] ((A2-3) 环氧系聚氨酯树脂)

[0156] 另外,作为 (A) 具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物,也可以并用使 (A') 成分与异氰酸酯化合物进行反应而获得的“(A2-3) 环氧系聚氨酯树脂”,该 (A') 成分即为利用 (a22) 含乙烯性不饱和基的有机酸对上述 (a21) 环氧树脂进行改性而得的化合物。该 (A2-3) 成分不含脂环式骨架。(A2-3) 成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0157] (上述以外的 (A) 成分)

[0158] 作为 (A) 具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物,从提高固化(曝光)后的耐化学试剂性,使曝光部与未曝光部的耐显影液性的差异变大这样的观点考虑,作为 (A) 具有乙烯性不饱和基的光聚合性化合物,优选为进一步包含选自由 (Ai) 具有1个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的单官能乙烯基单体、(Aii) 具有2个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的双官能乙烯基单体和 (Aiii) 具有至少3个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的多官能乙烯基单体组成的组中的至少1种的方式,更优选为包含上述 (Aiii) 成分的方式。作为 (Ai) ~ (Aiii) 成分,优选分子量小于或等于1,000。其中,在本发明中,上述 (Ai) ~ (Aiii) 成分不包含上述 (A1) 成分。

[0159] ((Ai) 单官能乙烯基单体)

[0160] 作为上述具有1个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的单官能乙烯基单体,可列举例如(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷基酯等。作为该(甲基)丙烯酸烷基酯,可列举例如(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯等。(Ai) 成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0161] ((Aii) 双官能乙烯基单体)

[0162] 作为上述具有2个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的双官能乙烯基单体,可列举例如聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(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。(Aii)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0163] ((Aiii) 多官能乙烯基单体)

[0164] 作为上述具有至少3个能够进行聚合的乙烯性不饱和基的多官能乙烯基单体,可列举例如:三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等具有源自三羟甲基丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯等具有源自四羟甲基甲烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等具有源自季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等具有源自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;二(三羟甲基)丙烷四(甲基)丙烯酸酯等具有源自二(三羟甲基)丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;具有源自二甘油的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物等。其中,从提高固化(曝光)后的耐化学试剂性,使曝光部与未曝光部的耐显影液性的差异变大这样的观点考虑,优选为具有源自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯。(Aiii)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0165] 此处,上述“具有源自XXX的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物”(其中,XXX为化合物名称。)是指XXX与(甲基)丙烯酸的酯化物,该酯化物中,也包含利用亚烷氧基进行改性而得的化合物。

[0166] ((A) 成分的含量)

[0167] (A)成分的含量没有特别限制,从耐热性、电特性和耐化学试剂性的观点考虑,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,优选为5~80质量%,更优选为10~75质量%,进一步优选为25~75质量%,特别优选为45~70质量%。

[0168] 作为(A)成分,没有特别限定,从感光特性的观点考虑,优选将上述(A1)成分与上述(Aiii)成分并用。在这种情况下,上述(A1)成分与上述(Aiii)成分的含有比例[(A1)/(Aiii)](质量比)优选为2~20,更优选为4~15,进一步优选为6~13,特别优选为8~12,最优选为8~11。

[0169] 另外,从感光特性、与镀铜的粘接强度和电绝缘可靠性的观点考虑,(A1)成分相对于(A)成分总量的含有比率优选为20~95质量%,更优选为40~90质量%,进一步优选为45~80质量%,特别优选为50~70质量%。

[0170] <(B) 光聚合引发剂>

[0171] 作为本实施方式中使用的(B)成分,只要为能够使上述(A)成分进行聚合的物质就没有特别限制,可以从通常使用的光聚合引发剂中适当地选择。

[0172] 作为(B)成分,可列举例如:苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丙醚等苯偶姻类;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-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮、N,N-二甲基氨基苯乙酮等苯乙酮类;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-氨基蒽醌等蒽醌类;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类;苯乙酮二甲基缩酮和苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类;二苯甲酮、甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、米蚩酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚等二苯甲酮类;9-苯基吡啶、1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶类;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦等酰基氧化膦类;1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰基肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰基肟)、1-苯基-1,2-丙二酮-2-[0-(乙氧基羰基)肟]等肟酯类等。其中,优选为苯乙酮类、酰基氧化膦类、肟酯类,更优选为2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰基肟)。苯乙酮类具有不易挥发、不易作为释气产生这样的优点,酰基氧化膦类具有容易固化至底部这样的优点,肟酯类具有表面容易固化这样的优点。

[0173] (B)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。并用2种以上时,优选将苯乙酮类、酰基氧化膦类和肟酯类并用,更优选将2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦和1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰基肟)并用。

[0174] (B)成分的含量

[0175] (B)成分的含量没有特别限制,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,优选为0.1~15质量%,更优选为0.15~5质量%,进一步优选为0.2~3质量%,特别优选为0.5~2质量%。如果(B)成分的含量大于或等于0.1质量%,则在使用感光性树脂组合物所形成的层间绝缘层中,存在减少进行曝光的部位在显影中溶出的担心的倾向,如果小于或等于15质量%,则存在耐热性提高的倾向。

[0176] <(B')光聚合引发助剂>

[0177] 本实施方式的感光性树脂组合物可以同时含有上述(B)成分与(B')光聚合引发助剂。作为(B')光聚合引发助剂,可列举例如:N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、戊基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、三乙胺、三乙醇胺等叔胺类等。(B')成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0178] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有(B')成分时,以感光性树脂组合物的树脂成分总量为基准计,其含量优选为0.01~20质量%,更优选为0.2~5质量%,进一步优选为0.3~2质量%。需说明的是,本实施方式的感光性树脂组合物也可以不含该(B')成分。

[0179] <(C)热固性树脂>

[0180] 本实施方式的感光性树脂组合物含有热固性树脂作为(C)成分。(C)成分中不包含相当于上述(A)成分的物质,由这点可以说(C)成分不具有乙烯性不饱和基。另外,在满足该条件的基础上具有环氧基的物质包含在(C)成分中。本实施方式的感光性树脂组合物通过含有(C)热固性树脂,从而具有不仅与镀铜的粘接强度和绝缘可靠性提高,耐热性也提高的倾向。

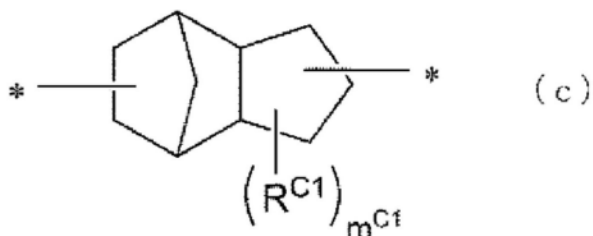
[0181] 特别是,本实施方式的感光性树脂组合物包含(C1)具有脂环式骨架的热固性树脂作为(C)热固性树脂,而且,相对于上述(A)成分100质量份,该(C1)成分的含量大于或等于10质量份。通过为这样的方式,能够兼顾感光特性与从支撑体膜剥离的剥离性。从同样的观点考虑,相对于上述(A)成分100质量份,(C1)成分的含量优选为10~40质量份,更优选为10~35质量份,也可以为13~35质量份,也可以为15~35质量份,也可以为20~35质量份。

[0182] 另外,作为(C1)成分所具有的脂环式骨架,与上述(A1)成分的情况同样地,从感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,优选为成环碳原子数5~20的脂环式骨架,更优选为成环碳原子数5~18的脂环式骨架,进一步优选为成环碳原子数6~18的脂环式骨架,特别优选为成环碳原子数8~14的脂环式骨架,最优选为成环碳原子数8~12的脂环式骨架。

[0183] 另外,与上述(A1)成分的情况同样地,从感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,上述脂环式骨架优选由2个以上的环构成,更优选由2~4个环构成,进一步优选由3个环构成。作为由2个以上的环构成的脂环式骨架,可列举例如降冰片烷骨架、十氢化萘骨架、双环十一烷骨架、饱和二环戊二烯骨架等。

[0184] 作为上述脂环式骨架,从感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,优选为饱和二环戊二烯骨架,更优选为由下述通式(c)表示的脂环式骨架(饱和二环戊二烯骨架)。

[0185] [化9]



[0187] (通式(c)中, R^{C1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 m^{C1} 为0~6的整数。*为与其他结构的结合部位。)

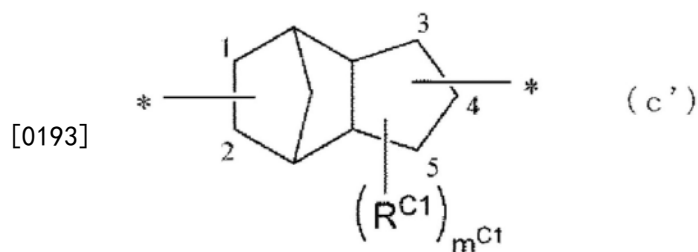
[0188] 上述通式(c)中,作为 R^{C1} 所表示的碳原子数1~12的烷基,可列举例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。作为该烷基,优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基。

[0189] m^{C1} 为0~6的整数,优选为0~5的整数,更优选为0~2的整数,进一步优选为0。

[0190] m^{C1} 大于或等于2时,多个 R^{C1} 分别可以相同,也可以不同。进一步,多个 R^{C1} 在可能的范围内可取代于同一碳原子上,也可取代于不同的碳原子上。

[0191] *为与其他结构的结合部位,可以结合于脂环式骨架上的任一碳原子,但优选结合于下述通式(c')中的1或2所示的碳原子和3~4中任一个所示的碳原子。

[0192] [化10]



[0194] (通式(c')中, R^{C1} 、 m^{C1} 和*与通式(c)中相同。)

[0195] 作为热固性树脂,可列举例如: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,不特别限制于此,可以

使用公知的热固性树脂。其中,优选为环氧树脂。其中,具有脂环式骨架的环氧树脂归类为(C1)成分,不具有脂环式骨架的环氧树脂归类为(C2)成分。

[0196] (C)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0197] 作为环氧树脂,优选为具有2个以上环氧基的环氧树脂。环氧树脂可分为缩水甘油醚型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂等。其中,优选为缩水甘油醚型环氧树脂。

[0198] 另外,环氧树脂可以根据主骨架的不同而分类成各种环氧树脂,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,可分为:双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚系环氧树脂;双酚A酚醛清漆型环氧树脂、双酚F酚醛清漆型环氧树脂等双酚系酚醛清漆型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂等除上述双酚系酚醛清漆型环氧树脂以外的酚醛清漆型环氧树脂;苯酚芳烷基型环氧树脂;二苯乙烯型环氧树脂;萘型环氧树脂、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型环氧树脂;联苯型环氧树脂;联苯芳烷基型环氧树脂;苯二亚甲基型环氧树脂;二氢蒽型环氧树脂;二环戊二烯型环氧树脂等含脂环式骨架的环氧树脂;杂环式环氧树脂;含螺环环氧树脂;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。

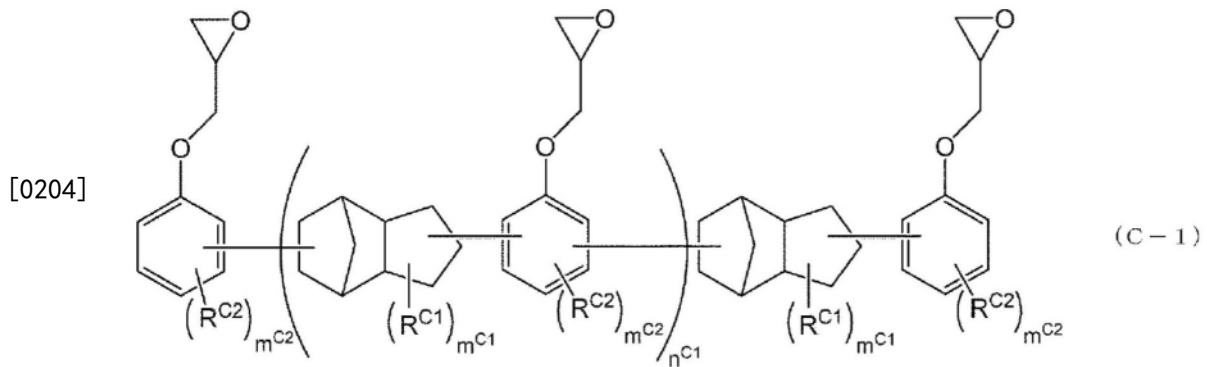
[0199] (C)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0200] 其中,作为(C1)成分,从感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,优选为二环戊二烯型环氧树脂,作为(C2)成分,从耐热性、电绝缘可靠性和与镀铜的粘接强度的观点考虑,优选为双酚系环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂,更优选为联苯型环氧树脂。

[0201] 作为环氧树脂,也可以使用市售品,可列举例如:双酚A型环氧树脂(三菱化学株式会社制的“jER828EL”、“YL980”)、双酚F型环氧树脂(三菱化学株式会社制的“jER806H”、“YL983U”)、萘型环氧树脂(DIC株式会社制的“HP4032D”、“HP4710”)、含萘骨架型多官能环氧树脂(日本化药株式会社制的“NC7000”)、萘酚型环氧树脂(日铁化学材料株式会社制的“ESN-475V”)、具有联苯结构的环氧树脂(日本化药株式会社制的“NC3000H”、“NC3500”)、三菱化学株式会社制的“YX4000HK”、“YL6121”)、蒽型环氧树脂(三菱化学株式会社制的“YX8800”)、甘油型环氧树脂(日铁化学材料株式会社制的“ZX1542”)、亚萘基醚型环氧树脂(DIC株式会社制的“EXA7311-G4”)等。

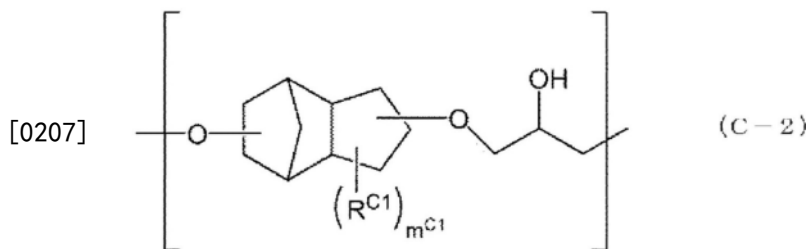
[0202] 作为(C1)成分,特别是优选为由下述通式(C-1)表示的环氧树脂、由下述通式(C-2)表示的环氧树脂,更优选为由下述通式(C-1)表示的环氧树脂。

[0203] [化11]



[0205] (通式(C-1)中, R^{C1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 R^{C2} 表示碳原子数1~12的烷基。 m^{C1} 为0~6的整数, m^{C2} 为0~3的整数。 n^{C1} 为0~10。)

[0206] [化12]



[0208] (通式(C-2)中, R^{C1} 表示碳原子数1~12的烷基,并且可取代于上述脂环式骨架中的任一位置。 m^{C1} 为0~6的整数。)

[0209] 通式(C-1)和通式(C-2)中, R^{C1} 与上述通式(c)中的 R^{C1} 相同,优选方式也相同。

[0210] 作为通式(C-1)中的 R^{C2} 所表示的碳原子数1~12的烷基,可列举例如:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。作为该烷基,优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基。

[0211] 通式(C-1)和通式(C-2)中的 m^{C1} 与上述通式(c)中的 m^{C1} 相同,优选方式也相同。

[0212] 通式(C-1)中的 m^{C2} 为0~3的整数,优选为0或1,更优选为0。

[0213] 通式(C-1)中的 n^{C1} 表示圆括号内的结构单元的重复数,为0~10。环氧树脂通常为圆括号内的结构单元的重复数不同的物质的混合物,因此在这种情况下, n^{C1} 表示为该混合物的平均值。作为 n^{C1} ,优选为2~10。

[0214] 作为(C1)成分,可以使用市售品,作为市售品,可列举例如:XD-1000(日本化药株式会社制,商品名);EPICLON HP-7200L、EPICLON HP-7200、EPICLON HP-7200HH、EPICLON HP-7200HHH(DIC株式会社制,商品名,“EPICLON”为注册商标)等。

[0215] 本实施方式的感光性树脂组合物同时含有上述(C1)成分和(C2)成分时,其含有比率[(C1)成分/(C2)成分](质量比)没有特别限制,从感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性的观点考虑,优选为55/45~95/5,更优选为60/40~90/10,进一步优选为70/30~90/10,特别优选为75/25~85/15。

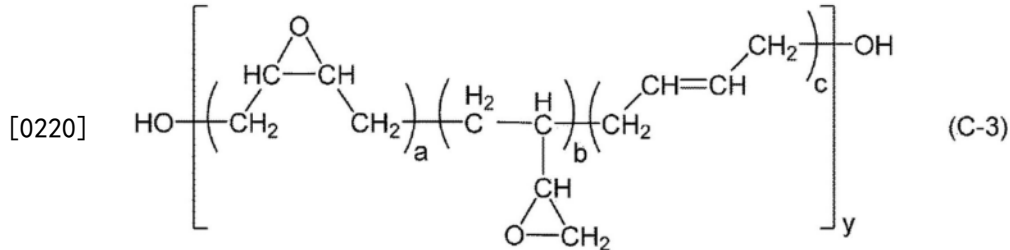
[0216] 进一步,作为环氧树脂,除了上述例示以外,也可以使用环氧改性聚丁二烯。特别是作为(C)成分,从制造印刷配线板时的操作性的观点考虑,可以并用在室温为固态的芳香族系环氧树脂与环氧改性聚丁二烯等在室温为液态的环氧树脂。

[0217] 上述环氧改性聚丁二烯优选在分子末端具有羟基,更优选在分子两末端具有羟

基,进一步优选仅在分子两末端具有羟基。另外,只要上述环氧改性聚丁二烯所具有的羟基的数量为1个以上,就没有特别限制,优选为1~5,更优选为1或2,进一步优选为2。

[0218] 从与镀铜的粘接强度、耐热性、热膨胀系数和柔软性的观点考虑,上述环氧改性聚丁二烯优选为由下述通式(C-3)表示的环氧改性聚丁二烯。

[0219] [化13]



[0221] (上述通式(C-3)中,a、b和c各自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,进一步满足a+b+c=1.00且(a+c)>b。y表示方括号内的结构单元的数量,为10~250的整数。)

[0222] 上述通式(C-3)中,方括号内的各结构单元的连接顺序没有特定顺序。也就是说,示于左侧的结构单元、示于中心的结构单元和示于右侧的结构单元可位于不同的位置,如果分别以(a)、(b)、(c)表示,则可能存在以下各种连接顺序:-(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。

[0223] 从与镀铜的粘接强度、耐热性、热膨胀系数和柔软性的观点考虑,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,从与其同样的观点考虑,y优选为30~180的整数。

[0224] 上述通式(C-3)中,作为a=0.20、b=0.20、c=0.60和y=10~250的整数的环氧化聚丁二烯的市售品,可列举“Epolead(注册商标)PB3600”(株式会社大赛璐制)等。

[0225] (C)成分的含量

[0226] 本实施方式的感光性树脂组合物中的(C)成分的含量没有特别限制,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,优选为5~70质量%,更优选为5~40质量%,进一步优选为7~30质量%,特别优选为10~20质量%。如果(C)成分的含量大于或等于5质量%,则存在感光性树脂组合物能够获得充分的交联而使与镀铜的粘接强度和电绝缘可靠性提高的倾向。另一方面,如果小于或等于70质量%,则存在感光特性变得良好的倾向。

[0227] 需说明的是,如前所述,通过(C)成分含有上述预定量的上述(C1)成分,能够兼顾感光特性与从支撑体膜剥离的剥离性。

[0228] (D)弹性体

[0229] 本实施方式的感光性树脂组合物可以含有弹性体作为(D)成分。通过含有(D)成分,存在成为感光特性、与镀铜的粘接强度和电绝缘可靠性优异的感光性树脂组合物的倾向。另外,通过(D)成分,也具有如下效果:抑制起因于由上述(A)成分的固化收缩导致的固化物内部变形(内部应力)的、可挠性和与镀铜的粘接强度降低。

[0230] 作为(D)成分,优选在25℃时为液态的弹性体。

[0231] (D)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0232] 作为弹性体,可列举例如:苯乙烯系弹性体、烯炔系弹性体、聚酯系弹性体、氨基甲酸酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、丙烯酸系弹性体、有机硅系弹性体等,优选使用选自其中的至少1种。这些弹性体由硬段成分与软段成分构成,前者存在有助于耐热性和强度的倾向,后者存在有助于柔软性和强韧性的倾向。

[0233] 作为(D)成分,在上述例示中,从相容性、溶解性和与镀铜的粘接强度的观点考虑,优选包含选自自由烯炔系弹性体、聚酯系弹性体和氨基甲酸酯系弹性体组成的组中的至少1种。另外,(D)成分进一步优选为选自自由烯炔系弹性体、聚酯系弹性体和氨基甲酸酯系弹性体组成的组中的至少1种。

[0234] (苯乙烯系弹性体)

[0235] 作为上述苯乙烯系弹性体,可列举:苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物等。苯乙烯系弹性体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0236] 作为构成苯乙烯系弹性体的成分,可列举:苯乙烯; α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯等苯乙烯衍生物等。

[0237] 作为苯乙烯系弹性体,优选数均分子量为1,000~50,000,更优选为3,000~20,000。

[0238] 在本说明书中,数均分子量为利用将四氢呋喃作为溶剂的凝胶渗透色谱(GPC)法并通过标准聚苯乙烯换算所求得的值。

[0239] 苯乙烯系弹性体也可以使用市售品。

[0240] (烯炔系弹性体)

[0241] 上述烯炔系弹性体例如为乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基戊烯等碳原子数2~20的 α -烯炔的聚合物或共聚物。需说明的是,烯炔系弹性体可以在分子末端具有羟基,优选在分子末端具有羟基。烯炔系弹性体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0242] 作为烯炔系弹性体,可适合地列举例如:聚乙烯、聚丁二烯、含羟基的聚丁二烯、含羟基的聚异丙烯、乙烯-丙烯共聚物(EPR)、乙烯-丙烯-二烯共聚物(EPDM)等。另外,也可以列举上述碳原子数2~20的 α -烯炔与二环戊二烯、1,4-己二烯、环辛二烯、亚甲基降冰片烯、亚乙基降冰片烯、丁二烯、异戊二烯等碳原子数2~20的非共轭二烯的共聚物等。进一步,也可列举将甲聚丙烯酸与丁二烯-丙烯腈共聚物进行共聚而成的羧基改性NBR等。

[0243] 作为烯炔系弹性体,优选数均分子量为1,000~8,000,更优选数均分子量为1,000~6,500,进一步优选数均分子量为1,000~5,000,特别优选数均分子量为1,500~3,500。

[0244] 烯炔系弹性体也可以使用市售品。

[0245] (聚酯系弹性体)

[0246] 作为上述聚酯系弹性体,可列举将二羧酸或其衍生物与二醇化合物或其衍生物进行缩聚而获得的物质。聚酯系弹性体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

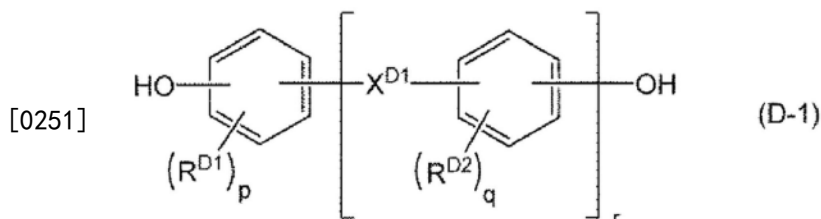
[0247] 作为上述二羧酸,可列举例如:对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二甲酸等芳香族二羧酸;上述芳香族二羧酸的芳香环的氢原子被甲基、乙基、苯基等取代而成的芳香族二羧酸;己二酸、癸二酸、十二烷二酸等碳原子数2~20的脂肪族二羧酸;环己二甲酸等脂环式二羧酸等。作为二羧酸,从与基材的密合性的观点考虑,也优选使用源自天然物的二聚酸。二羧

酸可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0248] 作为上述二羧酸的衍生物,可列举上述二羧酸的酸酐等。

[0249] 作为上述二醇化合物,可列举例如: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;由下述通式(D-1)表示的芳香族二醇等。二醇化合物可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0250] [化14]



[0252] (通式(D-1)中, X^{D1} 为碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~10的烷叉基、碳原子数4~8的亚环烷基、-O-、-S-、-SO₂-。 R^{D1} 和 R^{D2} 各自独立地表示卤素原子或碳原子数1~12的烷基。 p 和 q 各自独立地为0~4的整数, r 为0或1。)

[0253] 通式(D-1)中,作为 X^{D1} 所表示的碳原子数1~10的亚烷基,可列举例如:亚甲基、1,2-二亚甲基、1,3-三亚甲基、1,4-四亚甲基、1,5-五亚甲基等。作为该亚烷基,从感光特性、与镀铜的粘接强度和电绝缘可靠性的观点考虑,优选为碳原子数1~3的亚烷基,更优选为亚甲基。

[0254] 作为 X^{D1} 所表示的碳原子数2~10的烷叉基,可列举例如:乙叉基、丙叉基、异丙叉基、丁叉基、异丁叉基、戊叉基、异戊叉基等。作为该烷叉基,从感光特性、与镀铜的粘接强度和电绝缘可靠性的观点考虑,优选异丙叉基。

[0255] 作为 X^{D1} 所表示的碳原子数4~8的亚环烷基,可列举例如:亚环戊基、亚环己基、亚环辛基等。

[0256] 作为 X^{D1} ,在上述中优选为碳原子数1~10的亚烷基、碳原子数2~10的烷叉基,更优选为亚甲基、异丙叉基。

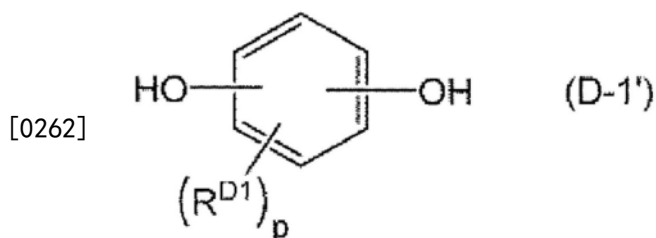
[0257] 通式(D-1)中,作为 R^{D1} 和 R^{D2} 所表示的卤素原子,可列举例如氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等。

[0258] 作为 R^{D1} 和 R^{D2} 所表示的碳原子数1~12的烷基,可列举例如甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基、正戊基等。作为该烷基,优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基。

[0259] p 和 q 各自独立地为0~4的整数,优选各自为0或1。

[0260] r 为0或1,可以为任一方, r 为0时,成为由下述通式(D-1')表示的结构。

[0261] [化15]



[0263] (通式(D-1')中, X^{D1} 、 R^{D1} 和 p 均与通式(D-1)中相同,优选方式也相同。)

[0264] 作为由上述通式(D-1)表示的芳香族二醇,可列举例如双酚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。

[0265] 进一步,作为聚酯系弹性体,也可以使用将芳香族聚酯(例如,聚对苯二甲酸丁二醇酯)部分设为硬段成分,将脂肪族聚酯(例如,聚四亚甲基二醇)部分设为软段成分的多嵌段共聚物,优选使用该多嵌段共聚物。

[0266] 作为聚酯系弹性体,优选数均分子量为900~30,000,更优选为1,000~25,000,进一步优选为5,000~20,000。

[0267] 聚酯系弹性体也可以使用市售品。

[0268] (氨基甲酸酯系弹性体)

[0269] 作为上述氨基甲酸酯系弹性体,可适当地列举例如含有硬段与软段的弹性体,该硬段由短链二醇与二异氰酸酯构成,该软段由高分子(长链)二醇与二异氰酸酯构成。氨基甲酸酯系弹性体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0270] 作为高分子(长链)二醇,可列举:聚丙二醇、聚四氢呋喃、聚(己二酸1,4-丁二醇酯)、聚(亚乙基-己二酸1,4-丁二醇酯)、聚己内酯、聚(碳酸1,6-己二醇酯)、聚(己二酸1,6-乙二醇-新戊二醇酯)等。高分子(长链)二醇的数均分子量优选为500~10,000。

[0271] 作为短链二醇,可列举乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇、双酚A等。短链二醇的数均分子量优选为48~500。

[0272] 作为氨基甲酸酯系弹性体,优选数均分子量为1,000~25,000,更优选为1,500~20,000,进一步优选为2,000~15,000。

[0273] 氨基甲酸酯系弹性体也可以使用市售品。

[0274] (聚酰胺系弹性体)

[0275] 聚酰胺系弹性体可大致分为两种:在硬段使用聚酰胺并在软段使用聚醚的聚醚嵌段酰胺型;在硬段使用聚酰胺并在软段使用聚酯的聚酯嵌段酰胺型。

[0276] 作为上述聚酰胺系弹性体的具体例,可列举例如:将聚酰胺设为硬段成分并将聚丁二烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚异戊二烯、乙烯丙烯共聚物、聚醚、聚酯、聚丁二烯、聚碳酸酯、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯、聚氨酯、有机硅橡胶等设为软段成分的嵌段共聚物。聚酰胺系弹性体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0277] 作为聚酰胺系弹性体,优选数均分子量为1,000~50,000,更优选为2,000~30,000。

[0278] 聚酰胺系弹性体也可以使用市售品。

[0279] (丙烯酸系弹性体)

[0280] 作为上述丙烯酸系弹性体,可列举例如将丙烯酸酯设为主成分的原料单体的聚合物。作为丙烯酸酯,可适当地列举丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸甲氧基乙酯、丙烯酸乙氧基乙酯等。另外,作为交联点单体,可以为使甲基丙烯酸缩水甘油酯、烯丙基缩水甘油醚等进行共聚而成的单体,进一步也可以为使丙烯腈、乙烯等进行共聚而成的单体。具体而言,可列举:丙烯腈-丙烯酸丁酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物等。丙烯酸系弹性体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0281] 作为丙烯酸系弹性体,优选数均分子量为1,000~50,000,更优选为2,000~30,

000。

[0282] (有机硅系弹性体)

[0283] 上述有机硅系弹性体为将有机聚硅氧烷设为主成分的弹性体,例如可分为聚二甲基硅氧烷系弹性体、聚甲基苯基硅氧烷系弹性体、聚二苯基硅氧烷系弹性体等。有机硅系弹性体可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0284] 作为有机硅系弹性体,优选数均分子量为1,000~50,000,更优选为2,000~30,000。

[0285] 有机硅系弹性体也可以使用市售品。

[0286] (其他弹性体)

[0287] 另外,作为(D)成分,可以为包含选自由聚苯醚树脂、苯氧基树脂、聚碳酸酯树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、聚酰亚胺树脂、二甲苯树脂、聚苯硫醚树脂、聚醚酰亚胺树脂、聚醚醚酮树脂、四氟乙烯树脂、聚丙烯腈树脂、马来酸酐改性聚丁二烯、苯酚改性聚丁二烯和羧基改性聚丙烯腈组成的组中的至少1种的方式。

[0288] (D)成分的含量

[0289] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(D)成分时,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,其含量优选为0.5~20质量%,更优选为1~20质量%,进一步优选为1~15质量%,特别优选为1~10质量%,最优选为1~6质量%。如果(D)成分的含量大于或等于0.5质量%,则与镀铜的粘接强度的改善效果变得充分,并且存在电绝缘可靠性也优异的倾向。如果(D)成分的含量小于或等于20质量%,则存在感光特性、与镀铜的粘接强度和电绝缘可靠性变得良好的倾向。

[0290] <(E)热聚合引发剂>

[0291] 本实施方式的感光性树脂组合物可以含有热聚合引发剂作为(E)成分。

[0292] 作为热聚合引发剂,没有特别限制,可列举例如:二异丙苯过氧化氢“PERCUMYL P”(商品名,日油株式会社制(以下相同))、异丙苯过氧化氢“PERCUMYL H”、叔丁基过氧化氢“PERBUTYL H”等过氧化氢类; α,α -双(叔丁基过氧化)间异丙基)苯“PERBUTYL P”、过氧化二异丙苯“PERCUMYL D”、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烷“PERHEXA25B”、过氧化叔丁基异丙苯“PERBUTYL C”、过氧化二叔丁基“PERBUTYL D”、2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烯-3“PERHEXENE 25B”、过氧化-2-乙基己酸叔丁酯“PERBUTYL O”等过氧化二烷基类;过氧化酮类;4,4-二(叔丁基过氧化)戊酸正丁酯“PERHEXA V”等过氧化缩酮类;过氧化二酰基类;过氧化二碳酸酯类;过氧化酯类等有机过氧化物;2,2'-偶氮二异丁腈、2,2'-偶氮双(2-环丙基丙腈)、2,2'-偶氮双(2,4-二甲基戊腈)等偶氮化合物等。其中,从不损害光聚合性并且提高感光性树脂组合物的物性和特性的效果较大这样的观点考虑,优选为过氧化二烷基类,更优选为2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧化)己烯-3。

[0293] 热聚合引发剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0294] (E)成分的含量

[0295] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有(E)成分时,其含量没有特别限制,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0.02~3质量%,进一步优选为0.03~2质量%。如果大于或等于0.01质量%,则存在能够充分热固化的倾向,如果小于或等于5质量%,则存在感光特性与耐热性变得良好的倾向。

[0296] <(F) 无机填充材料>

[0297] 本实施方式的感光性树脂组合物可以含有无机填充材料作为(F)成分,优选含有无机填充材料。通过含有无机填充材料,能够实现低热膨胀化,并且产生翘曲的担心会变少。虽然对于一直以来用作多层印刷配线板的层间绝缘层的热固性树脂组合物,通过含有无机填充材料而谋求低热膨胀化,但如果使感光性树脂组合物含有无机填充材料,则有可能无机填充材料会成为光散射的原因而成为显影的阻碍。像这样,对于使其含有无机填充材料的方案,存在感光性树脂组合物特有的新课题,但本实施方式的感光性树脂组合物即使含有无机填充材料,也存在感光特性变得良好的倾向。因此,如果是本实施方式的感光性树脂组合物,则能够兼顾低热膨胀化与感光特性。

[0298] 作为(F)成分,可列举例如:二氧化硅(SiO_2)、氧化铝(Al_2O_3)、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($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、碳酸钡(BaCO_3)、碳酸镁(MgCO_3)、氢氧化铝($\text{Al}(\text{OH})_3$)、氢氧化镁($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、钛酸铅($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、锆钛酸铅(PZT)、锆钛酸镧铅(PLZT)、氧化镓(Ga_2O_3)、尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、董青石($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$)、滑石($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、钛酸铝($\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、含钇氧化锆($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$)、硅酸钡($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、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($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、水滑石、云母、煅烧高岭土、碳等。(F)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0299] 从感光特性的观点考虑,(F)成分的平均粒径优选为 $0.01 \sim 5\mu\text{m}$,更优选为 $0.1 \sim 3\mu\text{m}$,进一步优选为 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$,特别优选为 $0.1 \sim 1\mu\text{m}$ 。此处,(F)成分的平均粒径为在分散于感光性树脂组合物中的状态下的无机填充材料的体积平均粒径,设为通过以下方式所测得的值。首先,利用甲基乙基酮使感光性树脂组合物稀释至1,000倍(或溶解)后,使用亚微米粒子分析仪(贝克曼库尔特株式会社制,商品名:N5),根据国际标准规格ISO13321,以折射率1.38测定分散于溶剂中的粒子,将在粒度分布中的累积值50%(体积基准)时的粒径设为平均粒径(体积平均粒径)。另外,关于被设置在支撑体膜上的感光性树脂膜和层间绝缘膜所包含的(F)成分,也可以如上所述使用溶剂稀释至1,000倍(体积比)(或溶解)后,使用上述亚微米粒子分析仪来测定。

[0300] 作为(F)成分,从耐热性和低热膨胀化的观点考虑,优选包含二氧化硅,更优选为二氧化硅。另外,从通过凝集防止效果来使感光性树脂组合物中的无机填充材料的分散性提高的观点考虑,(F)成分可以为利用氧化铝或有机硅烷系化合物进行表面处理后的物质。

[0301] (F)成分的含量

[0302] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(F)成分时,其含量没有特别限制,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,优选为5~80质量%,更优选为5~60质量%,进一步优选为8~45质量%,特别优选为10~30质量%,最优选为10~20质量%。如果(F)成分的含量在上述范围内,则能够提高机械强度、耐热性、低热膨胀性和感光特性等。

[0303] <(G) 颜料>

[0304] 为了调节感光性等,本实施方式的感光性树脂组合物可以根据期望的颜色而含有颜料作为(G)成分。作为(G)成分,只要适当选择发出期望颜色的着色剂来使用即可,优选例如酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、双偶氮黄、结晶紫、氧化钛、碳黑、萘黑等公知的着色剂。

[0305] ((G)成分的含量)

[0306] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有(G)成分时,从调节感光性等的观点考虑,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,其含量优选为0.01~15质量%,更优选为0.1~12质量%,进一步优选为3~10质量%。

[0307] <(H)固化剂>

[0308] 本实施方式的感光性树脂组合物中,从使耐热性、与镀铜的粘接强度和耐化学试剂性等诸特性进一步提高的观点考虑,可以含有固化剂。特别是在上述(C)热固性树脂含有环氧树脂时,优选含有环氧树脂固化剂作为固化剂。

[0309] 作为(H)成分,可列举例如:2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-苄基-2-甲基咪唑、2-苄基咪唑、2-苄基-4-甲基-5-羟甲基咪唑等咪唑衍生物;乙酰胍胺、苯并胍胺等胍胺类;二氨基二苯甲烷、间苯二胺、间二甲苯二胺、二氨基二苯砜、双氰胺、尿素、尿素衍生物、三聚氰胺、多元酰肼等多胺类;它们的有机酸盐和/或环氧加成物;三氟化硼的胺络合物;乙基二氨基-S-三嗪、2,4-二氨基-S-三嗪、2,4-二氨基-6-苄二甲基-S-三嗪等三嗪衍生物类;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、间氨基苯酚等叔胺类;聚乙烯基苯酚、聚乙烯基苯酚溴化物;苯酚酚醛清漆、烷基苯酚酚醛清漆等多酚类;三丁基磷、三苄基磷、三-2-氰乙基磷等有机磷类;三正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化磷、十六烷基三丁基氯化磷等磷盐类;苄基三甲基氯化铵、苄基三丁基氯化铵等季铵盐类;上述多元酸酐;四氟硼酸二苄基碘鎓盐、六氟锑酸三苄基铊鎓盐、六氟磷酸2,4,6-三苄基硫代吡喃鎓盐等。

[0310] 其中,从使耐热性、与镀铜的粘接强度和耐化学试剂性等诸特性进一步提高的观点考虑,优选为多胺类,更优选为三聚氰胺。

[0311] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有(H)成分时,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准计,其含量优选为0.01~30质量%,更优选为0.1~25质量%,进一步优选为5~25质量%,特别优选为10~25质量%。

[0312] <稀释剂>

[0313] 本实施方式的感光性树脂组合物中,可以根据需要使用稀释剂。作为稀释剂,例如可以使用有机溶剂等。作为有机溶剂,可列举例如:甲基乙基酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲苯等芳香族烃类;甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二乙基醚、三乙二醇单乙基醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯等酯类;辛烷、癸烷等脂肪族烃类;石油醚、石油脑、氢化石油脑、溶剂石油脑等石油系溶剂等。稀释剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0314] (稀释剂的含量)

[0315] 关于稀释剂的含量,只要按照感光性树脂组合物中的固体成分总量的浓度优选为40~90质量%、更优选为50~80质量%、进一步优选为55~70质量%、特别优选为55~65质量%的方式适当地选择即可。通过这样调节稀释剂的使用量,从而感光性树脂组合物的涂布性提高,能够形成进一步高精细的图案。

[0316] <其他添加剂>

[0317] 本实施方式的感光性树脂组合物中,可以根据需要含有:氢醌、甲基氢醌、氢醌单甲基醚、邻苯二酚、邻苯三酚等阻聚剂;膨润土、蒙脱石等增稠剂;有机硅系消泡剂、氟系消

泡剂、乙烯基树脂系消泡剂等消泡剂；硅烷偶联剂等公知惯用的各种添加剂。进一步，可以含有溴化环氧化合物、酸改性溴化环氧化合物、锑化合物和磷系化合物的磷酸酯化合物、芳香族缩合磷酸酯、含卤素缩合磷酸酯等阻燃剂。

[0318] 本实施方式的感光性树脂组合物可以通过利用辊磨机、珠磨机等将各成分混炼和混合来获得。

[0319] 此处，本实施方式的感光性树脂组合物可以以液态的形式使用，也可以以膜状的形式使用。

[0320] 以液态的形式使用时，本实施方式的感光性树脂组合物的涂布方法没有特别限制，可列举例如印刷法、旋涂法、喷涂法、喷射分配法、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考虑，从印刷法、旋涂法中适当地选择即可。

[0321] 另外，以膜状的形式使用时，例如可以以后述的感光性树脂膜的形态使用，此时可以通过使用层压机等层叠在支撑体膜上来形成具有期望厚度的感光层的带有支撑体膜的感光性树脂膜。需说明的是，以膜状的形式使用时，多层印刷配线板的制造效率变高，因此优选。

[0322] [感光性树脂膜、层间绝缘层用感光性树脂膜]

[0323] 本实施方式的感光性树脂膜为之后成为层间绝缘层的感光层，由本实施方式的感光性树脂组合物构成。本实施方式的感光性树脂膜可以为将感光性树脂膜设置在支撑体膜上的方式。

[0324] 感光性树脂膜(感光层)的厚度(干燥后的厚度)没有特别限制，从多层印刷配线板的薄型化的观点考虑，优选为1~100 μm ，更优选为1~50 μm ，进一步优选为5~40 μm 。

[0325] 本实施方式的感光性树脂膜例如可以通过用缺角轮涂布机、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将本实施方式的感光性树脂组合物涂布于支撑体膜上并干燥，从而形成之后成为层间绝缘层的感光层。

[0326] 作为支撑体膜，没有特别限制，可列举聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚对苯二甲酸丁二醇酯膜等聚酯膜；聚丙烯膜、聚乙烯膜等聚烯烃膜等。其中，优选为聚酯膜，更优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。支撑体膜的厚度只要从5~100 μm 的范围内适当选择即可，优选为5~60 μm ，更优选为15~45 μm 。

[0327] 另外，本实施方式的感光性树脂膜也可以在感光层的面中的与支撑体膜相接的面的相反侧的面上设置保护膜。作为保护膜，例如可以使用聚乙烯、聚丙烯等聚合物膜等。另外，可以使用与上述支撑体膜同样的聚合物膜，也可以使用不同的聚合物膜。

[0328] 涂布感光性树脂组合物所形成的涂膜的干燥可以利用热风干燥、使用了远红外线或近红外线的干燥机等。作为干燥温度，优选为60~150 $^{\circ}\text{C}$ ，更优选为70~120 $^{\circ}\text{C}$ ，进一步优选为80~100 $^{\circ}\text{C}$ 。另外，作为干燥时间，优选为1~60分钟，更优选为2~30分钟，进一步优选为5~20分钟。从在多层印刷配线板的制造工序中避免稀释剂扩散的观点考虑，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%。

[0329] 本实施方式的感光性树脂膜由于感光特性和从支撑体膜剥离的剥离性优异，因此适合作为多层印刷配线板的层间绝缘层。即，本发明也提供一种层间绝缘层用感光性树脂膜。需说明的是，层间绝缘层用感光性树脂膜也可以称为层间绝缘感光膜。

[0330] [多层印刷配线板及其制造方法]

[0331] 本发明也提供一种多层印刷配线板,含有层间绝缘层而成,该层间绝缘层是使用本实施方式的感光性树脂组合物或感光性树脂膜而形成的。本实施方式的多层印刷配线板只要具有使用本实施方式的感光性树脂组合物来形成层间绝缘层的工序就对其制造方法没有特别限制,例如,能够容易地通过以下本实施方式的多层印刷配线板的制造方法来制造。

[0332] 以下,作为多层印刷配线板的制造方法的优选方式的例子,一边适当地参照图1,一边对使用本实施方式的感光性树脂膜(层间绝缘层用感光性树脂膜)来制造多层印刷配线板的方法进行说明。

[0333] 多层印刷配线板100A例如可以通过包含下述工序(1)~(4)的制造方法来制造。

[0334] 工序(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双面的工序(以下,称为“层压工序(1)”)。

[0335] 工序(2),对在工序(1)中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的工序(以下,称为“光通孔形成工序(2)”)。

[0336] 工序(3),对上述通孔和上述层间绝缘层进行粗糙化处理的工序(以下,称为“粗糙化处理工序(3)”)。

[0337] 工序(4),在上述层间绝缘层上形成电路图案的工序(以下,称为“电路图案形成工序(4)”)。

[0338] (层压工序(1))

[0339] 层压工序(1)为下述工序:使用真空层压机,将本实施方式的感光性树脂膜(层间绝缘层用感光性树脂膜)层压在电路基板(具有电路图案102的基板101)的单面或双面上。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、日立化成电子株式会社制的真空层压机等。

[0340] 在感光性树脂膜上设有保护膜时,可以在剥离或去除保护膜后,以感光性树脂膜与电路基板相接的方式一边加压和加热一边压接并层压于电路基板。

[0341] 该层压例如可以在根据需要,将感光性树脂膜和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、空气压力小于或等于20mmHg(26.7hPa)的减压下实施,但不会特别限制于该条件。另外,层压的方法可以为间歇式,也可以为利用辊的连续式。

[0342] 最后,将层压于电路基板上的感光性树脂膜(以下,有时称为感光层)冷却至室温左右,制成层间绝缘层103。可以在此处剥离支撑体膜,也可以如后述那样在曝光后剥离。

[0343] (光通孔形成工序(2))

[0344] 光通孔形成工序(2)中,对于层压于电路基板上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,经活性光线照射的部位会进行光固化而形成图案。对于曝光方法没有特别限制,例如可采用经由被称作原图的负型或正型掩模图案将活性光线以图像状进行照射的方法(掩模曝光法),也可采用通过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将活性光线以图像状进行照射的方法。

[0345] 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、

汞蒸气弧灯、高压汞灯、氙气灯、氩激光器等气体激光器；YAG激光器等固体激光器；半导体激光器等有效地射出紫外线或可见光线的光源等。曝光量可以根据所使用的光源和感光层的厚度等来适当地选择，例如在照射来自高压汞灯的紫外线时，在感光层的厚度为1~100 μm 时，通常优选为10~1,000 mJ/cm^2 程度，更优选为15~500 mJ/cm^2 。

[0346] 显影时，通过从基板上去除上述感光层的未固化部分，从而在基板上形成由经光固化的固化物构成的层间绝缘层。

[0347] 在感光层上存在支撑体膜时，在去除该支撑体膜后进行未曝光部分的去除（显影）。显影方法有湿式显影与干式显影，可采用任一种，湿式显影已被广泛地使用，在本实施方式中也能够采用湿式显影。

[0348] 湿式显影时，使用对应于感光性树脂组合物的显影液并通过公知的显影方法来进行显影。作为显影方法，可列举浸渍方式、悬覆浸没方式、喷雾方式、使用了刷涂、拍打、刮涂、摇动浸渍等方法。其中，从提高分辨率的观点考虑，优选为喷雾方式，在喷雾方式中，更优选高压喷雾方式。显影只要通过1种方法来实施即可，也可以组合2种以上的方法来实施。

[0349] 显影液的构成可根据感光性树脂组合物的构成来适当地选择。例如可列举碱性水溶液、水系显影液和有机溶剂系显影液，其中，优选碱性水溶液。

[0350] 光通孔形成工序(2)中，可以在进行曝光和显影后，根据需要进行200~10,000 mJ/cm^2 程度（优选为500~5,000 mJ/cm^2 ）曝光量的后UV固化和60~250 $^{\circ}\text{C}$ 程度（优选为120~200 $^{\circ}\text{C}$ ）温度的后热固化，从而进一步使层间绝缘层固化，并且优选如此操作。

[0351] 通过如上操作，可形成具有通孔104的层间绝缘层。通孔的形状没有特别限制，如果以截面形状来说明，则例如可列举四边形、倒梯形（上边比下边长）等，如果以从正面（可看见通孔底的方向）观察的形状来说明，则可列举圆形、四边形等。在本实施方式中的通过光刻法进行的通孔形成中，能够形成截面形状为倒梯形（上边比下边长）的通孔，在这种情况下，镀铜对于通孔壁面的覆盖性变高，因此优选。

[0352] 通过本工序所形成的通孔的尺寸（直径）可以设为小于40 μm ，进一步也可以设为小于或等于30 μm 或小于或等于20 μm 或小于或等于10 μm ，特别是在也能够设为小于或等于5 μm 这方面是有利的。这样，与通过激光加工所制作的通孔尺寸相比，能够更加小径化。通过本工序所形成的通孔的尺寸（直径）的下限值没有特别限制，可以大于或等于15 μm ，也可以大于或等于20 μm 。

[0353] 其中，通过本工序所形成的通孔的尺寸（直径）不必限定为小于40 μm ，例如也可以为小于或等于200 μm 的程度，例如也可以在15~300 μm 的范围内任意地选择。

[0354] （粗糙化处理工序(3)）

[0355] 粗糙化处理工序(3)中，通过粗糙化液对通孔和层间绝缘层的表面进行粗糙化处理。需说明的是，在上述光通孔形成工序(2)中产生胶渣时，可以通过上述粗糙化液来去除该胶渣。粗糙化处理与胶渣去除能够同时进行。

[0356] 作为上述粗糙化液，可列举：铬/硫酸粗糙化液、碱性高锰酸粗糙化液（例如高锰酸钠粗糙化液等）、氟化钠/铬/硫酸粗糙化液等。

[0357] 通过粗糙化处理而在通孔和层间绝缘层的表面形成凹凸的锚点（anchor）。

[0358] （电路图案形成工序(4)）

[0359] 电路图案形成工序(4)为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。

[0360] 从形成微细配线的观点考虑,电路图案的形成优选通过半加成法来实施。通过半加成法,可在形成电路图案的同时进行通孔的导通。

[0361] 半加成法中,首先在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表面整体上使用钯催化剂等后实施无电解镀铜处理,形成种晶层105。该种晶层是为了形成用于实施电镀铜的供电层的层,优选以 $0.1 \sim 2.0\mu\text{m}$ 程度的厚度来形成。如果该种晶层的厚度大于或等于 $0.1\mu\text{m}$,则存在能够抑制电镀铜时的连接可靠性降低的倾向,如果小于或等于 $2.0\mu\text{m}$,则不需要增大将配线间的种晶层进行闪蚀(flash etching)时的蚀刻量,存在蚀刻时能够抑制对配线造成损害的倾向。

[0362] 上述无电解镀铜处理通过利用铜离子与还原剂的反应使金属铜析出于通孔和层间绝缘层的表面来进行。

[0363] 上述无电解镀处理方法和上述电镀处理方法可以为公知的方法,没有特别限定,无电解镀处理工序的催化剂优选为钯-锡混合催化剂,该催化剂的一次粒径优选小于或等于 10nm 。另外,作为无电解镀处理工序的镀敷组成,优选含有次磷酸作为还原剂。

[0364] 作为无电解铜镀液,可以使用市售品,作为市售品,可列举例如Atotech日本株式会社制的“MSK-DK”、上村工业株式会社制的“THRU-CUP(注册商标PEA ver.4)”系列等。

[0365] 实施上述无电解镀铜处理后,利用辊层压机将干膜抗蚀剂热压接于无电解镀铜上。干膜抗蚀剂的厚度必须比电镀铜后的配线高度更高,从该观点考虑,优选为 $5 \sim 30\mu\text{m}$ 厚度的干膜抗蚀剂。作为干膜抗蚀剂,可以使用日立化成株式会社制的“PHOTEC”系列等。

[0366] 在干膜抗蚀剂的热压接后,例如隔着描绘有期望的配线图案的掩模来进行干膜抗蚀剂的曝光。曝光可利用与能在将通孔形成于上述感光性树脂膜时使用的装置和光源同样的装置和光源来进行。曝光后,将干膜抗蚀剂上的支撑体膜剥离,使用碱性水溶液来进行显影,去除未曝光部分,从而形成抗蚀剂图案106。之后,根据需要可以使用等离子体等进行将干膜抗蚀剂的显影残渣去除的操作。

[0367] 显影后,进行电镀铜,从而进行铜电路层107的形成和通孔填充(via filling)。

[0368] 电镀铜后,使用碱性水溶液或胺系剥离剂来进行干膜抗蚀剂的剥离。剥离干膜抗蚀剂后,进行配线间的种晶层去除(闪蚀)。闪蚀使用硫酸、过氧化氢等酸性溶液与氧化性溶液来进行。具体而言可列举株式会社JCU制的“SAC”、三菱瓦斯化学株式会社制的“CPE-800”等。闪蚀后,根据需要进行附着于配线间部分的钯等的去除。钯的去除可以优选使用硝酸、盐酸等酸性溶液来进行。

[0369] 在剥离上述干膜抗蚀剂后或闪蚀工序后,优选进行后烘处理。后烘处理会使未反应的热固成分充分地热固化,进一步由此使电绝缘可靠性、固化特性和与镀铜的粘接强度提高。热固化条件根据树脂组合物的种类等的不同而不同,优选固化温度为 $150 \sim 240^\circ\text{C}$ 、固化时间为 $15 \sim 100$ 分钟。通过后烘处理,即可完成整套的利用光通孔法的印刷配线板的制造工序,根据所需的层间绝缘层的数量,重复本工艺来制造基板。并且,在最表层上优选形成阻焊层108。

[0370] 以上,对使用本实施方式的感光性树脂组合物来形成通孔的多层印刷配线板的制造方法进行了说明,本实施方式的感光性树脂组合物由于图案分辨率优异,因此例如也适于形成用于内置芯片或被动元件等的空腔。空腔例如可以通过将在上述多层印刷配线板的

说明中对感光性树脂膜进行曝光而形成图案时的描绘图案设为能够形成期望的空腔的图案而适合地形成。

[0371] 进一步,本实施方式的感光性树脂组合物作为阻焊层等表面保护膜也是有用的。

[0372] [半导体封装体]

[0373] 本发明也提供将半导体元件搭载于本实施方式的多层印刷配线板而成的半导体封装体。本实施方式的半导体封装体可以通过将半导体芯片、存储器等半导体元件搭载于本发明的多层印刷配线板的预定位置并利用密封树脂等将半导体元件密封来制造。

[0374] 实施例

[0375] 以下,通过实施例进一步详细地说明本发明,但本发明并不限于这些实施例。

[0376] 需说明的是,各例中获得的感光性树脂组合物通过以下所示的方法来评价特性。

[0377] [1.感光特性(通孔分辨率)的评价]

[0378] 在厚度1.0mm的覆铜层叠基板(MCL-E-67,日立化成株式会社制)上,一边将各例中制作的带有支撑体膜和保护膜的感光性树脂膜的保护膜(保护层)剥离,一边使用加压式真空层压机(MVLP-500,株式会社名机制作所制,型号)来实施层压处理,从而获得具有感光层的层叠体。需说明的是,层压的条件设为:压接压力0.4MPa,加压加热板温度75℃,抽真空时间40秒,层压加压时间60秒,气压小于或等于4kPa。

[0379] 接着,隔着具有预定尺寸的通孔图案(开口径尺寸:1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、12、和15 $\mu\text{m}\phi$)的负型掩模,使用i线曝光装置(UX-2240SM-XJ-01,USHIO株式会社制,型号),一边在100~500mJ/cm²的范围内每次改变50mJ/cm²一边进行曝光。然后,使用1质量%的碳酸钠水溶液,以1.765 $\times 10^5$ Pa的压力进行喷雾显影,从而将未曝光部溶解显影,喷雾显影的时间相当于在30℃的最短显影时间(感光层的未曝光部被去除的最短时间)的2倍。接着,使用紫外线曝光装置,以2,000mJ/cm²的曝光量进行曝光,在170℃加热1小时,从而制作在覆铜层叠基板上以预定尺寸的通孔图案具有感光性树脂组合物的固化物的试验片。观察所形成的通孔图案,按照下述评价基准进行评价。评价为A时,感光特性优异。

[0380] A:开口部的最小直径小于或等于5 $\mu\text{m}\phi$ 。

[0381] C:开口部的最小直径大于或等于6 $\mu\text{m}\phi$ 。

[0382] [2.从支撑体膜剥离的剥离性的评价]

[0383] 在厚度1.0mm的覆铜层叠基板(MCL-E-67,日立化成株式会社制)上,一边将各例中制作的带有支撑体膜和保护膜的感光性树脂膜的保护膜(保护层)剥离,一边使用加压式真空层压机(MVLP-500,株式会社名机制作所制,型号)来实施层压处理,从而获得具有感光层的层叠体。需说明的是,层压的条件设为:压接压力0.4MPa,加压加热板温度75℃,抽真空时间40秒,层压加压时间20秒,气压小于或等于4kPa。

[0384] 使用小型台式试验机(EZ-SX,株式会社岛津制作所,型号),以预定的剥离条件(剥离角度180度,剥离速度0.2m/分钟)进行将支撑体膜从感光层剥离的剥离力试验。将每25mm宽度的应力最大值记录为保护层的剥离力,并按照下述基准进行评价。从支撑体膜与感光层的剥离力越高,则使用光致抗蚀剂形成的图像图案越容易产生缺陷这样的观点考虑,按照下述评价基准来进行评价。

[0385] A:剥离力大于或等于0.01N/25mm且小于或等于0.5N/25mm。

[0386] B:剥离力超过0.5N/25mm且小于或等于1.0N/25mm。

[0387] C:剥离力超过1.0N/25mm。

[0388] <合成例1>酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物1[(A1-1)成分]的合成

[0389] 加入二环戊二烯型环氧树脂[日本化药株式会社制“XD-1000”,环氧当量252g/eq,软化点74.2℃,相当于(a1)成分,由上述通式(a1-1)表示。脂环式骨架的成环碳原子数:10]250质量份、丙烯酸(相当于(a2)成分)70质量份、甲基氢醌0.5质量份、卡必醇乙酸酯120质量份,通过加热至90℃并搅拌而使其反应,使混合物完全溶解。

[0390] 接着,将所获得的溶液冷却至60℃,加入三苯基磷2质量份,加热至100℃,反应至溶液的酸值成为1mgKOH/g为止。在反应后的溶液中加入四氢邻苯二甲酸酐(相当于(a3)成分)98质量份和卡必醇乙酸酯85质量份,加热至80℃,使其反应6小时。

[0391] 然后,冷却至室温,获得固体成分浓度73质量%的酸改性二环戊二烯型环氧丙烯酸酯(相当于(A1-1)成分。以下称为“酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物1”。

[0392] <实施例1~6、比较例1~4>

[0393] (感光性树脂组合物的调制)

[0394] 按照表1所示的配合组成和配合量来配合组合物,使用三辊研磨机进行混炼,从而调制感光性树脂组合物。各例中,适当加入甲基乙基酮来调节浓度,获得固体成分浓度为60质量%的感光性树脂组合物。

[0395] (感光性树脂膜的制作)

[0396] 将厚度16μm的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜(G2-16,帝人株式会社制,商品名)设为支撑体膜,将各例中调制的感光性树脂组合物以干燥后的膜厚成为5μm的方式涂布于该支撑体膜上,使用热风对流式干燥机在75℃干燥30分钟,从而形成感光性树脂膜(感光层)。接着,将聚乙烯膜(NF-15,Tamapoly株式会社制,商品名)贴合在该感光性树脂膜(感光层)的与支撑体膜相接一侧的相反侧的表面上作为保护膜,从而制作贴合有支撑体膜和保护膜的感光性树脂膜。

[0397] 使用所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。

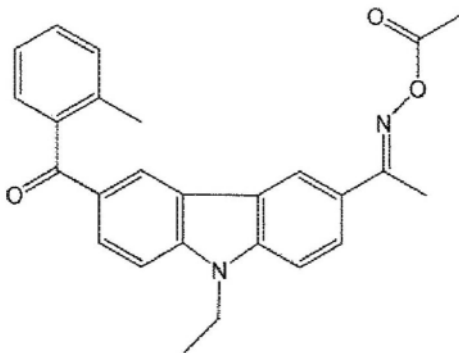
[0398] [表1]

[0399]

			单位	实施例						比较例					
				1	2	3	4	5	6	1	2	3	4		
感光性树脂组合物	(A)	(A1-1)	酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物1	质量份	55.93	55.93	55.93	55.93	55.93	55.93	55.93	55.93	55.93	55.93	55.93
		(Aiii)	二季戊四醇五丙烯酸酯	质量份	5.82	5.82	5.82	5.82	5.82	5.82	5.82	5.82	5.82	5.82	5.82
	(B)	光聚合引发剂1		质量份	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21	1.21
		光聚合引发剂2		质量份	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
		光聚合引发剂3		质量份	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
	(C)	(C1)	含脂环式骨架的环氧树脂	质量份	6.85	10.99	15.13	19.26	8.80	6.85				5.50	
		(C2)	联苯型环氧树脂	质量份					2.20		10.99				
			萘型环氧树脂	质量份								10.99	5.50		
	(F)	二氧化硅		质量份						13.41					
	(G)	颜料		质量份	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30	8.30
	(H)	固化剂		质量份	21.78	21.78	21.78	21.78	21.78	21.78	21.78	21.78	21.78	21.78	21.78
	相对于(A)成分100质量份的(C1)成分含量			质量份	11.1	17.8	24.5	31.2	14.3	11.1	0	0	8.9	0	
评价结果	(1) 感光特性(通孔分辨率)			—	A	A	A	A	A	A	C	C	C	C	
	(2) 从支撑体膜剥离的剥离性			—	A	A	A	A	A	A	C	B	C	—	

- [0400] • 上述各成分的配合量在溶液的情况下为固体成分换算量。
- [0401] 各例中使用的各成分如下所述。
- [0402] (A) 成分：
- [0403] • 酸改性含乙烯性不饱和基和脂环式骨架的环氧衍生物1 [(A1-1) 成分]：使用合成例1中获得的物质。
- [0404] • 二季戊四醇五丙烯酸酯 [(Aiii) 成分]
- [0405] (B) 成分：
- [0406] • 光聚合引发剂1：2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮, 苯乙酮类
- [0407] • 光聚合引发剂2：双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦, 酰基氧化膦类
- [0408] • 光聚合引发剂3：1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡啶-3-基]乙酮1-(0-乙酰基肟) (参照下述结构), 肟酯类
- [0409] [化16]

[0410]



- [0411] (C) 成分：
- [0412] • 含脂环式骨架的环氧树脂：“XD-1000”，二环戊二烯型环氧树脂(日本化药株式会社制, 商品名), 环氧当量252g/eq, 软化点74.2℃
- [0413] • 联苯型环氧树脂：“YX-4000” (三菱化学株式会社制, 商品名)
- [0414] • 萘型环氧树脂：“HP-4710” (DIC株式会社制, 商品名)

[0415] (F) 成分:

[0416] • 二氧化硅:“SFP-20M”(Denka株式会社制,平均粒径 $0.3\mu\text{m}$,商品名)

[0417] (G) 成分:

[0418] • 颜料:C.I. 颜料蓝15(酞菁系颜料,山阳色素株式会社制,商品名)

[0419] (H) 成分:

[0420] • 固化剂:微粉碎三聚氰胺(日产化学株式会社制,商品名)

[0421] 由表1可知,实施例中获得如下结果:通过利用光刻法来一并形成通孔,能够形成小于或等于 $5\mu\text{m}\phi$ 这样的小径通孔,进一步,不仅感光特性(通孔分辨率)优异,而且从支撑体膜剥离的剥离性也优异。另一方面,不含(C1)成分的比较例1、2和4以及(C1)成分的含量少的比较例3中,从支撑体膜剥离的剥离性差,感光特性(通孔分辨率)恶化。

[0422] 符号说明

[0423] 100A:多层印刷配线板;102:电路图案;103:层间绝缘层;104:通孔(导通孔);105:种晶层;106:抗蚀剂图案;107:铜电路层;108:阻焊层。

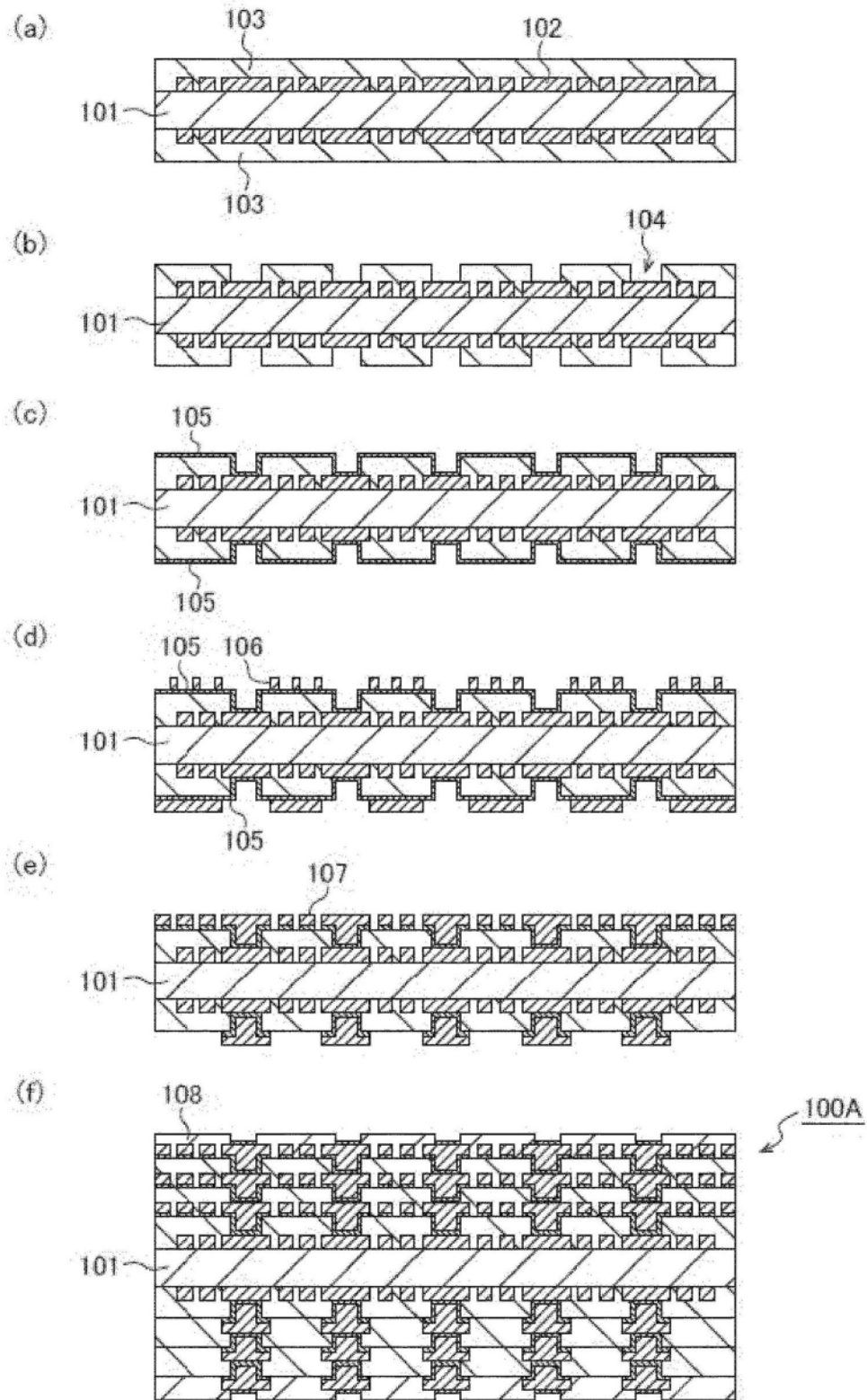


图1