

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2014-160271

(P2014-160271A)

(43) 公開日 平成26年9月4日(2014.9.4)

(51) Int.Cl.	F 1	テーマコード (参考)
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 502	2H125
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 512	5E314
H05K 3/28 (2006.01)	G03F 7/027 515	
	G03F 7/004 501	
	G03F 7/027 513	
審査請求 有 請求項の数 8 O L (全 28 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2014-84562 (P2014-84562)	(71) 出願人	000004455
(22) 出願日	平成26年4月16日 (2014.4.16)		日立化成株式会社
(62) 分割の表示	特願2010-122651 (P2010-122651) の分割	(72) 発明者	名越 俊昌
原出願日	平成22年5月28日 (2010.5.28)		茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成株式会社内
		(72) 発明者	田中 恵生
			茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成株式会社内
		(72) 発明者	蔵淵 和彦
			茨城県つくば市和台48 日立化成株式会社内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物及び感光性フィルム、永久レジスト

(57) 【要約】

【課題】 現像性、はんだ耐熱性、金めっき耐性に優れ、かつHAST耐性を有し、高耐熱性を得るアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物及びそれを用い感光性フィルムを提供する。

【解決手段】 (a) 成分：分子内に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基とカルボキシル基を有する光ラジカル反応性の樹脂、(b) 成分：分子中に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基と、トリシクロデカン構造とを有する光重合性モノマー、(c) 成分：光重合開始剤、(d) 成分：エポキシ樹脂、及び(e) 成分：シリカフィラーを含有する感光性樹脂組成物であって、上記(e)成分のシリカフィラーの平均粒径が3～300nmでかつ、感光性樹脂組成物中に最大粒径が1μm以下で分散されており、その充填量が全質量中の25～70質量%であるアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 成分：分子内に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基とカルボキシル基を有する光ラジカル反応性の樹脂、

(b) 成分：分子中に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基と、トリシクロデカン構造とを有する光重合性モノマー、

(c) 成分：光重合開始剤、

(d) 成分：エポキシ樹脂、及び

(e) 成分：シリカフィラー

を含有する感光性樹脂組成物であって、前記 (e) 成分のシリカフィラーの平均粒径が 3 ~ 300 nm であり、かつ、感光性樹脂組成物中に最大粒径が 1 μm 以下で分散されており、その充填量が全質量中の 20 ~ 70 質量%である、感光性樹脂組成物。

10

【請求項 2】

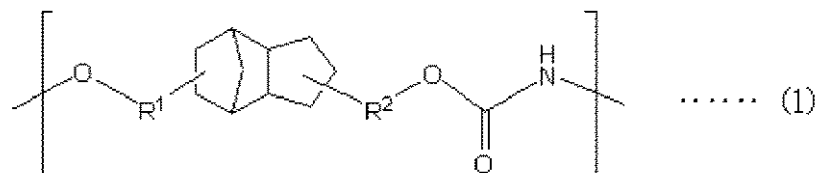
前記 (b) 成分が、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、トリシクロデカンジオールジアクリレート及びトリシクロデカンジオールジメタクリレートからなる群から選択される 1 種以上を含む、請求項 1 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

前記 (b) 成分が、下記一般式 (1) 又は一般式 (2) で示される部分構造を有する化合物を含み、前記一般式 (1) 又は一般式 (2) で示される部分構造を有する化合物が、トリシクロデカン構造を含むジオール化合物と、ジイソシアネート化合物と、分子中に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のヒドロキシル基を有する化合物とを反応させて得られるウレタン化合物である、請求項 1 又は請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物。

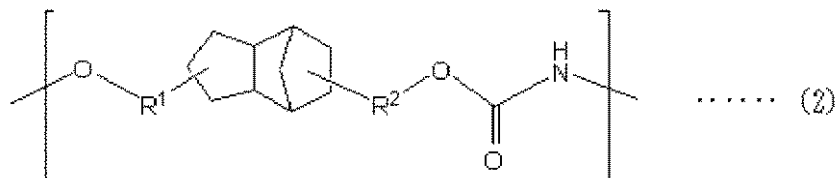
20

【化 1】



30

【化 2】



[一般式 (1) 又は一般式 (2) 中、R¹、R² は、直接結合、アルキレン、又はアリーレン基を示す。]

40

【請求項 4】

前記ジイソシアネート化合物が、環構造を有するジイソシアネートである請求項 3 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

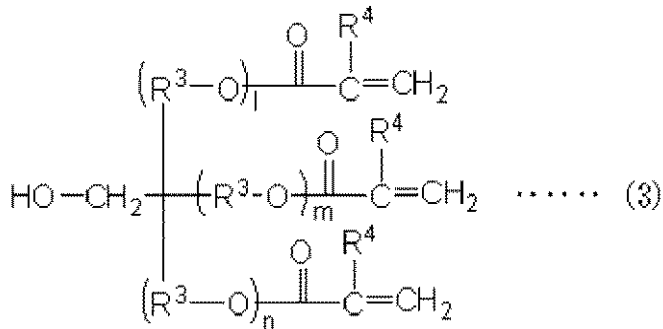
前記分子中に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のヒドロキシル基を有する化合物が、エチレン性不飽和基を分子中に 3 個有する化合物である請求項 3 又は請求項 4 に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

前記エチレン性不飽和基を分子中に 3 個有する化合物が、下記一般式 (3) で示される請求項 5 に記載の感光性樹脂組成物。

50

【化 3】



10

〔一般式（3）中、 R^3 と R^4 は同一でも異なってもよく、それぞれ R^3 は炭素数1から10のアルキレン基又はアリーレン基を示し、 R^4 は水素原子、炭素数1から10のアルキル基、又はアリール基を示し、 l 、 m 、 n は1～10の整数を示す。〕

【請求項 7】

支持体と、該支持体上に形成された請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂組成物層とを備えた感光性フィルム。

【請求項 8】

プリント配線板用の基板上に形成された、請求項1～6のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる永久レジスト。

【発明の詳細な説明】

20

【技術分野】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物及びそれを用いた感光性フィルム、永久レジストに関する。特に、プリント配線板用、半導体パッケージ基板用、フレキシブル配線板用に使用されるソルダーレジストとして好適な感光性樹脂組成物に関する。

【0002】

各種電子機器の小型化、軽量化に伴い、プリント配線板、半導体パッケージ基板、フレキシブル配線板には、微細な開口パターンを形成する目的で感光性のソルダーレジストが用いられている。ソルダーレジストには、一般に、現像性、解像性、はんだ耐熱性及び金めっき耐性等が要求される。

30

【0003】

半導体パッケージは、小型化、多ピン化が実用化されているため、例えば、小型化、軽量化、高性能化されたBGA（ボールグリッドアレイ）、CSP（チップサイズパッケージ）等の半導体パッケージに使用するソルダーレジストには、上記特性に加えて、高信頼性の点から、TCT（テンパラチャーサイクルテスト）に対しての高いクラック耐性、PCT耐性（プレッシャークッカーテスト耐性）、及び微細配線間でのHAST耐性（高度加速ストレス試験耐性）が要求されている。さらに、環境問題への配慮から生じる鉛フリー化の要求に伴い、高耐熱性（高Tg、耐クラック性）も要求されている。

【0004】

また、特に、フレキシブル配線板用のソルダーレジストに対しては、反りを小さく抑えることも重要となる。

40

【0005】

現在使用されている一般的なソルダーレジストは、エポキシ基とカルボキシル基は反応しやすいため、硬化剤としてのエポキシ樹脂と、アルカリ現像性を付与させるためのカルボン酸含有感光性プレポリマを別々に分けた、液状2液タイプが主流である。

【0006】

カルボン酸含有感光性プレポリマとしては、高温耐湿性を有するため、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂にアクリル酸を付加し、その後、酸変性したアルカリ現像可能な感光性プレポリマが広く使用されている（例えば特許文献1参照）。また、最近では、TCTに対する耐性を向上させる目的で、さらにエラストマを含有した感光性プレポリマが用

50

いられている（例えば特許文献 2 及び 3 参照）。

【0007】

しかしながら、2 液を混合した場合のポットライフは数時間から一日と短いため、使用条件に制限が生じたり、予め 2 液を混合してフィルム化した場合、フィルム状態での保管が困難であったりした。さらに、上記の特許文献に記載される感光性樹脂組成物は、従来の Sn/Pb 共晶はんだへのリフロー温度には耐えられるが、鉛フリーはんだへの高温リフロー温度に対する耐性には不十分となりつつある。これらの事情から、高耐熱性を有し、保管安定性のある 1 液型の感光性樹脂組成物の開発が望まれている。

【0008】

感光性樹脂組成物に高耐熱性を付与するための一つの手法として、剛直な構造を有する光重合性モノマーを添加する手法が挙げられるが、現像性や反り等の特性を維持することが困難である。

【0009】

ところで、ネガ型の感光性樹脂組成物は露光により硬化させて現像するが、現像性を向上（高解像度）するためには、未露光部の現像液に対する溶解性を高めることが有効である。未露光部の溶解性を高めるためには、感光性樹脂組成物中に親水基を導入する方法があり、このような親水基としてカルボキシル基を使用した場合は、親水性の高さは酸価によって表され、高酸価の樹脂であるほど溶解性が高くなる。

【0010】

しかし、ソルダーレジストのような永久レジストの場合、高酸価のポリマーであるほど吸水率が高くなるために、高温高湿条件下での絶縁抵抗（HAST 耐性）、耐熱性の低下が起こりやすい。上記のように、現像性、高耐熱性及び HAST 性を同時に満たす感光性樹脂組成物の開発には困難が伴う。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0011】

【特許文献 1】特開昭 61-243869 号公報

【特許文献 2】特開 2002-162738 号公報

【特許文献 3】特開 2004-28726 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

本発明は現像性を損なうことなく、微細配線間での HAST 耐性に優れ、かつ高耐熱性を有するアルカリ現像可能な保管安定性のある感光性樹脂組成物、及びそれを用いた感光性フィルム、永久レジストを提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者らは、

(a) 成分：分子内に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基とカルボキシル基を有する光ラジカル反応性の樹脂、

(b) 成分：分子中に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基と、トリシクロデカン構造とを有する光重合性モノマー、

(c) 成分：光重合開始剤、

(d) 成分：エポキシ樹脂、及び

(e) 成分：シリカフィラー

を含有する感光性樹脂組成物であって、上記 (e) 成分のシリカフィラーの平均粒径が 3 ~ 300 nm であり、かつ、感光性樹脂組成物中に最大粒径が 1 μm 以下で分散されており、その充填量が全質量中の 20 ~ 70 質量%である感光性樹脂組成物が、上記課題を解決できることを見だし、本発明を完成した。

【0014】

10

20

30

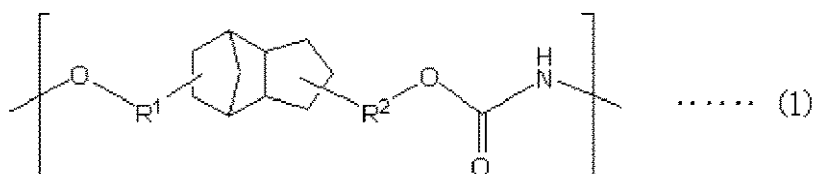
40

50

また、本発明は、上記（b）成分の分子中に少なくとも１個以上のエチレン性不飽和基と、トリシクロデカン構造とを有する光重合性モノマーが、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、トリシクロデカンジオールジアクリレート及びトリシクロデカンジオールジメタクリレートからなる群から選択される１種以上を含むことが好ましく、又は上記（b）成分が、下記一般式（１）又は一般式（２）で示される部分構造を有する化合物を含むことが好ましい。また、これらは併用して用いることも好ましい。

【００１５】

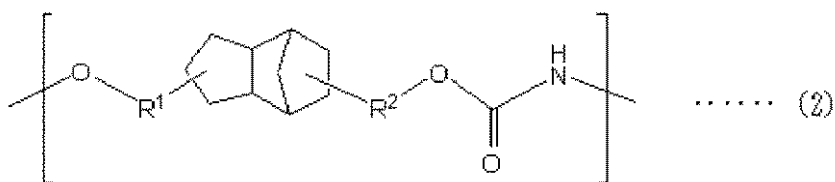
【化１】



10

【００１６】

【化２】



20

【００１７】

〔一般式（１）又は一般式（２）中、 R^1 、 R^2 は、直接結合、アルキレン、又はアリーレン基を示す。〕

（b）成分の分子中に少なくとも１個以上のエチレン性不飽和基と、トリシクロデカン構造とを有する光重合性モノマーが、このような化合物であると、現像性を損なうことなく、HAST耐性及び耐熱性に優れた感光性樹脂組成物とすることができる。

【００１８】

30

上記一般式（１）又は一般式（２）で示される部分構造を有する化合物は、トリシクロデカン構造を含むジオール化合物と、ジイソシアネート化合物と、分子中に少なくとも１個以上のエチレン性不飽和基と１個のヒドロキシル基を有する化合物とを反応させて得られるウレタン化合物であることが好ましい。また、上記ジイソシアネート化合物が、環構造を有するジイソシアネートであってもよい。このようなウレタン化合物であると、HAST耐性、 T_g や耐クラック性といった耐熱性を向上させることができる。

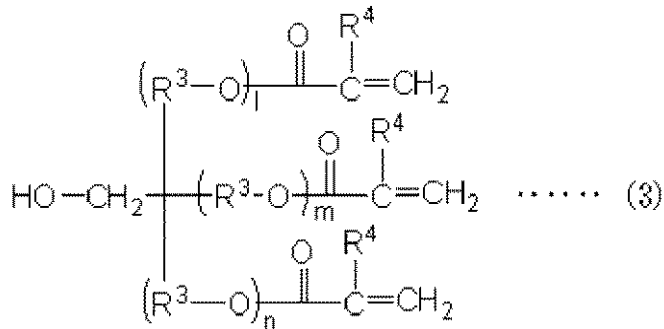
【００１９】

また、上記の分子中に少なくとも１個以上のエチレン性不飽和基と１個のヒドロキシル基を有する化合物が、エチレン性不飽和基を分子中に３個有する化合物であることが好ましく、下記一般式（３）で示される化合物であってもよい。

40

【００２０】

【化 3】



10

【0021】

〔一般式（3）中、 R^3 と R^4 は同一でも異なってもよく、それぞれ R^3 は炭素数1から10のアルキレン基又はアリーレン基を示し、 R^4 は水素原子、炭素数1から10のアルキル基、又はアリール基を示し、1、m、nは1～10の整数を示す。〕

【0022】

このような化合物を使用することにより、耐熱性をより向上させることができ、反りもより小さく抑えることができる。

【0023】

本発明は、支持体と、該支持体上に形成された上記感光性樹脂組成物を含む感光性樹脂組成物層とを備えた感光性フィルムとしても提供できる。これにより、上記特性に優れたドライフィルムタイプの感光性フィルムを提供することができる。

20

【0024】

また、本発明は、プリント配線板用の基板上に形成された、上記感光性樹脂組成物の硬化物からなる永久レジストを提供する。

【発明の効果】

【0025】

本発明によれば、現像性に優れ、かつ十分なHAST耐性を有し、高耐熱性を得るアルカリ現像可能な感光性樹脂組成物、及びドライフィルムタイプの感光性フィルム、永久レジストを提供することができる。さらに本発明の感光性樹脂組成物は、シリカフィラーの効果により、樹脂の熱膨張係数を大きく低減することが可能で、TCT（テンペラチャーサイクルテスト）に対しての高いクラック耐性を持った信頼性の高い感光性樹脂組成物を得ることができる。

30

【発明を実施するための形態】

【0026】

以下、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。

〔感光性樹脂組成物〕

以下、本発明の感光性樹脂組成物で用いることのできる各成分についてより詳細に説明する。

なお、本明細書において、（メタ）アクリル酸とは、アクリル酸又はメタクリル酸を意味し、（メタ）アクリレートとは、アクリレート又はメタクリレートを意味し、（メタ）アクリロイル基とは、アクリロイル基又はメタクリロイル基を意味する。

40

【0027】

本発明で用いることのできる（a）成分：分子内に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基とカルボキシル基を有する光ラジカル反応性の樹脂としては、例えば、エポキシ化合物（a1）と不飽和モノカルボン酸（a2）のエステル化物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物（a3）を付加した付加反応物等を用いることができる。これらは、次の二段階の反応によって得ることができる。最初の反応（以下、便宜的に「第一の反応」という。）では、エポキシ化合物（a1）と不飽和モノカルボン酸（a2）とが反応する。次の反応（以下、便宜的に「第二の反応」という。）では、第一の反応で生成したエステル化物と、飽和又は不飽和多塩基酸無水物（a3）とが反応する。

50

【0028】

上記エポキシ化合物（a1）としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノール型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、ビフェニル型エポキシ化合物、多官能エポキシ化合物等が挙げられる。ビスフェノール型エポキシ化合物としては、ビスフェノールA型又はビスフェノールF型とエピクロルヒドリンを反応させて得られるものが適しており、チバガイギー社製GY-260、GY-255、XB-2615、ジャパンエポキシレジン株式会社製エピコート828、1007、807等のビスフェノールA型、ビスフェノールF型、水添ビスフェノールA型、アミノ基含有、脂環式あるいはポリブタジエン変性等のエポキシ化合物が好適である。

【0029】

ノボラック型エポキシ化合物としては、フェノール、クレゾール、ハロゲン化フェノール及びアルキルフェノール等のフェノール類から選ばれる少なくとも一種とホルムアルデヒドとを、酸性触媒下で反応して得られるノボラック類と、エピクロルヒドリンを反応させて得られるものが適しており、東都化成株式会社製YDCN-701、704、YDPN-638、602、ダウ・ケミカル社製DEN-431、439、チバガイギー社製EPN-1299、大日本インキ化学工業株式会社製N-730、770、865、665、673、VH-4150、4240、日本化薬株式会社製EOCN-120、BREN等が挙げられる。

【0030】

その他の構造のエポキシ化合物としては、例えば、サリチルアルデヒドフェノール又はサリチルアルデヒドクレゾール型エポキシ化合物（日本化薬株式会社製EPN502H、FAE2500等）、ダウ・ケミカル社製DER-330、337、361、ダイセル化学工業株式会社製セロキサイド2021、三菱ガス化学株式会社製TETRAD-X、C、日本曹達株式会社製EPB-13、27等も使用することができる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用され、混合物あるいはブロック共重合物を用いてもよい。

【0031】

上記不飽和モノカルボン酸（a2）としては、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸や、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物と1分子中に1個の水酸基を有する（メタ）アクリレート類又は飽和若しくは不飽和二塩基酸と不飽和モノグリシジル化合物との半エステル化合物類との反応物が挙げられる。この反応物としては、例えば、フタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、マレイン酸、コハク酸等と、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、トリス（ヒドロキシエチル）イソシアヌレートジ（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート等を、常法により等モル比で反応させて得られる反応物などが挙げられる。これらの不飽和モノカルボン酸は単独又は混合して用いることができる。これらの中でも、アクリル酸が好ましい。

【0032】

飽和又は不飽和多塩基酸無水物（a3）としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水イタコン酸、無水トリメリット酸等が挙げられる。

【0033】

第一の反応では、エポキシ化合物（a1）のエポキシ基と不飽和モノカルボン酸（a2）のカルボキシル基との付加反応により水酸基が生成する。第一の反応における、エポキシ化合物（a1）と不飽和モノカルボン酸（a2）との比率は、エポキシ化合物（a1）のエポキシ基1当量に対して、不飽和モノカルボン酸（a2）が0.7～1.05当量となる比率であることが好ましく、0.8～1.0当量となる比率であることがより好ましい。

10

20

30

40

50

【0034】

エポキシ化合物（a1）と不飽和モノカルボン酸（a2）とは有機溶剤に溶解させて反応させることができる。有機溶剤としては、例えば、エチルメチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素類、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル類、酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル類、オクタン、デカンなどの脂肪族炭化水素類、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤などを用いることができる。

10

【0035】

第一の反応では、反応を促進させるために触媒を用いることが好ましい。触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン、メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド、トリフェニルホスフィンなどを用いることができる。触媒の使用量は、エポキシ化合物（a1）と不飽和モノカルボン酸（a2）の合計100質量部に対して、0.1～10質量部とすることが好ましい。

【0036】

第一の反応において、エポキシ化合物（a1）同士又は不飽和モノカルボン酸（a2）同士、あるいはエポキシ化合物（a1）と不飽和モノカルボン酸（a2）との重合を防止するため、重合防止剤を使用することが好ましい。重合防止剤としては、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、及びピロガロール等を用いることができる。重合防止剤の使用量は、エポキシ化合物（a1）と不飽和モノカルボン酸（a2）の合計100質量部に対して、0.01～1質量部とすることが好ましい。第一の反応の反応温度は、60～150℃が好ましく、80～120℃がより好ましい。

20

【0037】

第一の反応では、必要に応じて不飽和モノカルボン酸（a2）と、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、ビフェニルテトラカルボン酸無水物等の多塩基酸無水物とを併用することができる。

30

【0038】

第二の反応では、第一の反応で生成した水酸基及びエポキシ化合物（a1）中に元来ある水酸基が、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物（a3）の酸無水物基と半エステル反応すると推察される。ここでは、第一の反応によって得られる樹脂中の水酸基1当量に対して、0.1～1.0当量の多塩基酸無水物（a3）を反応させることができる。多塩基酸無水物（a3）の量をこの範囲内で調製することによって、（a）成分の酸価を調整することができる。

【0039】

上記の樹脂としては、CCR-1218H、CCR-1159H、CCR-1222H、PCR-1050、TCR-1335H、ZAR-1035、ZAR-2001H、ZFR-1185及びZCR-1569H（以上、日本化薬株式会社製、商品名）等が商業的に入手可能である。

40

【0040】

（a）成分としてウレタン結合を有する化合物を使用する場合は、分子内に2つ以上の水酸基及びエチレン性不飽和基を有するエポキシアクリレート化合物と、ジイソシアネート化合物と、カルボキシル基を有するジオール化合物とを反応させて得られるポリウレタン化合物を用いることが好ましい。

【0041】

ポリウレタン化合物は、上記のように、2つ以上の水酸基及びエチレン性不飽和基を有

50

するエポキシアクリレート化合物（以下、「原料エポキシアクリレート」という）、ジイソシアネート化合物（以下、「原料ジイソシアネート」という）、並びにカルボキシル基を有するジオール化合物（以下、「原料ジオール」という）を原料成分として得られる化合物である。これらの原料成分について説明する。

【0042】

上記原料エポキシアクリレートとしては、ビスフェノールA型エポキシ化合物、ビスフェノールF型エポキシ化合物、ノボラック型エポキシ化合物、フルオレン骨格を有するエポキシ化合物等に（メタ）アクリル酸を反応させて得られる化合物などが挙げられる。

【0043】

上記原料ジイソシアネートとしては、イソシアネート基を2つ有する化合物であれば特に制限なく適用できる。例えば、フェニレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、トリデンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、アリレンスルホンエーテルジイソシアネート、アリルシアンジイソシアネート、N-アシルジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）シクロヘキサン、ノルボルナレンジイソシアネートメチル等が挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせて使用される。

【0044】

上記原料ジオールは、分子内に、アルコール性水酸基及び／又はフェノール性水酸基等の水酸基を2つ有するとともに、カルボキシル基を有する化合物である。水酸基としては、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液による現像性を良好にする観点から、アルコール性水酸基を有していることが好ましい。このようなジオール化合物としては、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸等を挙げるができる。

【0045】

次に、上記した原料成分を用いてポリウレタン化合物を製造する工程の例について説明する。

【0046】

ポリウレタン化合物の製造工程では、まず、上記原料エポキシアクリレート及び上記原料ジオールを、上記原料ジイソシアネートと反応させる。かかる反応においては、主に、原料エポキシアクリレートにおける水酸基と原料ジイソシアネートにおけるイソシアネート基との間、及び、原料ジオールにおける水酸基と原料ジイソシアネートにおけるイソシアネート基との間で、いわゆるウレタン化反応が生じる。この反応により、例えば、原料エポキシアクリレートに由来する構造単位と、原料ジオールに由来する構造単位とが、原料ジイソシアネートに由来する構造単位を介して交互に又はブロック的に重合されたポリウレタン化合物が生じる。

【0047】

このようなポリウレタン化合物としては、下記一般式（4）で表される化合物が例示できる。

【0048】

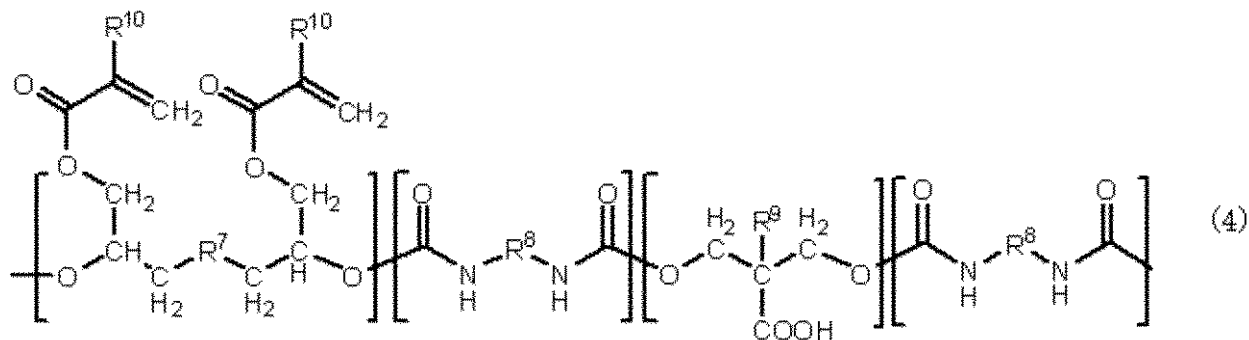
10

20

30

40

【化 4】



10

【0049】

ここで、一般式(4)中、 R^7 は原料エポキシアクリレートの残基、 R^8 は原料ジイソシアネートの残基、 R^9 は炭素数1～5のアルキル基、 R^{10} は水素原子又はメチル基を示す。なお、残基とは、原料成分から結合に供された官能基を除いた部分の構造をいう。また、式中に複数ある基は、それぞれ同一でも異なってもよい。また、上記ポリウレタン化合物が有する末端の水酸基は、飽和若しくは不飽和多塩基酸無水物で処理されていてもよい。

【0050】

上記のポリウレタン化合物の製造工程では、原料エポキシアクリレート、原料ジオール及び原料ジイソシアネート以外に、これらとは異なるジオール化合物をさらに添加してもよい。これにより、得られるポリウレタン化合物の主鎖構造を変えることが可能となり、後述する酸価等の特性を、所望の範囲に調整できる。また、上記した各工程では、適宜、触媒等を用いてもよい。

20

【0051】

また、上記のポリウレタン化合物と原料エポキシアクリレートとをさらに反応させてもよい。この反応では、主に上記ポリウレタン化合物における原料ジオール化合物に由来するカルボキシル基と、原料エポキシアクリレートの有するエポキシ基との間で、いわゆるエポキシカルボキシレート化反応が生じる。このようにして得られる化合物は、例えば、上記したポリウレタン化合物から形成される主鎖と、原料エポキシアクリレートに由来するエチレン性不飽和基を含む側鎖とを備えるものとなる。

30

【0052】

本実施形態のポリウレタン化合物としては、一般式(4)で表される化合物の中でも、ポリウレタンの主骨格の一つとなる原料エポキシアクリレートのハードセグメント部、すなわち R^7 が、ビスフェノールA型構造のものが好ましい。このようなポリウレタン化合物は、UXE-3011、UXE-3012、UXE-3024(日本化薬株式会社製)等として商業的に入手可能である。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ使用される。また、かかるポリウレタン化合物を含む感光性樹脂組成物は、HAST耐性をより向上させることができる。

【0053】

これまでに例示した(a)成分のカルボキシル基を有する樹脂は、その酸価が、20～180mg KOH/gであることが好ましく、30～150mg KOH/gであることがより好ましく、40～120mg KOH/gであることが特に好ましい。これにより、感光性樹脂組成物のアルカリ水溶液による現像性が良好となり、優れた解像度が得られるようになる。

40

【0054】

ここで、酸価は以下の方法により測定することができる。まず、測定樹脂溶液約1gを精秤した後、その樹脂溶液にアセトンを30g添加し、樹脂溶液を均一に溶解する。次いで、指示薬であるフェノールフタレインをその溶液に適量添加して、0.1NのKOH水溶液を用いて滴定を行う。そして、次式により酸価を算出する。

50

$$A = 10 \times V f \times 56.1 / (W p \times I)$$

なお、式中、Aは酸価（mg KOH/g）を示し、VfはKOHの滴定量（mL）を示し、Wpは測定樹脂溶液質量（g）を示し、Iは測定樹脂溶液の不揮発分の割合（質量%）を示す。

【0055】

また、（a）成分のカルボキシル基を有する樹脂の重量平均分子量は、塗膜性の観点から、3000～30000であることが好ましく、5000～20000であることがより好ましく、7000～15000であることが特に好ましい。これらは分子量の異なる樹脂を2種以上組み合わせて使用することも可能である。

【0056】

なお、重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC）による標準ポリスチレン換算値から求めることができる。

【0057】

（b）成分：分子中に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基と、トリシクロデカン構造とを有する光重合性モノマー

本発明で用いる（b）成分は、分子中に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基と、トリシクロデカン構造とを有する光重合性モノマーである。

【0058】

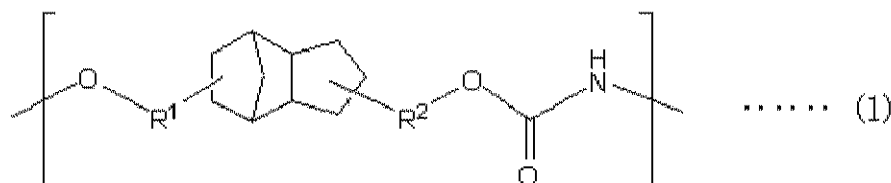
（b）成分としては、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、トリシクロデカンジオールジアクリレート及びトリシクロデカンジオールジメタクリレートからなる群から選択される1種以上であると好ましい。これらは商業的には、NKエステルDCP、NKエステルA-DCP（いずれも新中村化学工業株式会社製）として入手可能である。

【0059】

さらに、上記（b）成分としてウレタン結合を有するものを使用する場合は、下記の一般式（1）又は一般式（2）で示される部分構造を有する化合物を使用することが好ましい。

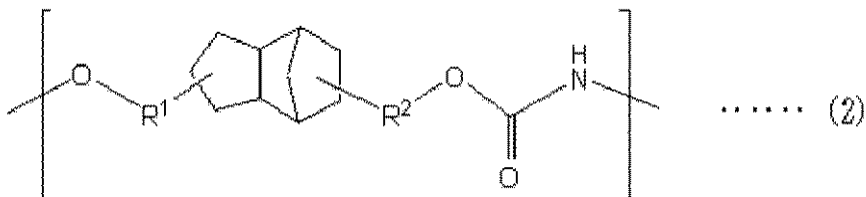
【0060】

【化5】



【0061】

【化6】



【0062】

「一般式（1）及び一般式（2）中、R¹、R²は、直接結合、アルキレン、又はアリーレン基を示す」

上記アルキレン基としては、炭素数2～20のアルキレン基であることが好ましく、炭素数2～10のアルキレン基であることがより好ましく、炭素数2～6のアルキレン基であることがさらに好ましい。

【0063】

炭素数 2～6 のアルキレン基としては、エチレン基、プロピレン基、イソプロピレン基、ブチレン基、ペンチレン基、ヘキシレン基等が挙げられるが、解像度、耐めっき性の点からエチレン基又はイソプロピレン基であることが好ましく、エチレン基であることが特に好ましい。

【0064】

上記アリーレン基としては、炭素数は 6～14 のアリーレン基であることが好ましく、炭素数 6～10 のアリーレン基であることがより好ましい。このようなアリーレン基としては、フェニレン、ナフチレン等が挙げられる。

【0065】

上記 (b) 成分として、上記の一般式 (1) 又は一般式 (2) で示される部分構造を有する化合物を使用する場合、(b1) トリシクロデカン構造を含むジオール化合物と、(b2) ジイソシアネート化合物と、(b3) 分子中に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のヒドロキシル基を有する化合物とを反応させて得られるウレタン化合物であることが好ましい。

【0066】

上記 (b2) ジイソシアネート化合物としては、特に制限はないが、環構造を有する化合物が好ましい。中でも、イソホロンジイソシアネートのような剛直な構造を有しているものが、耐クラック性 (耐熱性) の観点からより好ましい。

【0067】

また、上記 (b3) 分子中に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のヒドロキシル基を有する化合物は、架橋密度の観点から、エチレン性不飽和基を 2 個有しているものが好ましく、3 個有しているものが、より好ましい。

【0068】

これらの中でも、上記ジイソシアネートが、イソホロンジイソシアネートであり、加えて、上記分子中に少なくとも 1 個以上のエチレン性不飽和基と 1 個のヒドロキシル基を有する化合物が、上記一般式 (3) で示す化合物であると、さらに好ましい。そのような化合物としては、商業的には、UX-5002D-M20 (日本化薬株式会社製) 等がある。これらは、単独で又は二種類以上を組み合わせて使用することができる。

【0069】

(b) 成分は、ジメチロールトリシクロデカンジアクリレート、ジメチロールトリシクロデカンジメタクリレート、トリシクロデカンジオールジアクリレート及びトリシクロデカンジオールジメタクリレートからなる群から選択される 1 種以上と、ウレタン結合を有する上記一般式 (1) 又は一般式 (2) で示される部分構造を有する化合物を併用することが好ましい。これにより、HAST 耐性、高耐熱性 (Tg、耐クラック性) をより向上させることができる。また、CTE (熱膨張率) をより低減することができる。

【0070】

(c) 成分：光重合開始剤

本発明で用いる (c) 光重合開始剤としては、使用する露光機の光波長にあわせたものであれば特に制限はなく、公知のものを利用することができる。具体的には例えば、ベンゾフェノン、N, N'-テトラアルキル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパノン-1、4, 4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン(ミヒラーケトン)、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、4-メトキシ-4'-ジメチルアミノベンゾフェノン等の芳香族ケトン類、アルキルアントラキノン、フェナントレンキノンのキノン類、ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物、ベンゾインアルキルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル等のベンゾインエーテル化合物、ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキ

10

20

30

40

50

シフェニル) - 4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル) - 5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル) - 4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等の2, 4, 5-トリアリーールイミダゾール二量体、N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、9-フェニルアクリジン等のアクリジン誘導体、1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ) - , 2-(o-ベンゾイルオキシム)]等のオキシムエステル類、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン等のクマリン系化合物、2, 4-ジエチルチオキサントン等のチオキサントン系化合物、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイド等のアシルホスフィンオキサイド系化合物などが挙げられ、これらは単独で又は二種類以上を組み合わせ用いることができる。

10

【0071】

レジスト形状をより良好にする観点から、フォトリソ作用を持つホスフィンオキサイド系光重合開始剤を用いることが好ましい。そのような化合物としては、モノアシルホスフィンオキサイドとしては、例えば、2, 4, 6-トリメチルベンゾイル-ジフェニル-ホスフィンオキサイドがあり、ビスアシルホスフィンオキサイドとしては、ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル) - フェニルホスフィンオキサイド、ビス(2, 6-ジメトキシベンゾイル) - 2, 4, 4-トリメチル-ペンチルホスフィンオキサイド、が挙げられる。それぞれ、IRGACURE-TPO、IRGACURE-819(いずれもチバ・ジャパン社製、商品名)として商業的に入手可能である。

【0072】

また、感度向上を目的にアクリジン環を有する化合物、オキシムエステルを有する化合物をさらに含有することが好ましく、これらは併用することもできる。上記アクリジン環を有する化合物としては、例えば、9-フェニルアクリジン、9-アミノアクリジン、9-ペンチルアミノアクリジン、1, 2-ビス(9-アクリジニル)エタン、1, 3-ビス(9-アクリジニル)プロパン、1, 4-ビス(9-アクリジニル)ブタン、1, 5-ビス(9-アクリジニル)ペンタン、1, 6-ビス(9-アクリジニル)ヘキサン、1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタン、1, 8-ビス(9-アクリジニル)オクタン、1, 9-ビス(9-アクリジニル)ノナン、1, 10-ビス(9-アクリジニル)デカン、1, 11-ビス(9-アクリジニル)ウンデカン、1, 12-ビス(9-アクリジニル)ドデカン等のビス(9-アクリジニル)アルカン、9-フェニルアクリジン、9-ピリジルアクリジン、9-ピラジニルアクリジン、9-モノペンチルアミノアクリジン、1, 3-ビス(9-アクリジニル) - 2-オキサプロパン、1, 3-ビス(9-アクリジニル) - 2-チアプロパン、1, 5-ビス(9-アクリジニル) - 3-チアペンタンなどが挙げられ、中でも1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンがより好ましい。1, 7-ビス(9-アクリジニル)ヘプタンは、N-1717(株式会社ADEKA製、商品名)として商業的に入手可能である。上記オキシムエステルを有する化合物としては、例えば、(2-(アセチルオキシイミノメチル)チオキサントン-9-オン)、(1, 2-オクタジオン、1-[4-(フェニルチオ) - , 2-(o-ベンゾイルオキシム)]、エタノン、1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル) - 9H-カルバゾール-3-イル] - , 1-(o-アセチルオキシム))が挙げられる。市販品としては、IRGACURE-OXE01、IRGACURE-OXE02(いずれもチバ・スペシャルティ・ケミカルズ社製)等が挙げられる。

20

30

40

【0073】

(d)成分：エポキシ樹脂

本発明の感光性樹脂組成物で用いることのできる(d)エポキシ樹脂としては、特に制限はないが、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテル等のビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールFジグリシジルエーテル等のビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールSジグリシジルエーテル等のビスフェノールS型エポキシ樹脂、ビスフェノールジグリシジルエーテル等のビスフェノール型エポキシ樹脂、ビスシレンールジグリシジルエーテル等のビスシレンール型エポキシ樹脂、水添ビスフェノールAグリシジルエ

50

ーテル等の水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及び、それらの二塩基酸変性ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらは単独で又は二種類以上を組み合わせることができる。

【0074】

これらの化合物としては市販品を用いることができる。例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテルとしては、エピコート828、エピコート1001及びエピコート1002（いずれもジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名）等を挙げることができる。ビスフェノールFジグリシジルエーテルとしては、エピコート807（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名）等を挙げることができ、ビスフェノールSジグリシジルエーテルとしてはEBPS-200（日本化薬株式会社製、商品名）及びエピクロンEXA-1514（大日本インキ化学工業株式会社製、商品名）等を挙げることができる。また、ビスフェノールジグリシジルエーテルとしてはYL-6121（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名）等を挙げることができ、ビスフェノールジグリシジルエーテルとしてはYX-4000（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名）等を挙げることができる。さらに、水添ビスフェノールAジグリシジルエーテルとしてはST-2004及びST-2007（いずれも東都化成株式会社製、商品名）等を挙げることができ、上記した二塩基酸変性ジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂としてはST-5100及びST-5080（いずれも東都化成株式会社製、商品名）等を挙げることができる。

【0075】

（e）成分：シリカフィラー

次に、（e）シリカフィラーについて説明する。本発明で用いることができるシリカフィラーは、一次粒径のまま、凝集することなく樹脂中に分散させるために、シランカップリング剤を用いる。シランカップリング剤としては、一般的に入手可能なものを用いることができ、例えば、アルキルシラン、アルコキシシラン、ビニルシラン、エポキシシラン、アミノシラン、アクリルシラン、メタクリルシラン、メルカプトシラン、スルフィドシラン、イソシアネートシラン、サルファーシラン、スチリルシラン、アルキルクロロシラン等が使用可能である。具体的な化合物名としては、メチルトリメトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシシラン、エチルトリメトキシシラン、n-プロピルトリメトキシシラン、ジイソプロピルジメトキシシラン、イソブチルトリメトキシシラン、ジイソブチルジメトキシシラン、イソブチルトリエトキシシラン、n-ヘキシルトリメトキシシラン、n-ヘキシルトリエトキシシラン、シクロヘキシルメチルジメトキシシラン、n-オクチルトリエトキシシラン、n-ドデシルメトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、トリフェニルシラノール、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、n-オクチルジメチルクロロシラン、テトラエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルトリメトキシシラン、3-（2-アミノエチル）アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）ジスルフィド、ビス（3-（トリエトキシシリル）プロピル）テトラスルフィド、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-（1，3-ジメチルブチルデン）-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、アミノシラン等がある。

【0076】

用いるシランカップリング剤として望ましいものは、感光性樹脂組成物に含まれる（a）分子内に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基とカルボキシル基を有する光ラジカル反応性の樹脂のカルボキシル基と反応する種類のものが好ましく、例えば、エポキシシラン、メルカプトシラン、イソシアネートシランが望ましい。これらのシランカップリング剤は、シリカと樹脂の結合を強めるため、永久マスキレジストとした際に膜の強度を強め、また同時に熱膨張係数を大きく低減することが可能なため、温度サイクル試験における耐クラック性等に寄与する。

【0077】

また、アクリルシラン、メタクリルシランを用いても良い。（b）エチレン性不飽和基を有する光重合性モノマーのエチレン性不飽和基と反応し上記シランカップリング剤を用いたときと同様の効果を発揮すると考えられる。

10

【0078】

シリカフィラーの使用量は、全質量部100質量部に対し、20～70質量部（20～70質量%）であり、熱膨張係数低減の観点からは、30質量部以上、塗膜性の観点からは、60質量部以下が好ましい。

【0079】

なお、感光性樹脂組成物は、上記した（a）～（e）成分に加えて、所望の特性に応じてその他の成分をさらに含んでもよい。

【0080】

その他の成分としては、（b）成分とは異なる、分子中に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基を有する光重合性モノマーが挙げられる。要求される特性によって、これらの光重合性モノマーを適宜選択し、（b）成分に加えて使用することができる。

20

【0081】

そのような化合物としては、具体的に例えば、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物、多価アルコールに α ， β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、グリシジル基含有化合物に α ， β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物、分子内にウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物等のウレタンモノマー又はウレタンオリゴマー等が挙げられる。また、これら以外にも、ノニルフェノキシポリオキシエチレンアクリレート、 γ -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- β' -（メタ）アクリロイルオキシエチル- α -フタレート、 β -ヒドロキシアルキル- β' -（メタ）アクリロイルオキシアルキル- α -フタレート等のフタル酸系化合物、（メタ）アクリル酸アルキルエステル、及びEO変性ノニルフェニル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

30

【0082】

アルカリ現像性を良好にするためには、ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物を（b）成分と組み合わせて使用することが好ましい。ビスフェノールA系（メタ）アクリレート化合物としては、例えば、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリプロポキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリブトキシ）フェニル）プロパン、及び2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ）フェニル）プロパン等が挙げられる。これらは、1種類以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0083】

感度及び解像度を良好にするためには、上記のなかでも2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンを、（b）成分と組み合わせて使用することが好ましい。

【0084】

2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシポリエトキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシジエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシトリエトキシ）フェニル）プロパン、2，2-ビス（4-（（メタ）アクリロキシテトラエトキシ）フェニル）プロパン、2，2

50

ービス（４－（（メタ）アクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシヘキサエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシヘプタエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシオクタエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシノナエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシデカエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシウンデカエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシドデカエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシトリデカエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシテトラデカエトキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシペンタデカエトキシ）フェニル）プロパン、及び２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシヘキサデカエトキシ）フェニル）プロパン等が挙げられる。これらは、単独で又は二種類以上を組み合わせて用いることができる。

10

【００８５】

上記化合物のうち、２，２ービス（４－（メタクリロキシペンタエトキシ）フェニル）プロパンは、F A－３２１Ｍ（日立化成工業株式会社製、商品名）又はB P E－５００（新中村化学工業株式会社製、商品名）として商業的に入手可能であり、２，２ービス（４－（メタクリロキシペンタデカエトキシ）フェニル）プロパンは、B P E－１３００（新中村化学工業株式会社製、商品名）として商業的に入手可能である。

【００８６】

20

また、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシポリプロポキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシジプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシトリプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシテトラプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシペンタプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシヘキサプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシヘプタプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシオクタプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシノナプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシデカプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシウンデカプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシドデカプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシトリデカプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシテトラデカプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシペンタデカプロポキシ）フェニル）プロパン、及び２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシヘキサデカプロポキシ）フェニル）プロパン等が挙げられる。

30

【００８７】

２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシポリエトキシポリプロポキシ）フェニル）プロパンとしては、例えば、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシジエトキシオクタプロポキシ）フェニル）プロパン、２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシテトラエトキシテトラプロポキシ）フェニル）プロパン、及び２，２ービス（４－（（メタ）アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロポキシ）フェニル）プロパン等が挙げられる。

40

【００８８】

密着性、解像度及び耐電食性のバランスを良好にするためには、多価アルコールに α ， β －不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物を、（b）成分と組み合わせて使用することが好ましい。

【００８９】

多価アルコールに α ， β －不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、エチレン基の数が２～１４であるポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート

50

、プロピレン基の数が2～14であるポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、エチレン基の数が2～14でありプロピレン基の数が2～14であるポリエチレン・ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO・PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、EO変性グリセリルトリ（メタ）アクリレート、PO変性グリセリルトリ（メタ）アクリレート、EO・PO変性グリセリルトリ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

10

【0090】

なお、「EO」とは「エチレンオキシド」のことをいい、「PO」とは「プロピレンオキシド」のことをいう。また、「EO変性」とはエチレンオキシドユニット（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）のブロック構造を有することを意味し、「PO変性」とはプロピレンオキシドユニット（ $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）又はイソプロピレンオキシドユニット（ $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$ ）のブロック構造を有することを意味する。

【0091】

また、上記グリシジル基含有化合物に α 、 β -不飽和カルボン酸を反応させて得られる化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテルトリ（メタ）アクリレート及び2，2-ビス（4-（メタ）アクリロキシ-2-ヒドロキシプロピルオキシ）フェニル等が挙げられる。なお、上記したような化合物を得るための α 、 β -不飽和カルボン酸としては、例えば（メタ）アクリル酸等が挙げられる。

20

【0092】

また、上記分子内にウレタン結合を有する（メタ）アクリレート化合物等のウレタンモノマー又はウレタンオリゴマー等としては、例えば、 β 位にOH基を有する（メタ）アクリルモノマーと、イソホロンジイソシアネート、2，6-トルエンジイソシアネート、2，4-トルエンジイソシアネート、及び1，6-ヘキサメチレンジイソシアネート等のジイソシアネート化合物との付加反応物や、トリス（（メタ）アクリロキシテトラエチレングリコールイソシアネート）ヘキサメチレンイソシアヌレート、EO変性ウレタンジ（メタ）アクリレート、及びEO又はPO変性ウレタンジ（メタ）アクリレート等が挙げられる。

30

【0093】

さらに、（メタ）アクリル酸アルキルエステルを（b）成分と組み合わせて使用する際には、例えば、（メタ）アクリル酸メチルエステル、（メタ）アクリル酸エチルエステル、（メタ）アクリル酸ブチルエステル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシルエステル、及び2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0094】

その他の成分としては、他に、希釈剤が挙げられる。希釈剤としては、例えば、メタノール、エタノール、 n -プロパノール、 i -プロパノール、 n -ブタノール、 n -ペンタノール、ヘキサノール等の脂肪族アルコール類、ベンジルアルコール、シクロヘキサン等の炭化水素類、ジアセトンアルコール、3-メトキシ-1-ブタノール、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、ジエチルケトン、メチルイソブチルケトン、メチルペンチルケトン、メチルヘキシルケトン、エチルブチルケトン、ジブチルケトン等の脂肪族ケトン類、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、プロピレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、エチレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールジアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、フェニルセロソルブ、エチレングリコールジ

40

50

メチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテル類及びそのアセテート、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル類及びそのアセテートジエチレングリコールジアルキルエーテル類、トリエチレングリコールアルキルエーテル類、プロピレングリコールアルキルエーテル類及びそのアセテート、ジプロピレングリコールアルキルエーテル類、また、トルエン、石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ若しくはソルベントナフサ等の石油系溶剤、ギ酸エチル、ギ酸プロピル、ギ酸ブチル、ギ酸アミル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、酪酸エチル等のカルボン酸エステル類、アミン、アミド類の例えば、N、N - ジメチルホルムアミド、N、N - ジメチルアセトアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン等や、ジメチルスルホキシド、ジオキサソ、テトラヒドロフラン、シクロヘキサノン、 γ - ブチロラクトン、3 - ヒドロキシ - 2 - ブタノン、4 - ヒドロキシ - 2 - ペンタノン、6 - ヒドロキシ - 2 - ヘキサノン等の溶剤を単独、或いは二種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0095】

さらに、本発明の感光性樹脂組成物は、特に銅等の金属との密着が必要とされる場合、密着性向上剤として、メラミン、ジシアンジアミド、トリアジン化合物及びその誘導体、イミダゾール系、チアゾール系、トリアゾール系、シランカップリング剤等の添加剤類を用いることができる。例えば、メラミン、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン、メラミン - フェノール - ホルマリン樹脂、ジシアンジアミド、四国化成工業株式会社製；2 M Z - A Z I N E、2 E 4 M Z - A Z I N E、C 1 1 Z - A Z I N E、2 M A - O K 等が挙げられる。あるいはエチルジアミノ - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - s - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - キシリル - s - トリアジン等のトリアジン誘導体類が挙げられる。これらの化合物は銅回路との密着性を上げ耐 P C T 性を向上させ、H A S T 耐性にも効果がある。これらは (a) から (c) 成分の総量 1 0 0 質量部に対して 0. 1 ~ 1 0 質量% で使用されるのが好ましい。

【0096】

また、必要に応じてフタロシアニンプール、フタロシアニングリーン、アイオジングリーン、ジスアゾイエロー、マラカイトグリーン、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、ナフタレンブラック、アゾ系の有機顔料などの着色剤、染料等を用いることができる。さらにハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、t e r t - ブチルカテコール、ピロガロール、フェノチアジン等の重合禁止剤、ベントン、モンモリロナイト、エアロジル、アミドワックス等のチキソ性付与剤、シリコーン系、フッ素系、高分子系等の消泡剤、レベリング剤を用いることができる。

【0097】

感光性樹脂組成物中の各成分の含有量は、上記 (a) 成分は、(a) 成分及び (b) 成分の総量 1 0 0 質量部に対して、3 0 ~ 8 0 質量部とすることが好ましく、4 0 ~ 7 5 質量部とすることがより好ましく、5 0 ~ 7 0 質量部とすることが特に好ましい。(a) 成分の含有量がこの範囲であると、感光性樹脂組成物の塗膜性及び光硬化物の強度がより良好となり、現像性、解像性、はんだ耐熱性や金めっき耐性といった特性を損なうことなく、微細配線間での H A S T 耐性に優れ、かつ高耐熱性となる。

【0098】

上記 (b) 成分の含有量は、(a) 成分及び (b) 成分の総量 1 0 0 質量部に対して、2 0 ~ 7 0 質量部とすることが好ましく、2 5 ~ 6 0 質量部とすることがより好ましく、3 0 ~ 5 0 質量部とすることが特に好ましい。(b) 成分の含有量がこの範囲であると、感光性樹脂組成物の光感度及び塗膜性がより良好となる。

【0099】

感光性樹脂組成物中の (c)、(d) 各成分の含有量は、成分 (a) と (b) の合計 1 0 0 質量部に対して、成分 (c) は 0. 1 ~ 1 0 質量部を配合してなることが好ましく、成分 (d) は 3 ~ 5 0 質量部であることが好ましく、5 ~ 4 0 質量部であるとより好まし

10

20

30

40

50

い。

【0100】

〔感光性フィルム〕

次に、好適な実施形態の感光性フィルムについて説明する。本発明に係る感光性フィルムは、支持体と、該支持体上に形成された本発明の感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂組成物層とを備えた感光性積層体からなるものである。感光性樹脂組成物層上には、該感光性樹脂組成物層を被覆する保護フィルムをさらに備えていてもよい。

【0101】

上記支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。上記支持体（重合体フィルム）の厚みは、5～25 μm とすることが好ましく、この厚みが5 μm 未満では、現像前に行う支持フィルム剥離の際に支持フィルムが破れやすくなる傾向があり、25 μm を超えると解像度が低下する傾向がある。なお、上記重合体フィルムは、一つを支持体かつ保護フィルムとして感光樹脂組成物層の両面に積層して使用してもよい。

【0102】

上記保護フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等のポリエステル、ポリプロピレン、ポリエチレン等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムを用いることができる。市販のものとしては、例えば、王子製紙株式会社製の製品名「アルファンMA-410」、「E-200C」、信越フィルム株式会社製等のポリプロピレンフィルム、帝人株式会社製の製品名「PS-25」等のPSシリーズなどのポリエチレンテレフタレートフィルム等が挙げられるが、これらに限られたものではない。上記保護フィルムの厚みは、1～100 μm であることが好ましく、5～50 μm であることがより好ましく、5～30 μm であることがさらに好ましく、15～30 μm であることが特に好ましい。この厚みが1 μm 未満では、ラミネートの際に保護フィルムが破れる傾向があり、100 μm を超えると廉価性に劣る傾向がある。なお、保護フィルムは、感光性樹脂組成物層及び支持体の接着力よりも、感光性樹脂組成物層及び保護フィルムの接着力の方が小さいものが好ましく、また、低フィッシュアイのフィルムが好ましい。フィッシュアイとは、材料を熱溶融し、混練、押し出し、2軸延伸、キャスト法等によりフィルムを製造する際に、材料の異物、未溶解物、酸化劣化物等がフィルム中に取り込まれたものである。

【0103】

上記感光性樹脂組成物層は、本発明の感光性樹脂組成物を先に述べたような希釈剤（溶剤）に溶解して固形分30～70質量％程度の溶液（塗布液）とした後に、かかる溶液（塗布液）を支持体上に塗布して乾燥することにより形成することが好ましい。上記塗布は、例えば、ロールコータ、コンマコータ、グラビアコータ、エアナイフコータ、ダイコータ、バーコータ等を用いた公知の方法で行うことができる。また、上記乾燥は70～150℃、5～30分間程度で行うことができる。感光性樹脂組成物中の残存有機溶剤量は、後の工程での有機溶剤の拡散を防止する点から、感光性樹脂組成物の総量に対して3質量％以下とすることが好ましい。上記感光性樹脂層の厚みは、用途により異なるが、乾燥後の厚みで5～200 μm であることが好ましく、15～60 μm であることがより好ましく、20～50 μm であることが特に好ましい。この厚みが5 μm 未満では、工業的に塗工困難な傾向があり、200 μm を超えると感光性樹脂組成物層内部の感度及び解像度が低下する傾向がある。

【0104】

上記感光性フィルムは、さらにクッション層、接着層、光吸収層、ガスバリア層等の中間層等を有していてもよい。また、得られた感光性フィルムはシート状、又は巻芯にロール状に巻き取って保管することができる。なお、この際支持体が最も外側になるように巻き取られることが好ましい。上記ロール状の感光性フィルムロールの端面には、端面保護の観点から端面セパレータを設置することが好ましく、耐エッジフュージョンの観点から

防湿端面セパレータを設置することが好ましい。また、梱包方法として、透湿性の小さいブラックシートに包んで包装することが好ましい。上記巻芯としては、例えば、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、ABS樹脂（アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体）等のプラスチックなどが挙げられる。

【0105】

[レジストパターンの形成方法]

次に、本発明の感光性フィルムを用いたレジストパターンの形成方法について説明する。

【0106】

レジストを形成すべき基板上に、上記した感光性樹脂組成物からなる感光層を形成する。上記感光性フィルムの保護フィルムを感光性樹脂組成物層から剥離させ、露出した面をラミネート等により、基板上に形成された回路パターンを有する導体層を覆うように密着させる。密着性、追従性向上の観点から減圧下で積層する方法も好ましい。なお、感光性樹脂組成物は、感光性樹脂組成物のワニスを手スクリーン印刷法やロールコートにより塗布する方法等の公知の方法により基板上に塗布することもできる。

【0107】

次いで、マスクパターンを通して、感光性樹脂組成物層の所定部分に活性光線を照射し、照射部の感光性樹脂組成物層を光硬化させる露光工程を行う。

【0108】

さらに、感光層上に支持体が存在している場合にはその支持体を除去した後、ウェット現像又はドライ現像で光硬化されていない部分（未露光部）を除去して現像することにより、レジストパターンを形成することができる。

【0109】

上記ウェット現像の場合、現像液としては、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤等の安全かつ安定であり操作性が良好なものが、感光性樹脂組成物の種類に対応して用いられる。また、現像方法としては、スプレー、揺動浸漬、ブラッシング、スクラッピング等の公知の方法が適宜採用される。

【0110】

上記アルカリ性水溶液の塩基としては、アルカリ金属、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウムの水酸化物である水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等、アルカリ金属、アンモニウム等の炭酸塩又は重炭酸塩である炭酸アルカリ又は重炭酸アルカリ、アルカリ金属のリン酸塩であるリン酸ナトリウム、リン酸カリウム等、アルカリ金属のピロリン酸塩であるピロリン酸ナトリウム、ピロリン酸カリウム等、安全かつ安定であり、操作性が良好なものが用いられる。

【0111】

また、このようなアルカリ性水溶液としては、例えば、0.1～5質量％炭酸ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量％炭酸カリウムの希薄溶液、0.1～5質量％水酸化ナトリウムの希薄溶液、0.1～5質量％四ホウ酸ナトリウムの希薄溶液が好ましく、そのpHは9～11の範囲とすることが好ましい。また、このようなアルカリ性水溶液の温度は感光層の現像性に合わせて調節され、20～50℃とすることが好ましい。さらに、上記アルカリ性水溶液中には、現像を促進させるために界面活性剤、消泡剤等の少量の有機溶剤を混入させてもよい。

【0112】

上記水系現像液としては、水及びアルカリ性水溶液若しくは一種以上の有機溶剤とからなるものが用いられる。ここでアルカリ性水溶液の塩基としては、上記したもの以外に、例えば、ホウ砂、メタケイ酸ナトリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム、エタノールアミン、エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、2-アミノ-2-ヒドロキシメチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ジアミノプロパノール-2、モルホリンが挙げられる。このような水系現像液のpHは、現像処理が充分にできる範囲でできるだけ小さく

10

20

30

40

50

することが好ましく、pH 8～12であることが好ましく、pH 9～10であることがより好ましい。

【0113】

上記有機溶剤としては、例えば、アセトン、酢酸エチル、炭素数1～4のアルコキシ基をもつアルコキシエタノール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテルが用いられる。このような有機溶剤の濃度は、通常、2～90質量%であることが好ましい。また、このような有機溶剤の温度は、現像性にあわせて調節することができる。さらに、このような有機溶剤は単独で又は二種類以上を組み合わせて用いることができる。単独で用いる有機溶剤系現像液としては、例えば、1, 1, 1-トリクロロエタン、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトン、 γ -ブチロラクトンが挙げられる。さらに、上記アルカリ性水溶液中には、現像を促進させるために界面活性剤、消泡剤等の少量の有機溶剤を混入させてもよい。

10

【0114】

本発明のレジストパターンの形成方法においては、必要に応じて、上記した二種類以上の現像方法を併用して用いてもよい。現像の方式には、ディップ方式、バトル方式、スプレー方式、高圧スプレー方式、ブラッシング、スラッピング等があり、高圧スプレー方式が解像度向上のためには最も適している。現像後に行われる金属面のエッチングには、例えば、塩化第二銅溶液、塩化第二鉄溶液、アルカリエッチング溶液等を用いることができる。

20

【0115】

〔感光性永久レジストの好適な実施形態〕

本発明の感光性フィルムを用いた感光性永久レジストの好適な実施形態について説明する。

【0116】

上記現像工程終了後、はんだ耐熱性及び耐薬品性等を向上させる目的で、高圧水銀ランプによる紫外線照射や加熱を行うことが好ましい。紫外線を照射させる場合は必要に応じてその照射量を調整することができ、例えば0.05～10 J/cm²程度の照射量で照射を行うことができる。また、レジストパターンを加熱する場合は、130～200℃程度の範囲で15～90分程行われることが好ましい。

30

【0117】

紫外線照射及び加熱は、両方を行ってもよい。この場合、両方を同時に行ってもよく、いずれか一方を実施した後に他方を実施してもよい。紫外線照射と加熱とを同時に行う場合は、はんだ耐熱性及び耐薬品性をより良好に付与する観点から、60～150℃に加熱することが好ましい。

【0118】

このようにして形成された感光性永久レジストは、基板にはんだ付けを施した後の配線の保護膜を兼ね、ソルダーレジストの諸特性を有しプリント配線板用、半導体パッケージ基板用、フレキシブル配線板用のソルダーレジストとして用いることが可能である。

40

【0119】

上記ソルダーレジストは、例えば、基板に対し、めっきやエッチングを施す場合に、めっきレジストやエッチングレジストとして用いられる他、そのまま基板上に残されて、配線等を保護するための保護膜（感光性永久レジスト）として用いられる。

【0120】

また、上記の露光工程において、上記導体層の所定部分が未露光となるパターンを有するマスク又は描画データを用いて露光を行った場合、これを現像することにより、未露光部分が除去され、基板上に形成された導体層の一部が露出した、開口パターンを有するレジストが得られる。その後、上記の感光性永久レジストを形成するのに必要な処理を行うことが好ましい。

50

【0121】

感光性永久レジストを備えた基板は、その後、半導体素子などの実装（例えば、ワイヤーボンディング、C4はんだ接続）がなされ、そして、パソコン等の電子機器へ装着される。

【0122】

以上、本発明をその実施形態に基づいて詳細に説明した。しかし、本発明は上記実施形態に制限されるものでなく、その要旨を逸脱しない範囲で様々な変形が可能である。

【実施例】

【0123】

以下、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではない。

【0124】

（感光性フィルムの作製）

表1及び表2に示した各成分を、そこに示す配合比（質量基準）で混合することにより実施例1～6、比較例1～6の感光性樹脂組成物溶液を得た。なお、希釈剤には、メチルエチルケトンを使用した。

【0125】

表1及び表2に示される各成分として下記のものを使用した。

（a）成分

EXP-2811：酸変性クレゾールノボラック型エポキシアクリレート（DIC株式会社製、商品名）

ZFR-1158：ビスフェノールF型エポキシアクリレート（日本化薬株式会社製、商品名）

CCR-1219H：クレゾールノボラック型エポキシアクリレート（日本化薬株式会社製、商品名）

UXE-3024：ウレタン変性エポキシアクリレート（日本化薬株式会社製、商品名）
樹脂（1）：アクリル共重合体（メタクリル酸、メタクリル酸メチル、アクリル酸ブチルの共重合体で重量平均分子量60000、酸価110mg KOH/g、ZP-18、日立化成工業株式会社製）

（b）成分

DCP：トリシクロデカンジメタノールジメタクリレート（新中村化学工業株式会社製、商品名）

UX-5002D-M20：トリシクロデカン構造含有ウレタンアクリレート（日本化薬株式会社製、商品名）

（c）成分

TPO：2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイド（ダロキュアTPO、チバ・ジャパン社製、商品名）

OXE-02：エタノン, 1-[9-エチル-6-(2-メチルベンゾイル)-9H-カルバゾール-3-イル]-, 1-(o-アセチルオキシム)（イルガキュアOXE-02、チバ・ジャパン社製、商品名）

（d）成分

NC-3000H：ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂（エポキシ当量286、ジャパンエポキシレジン株式会社製）

（その他の成分）

BL-3175：ブロック型イソシアネート（住化バイエルウレタン株式会社製、商品名）

ヒタロイド9082：ウレタンアクリレート（日立化成工業株式会社製、商品名）

DPHA：ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製、商品名）

FA-321M：ビスフェノールAポリオキシエチレンジメタクリレート（日立化成工業株式会社製、商品名）

10

20

30

40

50

ジシアンジアミド（ジャパンエポキシレジン株式会社製、商品名）

メラミン（日産化学工業株式会社製、商品名）

フタロシアニンブルー（東洋インキ製造株式会社製）

（e）成分

シリカフィラー成分には、以下の材料を使用した。

シリカA：シリカフィラーの平均粒径が50nmでシランカップリング剤として、メタクリルシランである3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシランでカップリング処理、上記（a）カルボキシル基及びエチレン性不飽和基を分子内に少なくとも1つ以上有する樹脂中に分散した。分散状態は、動的光散乱式ナノトラック粒度分布計「UPA-EX150」（日機装株式会社製）を用いて測定し、最大粒径が1μm以下となっていることを確認した。

10

シリカB：シリカフィラーの平均粒径が1μmでメチルエチルケトン中にスラリー状に分散されているシリカフィラー分散体SC2050（株式会社アドマテックス製）を使用した。分散状態は、レーザー回折散乱式マイクロトラック粒度分布計「MT-3100」（日機装株式会社製）を用いて測定した。最大粒径は約3μmとなっていることを確認した。

【0126】

フィラーとしての硫酸バリウム分散液の調整を以下の方法で調整した。上記（b）成分又は（b）成分とは異なる、分子中に少なくとも1個以上のエチレン性不飽和基を有する光重合性モノマー、硫酸バリウム50質量部、メラミン2.0質量部、メチルエチルケトン50質量部をスターミルLMZ（アシザワファインテック株式会社製）で、直径1.0mmのジルコニアビーズを用い、周速12m/sにて3時間分散して硫酸バリウム分散液を調整した。

20

【0127】

次いで、調整した感光性樹脂組成物溶液を支持層である16μm厚のポリエチレンテレフタレートフィルム（G2-16、帝人株式会社製、商品名）上に均一に塗布することにより感光性樹脂組成物層を形成し、それを、熱風対流式乾燥機を用いて100℃で約10分間乾燥した。感光性樹脂組成物層の乾燥後の膜厚は、25μmであった。

【0128】

続いて、感光性樹脂組成物層の支持層と接している側とは反対側の表面上に、ポリエチレンフィルム（NF-15、タマポリ株式会社製、商品名）を保護フィルムとして貼り合わせ、支持層／感光性樹脂組成物層／保護フィルムを有してなる感光性フィルムを得た。

30

【0129】

【表 1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
(a)成分	—	—	—	—	—	—
EXP-2811	55	55	55	—	—	—
ZFR-1158	—	—	—	55	—	—
CCR-1219H	—	—	—	—	55	—
UXE-3024	—	—	—	—	—	55
樹脂(1)	—	—	—	—	—	—
(b)成分						
DCP	10	10	10	10	10	10
UX-5002D-M20	20	20	20	20	20	20
(c)成分						
TPO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
OXE-02	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(d)成分						
NC-3000H	20	20	20	20	20	20
(e)成分						
シリカA	40	70	100	70	70	70
シリカB	—	—	—	—	—	—
その他						
ヒタロイド9082	—	—	—	—	—	—
DPHA	—	—	—	—	—	—
FA-321M	15	15	15	15	15	15
BL-3175	—	—	—	—	—	—
硫酸バリウム	—	—	—	—	—	—
ジシアンジアミド	1	1	1	1	1	1
メラミン	2	2	2	2	2	2
フタロシアニンプルー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【0130】

【表 2】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
(a)成分						
EXP-2811	55	55	55	55	—	55
ZFR-1158	—	—	—	—	—	—
CCR-1219H	—	—	—	—	—	—
UXE-3024	—	—	—	—	—	—
樹脂(1)	—	—	—	—	55	—
(b)成分						
DCP	10	10	—	10	10	10
UX-5002D-M20	20	20	—	20	20	20
(c)成分						
TPO	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
OXE-02	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
(d)成分						
NC-3000H	20	20	20	—	20	—
(e)成分						
シリカA	—	—	70	70	70	70
シリカB	70	—	—	—	—	—
その他						
ヒタロイド9082	—	—	20	—	—	—
DPHA	—	—	10	—	—	—
FA-321M	15	15	15	15	15	15
BL-3175	—	—	—	20	—	—
硫酸バリウム	—	70	—	—	—	—
ジシアンジアミド	1	1	1	1	1	1
メラミン	2	2	2	2	2	2
フタロシアニンプルー	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

【0131】

(特性評価)

[解像性の評価]

解像性の指標として、レジスト形状を評価した。12 μm 厚の銅箔をガラスエポキシ基材に積層したプリント配線板用基板 (MCL E-679、日立化成工業株式会社製、商品名) の銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥した。このプリント配線板用基板上に連続プレス式真空ラミネータ (MVL P-500、株式会社名機製作所製、商品名) を用いて、プレス熱板温度70 $^{\circ}\text{C}$ 、真空引き時間20秒、ラミネートプレス時間30秒、気圧4 kPa以下、圧着圧力0.4 MPaの条件の下、感光性フィルムの保護フィルムを剥離して積層し、評価用積層体を得た。

【0132】

その後、室温で1時間以上放置した後、得られた評価用積層体の支持体上に、21段ステップタブレット (イーストマンコダック社製) を密着させ、超高圧水銀ランプを光源とした平行光露光方式の露光機 EXM-1201 (株式会社オーク製作所製) を用いて露光を行った。露光後から室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) で30分間放置した後、支持体のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30 $^{\circ}\text{C}$ の1質量%炭酸ナトリウム水溶液で未露光部の感光性樹脂組成物を60秒間スプレー現像した。現像後、21段ステップタブレットの残存ステップ段数が8.0となる露光エネルギー量を感光性樹脂組成物層の最適露光量 (単位; mJ/cm^2) とした。

【0133】

続いて、上記で得られた最適露光量で同様にして得られた評価用積層体を室温で1時間以上放置した後、直径60 μm の開口パターンを有するネガパターンを介し、平行光露光方式の露光機 EXM-1201 (株式会社オーク製作所製) を用いて露光を行った。

【0134】

露光後、室温で30分間放置し、支持体のポリエチレンテレフタレートフィルムを除去し、30 $^{\circ}\text{C}$ の1質量%炭酸ナトリウム水溶液で未露光部の感光性樹脂組成物を、最小現像時間 (未露光部が現像される最小時間) の1.5倍の時間でスプレー現像した。スプレー現像後、株式会社オーク製作所製の紫外線照射装置を使用して1 J/cm^2 の紫外線照射を行い、さらに160 $^{\circ}\text{C}$ 、60分間で加熱処理し、直径60 μm の開口部を有する永久マスキングパターンを形成した。

【0135】

次いで、株式会社日立製作所製の S-2100A 型走査型電子顕微鏡を用いてレジストパターンの直径60 μm の開口部における断面を観察した。開口部のレジスト形状は、はんだの密着性の観点から、断面形状が「順テーパ」形、又は「ストレート」形であることが望ましい。露光不足により現像時にレジスト底部が溶出してできる、「アンダーカット」や、過露光によりレジスト上部が残ってせり出す、「オーバーハング」のような逆テーパ形状であると、はんだ付けの際、はんだの密着性が悪くなる可能性があり、好ましくない。レジスト形状の評価は、レジスト開口部の断面形状が順テーパ形又はストレート形となっているものを「3」とし、5 μm 以下のオーバーハング又はアンダーカットが発生しているものを「2」、オーバーハング又はアンダーカットが発生し完全に逆テーパ形となっているものを「1」として評価した。

[評価基板の作製]

12 μm 厚の銅箔をガラスエポキシ基材に積層したプリント配線板用基板 (MCL E-679、日立化成工業株式会社製、商品名) の銅表面を砥粒ブラシで研磨し、水洗後、乾燥した。このプリント配線板用基板上に連続プレス式真空ラミネータ (MVL P-500、株式会社名機製作所製、商品名) を用いて、プレス熱板温度70 $^{\circ}\text{C}$ 、真空引き時間20秒、ラミネートプレス時間30秒、気圧4 kPa以下、圧着圧力0.4 MPaの条件の下、上記感光性フィルムのポリエチレンフィルムを剥離して積層し、評価用積層体を得た。

【0136】

評価用積層体上に、ネガとして2mm角のパターンを有するフォトツールを密着させ、

株式会社オーク製作所製 EXM-1201 型露光機を使用して、ストーファー 21 段ステップタブレットの現像後の残存ステップ段数が 8.0 となるエネルギー量で露光を行った。次いで、常温 (25℃) で 1 時間静置した後、上記積層体上のポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離し、30℃の 1 質量%炭酸ナトリウム水溶液で、最小現像時間 (未露光部が現像される最小時間) の 2.0 倍の時間でスプレー現像を行い、パターンを形成した。

【0137】

続いて、株式会社オーク製作所製紫外線照射装置を使用して 1 J/cm^2 のエネルギー量で紫外線照射を行い、さらに 160℃で 60 分間加熱処理を行うことにより、2mm 角の開口部を有するソルダーレジストを形成した評価用積層体基板を得た。

10

【0138】

[金めっき性の評価]

上記の 2mm 角の開口部を有するソルダーレジストを形成した評価用積層体基板を市販の無電解ニッケル/金めっき液を用いて、ニッケルめっき厚 $5\text{ }\mu\text{m}$ 、金めっき厚 $0.1\text{ }\mu\text{m}$ となるようにめっきを行い、ソルダーレジストの外観を実体顕微鏡で観察し次の基準で評価した。すなわち、開口部周辺にソルダーレジストの白化が認められないものは「3」とし、 $10\text{ }\mu\text{m}$ 以下で白化、剥れが発生したものを「2」、白化、剥れが大きく発生したものを「1」として評価した。結果を表 3、表 4 に示した。

【0139】

[HAST 耐性の評価]

$12\text{ }\mu\text{m}$ 厚の銅箔をガラスエポキシ基材に積層したプリント配線板用基板 (MCL E-679、日立化成工業株式会社、商品名) の銅表面を、エッチングによりライン/スペースが $25\text{ }\mu\text{m}/25\text{ }\mu\text{m}$ のくし型電極に加工し、これを評価基板とした。

20

【0140】

この評価基板におけるくし型電極上に、上記「評価基板の作製」と同様にしてレジストの硬化物からなるソルダーレジストを形成し (くし型電極部分にソルダーレジストが残るように露光し現像、紫外線照射、加熱処理を行い形成)、その後、130℃、85%RH、20V 条件下に 100 時間晒した。その後、抵抗値の測定とマイグレーションの発生の程度を 100 倍の金属顕微鏡により観察し、次の基準で評価した。すなわち、100 時間後晒した後でも抵抗値が $1.0 \times 10^{10}\text{ }\Omega$ 以上に保持されており、更に 100 時間、合計 200 時間晒した後でもソルダーレジスト膜にマイグレーションが発生しなかったものは「4」とし、200 時間後ではソルダーレジスト膜にマイグレーションが僅かに発生するが、100 時間後ではマイグレーションが発生しなかったものは「3」とし、100 時間後で抵抗値が $1.0 \times 10^{10}\text{ }\Omega$ 以上が保持されていたが、僅かにマイグレーションが発生したものは「2」、抵抗値が $1.0 \times 10^{10}\text{ }\Omega$ 以下となり、マイグレーションが大きく発生したものは「1」として評価した。結果を表 3、表 4 に示した。

30

【0141】

[Tg の評価]

$16\text{ }\mu\text{m}$ 厚のポリエチレンテレフタレートフィルム (G2-16、帝人株式会社製、商品名) 上に、上記のようにソルダーレジストの硬化物を形成し (全面を露光して、現像、紫外線照射、加熱処理まで行い形成)、次いで、カッターナイフで、幅 3mm、長さ 30mm に切り出した後、該積層体上のポリエチレンテレフタレートを剥離し、熱膨張係数評価用感光性樹脂硬化物を得た。TMA 装置 SS6000 (セイコー・インスツルメンツ株式会社製) を用いて、引張りモードでの熱膨張係数の測定を行った。引張り荷重は 2g、スパン (チャック間距離) は 15mm、昇温速度は $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ である。まず、サンプルを装置に装着し、室温 (25℃) から 160℃まで加熱し、15 分間放置した。その後、-60℃まで冷却し、-60℃から 250℃まで昇温速度 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{分}$ の条件で測定を行った。25℃から 200℃までの範囲で見られる変曲点を Tg とし、その時の温度が、120℃以上のものを「4」、100℃から 120℃未満のものを「3」、100℃から 80℃未満のものを「2」、80℃未満のものを「1」として評価した。結果を表 3、表 4 に示

40

50

した。

〔C T Eの評価〕

上記T_gの評価の測定により同時に求められるT_g以下のC T E（線熱膨張係数）を比較した。C T Eが50 p p m未満のものを「4」、50 p p m以上で55 p p m未満のものを「3」、55 p p m以上で60 p p m未満のものを「2」、60 p p m以上のものを「1」として評価した。結果を表3、表4に示した。

【0142】

〔耐クラック性の評価〕

上記「評価基板の作製」と同様にソルダーレジストを形成した評価用積層体基板を、－65℃の大気中に15分間晒した後、180℃／分の昇温速度で昇温し、次いで、150℃の大気中に15分間晒した後、180℃／分の降温速度で降温する熱サイクルを1000回繰り返した。このような環境下に晒した後、評価用積層体基板の永久レジスト膜のクラック及び剥離程度を100倍の金属顕微鏡により観察し、次の基準で評価した。すなわち、2mm角の開口部の10箇所を確認して永久レジスト膜のクラック及び剥離を全く観察できなかったものは「3」とし、10箇所中2箇所以下でクラック及び剥離が観察されたものを「2」、10箇所中3箇所以上でクラック及び剥離が観察されたものを「1」として評価した。結果を表3、表4に示した。

【0143】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
解像性	3	3	3	3	3	3
金めっき耐性	3	3	3	3	3	3
HAST耐性	3	3	3	3	3	4
T _g	4	4	4	3	3	3
CTE	3	3	4	3	3	3
耐クラック性	3	3	3	3	3	3

【0144】

【表4】

	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
解像性	1	2	3	3	3	3
金めっき耐性	2	3	2	2	2	1
HAST耐性	1	3	2	2	1	1
T _g	3	3	1	2	2	2
CTE	3	2	1	2	1	1
耐クラック性	3	2	2	2	1	1

【0145】

表3及び表4より、本発明の感光性樹脂組成物は、解像性及び金めっき耐性といった、ソルダーレジストにおいて一般的に要求される諸特性に加え、特にH A S T耐性、高耐熱性（T_g、耐クラック性）に優れていることが分かる。また、C T Eの低減にも有効であることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

F I

テーマコード (参考)

H 0 5 K 3/28

D

Fターム(参考) 2H125 AC31 AC34 AC36 AC37 AC54 AC57 AC63 AC72 AD06 AD07
AE08P AE12P AM23P AM32P AN47P AN61P AN65P AN82P AN94P AP09P
AP11P BA05P BA16P BA20P BA22P CA13 CB05 CC01 CC13 CD29P
CD40
5E314 AA27 AA32 AA42 BB06 BB10 CC02 CC07 CC15 DD06 DD07
FF05 GG01 GG09