



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本 (11)公開編號：TW 202428447 A

(43)公開日：中華民國 113 (2024) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：112141000 (22)申請日：中華民國 112 (2023) 年 10 月 26 日

(51)Int. Cl. : **B32B27/00 (2006.01)** **B32B7/02 (2019.01)**
G03F7/004 (2006.01) **G03F7/09 (2006.01)**
G03F7/16 (2006.01) **G03F7/20 (2006.01)**
G03F7/32 (2006.01) **G03F7/40 (2006.01)**
H05K3/46 (2006.01)

(30)優先權：2022/10/28 日本 2022-173663

(71)申請人：日商太陽控股股份有限公司 (日本) TAIYO HOLDINGS CO., LTD. (JP)
日本

(72)發明人：小笠原郁弥 OGASAWARA, FUMIYA (JP)；岡本大地 OKAMOTO, DAICHI (JP)；
志村優之 SHIMURA, MASAYUKI (JP)

(74)代理人：陳豫宛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 37 頁

(54)名稱
積層體、硬化物，包含該硬化物之印刷線路板及其製造方法

(57)摘要

本發明提供一種積層體，其可有效率地形成兼具優異之通孔形成性與高介電特性的絕緣層。一種積層體，其具有第一膜及兩個樹脂組成物層，在第一膜之一側的面上設置對鹼性水溶液具有溶解性或膨潤性之感光性樹脂組成物層，在該感光性樹脂組成物層中與接觸第一膜之面為相反側的面上設置對有機溶劑具有溶解性或膨潤性之非感光性樹脂組成物層，將使感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層對有機溶劑的溶解速度 A 與非感光性樹脂組成物層對有機溶劑的溶解速度 B 的比調整在特定範圍。

The present invention provides a laminate that can efficiently form an insulating layer having both excellent hole formability and high dielectric properties. A laminate having a first film and two resin composition layers, a photosensitive resin composition layer having solubility or swelling property with respect to an alkaline aqueous solution provided on one side of the first film, and in the photosensitive resin composition layer, a non-photosensitive resin composition layer having solubility or swelling property in organic solvents is provided on the surface opposite to the surface contacting the first film, so that the ratio of the dissolution rate A of the cured layer obtained by photocuring the photosensitive resin composition layer to the organic solvent and the dissolution rate B of the non-photosensitive resin composition layer to the organic solvent is adjusted to a specific range.

【發明摘要】

【中文發明名稱】 積層體、硬化物，包含該硬化物之印刷線路板及其製造方法

【英文發明名稱】 LAMINATE, HARDENED MATERIAL, PRINTED CIRCUIT BOARD CONTAINING THE HARDENED MATERIAL, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明提供一種積層體，其可有效率地形成兼具優異之通孔形成性與高介電特性的絕緣層。一種積層體，其具有第一膜及兩個樹脂組成物層，在第一膜之一側的面上設置對鹼性水溶液具有溶解性或膨潤性之感光性樹脂組成物層，在該感光性樹脂組成物層中與接觸第一膜之面為相反側的面上設置對有機溶劑具有溶解性或膨潤性之非感光性樹脂組成物層，將使感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層對有機溶劑的溶解速度 A 與非感光性樹脂組成物層對有機溶劑的溶解速度 B 的比調整在特定範圍。

【英文】

The present invention provides a laminate that can efficiently form an insulating layer having both excellent hole formability and high dielectric properties. A laminate having a first film and two resin composition layers, a photosensitive resin composition layer having solubility or swelling property with respect to an alkaline aqueous solution provided on one side of the first film, and in the photosensitive resin composition layer, a non-photosensitive resin composition layer having solubility or swelling property in organic solvents is provided on the surface opposite to the surface

contacting the first film, so that the ratio of the dissolution rate A of the cured layer obtained by photocuring the photosensitive resin composition layer to the organic solvent and the dissolution rate B of the non-photosensitive resin composition layer to the organic solvent is adjusted to a specific range.

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 積層體、硬化物，包含該硬化物之印刷線路板及其製造方法

【英文發明名稱】 LAMINATE, HARDENED MATERIAL, PRINTED CIRCUIT BOARD CONTAINING THE HARDENED MATERIAL, AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

【0001】

本發明係關於一種積層體，特別係關於一種適合用於形成絕緣層的積層體。再者，本發明亦關於一種該積層體之樹脂組成物的硬化物，包含該硬化物之印刷線路板及其製造方法。

【先前技術】

【0002】

以往，在多層印刷線路板的製造中，一般使用以環氧樹脂為主成分的熱硬化性樹脂組成物作為絕緣層，並使用二氧化碳雷射在熱硬化性樹脂組成物的硬化物形成通孔，藉此使層間導通。又，在所謂增層基板的製造中，一般使用乾膜型樹脂組成物用於形成絕緣層。所述乾膜型樹脂組成物可藉由使用積層裝置熱壓接於印刷線路板的表面，而形成平坦的樹脂組成物層，故有印刷線路板容易高多層化的優點。

【0003】

近年來，包含增層基板之半導體封裝體中，隨著其高性能化而通孔小徑化，通孔的數量亦有增加傾向。為了滿足包含增層基板之半導體封裝體中的該等要

求，使用以往的二氧化碳雷射之通孔形成中，難以形成小徑通孔，而使用 UV-YAG 雷射之通孔形成中，雖然可形成小徑通孔，但有通孔形成速度慢、製造成本高的問題。

【0004】

於是，代替使用以往的二氧化碳雷射或 UV-YAG 雷射之通孔形成，而研究使用微影法之通孔形成。例如，專利文獻 1 中提出了一種使用光感應性增層薄膜來進行通孔形成的技術。

【0005】

然而，在近年來的微影法中，主流係使用鹼性溶液進行顯影，為了能夠以所述鹼性溶液進行顯影，如專利文獻 1 中提出之技術所述，必須使樹脂組成物中含有大量羧基或酚性羥基等高極性官能基。因此，由所述樹脂組成物所形成之硬化物(絕緣層)中，具有在原本絕緣層所要求之高介電特性(低介電常數、低介電損耗正切等)方面有所限制的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]日本特開 2012-97246 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

【0007】

所述狀況下，存在下述技術課題：提供一種可有效率地形成兼具優異之通孔形成性與作為絕緣層之優異介電特性之絕緣層的積層體。

【0008】

因此，本發明之目的係提供一種可有效率地形成兼具所述優異之通孔形成性與高介電特性之絕緣層的積層體。又，本發明之另一目的係提供一種藉由使上述積層體的樹脂組成物層硬化而得之硬化物，包含該硬化物之印刷線路板及其製造方法。

[解決課題之手段]

【0009】

本案發明人等進行深入研究的結果，藉由一種積層體，其具有第一膜及兩個樹脂組成物層，在第一膜之一側的面上設置對鹼性水溶液具有溶解性或膨潤性之感光性樹脂組成物層，在該感光性樹脂組成物層中與接觸第一膜之面為相反側的面上設置對有機溶劑具有溶解性或膨潤性之非感光性樹脂組成物層，將使感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層對有機溶劑的溶解速度 $A[\mu\text{m/s}]$ 與非感光性樹脂組成物層對有機溶劑的溶解速度 $B[\mu\text{m/s}]$ 的比調整在特定範圍，而得出可解決上述課題的見解。本發明係鑒於所述見解而完成。亦即，本發明之要旨如下。

【0010】

[1]一種積層體，其特徵在於包含：

第一膜；

感光性樹脂組成物層，其設於該第一膜之一側的面上且對鹼性水溶液具有溶解性或膨潤性；及

非感光性樹脂組成物層，其設於該感光性樹脂組成物層中與接觸該第一膜之面為相反側的面上且對有機溶劑具有溶解性或膨潤性，

其中，使該感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層對有機溶劑的溶解速度 $A[\mu\text{m/s}]$ 與該非感光性樹脂組成物層對有機溶劑的溶解速度 $B[\mu\text{m/s}]$ 的比 $M=B/A$ 滿足 $7 \leq M$ 。

[2]如[1]所述之積層體，其中，該感光性樹脂組成物含有含羧基之樹脂及含經基之樹脂中的任一者或兩者。

[3]如[1]或[2]所述之積層體，其中，該非感光性樹脂組成物含有熱硬化性樹脂。

[4]如[1]至[3]中任一項所述之積層體，其係用於形成絕緣層。

[5]一種製造方法，其係包含絕緣層之印刷線路板的製造方法，其特徵在於包含：

(a)將基材與如[1]所述之積層體以該基材之一側的面與該積層體之非感光性樹脂組成物層的表面接觸的方式積層的步驟；

(b)對該積層體的感光性樹脂組成物層以圖案狀進行光照射而使其硬化的步驟；

(c)使該以圖案狀硬化之感光性樹脂組成物層與鹼性水溶液接觸而顯影，形成該圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物的步驟；

(d)隔著該圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物使該積層體的非感光性樹脂組成物層與有機溶劑接觸而顯影，將與該圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物的圖案對應的圖案形成於該非感光性樹脂組成物層的步驟；及

(e)藉由將形成有該圖案之非感光性樹脂組成物層加熱使其硬化而形成該絕緣層的步驟。

[6]如[5]所述之製造方法，其進一步包含：(f)將該圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物去除的步驟。

[發明之效果]

【0011】

根據本發明，可提供一種可有效率地形成兼具優異之通孔形成性與高介電特性之絕緣層的積層體，藉由使該積層體的樹脂組成物層硬化而得之硬化物，

包含該硬化物之印刷線路板及其製造方法。特別是，根據本發明，可兼具在以微影法進行之絕緣層的圖案形成中難以兼具的絕緣層的優異之通孔形成性與高介電特性。

【圖式簡單說明】

無。

【實施方式】

【0012】

[積層體]

本發明之積層體的特徵在於包含：第一膜；感光性樹脂組成物層，其設於該第一膜之一側的面上且對鹼性水溶液具有溶解性或膨潤性；及非感光性樹脂組成物層，其設於該感光性樹脂組成物層中與接觸該第一膜之面為相反側的面上且對有機溶劑具有溶解性或膨潤性，其中，將使該感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層(以下亦簡稱為「感光性樹脂組成物的硬化物層」)對有機溶劑的溶解速度 $A[\mu\text{m/s}]$ 與該非感光性樹脂組成物層對有機溶劑的溶解速度 $B[\mu\text{m/s}]$ 的比調整在特定範圍。亦即，本發明之積層體係將第一膜、感光性樹脂組成物層及非感光性樹脂組成物層按此順序積層之積層體。本發明之積層體較佳係作為乾膜使用，更佳係作為用以形成絕緣層、特佳為用以形成多層印刷線路板之層間絕緣層的乾膜使用。

【0013】

本發明之積層體除了第一膜及各樹脂組成物層以外，亦可包含其他層。例如，可在第一膜與感光性樹脂組成物層之間以及感光性樹脂組成物層與非感光

性樹脂組成物層之間的一者或兩者設置中間層等，亦可在非感光性樹脂組成物層中與感光性樹脂組成物層相接之面為相反側的面上設置第二膜。

以下，針對構成本發明之積層體的各要件進行詳細敘述。

【0014】

<感光性樹脂組成物層>

(感光性樹脂組成物)

作為構成感光性樹脂組成物層之感光性樹脂組成物，只要是具有光硬化性，且對鹼性水溶液具有溶解性或膨潤性之樹脂組成物則可使用，並無特別限制。作為所述樹脂組成物，例如可使用包含具有羧基、羥基(包含酚性羥基)等官能基之光硬化性樹脂作為主成分的樹脂組成物。所述光硬化性樹脂可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0015】

作為感光性樹脂組成物，可使用含有含羧基之樹脂的組成物。作為含羧基之樹脂，可使用分子中具有羧基的以往習知之各種樹脂。藉由感光性樹脂組成物含有含羧基之樹脂，可賦予感光性樹脂組成物層顯影性。特別是分子中具有乙烯屬不飽和雙鍵的感光性含羧基之樹脂，從光硬化性及耐顯影性方面而言為較佳。乙烯屬不飽和雙鍵較佳為源自丙烯酸或甲基丙烯酸或者該等之衍生物。僅使用不具有乙烯屬不飽和雙鍵的含羧基之樹脂時，為了使組成物具有光硬化性，必須併用下述分子中具有多個乙烯屬不飽和基之化合物，即光聚合性單體。作為含羧基之樹脂的具體例，可列舉如下化合物(可為寡聚物及聚合物之任一者)。

【0016】

(1)藉由(甲基)丙烯酸等不飽和羧酸與苯乙烯、 α -甲苯乙烯、(甲基)丙烯酸低級烷酯、異丁烯等含不飽和基之化合物的共聚合而得的含羧基之樹脂。

【0017】

(2)藉由脂肪族二異氰酸酯、分支脂肪族二異氰酸酯、脂環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等二異氰酸酯與二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等含羧基之二醇化合物及聚碳酸酯系多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚烯烴系多元醇、丙烯酸系多元醇、雙酚 A 系環氧烷加成物二醇、具有酚性羥基及醇性羥基之化合物等二醇化合物的加成聚合反應而得的含羧基之胺基甲酸酯樹脂。

【0018】

(3)藉由二異氰酸酯與雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、聯二甲酚(bixylenol)型環氧樹脂、聯苯酚型環氧樹脂等 2 官能環氧樹脂與(甲基)丙烯酸等具有乙烯屬不飽和雙鍵之單羧酸化合物之反應物的部分酸酐改質物、含羧基之二醇化合物及二醇化合物的加成聚合反應而得的含羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

【0019】

(4)於上述(2)或(3)之樹脂的合成中加入(甲基)丙烯酸羥烷酯等分子內具有 1 個羥基與 1 個以上之(甲基)丙烯醯基的化合物，以進行末端(甲基)丙烯酸基化而成的含羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

【0020】

(5)於上述(2)或(3)之樹脂的合成中加入異佛爾酮二異氰酸酯與新戊四醇三丙烯酸酯之等莫耳反應物等分子內具有 1 個異氰酸酯基與 1 個以上之(甲基)丙烯醯基的化合物，以進行末端(甲基)丙烯酸基化而成的含羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

【0021】

(6)使(甲基)丙烯酸與 2 官能或其以上之多官能(固態)環氧樹脂反應，以使雙質子酸酐加成至存在於側鏈之羥基而成的含羧基之感光性樹脂。

【0022】

(7)對於進一步以環氧氯丙烷(epichlorohydrin)使 2 官能(固態)環氧樹脂之羥基環氧化的多官能環氧樹脂，使(甲基)丙烯酸與其反應，以使雙質子酸酐加成至所生成之羥基而成的含羧基之感光性樹脂。

【0023】

(8)使己二酸、苯二甲酸、六氫酞酸等二羧酸與 2 官能氧雜環丁烷樹脂反應，以使鄰苯二甲酸酐、四氫酞酐、六氫酞酸等雙質子酸酐加成至所生成之 1 級羥基而成的含羧基之聚酯樹脂。

【0024】

(9)對於 1 分子中具有多個環氧基之環氧化合物，使對羥基苯乙醇等 1 分子中具有至少 1 個醇性羥基與 1 個酚性羥基之化合物及(甲基)丙烯酸等含不飽和基之單羧酸進行反應，並使馬來酸酐、四氫酞酐、苯偏三酸酐、苯均四酸酐、己二酸等多元酸酐對於所得之反應生成物的醇性羥基進行反應而得的含羧基之感光性樹脂。

【0025】

(10)對於使 1 分子中具有多個酚性羥基之化合物與環氧乙烷、環氧丙烷等環氧烷進行反應而得之反應生成物，使含不飽和基之單羧酸與其反應，並使多元酸酐與所得之反應生成物進行反應而得的含羧基之感光性樹脂。

【0026】

(11)對於使 1 分子中具有多個酚性羥基之化合物與碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等環狀碳酸酯化合物進行反應而得之反應生成物，使含不飽和基之單羧酸與其反應，並使多元酸酐與所得之反應生成物進行反應而得的含羧基之感光性樹脂。

【0027】

(12)進一步將 1 分子內具有 1 個環氧基與 1 個以上之(甲基)丙烯酸鹽基的化合物加成至前述(1)至(11)之樹脂而成的含羧基之感光性樹脂。

此外，在本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係統稱丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及該等之混合物的用語，其他類似表達亦為相同。

【0028】

含羧基之樹脂的酸價較佳為 30~150mgKOH/g，更佳為 50~120mgKOH/g。藉由含羧基之樹脂的酸價為 30mgKOH/g 以上，感光性樹脂組成物的顯影性變得良好。另一方面，藉由含羧基之樹脂的酸價為 150mgKOH/g 以下，可抑制顯影液所導致之曝光部溶解、以及其所導致之曝光部與未曝光部無差別地溶解剝離，而可輕易地描繪良好的光阻圖案。

【0029】

含羧基之樹脂的重量平均分子量因其樹脂骨架而異，一般較佳為 2,000~150,000，更佳為 5,000~100,000。藉由含羧基之樹脂的重量平均分子量為 2,000 以上，可抑制隨著感光性樹脂組成物在曝光後的塗膜之耐濕性降低而在顯影時的膜損耗，結果，可抑制通孔形成性降低。另一方面，藉由含羧基之樹脂的重量平均分子量為 150,000 以下，可提升感光性樹脂組成物的顯影性及儲藏穩定性。此外，含羧基之樹脂的重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測量。

【0030】

作為感光性樹脂組成物，可代替上述含羧基之樹脂，或與含羧基之樹脂組合，而使用含有含羥基之樹脂的組成物。作為含羥基之樹脂，較佳為使用含酚性羥基之樹脂。此外，在本說明書中，「含羥基之樹脂」係指含有羥基且不含有羧基的樹脂。作為含羥基之樹脂的具體例，可列舉如下化合物(可為寡聚物及聚合物之任一者)。

【0031】

(1)藉由具有羥基與(甲基)丙烯酸基之化合物(例如,(甲基)丙烯酸羥基低級烷酯)等與(甲基)丙烯酸低級烷酯、異丁烯等含不飽和基之化合物進行共聚合而得的含官能基羥基之樹脂。

【0032】

(2)使用具有一個以上之聯苯骨架、伸苯基骨架等骨架且具有酚性羥基之化合物、苯酚、鄰甲酚、對甲酚、間甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、兒茶酚、間苯二酚、對苯二酚、甲對苯二酚、2,6-二甲對苯二酚、三甲對苯二酚、鄰苯三酚、間苯三酚等含酚性羥基之化合物所合成的具有各種骨架的含酚性羥基之樹脂。

【0033】

(3)苯酚酚醛清漆樹脂、烷基苯酚酚醛清漆樹脂、雙酚 A 酚醛清漆樹脂、雙環戊二烯型酚醛樹脂、Xylok 型酚醛樹脂、萘烯改質酚醛樹脂、聚乙烯苯酚類、雙酚 F、雙酚 S 型酚醛樹脂、聚對羥基苯乙烯、萘酚與醛類之縮合物、二羥萘與醛類之縮合物等習知慣用的酚醛樹脂。

【0034】

含羥基之樹脂的重量平均分子量因其樹脂骨架而異，可設為與上述含羧基之樹脂為相同程度。又，與含羧基之樹脂相同，含羥基之樹脂的重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析法(GPC)進行測量。

【0035】

感光性樹脂組成物中的上述各樹脂的含量，只要可發揮本發明之效果，則並無特別限定，例如，相對於感光性樹脂組成物的總質量，在固體成分換算下，可設為 10~50 質量%等。此外，如含羧基之樹脂與含羥基之樹脂的組合之類，組合多種樹脂使用的情況下，上述含量係基於多種樹脂的總質量。

【0036】

(光聚合性單體)

可視需求於感光性樹脂組成物中摻合光聚合性單體。光聚合性單體係具有乙烯屬不飽和雙鍵之單體。作為所述光聚合性單體，可舉例如慣用習知的聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、碳酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧(甲基)丙烯酸酯等。具體而言，可使用適當選自丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸環己酯等丙烯酸烷酯類；丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯等丙烯酸羥烷酯類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇等環氧烷衍生物的單或二丙烯酸酯類；N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N,N-二甲胺基丙基丙烯醯胺等丙烯醯胺類；丙烯酸 N,N-二甲胺乙酯、丙烯酸 N,N-二甲胺丙酯等丙烯酸胺烷酯類；己二醇、三羥甲基丙烷、新戊四醇、雙三羥甲基丙烷、二新戊四醇、三聚異氰酸參羥乙酯等多元醇或該等之環氧烷加成物、或 ϵ -己內酯加成物等多元丙烯酸酯類；丙烯酸苯氧酯、雙酚 A 二丙烯酸酯等酚類或該等之環氧烷加成物等多元丙烯酸酯類；甘油二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、三聚異氰酸三縮水甘油酯等縮水甘油醚之丙烯酸酯類；並不限於上述，還有將聚醚多元醇、聚碳酸酯二醇、羥基末端聚丁二烯、聚酯多元醇等多元醇直接丙烯酸酯化、或透過二異氰酸酯而胺基甲酸酯丙烯酸酯化之丙烯酸酯類及三聚氰胺丙烯酸酯，以及與該丙烯酸酯對應之各甲基丙烯酸酯類中的至少任一種使用。所述光聚合性單體亦可作為反應性稀釋劑使用。光聚合性單體可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0037】

光聚合性單體特別是在使用不具有乙烯屬不飽和雙鍵的非感光性含羧基之樹脂時，為了使組成物為光硬化性，必須併用光聚合性單體，故為有效。

【0038】

(光聚合起始劑)

可視需求於感光性樹脂組成物中摻合光聚合起始劑。作為光聚合起始劑，可使用任一種習知者。光聚合起始劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0039】

作為光聚合起始劑，具體而言，可舉例如：氧化雙-(2,6-二氯苯甲醯基)苯基磷、氧化雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基磷、氧化雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-丙基苯基磷、氧化雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-1-萘基磷、氧化雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)苯基磷、氧化雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基磷、氧化雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基磷、氧化雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基磷等氧化雙醯基磷類；氧化 2,6-二甲氧基苯甲醯基二苯基磷、氧化 2,6-二氯苯甲醯基二苯基磷、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基膦酸甲酯、氧化 2-甲基苯甲醯基二苯基磷、三甲基乙醯基苯基膦酸異丙基酯、氧化 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷等氧化單醯基磷類；苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)膦酸乙酯、1-羥基-環己基苯基酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮、2-羥基-1- { 4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基 } -2-甲基-丙-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮等羥基苯乙酮類；苯偶姻、苄基、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻正丙醚、苯偶姻異丙醚、苯偶姻正丁醚等苯偶姻類；苯偶姻烷醚類；二苯甲酮、對甲基二苯甲酮、米其勒酮(Michler's ketone)、甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-雙二乙胺基二苯甲酮等二苯甲酮類；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-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基)苯基]-1-丁酮、N,N-二甲胺基苯乙酮等苯乙酮類；噻噸酮、2-乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮等噻噸酮類；蒽醌、氯蒽醌、2-甲基蒽

醌、2-乙基蒽醌、2-三級丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌、2-胺基蒽醌等蒽醌類；苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等縮酮類；苯甲酸乙基-4-二甲胺基酯、苯甲酸 2-(二甲胺基)乙酯、對二甲基苯甲酸乙酯等苯甲酸酯類；1,2-辛二酮，1-[4-(苯硫基)苯基]-，2-(鄰苯甲醯肟)、乙酮，1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-呿唑-3-基]-，1-(鄰乙醯基肟)等肟酯類；雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦、雙(環戊二烯基)-雙[2,6-二氟-3-(2-(1-吡啶-1-基)乙基)苯基]鈦等二茂鈦類；2-二甲胺基-2-(4-甲基-苄基)-1-(4-嗎啉基苯基)-丁-1-酮等、烷基苯嗎啉代苯醚 2-硝基苳、丁偶姻、大茴香偶姻乙醚、偶氮雙異丁腈、二硫化四甲基秋蘭姆等。

【0040】

亦可與上述光聚合起始劑併用而使用光起始助劑或敏化劑。作為光起始助劑或敏化劑，可列舉：苯偶姻化合物、蒽醌化合物、噻噸酮化合物、縮酮化合物、二苯甲酮化合物、3 級胺化合物、氧蒽酮化合物等。特佳為使用 2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、4-異丙基噻噸酮等噻噸酮化合物。藉由包含噻噸酮化合物，可提升深部硬化性。該等化合物亦具有可用作光聚合起始劑的情況，但較佳為與光聚合起始劑併用。又，光起始助劑或敏化劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0041】

此外，該等光聚合起始劑、光起始助劑及敏化劑會吸收特定的波長，因此可能視情況而感度變低，而發揮作為紫外線吸收劑的功能。然而，該等成分並非僅用於提升感光性樹脂組成物的感度。可視需求吸收特定波長的光線，提高表面的光反應性，使光阻的線條形狀及開口變成垂直、錐狀、倒錐狀，同時提升線寬及開口徑的精度。

【0042】

(填料)

感光性樹脂組成物中，為了提高其塗膜的物理強度或溶解速度等，可視需求摻合填料。作為所述填料，可使用習知的無機或有機填料，特佳為使用硫酸鋇、球狀二氧化矽、水滑石及滑石。再者，為了獲得白色的外觀或阻燃性，亦可將氧化鈦、金屬氧化物、氫氧化鋁等金屬氫氧化物用作體質顏料填料。填料可進行表面處理，亦可不進行表面處理。又，填料可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0043】

(有機溶劑)

本發明之硬化性樹脂組成物中，以其製備或是塗布於基板或薄膜時的黏度調整等為目的，可摻合有機溶劑。作為有機溶劑，例如可使用甲乙酮、環己酮等酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烴類；賽路蘇、甲基賽路蘇、丁基賽路蘇、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二乙醚、二乙二醇單甲醚乙酸酯、三丙二醇單甲醚等二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、乙酸賽路蘇、乙酸丁賽路蘇、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、碳酸丙烯酯等酯類；辛烷、癸烷等脂肪族烴類；石油醚、石油腦、溶劑石油腦等石油系溶劑等習知慣用的有機溶劑。有機溶劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0044】

在本發明中，有機溶劑的揮發乾燥可使用熱風循環式乾燥爐、IR 爐、加熱板、對流烘箱等(使用具備以蒸氣進行空氣加熱方式之熱源者來使乾燥機內的熱風逆流接觸的方法及從噴嘴吹至支撐體的方式)進行。

【0045】

(其他添加成分)

可視需求於感光性樹脂組成物中進一步摻合著色劑、光起始助劑、氰酸酯化合物、彈性體、巰化合物、胺基甲酸酯化觸媒、觸變劑、助黏劑、嵌段共聚物、鏈轉移劑、聚合抑制劑、銅抑制劑(copperinhibitor)、抗氧化劑、防鏽劑、有機膨潤土、微晶高嶺石等增黏劑、聚矽氧系、氟系、高分子系等消泡劑及均染劑之至少任一種、咪唑系、噻唑系、三唑系等矽烷偶合劑、膦酸鹽、磷酸酯衍生物、膦氮烯化合物等磷化合物等阻燃劑等成分、熱硬化性成分。該等其他添加成分可使用電子材料領域中的習知者。其他添加成分可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。感光性樹脂組成物中的其他添加成分的含量，只要可發揮本發明之效果，則並無特別限定，可因應其他添加成分的種類、賦予感光性樹脂組成物之預期性質等而適當調整。

【0046】

感光性樹脂組成物層可使用適當選擇上述各成分進行製備及成形而成者，亦可使用市售品。作為可用作感光性樹脂組成物層之市售品，可舉例如：Resonac Corporation.製感光性增層薄膜 PV-F008 等。

【0047】

<非感光性樹脂組成物層>

(非感光性樹脂組成物)

作為構成非感光性樹脂組成物層之非感光性樹脂組成物，只要實質上不具有光硬化性，且實質上對鹼性水溶液不具有溶解性或膨潤性而對有機溶劑具有溶解性或膨潤性之樹脂組成物則可使用，並無特別限制。作為所述樹脂組成物，例如可使用包含實質上不具有羧基、酚性羥基等官能基之熱硬化性樹脂作為主成分的樹脂組成物(亦即，熱硬化性樹脂組成物)。

【0048】

作為構成熱硬化性樹脂組成物之熱硬化性樹脂，習知者皆可使用。例如可使用：三聚氰胺樹脂、苯胍吡樹脂、三聚氰胺衍生物、苯胍吡衍生物等胺基樹脂、異氰酸酯化合物、封端異氰酸酯化合物、環碳酸酯化合物、環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、噁唑啉化合物、環硫化物(episulfide)樹脂、雙馬來醯亞胺、碳二亞胺樹脂等習知的熱硬化性樹脂。該等各熱硬化性樹脂可為單官能，亦可為多官能。作為熱硬化性樹脂，較佳為使用環氧化合物(環氧樹脂)。熱硬化性樹脂可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。上述各熱硬化性樹脂之中，較佳為分子中具有環狀醚基或環狀硫醚基(以下亦稱為「環狀(硫)醚基」)之熱硬化性樹脂。具體而言，較佳為使用分子中具有環氧基之環氧化合物、分子中具有氧雜環丁烷基之氧雜環丁烷化合物、分子中具有噁唑啉基之噁唑啉化合物、分子中具有硫醚基之環硫樹脂等。熱硬化性樹脂特佳為包含選自於由環氧化合物、多官能氧雜環丁烷化合物及噁唑啉化合物所構成之群組的一種以上。藉由非感光性樹脂組成物包含該等化合物作為熱硬化性樹脂，可賦予所得之硬化物(絕緣層)優異的耐熱性、化學抗性、密合性。

【0049】

作為環氧化合物，可列舉：環氧化植物油；雙酚 A 型環氧樹脂；對苯二酚型環氧樹脂；雙酚型環氧樹脂；硫醚型環氧樹脂；溴化環氧樹脂；酚醛清漆型環氧樹脂；苯酚酚醛清漆型環氧樹脂；聯苯酚酚醛清漆型環氧樹脂；雙酚 F 型環氧樹脂；氫化雙酚 A 型環氧樹脂；縮水甘油胺型環氧樹脂；乙內醯脲型環氧樹脂；脂環式環氧樹脂；三羥基苯基甲烷型環氧樹脂；聯二甲酚(bixylenol)型或聯苯酚型環氧樹脂或該等之混合物；雙酚 S 型環氧樹脂；雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；四羥苯基乙烷型環氧樹脂；雜環式環氧樹脂；二縮水甘油鄰苯二甲酸樹脂；四縮水甘油二甲酚乙烷樹脂；含萘基之環氧樹脂；具有雙環戊二烯骨架之環氧樹脂；甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚合系環氧樹脂；環己基馬來醯亞胺與

甲基丙烯酸縮水甘油酯之共聚合環氧樹脂；環氧改質之聚丁二烯橡膠衍生物；CTBN 改質環氧樹脂等，但並不限定於此。該等環氧樹脂可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0050】

作為氧雜環丁烷化合物，較佳為使用 1 分子中具有兩個以上之氧雜環丁烷基的多官能氧雜環丁烷化合物。作為多官能氧雜環丁烷化合物，可舉例如：雙[(3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]醚、雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]醚、1,4-雙[(3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基)甲基]苯、丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲酯及該等之寡聚物或共聚物等多官能氧雜環丁烷類，此外還可列舉：氧雜環丁烷醇與酚醛清漆樹脂、聚(對羥基苯乙烯)、卡多(cardo)型雙酚類、杯芳烴(calixarene)類、間苯二酚杯芳烴(calixresorcinarene)類、或矽倍半氧烷等具有羥基之樹脂的醚化物等。此外，亦可列舉具有氧雜環丁烷環之不飽和單體與(甲基)丙烯酸烷酯的共聚物等。

【0051】

作為噁唑啉化合物，可舉例如：1 分子中可具有兩個以上之噁唑啉基的化合物。作為所述噁唑啉化合物，可舉例如：含噁唑啉基之單體的聚合物、含噁唑啉基之單體與其他單體的共聚物等的含噁唑啉基之聚合物。作為含噁唑啉基之單體，可舉例如：2-乙基-2-噁唑啉、2-乙基-4-甲基-2-噁唑啉、2-乙基-5-甲基-2-噁唑啉、2-異丙基-2-噁唑啉、2-異丙基-4-甲基-2-噁唑啉、2-異丙基-5-乙基-2-噁唑啉、2-異丙基-2-噁唑啉、2-異丙基-4,4-二甲基-2-噁唑啉等。

【0052】

作為環硫樹脂，可舉例如：任意環氧化合物中構成環氧基之氧原子經取代成硫原子之化合物。作為環氧化合物，可列舉與上述相同者。又，作為將環氧化合物中構成環氧基之氧原子取代成硫原子的方法，可使用以往習知的方法。

【0053】

作為三聚氰胺衍生物、苯胍吡衍生物等胺基樹脂，可列舉：脛甲基三聚氰胺化合物、脛甲基苯胍吡化合物、脛甲基乙炔脲化合物及脛甲基尿素化合物等。

【0054】

亦可摻合多異氰酸酯化合物作為異氰酸酯化合物。作為多異氰酸酯化合物，可列舉：4,4'-二苯甲烷二異氰酸酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、鄰伸萘基二異氰酸酯、間伸萘基二異氰酸酯及2,4-甲伸苯基二聚物等芳香族多異氰酸酯；四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、4,4-亞甲基雙(環異氰酸己酯)及異佛爾酮二異氰酸酯等脂肪族多異氰酸酯；雙環庚烷三異氰酸酯等脂環式多異氰酸酯；以及先前所列舉的異氰酸酯化合物之加成物、縮二脲(biuret)體及三聚異氰酸酯體等。

【0055】

作為封端異氰酸酯化合物，可使用異氰酸酯化合物與異氰酸酯封端劑的加成反應生成物。作為可與異氰酸酯封端劑反應之異氰酸酯化合物，可舉例如上述多異氰酸酯化合物等。作為異氰酸酯封端劑，可舉例如：酚系封端劑；內醯胺系封端劑；活性亞甲基系封端劑；醇系封端劑；脞系封端劑；硫醇系封端劑；酸醯胺系封端劑；醯亞胺系封端劑；胺系封端劑；咪唑系封端劑；亞胺系封端劑等。

【0056】

非感光性樹脂組成物中的熱硬化性樹脂的含量，只要可發揮本發明之效果，則並無特別限定，例如，相對於非感光性樹脂組成物的總質量，在固體成分換算下，可設為 3~50 質量%等。

【0057】

(熱硬化觸媒)

可視需求於非感光性樹脂組成物中摻合熱硬化觸媒。作為熱硬化觸媒，可舉例如：咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥基甲基咪唑等咪唑衍生物；雙氰胺、苄基二甲胺、4-(二甲胺基)-N,N-二甲基苄胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苄胺、4-甲基-N,N-二甲基苄胺等胺化合物、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等聯胺化合物；三苯膦等磷化合物等。又，作為市售品，可舉例如：四國化成工業股份有限公司製 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2PHZ-PW、2P4BHZ、2P4MHZ(皆為咪唑系化合物的商品名)、San-Apro Ltd.製 U-CAT 3513N(二甲胺系化合物的商品名)、DBU、DBN、U-CAT SA 102(皆為二環式脒化合物及其鹽)等。並非特別限定於此，只要是環氧樹脂或氧雜環丁烷化合物之熱硬化觸媒、或是促進環氧基及氧雜環丁烷基之至少任一種與羧基的反應者即可，可單獨使用或混合兩種以上使用。又，亦可使用胍啉、乙胍啉、苯胍啉、三聚氰胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-對稱三嗪、2-乙烯基-2,4-二胺基-對稱三嗪、2-乙烯基-4,6-二胺基-對稱三嗪·異三聚氰酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-對稱三嗪·異三聚氰酸加成物等對稱三嗪衍生物，較佳係將該等亦發揮作為密合性賦予劑之功能的化合物與熱硬化觸媒併用。熱硬化觸媒可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。

【0058】

可視需求於非感光性樹脂組成物中摻合針對上述感光性樹脂組成物所說明之填料、有機溶劑及其他添加成分的一種以上。

【0059】

非感光性樹脂組成物層可使用適當選擇上述各成分進行合成及成形而成者，亦可使用市售品。作為可用作非感光性樹脂組成物層之市售品，可舉例如：太陽油墨製造股份有限公司製 Zaristo125；Ajinomoto Fine-Techno Co., Inc.製 Ajinomoto Build-up Film(註冊商標)(ABF)GX-92、GX-T31、GZ-41、GL-102 等。

【0060】

本發明之積層體係在使上述感光性樹脂組成物層與非感光性樹脂組成物層分別各自在相同的條件下溶解於相同的有機溶劑時，調整成兩者的溶解速度滿足特定關係。具體而言，在本發明之積層體中，將使感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層對特定有機溶劑的溶解速度設為 $A[\mu\text{m/s}]$ ，將非感光性樹脂組成物層對相同有機溶劑的溶解速度設為 $B[\mu\text{m/s}]$ 時，調整成兩者的比 $M(=B/A)$ 滿足 $7 \leq M$ ，較佳為調整成滿足 $10 \leq M$ ，更佳為 $15 \leq M$ ，再佳為 $20 \leq M$ 。

【0061】

如上所述，本發明之積層體包含對鹼性水溶液具有溶解性或膨潤性之感光性樹脂組成物層與對有機溶劑具有溶解性或膨潤性之非感光性樹脂組成物層的雙層結構，並將感光性樹脂組成物層對有機溶劑的溶解速度與非感光性樹脂組成物層對有機溶劑的溶解速度調整成滿足特定關係，藉此可抑制顯影時產生殘渣，再者，可兼具在以微影法進行之硬化物的圖案形成中難以兼具的優異之通孔形成性與高介電特性。亦即，將基材與本發明之積層體以基材之一側的面與本發明之積層體之非感光性樹脂組成物層的表面接觸的方式積層，藉由微影法使本發明之積層體的感光性樹脂組成物層以預期的圖案狀硬化，隔著預期的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物(亦即，作為「鑄模」)使非感光性樹脂組成物

層與有機溶劑接觸而顯影，並使其硬化，藉此可獲得預期的圖案狀之非感光性樹脂組成物的硬化物(絕緣層)。如上所述，構成非感光性樹脂組成物之非感光性樹脂中，由於羧基或酚性羥基等高極性官能基的含量低，因此由本發明之積層體所形成之絕緣層可具有絕緣層所要求的高介電特性。此外，在本說明書中，關於介電特性，「高」或「優異」係指介電常數低的狀態、介電損耗正切低的狀態之至少一者。又，如上所述，根據本發明之積層體，藉由微影法獲得具有預期圖案之感光性樹脂組成物的硬化物，且將其硬化物作為鑄模而獲得具有預期圖案之非感光性樹脂組成物的硬化物，因此相較於以往的使用二氧化碳雷射或 UV-YAG 雷射之圖案形成，能夠以優異的通孔形成性有效率地形成具有預期圖案之絕緣層。

【0062】

在本發明中，本發明之積層體中的感光性樹脂組成物層及非感光性樹脂組成物之硬化物層的溶解速度係依照實施例中記載之工序進行測量。

<第一膜>

【0063】

在本發明之積層體中，作為第一膜，只要為習知者則可使用，並無特別限制，例如，適合使用由聚對苯二甲酸乙二酯(PET)、聚萘二甲酸乙二酯等聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚醯胺-醯亞胺薄膜、聚丙烯薄膜、聚苯乙烯薄膜等熱塑性樹脂所構成之薄膜。該等之中，從耐熱性、機械強度、處理性等觀點來看，較佳為使用聚酯薄膜，更佳為使用 PET 薄膜。又，亦可將該等薄膜的積層體用作第一膜。

【0064】

又，如上所述之熱塑性樹脂薄膜，從機械強度提升的觀點來看，較佳為經單軸方向或雙軸方向上延伸之薄膜。

【0065】

第一膜的厚度並無特別限制，例如可設為 1~150 μm 、10~60 μm 。

【0066】

在第一膜上設置上述感光性樹脂組成物層及非感光性樹脂組成物層的方法可使用用以製造乾膜等積層體的習知慣用之方法。例如，將感光性樹脂組成物以上述有機溶劑稀釋而調整為適當的黏度，並藉由缺角輪塗布裝置、刮刀塗布裝置、唇式擠壓塗布裝置(lip coater)、桿塗布裝置(rod coater)、擠壓式塗佈裝置(squeeze coater)、反向塗布裝置、轉印輥塗布裝置、凹版塗布裝置(gravure coater)、噴塗裝置等塗布方法在第一膜上塗布成均勻的厚度，通常，以 50~130°C 的溫度進行乾燥 1~30 分鐘而獲得薄膜。接著，將非感光性樹脂組成物以上述有機溶劑稀釋而調整為適當的黏度，並藉由上述塗布方法在感光性樹脂組成物的乾燥膜上塗布成均勻的厚度，通常，以 70~110°C 的溫度進行乾燥 5~20 分鐘而獲得薄膜。此外，關於感光性樹脂組成物及非感光性樹脂組成物之任一者，塗布膜厚並無特別限制，一般而言，如上所述，適當調整各樹脂組成物的塗布膜厚以使乾燥後的膜厚為 1~150 μm ，較佳為 10~60 μm 的範圍。

【0067】

在第一膜上形成感光性樹脂組成物層，進而在感光性樹脂組成物層上形成非感光性樹脂組成物層後，以防止在非感光性樹脂組成物層的表面附著灰塵等為目的，較佳在非感光性樹脂組成物層的表面積層可剝離之第二膜。第二膜係指以接觸積層體之非感光性樹脂組成物層側的方式藉由加熱等疊層於基板等基材上而一體成形時，在疊層前從非感光性樹脂組成物層剝離的薄膜。作為可剝離之第二膜，例如，可使用聚乙烯薄膜、聚四氟乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、經表面處理之紙等，只要在剝離第二膜時，非感光性樹脂組成物層與第二膜的接著力小於非感光性樹脂組成物層與感光性樹脂組成物層的接著力即可。

【0068】

第二膜的厚度並無特別限定，例如可設為 10 μ m~150 μ m。

【0069】**<硬化物>**

本發明之硬化物係將構成上述本發明之積層體的非感光性樹脂組成物層進行硬化而得。本發明之硬化物適合用作兼具優異之通孔形成性與作為絕緣層之優異(亦即高)介電特性的絕緣層，例如，特別適合用作防焊層、增層材料。本發明之硬化物係將基材與本發明之積層體以基材之一側的面與本發明之積層體之非感光性樹脂組成物層的表面接觸的方式積層，藉由微影法使本發明之積層體的感光性樹脂組成物層以預期的圖案狀硬化，隔著預期的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物(亦即，作為「鑄模」)使非感光性樹脂組成物層與有機溶劑接觸而顯影，並使其硬化，藉此可獲得預期的圖案狀之非感光性樹脂組成物的硬化物(絕緣層)。此外，殘留圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物時，亦可將殘留之圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物去除。將殘留之感光性樹脂組成物的硬化物去除的方法，只要不損及基材及其他構件、本發明之硬化物(亦即，非感光性樹脂組成物的硬化物)，則並無特別限制，可舉例如以熱水將感光性樹脂組成物的硬化物去除的方法。

【0070】**(印刷線路板)**

本發明之印刷線路板具有由本發明之積層體所形成之非感光性樹脂組成物的硬化物(絕緣層)，本發明之印刷線路板可用作半導體裝置的構件。本發明之印刷線路板係藉由包含以下(a)~(e)步驟的製造方法(本發明之製造方法)製造：

(a)將基材與本發明之積層體以基材之一側的面與本發明之積層體之非感光性樹脂組成物層的表面接觸的方式積層的步驟；

(b)對本發明之積層體的感光性樹脂組成物層以圖案狀進行光照射而使其硬化的步驟；

(c)使以圖案狀硬化之感光性樹脂組成物層與鹼性水溶液接觸而顯影，形成圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物的步驟；

(d)隔著圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物使非感光性樹脂組成物層與有機溶劑接觸而顯影，將與圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物的圖案對應的圖案形成於非感光性樹脂組成物層的步驟；及

(e)藉由將形成有圖案之非感光性樹脂組成物層加熱使其硬化而形成絕緣層的步驟。

以下，分別針對步驟(a)~(e)進行詳細敘述。

【0071】

步驟(a)中，將基材與本發明之積層體以基材之一側的面與本發明之積層體之非感光性樹脂組成物層的表面接觸的方式積層。本發明之積層體在基材上的積層，較佳係使用真空積層裝置等，在加壓及加熱下進行。藉由使用此類真空積層裝置，在使用形成有電路之基板時，即使電路基板表面具有凹凸，由於乾膜密合於電路基板，故不會混入氣泡，又，基板表面之凹部的孔填充性亦提升。加壓條件較佳為 0.1~2.0MPa 左右，又，加熱條件較佳為 40~120℃。

【0072】

作為基材，除了預先藉由銅等形成電路之印刷線路板或可撓性印刷線路板以外，可列舉使用高頻電路用覆銅積層板等材質的所有等級(FR-4 等)的覆銅積層板，其他金屬基板、聚醯亞胺薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯薄膜、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等，其中該高頻電路用覆銅積層板係使用酚醛紙(paper phenol)、紙環氧樹脂、玻璃布環氧樹脂、玻璃聚醯亞胺、

玻璃布/不織布環氧樹脂、玻璃布/紙環氧樹脂、合成纖維環氧樹脂、氟樹脂/聚乙烯/聚苯醚、聚仲苯醚/氰酸酯等而成。

【0073】

步驟(b)中，在上述步驟(a)中將本發明之積層體積層於基材上後，透過具有預期圖案之光罩將感光性樹脂組成物層選擇性地藉由活性能量線進行曝光而使其硬化。此外，從本發明之積層體剝離第一膜的時機，只要可發揮本發明之效果，則並無特別限定，可為上述曝光前，亦可為曝光後。

【0074】

作為用於上述活性能量線所進行之曝光的曝光機，只要係裝配高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、水銀短弧燈並在 350~450nm 的範圍照射紫外線的裝置即可，再者，亦可使用直接描繪裝置(例如，利用來自電腦的 CAD 資料直接以雷射描繪影像的雷射直接成像裝置)。關於直描機的燈光源或雷射光源，可為最大波長在 350~450nm 的範圍者。用以形成影像之曝光量因膜厚等而異，但一般設為 10~1000mJ/cm²，較佳為 20~800mJ/cm² 的範圍內。

【0075】

步驟(c)中，在上述步驟(b)中使感光性樹脂組成物層以預期的圖案狀硬化後，使以預期的圖案狀硬化之感光性樹脂組成物層與鹼性水溶液接觸而顯影，形成預期的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物。

【0076】

作為在步驟(c)中用於顯影之鹼性水溶液，只要不損及基材、其他構件、非感光性樹脂組成物層，則並無特別限制，可舉例如 0.3~3 質量%碳酸鈉水溶液等稀鹼水溶液。

【0077】

為了使在步驟(c)中所形成之預期的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物的密合性、硬度等各特性優異，亦可藉由對預期的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物進一步照射活性能量線，而使預期的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物進行最終完全硬化(正式硬化)。

【0078】

步驟(d)中，將在上述步驟(c)中所形成之預期的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物作為鑄模，在非感光性樹脂組成物層上形成該預期的圖案。亦即，隔著預期的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物使非感光性樹脂組成物層與有機溶劑接觸而顯影，藉此將與形成於感光性樹脂組成物的硬化物之預期的圖案對應的圖案形成於非感光性樹脂組成物層。

【0079】

在步驟(d)中用作顯影液之有機溶劑並無特別限制，例如可使用丙酮、甲乙酮、乙酸乙酯、乙酸丁酯、具有碳原子數 1~4 之烷氧基的烷氧基乙醇、乙醇、異丙醇、丁醇、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇單丁醚、二丙二醇甲醚等。有機溶劑可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。作為單獨使用之有機溶劑，可舉例如：乙酸乙酯、二丙二醇、二丙二醇甲醚、1,1,1-三氯乙烷、N-甲基吡咯啉酮、N,N-二甲基甲醯胺、環己酮、甲乙酮、甲基異丁酮、 γ -丁內酯、丙二醇單甲醚乙酸酯(丙二醇 1-單甲醚 2-乙酸酯(PGMEA))。作為有機溶劑，較佳為使用二丙二醇甲醚。

【0080】

有機溶劑的濃度只要不損及基材及其他構件，則並無特別限制，相對於顯影液的總質量，較佳為 2~90 質量%。又，顯影液的溫度可因應顯影液所包含之有機溶劑的種類、濃度、預期的顯影性而適當設定。

【0081】

作為使非感光性樹脂組成物層與顯影液(有機溶劑)接觸的方法、亦即顯影方法，只要係用於樹脂組成物的硬化物之顯影的方法，則並無特別限制，可舉例如：浸漬方式、攪拌方式、噴塗方式、高壓噴塗方式、刷塗、拍擊等。顯影方法可單獨使用一種，亦可組合兩種以上使用。從所得之硬化物(絕緣層)的解析度進一步提升的觀點來看，較佳為使用高壓噴塗方式。

【0082】

步驟(e)中，藉由將在上述步驟(d)中所形成之預期的圖案狀之非感光性樹脂組成物層加熱使其硬化而形成絕緣層。

【0083】

將預期的圖案狀之非感光性樹脂組成物層加熱的條件，只要是在熱硬化性樹脂的硬化中使用的溫度，則並無特別限制，例如於 150~190℃進行 30~120 分鐘。

【0084】

上述步驟(e)之後，在印刷線路板上殘留有圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物時，本發明之製造方法亦可進一步包含(f)將殘留之圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物去除的步驟。將殘留之感光性樹脂組成物的硬化物去除的方法，可為與針對上述硬化物所說明的方法相同的方法。

[實施例]

【0085】

以下列舉實施例進一步詳細說明本發明，但本發明並不限定於該等實施例。此外，在實施例中，「份」及「%」的記載，若無特別說明，皆為質量基準。

【0086】

[感光性樹脂組成物 1 的製備]

依照下述所示之工序製備本實施例中使用之感光性樹脂組成物 1。

將親水性共聚物(單體組成=丁二烯 60%、丙烯酸甲酯 9%、磷酸仲乙基甲基丙烯酸酯 20%、苯乙烯 10%及二乙烯苯 1%)65 份、聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯型嵌段共聚物 35 份、日本曹達股份有限公司製液態聚丁二烯(NISSO-PB B1000)50 份及 2,6-二-三級丁基對甲酚 0.2 份於 150°C 揉合至均勻後，將溫度降至 120°C，添加 1,6-己二醇二丙烯酸酯 10 份、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯 5 份、苯偶姻甲醚 1 份及甲對苯二酚 0.02 份並進一步揉合，獲得具有光硬化性之鹼溶解性樹脂組成物(感光性樹脂組成物 1)。以使乾燥後之樹脂組成物層的厚度成為 30 μ m 的方式，將此樹脂組成物使用棒塗裝置塗布於支撐膜(東洋紡股份有限公司製聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜 TN-200，厚度 38 μ m，尺寸 30cm×30cm)上。接著，使用熱風循環式乾燥爐，於 70~90°C(平均 80°C)乾燥 20 分鐘，在支撐膜上形成感光性樹脂組成物 1 之層，作為具有感光性樹脂組成物 1 之層的積層體(薄膜)，用於後述之評價基板的製作。

【0087】

[非感光性樹脂組成物 1 的製備]

依照下述所示之工序製備本實施例中使用之非感光性樹脂組成物 1。

將日本化藥股份有限公司製聯苯/苯酚酚醛清漆型環氧樹脂 NC-3000 25 份、Mitsubishi Chemical Corporation. 製四甲基聯苯型環氧樹脂 jER(註冊商標)YX-4000 3 份、Mitsubishi Chemical Corporation. 製雙酚 F 型環氧樹脂 jER(註冊商標)807 2 份、Mitsubishi Chemical Corporation. 製雙酚 A 型環氧樹脂 jER(註冊商標)828 1.5 份、DIC CORPORATION 製萘型環氧樹脂 EPICLON(註冊商標)HP-4032 1.2 份、新日鐵化學股份有限公司製萘/四甲基聯苯骨架含有苯氧基樹脂 FX293 3 份、三光股份有限公司製 HCA-HQ(10-(2,5-二羥基苯基)-9,10-二氫-9-氧雜-10-磷雜菲-10-氧化物 (9,10-Dihydro-9-oxa-10-phosphaphenanthrene-10-oxide))1.2 份、環己酮 20 份及 Admatechs Company Limited 製二氧化矽 SO-C2 60

份揉合至均勻，獲得具有熱硬化性之樹脂組成物(非感光性樹脂組成物 1)。以使乾燥後之樹脂組成物層的厚度成為 30 μ m 的方式，將此樹脂組成物使用棒塗裝置塗布於支撐膜(東洋紡股份有限公司製聚對苯二甲酸乙二酯(PET)膜 TN-200，厚度 38 μ m，尺寸 30cm×30cm)上。接著，使用熱風循環式乾燥爐，於 70~90°C(平均 80°C)乾燥 10 分鐘，在支撐膜上形成非感光性樹脂組成物 1 之層，作為具有非感光性樹脂組成物 1 之層的積層體(薄膜)，用於後述之評價基板的製作。

【0088】

[非感光性樹脂組成物 2 的製備]

依照下述所示之工序製備本實施例中使用之非感光性樹脂組成物 2。

將 Mitsubishi Chemical Corporation.製雙酚 AF 型環氧樹脂 jER(註冊商標)YX7760 5 份、Mitsubishi Chemical Corporation.製四甲基聯苯型環氧樹脂 jER(註冊商標)YX-4000 4 份、新日鐵化學股份有限公司製萘酚芳烷基型環氧樹脂 ESN-475 8 份、DIC CORPORATION 製甲酚酚醛清漆樹脂 LA-3018 5 份、DIC CORPORATION 製的具有二環戊二烯基二酚結構之活性酯系硬化劑 EPICLON(註冊商標)HPC-8000 5 份、四國化成工業股份有限公司的咪唑系環氧樹脂硬化劑 CUREZOL (註冊商標)1B2PZ 2 份、環己酮 20 份及 Admatechs Company Limited 製二氧化矽 SO-C2 70 份揉合至均勻，獲得具有熱硬化性之樹脂組成物(非感光性樹脂組成物 2)。以使乾燥後之樹脂組成物層的厚度成為 30 μ m 的方式，將此樹脂組成物使用棒塗裝置塗布於支撐膜(東洋紡股份有限公司製聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜 TN-200，厚度 38 μ m，尺寸 30cm×30cm)上。接著，使用熱風循環式乾燥爐，於 70~90°C(平均 80°C)乾燥 10 分鐘，在支撐膜上形成非感光性樹脂組成物 2 之層，作為具有非感光性樹脂組成物 2 之層的積層體(薄膜)，用於後述之評價基板的製作。

【0089】

[評價基板的製作]

依照下述工序，將下列表 1 所示之感光性樹脂組成物層及非感光性樹脂組成物層按非感光性樹脂組成物層、感光性樹脂組成物層的順序積層於基材上，製作實施例及比較例的各評價基板。此外，表 1 中的各層的詳細內容如下。

(X-1)感光性樹脂組成物：藉由上述感光性樹脂組成物的製備例而得之感光性樹脂組成物(含有含羟基之樹脂的樹脂組成物)

(X-2)PSR-800 AUS410：太陽油墨製造股份有限公司製顯影型 PKG 基板用乾膜阻焊劑(含有含羧基之樹脂的樹脂組成物)

(Y-1)Zaristo 125G：太陽油墨製造股份有限公司製熱硬化型層間絕緣膜(包含熱硬化性樹脂之樹脂組成物)

(Y-2)非感光性樹脂組成物 1：藉由上述非感光性樹脂組成物 1 的製備例而得之非感光性樹脂組成物

(Y-3)非感光性樹脂組成物 2：藉由上述非感光性樹脂組成物 2 的製備例而得之非感光性樹脂組成物

上述(X-1)及(X-2)皆為光硬化性，且對鹼性溶液具有溶解性。又，上述(Y-1)~(Y-3)皆非光硬化性而為熱硬化性，且對有機溶劑具有溶解性。

[表 1]

		實施 例 1	實施 例 2	實施 例 3	實施 例 4	實施 例 5	實施 例 6	比較 例 1
感光性樹脂組成 物層	(X-1)感光性樹脂組成物 1	○	○	○	○	○	○	-
	(X-2)PSR-800 AUS410	-	-	-	-	-	-	○
非感光性樹脂組 成物層	(Y-1)Zaristo 125G	○	○	○	○	-	-	○
	(Y-2)非感光性樹脂組成物 1	-	-	-	-	○	-	-
	(Y-3)非感光性樹脂組成物 2	-	-	-	-	-	○	-
顯影液(有機溶 劑)	乙酸丁酯	○	-	-	-	-	-	-
	甲乙酮	-	○	-	-	-	-	-
	丙二醇單甲醚乙酸酯	-	-	○	-	-	-	-
	二丙二醇甲醚	-	-	-	○	○	○	○
評價項目	通孔形成性	◎	○	○	◎	○	◎	○
	顯影性	○	○	○	○	○	○	×
	溶解速度比	25	18	8	40	17	22	3

【0090】

使用 Nikko-Materials Co., Ltd.製真空積層裝置 CVP-300，將上述(Y-1)~(Y-3)的各非感光性樹脂組成物層(薄膜)積層於基材上，積層後在室溫下靜置 1 小時以上。此外，使用 MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY, INC.製 HL832NS 基板(藉由蝕刻去除銅箔而成者)作為基材。接著，將上述(X-1)感光性樹脂組成物或(X-2)PSR-800 AUS410 之層(薄膜)使用 Nikko-Materials Co., Ltd.製真空積層裝置 CVP-300 積層於各非感光性樹脂組成物層(薄膜)上，獲得積層有各樹脂組成物之基板(積層基板)。此外，各樹脂組成物層的積層條件係設為抽真空 20 秒鐘後，溫度 80℃，壓力 0.2MPa，加壓時間 20 秒。

【0091】

接著，對於各積層基板之感光性樹脂組成物層的表面，以使用圓孔圖案形成直徑 6mm 之圓孔的方式，使用圖案形成裝置，以 150mJ/cm²的紫外線進行曝光。曝光後，將各積層基板在室溫下靜置 60 分鐘。接著，使用鹼性溶液(1 質量 %之碳酸鈉水溶液)進行顯影，形成感光性樹脂組成物的硬化物。接著，將各積層基板上的圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物的表面整體浸漬於表 1 所示之 30℃的各顯影液 30 秒鐘進行顯影。接著，將顯影液擦去，並將殘留之感光性樹脂組成物的硬化物以熱水去除，再以 170℃加熱處理 60 分鐘，將具有直徑 6mm 之開口部的非感光性樹脂組成物之硬化物層(絕緣層)形成於各積層基板上，獲得實施例及比較例的各評價基板。

【0092】**[通孔形成性的評價]**

針對形成有非感光性樹脂組成物之硬化物層(絕緣層)的實施例 1~8 及比較例 1 之各評價基板，以光學顯微鏡將形成於絕緣層之圓孔的形狀放大 300 倍進行觀察，依照下述基準評價通孔形成性。評價結果顯示於表 1。

- ◎：圓孔的形狀極好，邊緣未發現不平整，通孔形成性優異。
- ：圓孔的形狀良好，通孔形成性優異。
- ×：圓孔的形狀擴散，確認圓孔周邊捲起或剝離，通孔形成性不充分。

【0093】

[顯影性的評價]

針對形成有非感光性樹脂組成物層(絕緣層)的實施例 1~8 及比較例 1 之各評價基板，確認是否在形成於絕緣層之圓孔底部上存在樹脂組成物的殘渣(顯影殘渣)，依照下述基準評價顯影性。評價結果顯示於表 1。

- ：在直徑 6mm 之圓孔的底部(基板表面)未確認到樹脂組成物的殘渣，顯影性優異。
- ×：在直徑 6mm 之圓孔的底部(基板表面)確認到樹脂組成物的殘渣，顯影性不充分。

【0094】

[計算溶解速度比 M]

依照下述工序測量使構成實施例 1~8 及比較例 1 之各評價基板的感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層的溶解速度 A[$\mu\text{m/s}$]及非感光性樹脂組成物層的溶解速度 B[$\mu\text{m/s}$]。

首先，在與製作上述評價基板相同的條件下，將感光性樹脂組成物層及非感光性樹脂組成物層積層於各不相同的覆銅積層板上。以 150mJ/cm^2 的紫外線對感光性樹脂組成物層進行曝光。接著，將分別積層有感光性樹脂組成物層及非感光性樹脂組成物層之各覆銅積層板浸漬於表 1 所示之 30°C 的各顯影液 30 秒鐘。以雷射顯微鏡測量在顯影液中浸漬前後的感光性樹脂組成物層及非感光性樹脂組成物層的厚度，算出各樹脂組成物層相關的溶解速度[$\mu\text{m/s}$]。根據所算出之溶解速度，算出構成實施例及比較例之各評價基板的感光性樹脂組成物之硬化物

層的溶解速度 $A[\mu\text{m/s}]$ 及非感光性樹脂組成物層的溶解速度 B 的比 $M(=B/A)$ 。結果顯示於表 1。

【0095】

非感光性樹脂組成物層的介電特性係使用 ENA 網路分析儀(Agilent Technologies 公司製)、分離柱介質諧振器(SPDR)，測量 10GHz 的介電損耗正切。確認各非感光性樹脂組成物層的介電損耗正切，Zaristo 125G 為 0.015，非感光性樹脂組成物 1 為 0.013，非感光性樹脂組成物 2 為 0.0044。

【0096】

由表 1 所示之結果可知，實施例 1~6 之各評價基板中，使感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層的溶解速度 A 與非感光性樹脂組成物層的溶解速度 B 的比 $M(=B/A)$ 為 7 以上，所形成之絕緣層具有優異的通孔形成性及顯影性。又，雖然表 1 中未顯示，但確認到形成於實施例 1~6 之各評價基板的絕緣層皆具有作為層間絕緣層之優異(亦即充分低)的介電特性。另一方面，可知比較例 1 之評價基板中，使感光性樹脂組成物光硬化而成之硬化物層的溶解速度 A 與非感光性樹脂組成物層的溶解速度 B 的比 $M(=B/A)$ 小於 7，所形成之絕緣層的通孔形成性不充分。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種積層體，其特徵在於包含：

第一膜；

感光性樹脂組成物層，其設於該第一膜之一側的面上且對鹼性水溶液具有溶解性或膨潤性；及

非感光性樹脂組成物層，其設於該感光性樹脂組成物層中與接觸該第一膜之面為相反側的面上且對有機溶劑具有溶解性或膨潤性，

其中，使該感光性樹脂組成物層光硬化而成之硬化物層對有機溶劑的溶解速度 $A[\mu\text{m/s}]$ 與該非感光性樹脂組成物層對有機溶劑的溶解速度 $B[\mu\text{m/s}]$ 的比 $M=B/A$ 滿足 $7 \leq M$ 。

【請求項 2】如請求項 1 所述之積層體，其中，該感光性樹脂組成物含有含羧基之樹脂及含羥基之樹脂中的任一者或兩者。

【請求項 3】如請求項 1 所述之積層體，其中，該非感光性樹脂組成物含有熱硬化性樹脂。

【請求項 4】如請求項 1 所述之積層體，其係用於形成絕緣層。

【請求項 5】一種製造方法，其係包含絕緣層之印刷線路板的製造方法，其特徵在於包含：

(a)將基材與如請求項 1 所述之積層體以該基材之一側的面與該積層體之非感光性樹脂組成物層的表面接觸的方式積層的步驟；

(b)對該積層體的感光性樹脂組成物層以圖案狀進行光照射而使其硬化的步驟；

(c)使該以圖案狀硬化之感光性樹脂組成物層與鹼性水溶液接觸而顯影，形成該圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物的步驟；

(d)隔著該圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物使該積層體的非感光性樹脂組成物層與有機溶劑接觸而顯影，將與該圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物的圖案對應的圖案形成於該非感光性樹脂組成物層的步驟；及

(e)藉由將形成有該圖案之非感光性樹脂組成物層加熱使其硬化而形成該絕緣層的步驟。

【請求項 6】如請求項 5 所述之製造方法，其進一步包含：(f)將該圖案狀之感光性樹脂組成物的硬化物去除的步驟。