

(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2010-6946

(P2010-6946A)

(43) 公開日 平成22年1月14日(2010.1.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C08G 73/14 (2006.01)	C08G 73/14	2H025
G03F 7/037 (2006.01)	G03F 7/037 501	4J043
G03F 7/027 (2006.01)	G03F 7/027 502	5E314
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 512	
H05K 3/28 (2006.01)	H05K 3/28 D	

審査請求 未請求 請求項の数 12 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願2008-167530 (P2008-167530)
 (22) 出願日 平成20年6月26日 (2008.6.26)

(71) 出願人 00004455
 日立化成工業株式会社
 東京都新宿区西新宿2丁目1番1号
 (74) 代理人 100088155
 弁理士 長谷川 芳樹
 (74) 代理人 100128381
 弁理士 清水 義憲
 (74) 代理人 100140888
 弁理士 渡辺 欣乃
 (72) 発明者 佐々木 顕浩
 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立
 化成工業株式会社内
 Fターム(参考) 2H025 AA10 AA11 AB11 AB15 AC01
 BC43 BC46 CA35 CB25 CB55
 FA17 FA29

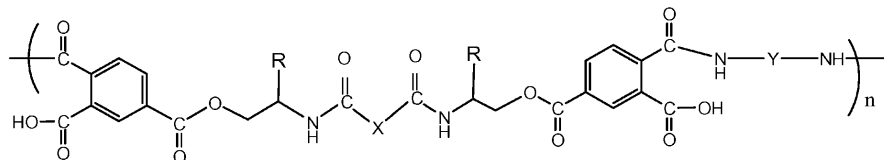
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマー、感光性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性を備えたソルダーレジストを形成でき、かつ、十分に優れた貯蔵安定性を示すドライフィルムを形成できる、弱アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物に使用可能なポリマーを提供することを目的とする。

【解決手段】 下記一般式(1)で表わされる構造を含むポリマー。



(1)

[式中、X、Y は二価の有機基を示し、R は水素原子、フェニル基又は炭素数 1 ~ 5 のアルキル基を示し、n は 1 以上の整数を示す。]

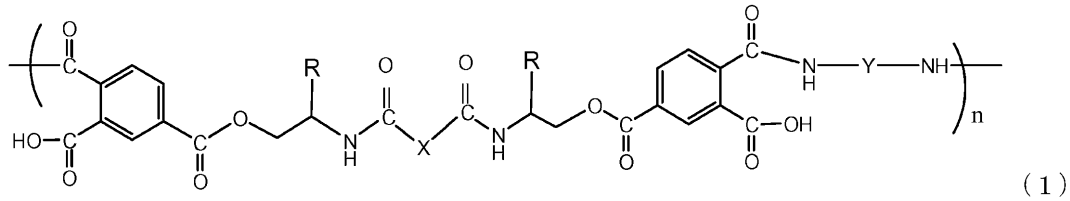
【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

下記一般式(1)で表わされる構造を含むポリマー。

【化 1】



10

[式中、X、Yは二価の有機基を示し、Rは水素原子、フェニル基又は炭素数1～5のアルキル基を示し、nは1以上の整数を示す。]

【請求項 2】

請求項1記載のポリマーをイミド化してなる、イミド化ポリマー。

【請求項 3】

- (A) 請求項1及び/又は2記載のポリマーと、
- (B) 光重合性化合物と、
- (C) 光重合開始剤と

20

を含有する、アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記(A)ポリマーの重量平均分子量が1万～20万である、請求項3記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

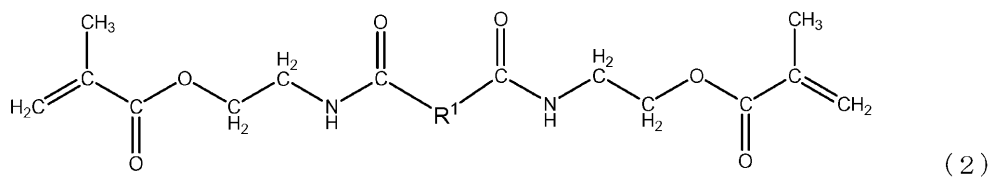
前記(B)光重合性化合物がアミド結合を有する化合物を含む、請求項3又は4記載の感光性樹脂組成物。

【請求項 6】

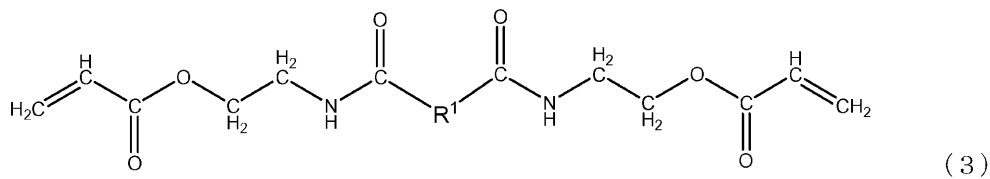
前記(B)光重合性化合物が、下記一般式(2)、(3)又は(4)で表わされる化合物を含む、請求項3～5のいずれか一項記載の感光性樹脂組成物。

30

【化 2】

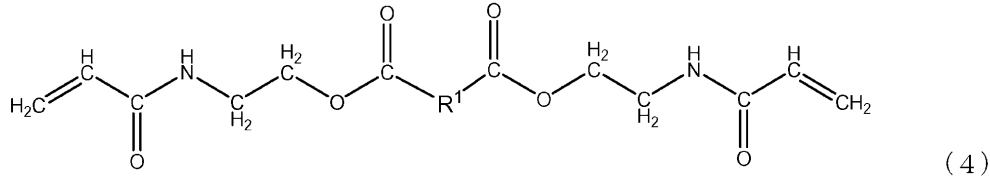


【化 3】



40

【化 4】



[式 (2) 、 (3) 及び (4) 中、R¹ は二価の有機基を示す。]

【請求項 7】

支持体と、該支持体上に形成された請求項 3 ~ 6 のいずれか一項記載の感光性樹脂組成物からなる感光層とを備える、永久レジスト用感光性フィルム。

10

【請求項 8】

絶縁基板と該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを備える積層基板の前記絶縁基板上に、前記導体層を覆うように請求項 3 ~ 6 のいずれか一項記載の感光性樹脂組成物からなる感光層を積層し、該感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成し、次いで、前記感光層の前記露光部以外の部分を除去することを特徴とする、レジストパターンの形成方法。

【請求項 9】

絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、該導体層を覆うように前記絶縁基板上に形成された請求項 3 ~ 6 のいずれか一項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層と、を備えるプリント配線板。

20

【請求項 10】

絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、該導体層を覆うように前記絶縁基板上に形成された永久レジスト層と、を備えるプリント配線板の製造方法であって、

前記絶縁基板上に、前記導体層を覆うように請求項 3 ~ 6 のいずれか一項記載の感光性樹脂組成物からなる感光層を積層し、該感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成し、次いで、該露光部以外の部分を除去することを特徴とする、プリント配線板の製造方法。

30

【請求項 11】

請求項 3 ~ 6 のいずれか一項記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる、表面保護膜。

【請求項 12】

請求項 3 ~ 6 のいずれか一項記載の感光性樹脂組成物の硬化物からなる、層間絶縁膜。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポリマー、感光性樹脂組成物、永久レジスト用感光性フィルム、レジストパターンの形成方法、プリント配線板及びその製造方法、並びに、表面保護膜及び層間絶縁膜に関する。

40

【背景技術】

【0002】

従来、各種電子機器の小型化、軽量化に伴い、プリント配線板や半導体素子を内蔵するパッケージ基板には、回路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。ソルダーレジストはソルダーリング工程ではんだが不必要な部分に付着するのを防ぐ保護膜として、また永久マスクとして必要不可欠な材料である。ソルダーレジストの材料としては、微細なパターンを形成するための、良好な現像性及び高い解像度といった優れた感光特性とともに、優れた絶縁材料としての、良好な電気絶縁性や高耐溶性、高耐アルカリ性等の特性が要求される。また、かかるソルダーレジストは、プリント配線板やパッケージ基板の一部材としての物理特性、例えば、高い引張り強度、伸び率及び耐電

50

食性等も求められている。

【 0 0 0 3 】

近年のはんだの Pbフリー化に伴い、上記諸特性に加えて、特にパッケージ基板に用いるソルダーレジストには、260 程度の高温環境下における優れたはんだ耐熱性や高耐熱衝撃性、及び高温高湿環境下においてもソルダーレジストとして安定に機能する優れた耐湿熱性も求められている。また、特に微細な開口パターンを要するパッケージ基板用のソルダーレジストには、例えば - 55 ~ 125 の温度サイクル試験 (T C T) に対する耐性 (耐熱衝撃性) が要求されている。

【 0 0 0 4 】

ソルダーレジストをプリント配線板等に形成する方法としては、液状フォトレジストを用いる方法もあるが、生産効率及びレジスト膜厚の均一性の観点から、特許文献 1 に開示されているような、いわゆるドライフィルム (ドライフィルムレジスト) を用いる方法が主流となりつつある。また、作業環境保全、地球環境保全の点から、弱アルカリ溶液で現像可能なアルカリ現像型のものが主流になっている。

【 0 0 0 5 】

特許文献 2 には、耐熱性、耐湿熱性、密着性、機械特性に優れた硬化膜を得ることができ、プリント配線板、高密度多層板、半導体パッケージ等の製造に好適に用いられる感光性樹脂組成物を提供することを意図して、エポキシ化合物 (a) と不飽和モノカルボン酸とのエステル化物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物を反応させて得られたカルボキシル基を有する感光性樹脂 (A)、カルボキシル基を有する感光性ポリアミド樹脂及びカルボキシル基を有する感光性ポリアミドイミド樹脂から選ばれる少なくとも 1 種の感光性樹脂 (B)、エラストマー (C)、エポキシ硬化剤 (D)、及び光重合開始剤 (E) を含有する感光性樹脂組成物が提案されている。そして、この感光性樹脂組成物から形成されるソルダーレジストは耐溶剤性に優れていることが特許文献 2 に記載されている。

【 0 0 0 6 】

また、特許文献 3 には、塗布面に対する印刷性、耐熱性、塗布面との密着性、耐薬品性、耐溶剤性、電気特性、機械的特性に優れた例えばソルダーレジスト膜等を形成することができる感光性樹脂組成物等の提供等を意図して、(A) 特定構造を有するノボラックエポキシ樹脂及び特定構造を有するゴム変性ビスフェノール A 型エポキシ樹脂の混合物と該混合物のエポキシ当量当たり 0 . 2 ~ 1 . 2 モルのエチレン性不飽和カルボン酸との反応生成物と、上記混合物のエポキシ当量当たり 0 . 2 ~ 1 . 0 モルの多塩基酸及び / 又はその無水物との反応生成物であってカルボキシル基を有する感光性プレポリマー、(B) 光重合性反応性希釈剤、(C) 光重合開始剤、及び (D) 熱硬化性成分を含有する感光性樹脂組成物が提案されている。

【 0 0 0 7 】

さらに、特許文献 4 には、永久マスクレジストとしての可とう性、はんだ耐熱性及び耐薬品性を低下させずに、高い耐湿絶縁性を示す永久マスクレジストの提供を意図して、アルカリ現像後の水洗工程において、水洗用の水に 2 価のカルシウムイオンなどの 2 価の無機イオンを含有させる手段が開示されている。

【 0 0 0 8 】

一方、従来、ソルダーレジストの材料として、優れた耐熱性及び機械特性を有するポリイミド前駆体を用いた感光性樹脂組成物が知られている (例えば、特許文献 5 参照) 。

【 0 0 0 9 】

【特許文献 1】特開昭 5 4 - 1 0 1 8 号公報

【特許文献 2】特開平 1 1 - 2 8 8 0 8 7 号公報

【特許文献 3】特開平 9 - 5 9 9 7 号公報

【特許文献 4】特開 2 0 0 4 - 2 5 2 4 8 5 号公報

【特許文献 5】特開平 1 1 - 2 1 7 4 1 4 号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

しかしながら、本発明者らは、上記特許文献 2、3 に記載の従来 of 感光性樹脂組成物について詳細に検討を行ったところ、このような従来 of 感光性樹脂組成物から得られるソルダーレジストは、さらに優れた耐熱衝撃性の要求に充分対応できない可能性があることを見出した。

【 0 0 1 1 】

また、本発明者らは、上記特許文献 2、3 に記載の従来 of 感光性樹脂組成物からドライフィルムを形成すると、十分な貯蔵安定性が得られないことを見出した。すなわち、例えば特許文献 2 に開示される従来 of 感光性樹脂組成物は、(D) エポキシ硬化剤中のグリシジル基と、(A) 又は (B) の感光性樹脂中のカルボキシル基とが常温で反応してしまう。そのため、これを液状レジストの材料として用いる際には、(A) 及び (B) の感光性樹脂と (D) エポキシ硬化剤とをそれぞれ主剤と硬化剤とに分けた二液性のレジスト材料とすることにより、上述の反応を防止する。しかしながら、この感光性樹脂組成物をドライフィルムの材料として用いる場合、(A) 及び (B) の感光性樹脂と (D) エポキシ硬化剤とを同じフィルム中に配合することとなるため、得られるドライフィルム中で上述の反応が進行し、十分な貯蔵安定性を示し難くなる。特許文献 3 に開示される感光性樹脂組成物も同様な問題点が存在する。

【 0 0 1 2 】

さらに、本発明者らは、上記特許文献 4 に開示された手段を用いると、耐電食性については一定の効果を奏するものの、耐熱衝撃性についてはまだ不十分であることを見出した。

【 0 0 1 3 】

一方、本発明者らは、特許文献 5 に記載されたようなポリイミド前駆体を用いた感光性樹脂組成物はヘプタン酸ジエタノールアミド 5 重量%と炭酸ナトリウム 0.5 重量%という高アルカリ濃度の条件で現像できるものであり、弱アルカリ性での現像性は不十分であることを見出した。

【 0 0 1 4 】

そこで、本発明は、十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性を備えたソルダーレジストを形成でき、かつ、十分に優れた貯蔵安定性を示すドライフィルムを形成できる、弱アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物に使用可能なポリマー、及び、十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性を備えたソルダーレジストを形成でき、かつ、十分に優れた貯蔵安定性を示すドライフィルムを形成できる、アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物を提供することを目的とする。本発明はまた、上記感光性樹脂組成物を用いた、永久レジスト用感光性フィルム、レジストパターンの形成方法、プリント配線板及びその製造方法、並びに、表面保護膜及び層間絶縁膜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 】

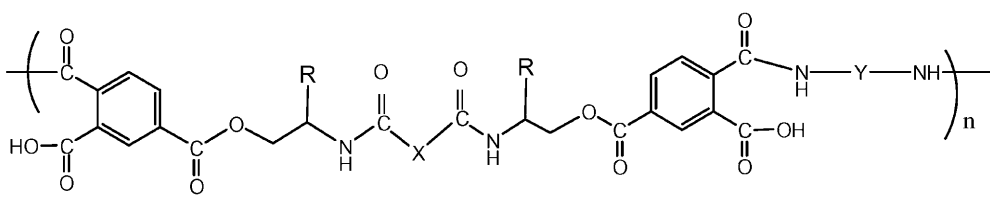
【 0 0 1 5 】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するポリマーを用いることにより、上記目的を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 1 6 】

すなわち、本発明は、下記一般式 (1) で表わされる構造を含むポリマーを提供する。

【 化 1 】



(1)

10

20

30

40

50

[式中、X、Yは二価の有機基を示し、Rは水素原子、フェニル基又は炭素数1～5のアルキル基を示し、nは1以上の整数を示す。]

【0017】

かかるポリマーは、ポリイミド前駆体（ポリアミド酸）であり、加熱によってイミド化するため、熱硬化剤を用いなくても熱硬化でき、かつ、1%重量減少温度（耐熱性）が十分に高い。また、このポリイミド前駆体は構造中にアミド結合を有する化合物をジアミン成分として用いているため、アミド結合濃度が高く、種々の材料に対する接着力が高い。さらに、構造中にカルボキシル基を有するため、感光性樹脂組成物のベースポリマーとして用いた場合に、弱アルカリ水溶液で現像することが可能である。その結果、本発明のポリマーを含む感光性樹脂組成物を用いれば、十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性を備えたソルダーレジストを形成できる。また、本発明のポリマーを含有する一液性の感光性樹脂組成物、又はドライフィルムは貯蔵安定性が高く、長時間保存した後も塗膜性、硬化膜の解像度及び耐熱性等の諸特性を充分良好に維持することができる。

10

【0018】

本発明のイミド化ポリマーは、上記一般式（1）で表わされる構造を含むポリマーをイミド化してなるイミド化ポリマーである。かかるイミド化ポリマーは、1%重量減少温度（耐熱性）が高く、また、ジアミン成分を含むため接着力が高い。さらに、イミド化していないカルボキシル基を有する場合、アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物のベースポリマーとして用いることもできる。

20

【0019】

本願発明は、また、（A）上記ポリマー及び/又はイミド化ポリマーと、（B）光重合性化合物と、（C）光重合開始剤とを含有する、アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物を提供する。

【0020】

かかる感光性樹脂組成物の所定部分に光照射すると、露光部の光重合性化合物が重合し、未露光部の感光性樹脂組成物はアルカリ現像液を用いて選択的に溶出し除去することによって、所定のレジストパターンを形成することができる。さらに、ポリマーのイミド化によって、耐熱性の高い硬化物が得られる。その結果、本発明の感光性樹脂組成物を用いれば、十分に高い耐熱性と耐熱衝撃性を示すソルダーレジストを形成できる。また、上述したように、かかる感光性樹脂組成物を用いて、十分に優れた貯蔵安定性と高い接着性を示すドライフィルムを形成することができる。

30

【0021】

ここで、上記（A）ポリマーの重量平均分子量が1万～20万であることが好ましい。重量平均分子量が上記範囲内であれば、アルカリ現像液による現像性が良く、引張強度及び伸び率等の機械的特性に優れたソルダーレジストを形成することができる。

【0022】

また、上記（B）光重合性化合物がアミド結合を有する化合物を含むことが好ましい。これにより、上記（A）ポリマーとの高い相溶性が得られ、均一な硬化膜を得ることが可能となる。均一な硬化膜を得ることにより、高い引張強度や伸び率などを安定して得られる。

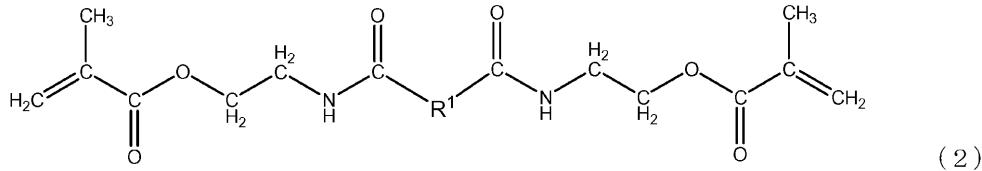
40

【0023】

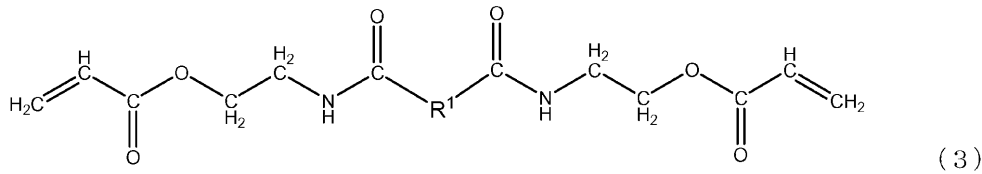
さらに、上記（B）光重合性化合物が、下記一般式（2）、（3）又は（4）で表わされる化合物を含むことが好ましい。これにより、さらに上記（A）ポリマーとの高い相溶性が得られ、高い耐熱性、引張強度、伸び率などを有する硬化膜を安定して得ることが可能となる。

【0024】

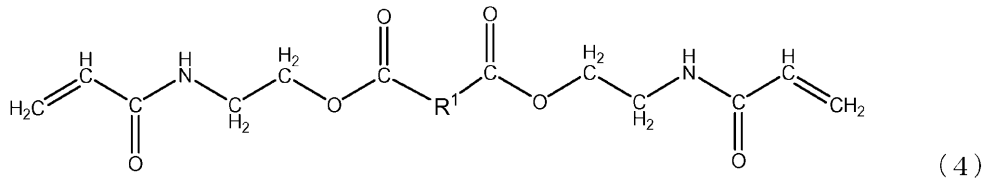
【化 2】



【化 3】



【化 4】



[式 (2) 、 (3) 及び (4) 中、R¹ は二価の有機基を示す。]

【 0 0 2 5 】

本発明はまた、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有する感光層とを備える永久レジスト用感光性フィルムを提供する。かかる永久レジスト用感光性フィルムは、十分に優れた貯蔵安定性と高い接着性を示し、長時間保存した後も塗膜性、硬化物の解像度及び耐熱性等の諸特性を充分良好に維持することができる。

【 0 0 2 6 】

本発明はまた、絶縁基板と該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを備える積層基板の前記絶縁基板上に、前記導体層を覆うように上記感光性樹脂組成物からなる感光層を積層し、該感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成し、次いで、該露光部以外の部分を除去することを特徴とする、レジストパターンの形成方法を提供する。かかるレジストパターンの形成方法は、プリント配線板や半導体パッケージ等におけるレジストパターン、特に永久レジスト層の形成において好適に用いられる。かかる方法により得られたレジストパターンは、十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性を示すほか、引張強度や伸び率等の機械的特性、電気絶縁性、耐湿熱性、耐アルカリ性、耐溶剤性、はんだ耐熱性及び耐電解Ni/Auめっき性にも優れている。そのため、得られた永久レジストは表面保護膜及び層間絶縁膜として好適に用いられる。

【 0 0 2 7 】

本発明はまた、絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、該導体層を覆うように前記絶縁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層と、を備えるプリント配線板を提供する。

【 0 0 2 8 】

本発明はまた、絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、該導体層を覆うように前記絶縁基板上に形成された永久レジスト層と、を備えるプリント配線板の製造方法であって、前記導体層を覆うように上記感光性樹脂組成物からなる感光層を積層し、該感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成し、次いで、該露

10

20

30

40

50

光部以外の部分を除去することを特徴とする、プリント配線板の製造方法を提供する。

【 0 0 2 9 】

本発明はさらに、上記感光性樹脂組成物の硬化物からなる表面保護膜及び層間絶縁膜を提供する。かかる表面保護膜及び層間絶縁膜は、十分に高い耐熱性と耐熱衝撃性を備えるほか、引張強度や伸び率等の機械的特性、電気絶縁性、耐湿熱性、耐アルカリ性、耐溶剤性、はんだ耐熱性及び耐電解 Ni / Au めっき性にも優れている。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 0 】

本発明によれば、十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性を備えたソルダーレジストを形成でき、かつ、十分に優れた貯蔵安定性を示すドライフィルムを形成できる、弱アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物に使用可能なポリマー、及び、十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性を備えたソルダーレジストを形成でき、かつ、十分に優れた貯蔵安定性を示すドライフィルムを形成できる、弱アルカリ現像可能な感光性樹脂組成物を提供することができる。また、本発明によれば、上記感光性樹脂組成物を用いた、永久レジスト用感光性フィルム、レジストパターンの形成方法、プリント配線板及びその製造方法、並びに、表面保護膜及び層間絶縁膜を提供することができる。

10

【 発明を実施するための最良の形態 】

【 0 0 3 1 】

以下、必要に応じて図面を参照しつつ、本発明の好適な実施形態について詳細に説明する。なお、図面中、同一要素には同一符号を付すこととし、重複する説明は省略する。また、上下左右等の位置関係は、特に断らない限り、図面に示す位置関係に基づくものとする。さらに、図面の寸法比率は図示の比率に限られるものではない。また、本明細書における「(メタ)アクリル酸」とは「アクリル酸」及びそれに対応する「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」及びそれに対応する「メタクリレート」を意味する。

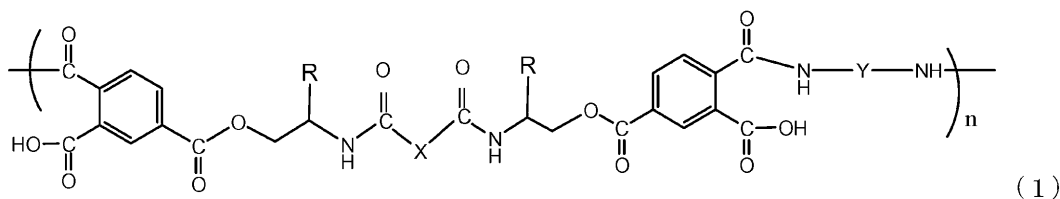
20

【 0 0 3 2 】

[ポリマー]

本発明のポリマーは、ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)であり、下記一般式(1)で表わされる構造を含む。

【 化 5 】



30

[式中、X、Yは二価の有機基を示し、Rは水素原子、フェニル基又は炭素数1～5のアルキル基を示し、nは1以上の整数を示す。]

40

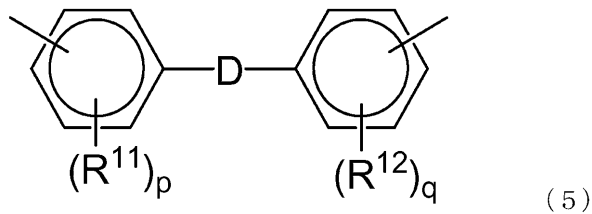
【 0 0 3 3 】

一般式(1)において、Xは二価の有機基を示し、置換基を有していてもよいアリーレン基、炭素数1～10の枝分かれしていてもよいアルキレン基が好ましい。これらの中でも特に、フェニレン基、ピリジレン基が好ましい。

【 0 0 3 4 】

前記Yは、2価の有機基を示し、置換基を有していてもよいアリーレン基、下記一般式(5)又は一般式(6)で表わされる骨格を含む2価の有機基であることが好ましい。

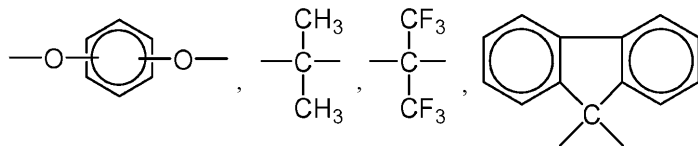
【化 6】



10

[式(5)中、Dは単結合、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、

【化 7】

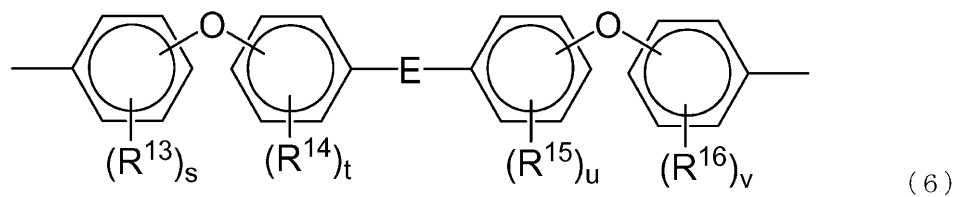


20

を示し、 R^{11} 及び R^{12} は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、 p 及び q は各々独立に1～4の整数を示す。なお、 p が2以上の場合、複数存在する R^{11} は同一でも異なってもよく、 q が2以上の場合、複数存在する R^{12} は同一でも異なってもよい。]

【0035】

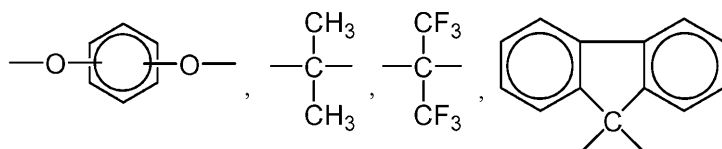
【化 8】



30

[式(6)中、Eは単結合、 $-O-$ 、 $-C(O)-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-CH_2CH_2-$ 、

【化 9】



40

を示し、 R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 及び R^{16} は各々独立に水素原子、水酸基、炭素数1～6のアルキル基又は炭素数1～3のアルコキシ基を示し、 s 、 t 、 u 及び v は各々独立に1～4の整数を示す。なお、 s が2以上の場合、複数存在する R^{13} は同一でも異なってもよく、 t が2以上の場合、複数存在する R^{14} は同一でも異なってもよく、 u が2以上の場合、複数存在する R^{15} は同一でも異なってもよく、 v が2以上の場合、複数存在する R^{16} は同一でも異なってもよい。]

50

【0036】

これらの中でも特に、一般式(5)におけるDが-O-である2価の有機基、又は一般式(6)におけるEが-C(CH₃)₂-である2価の有機基が特に好ましい。

【0037】

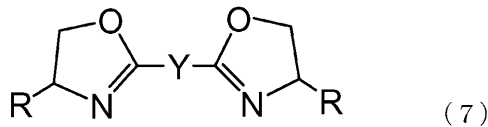
かかるポリマーは、一般式(1)で表わされる構造を繰り返し単位とするポリマーであることが好ましく、特に、Xがフェニレン基、Yが一般式(5)におけるDが-O-である2価の有機基、又は一般式(6)におけるEが-C(CH₃)₂-である2価の有機基である、一般式(1)で表わされる構造を繰り返し単位とするポリマーが好適に用いられる。

【0038】

本発明のポリマーは、アミド結合を有するテトラカルボン酸二無水物成分を用いたポリイミド前駆体(ポリアミド酸)である。アミド結合を有するテトラカルボン酸二無水物は、例えば、下記一般式(7)で表されるビスオキサゾリンとトリメリット酸無水物、並びに、アリーレン基、一般式(5)及び(6)由来のジアミン化合物から得ることが可能である。

【0039】

【化10】



[式(7)中、Xは、二価の有機基を示し、Rは水素原子、フェニル基又は炭素数1~5のアルキル基を示す。]そのうち、Xは、置換基を有していてもよいアリーレン基、炭素数1~10の枝分かれしていてもよいアルキレン基であることが好ましい。

【0040】

前記アリーレン基、一般式(5)及び(6)由来のジアミン化合物としては、例えば、4,4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)]ジアニン(BAPP)、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルエーテル、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルメタン、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルホン、4,4'- (又は3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルフィド、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス-(2,6-ジイソプロピルアニリン)、2,4-ジアミノメチレン、1,5-ジアミノナフタレン、4,4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス-{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2-ビス{4-(4'-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス{4-(3'-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン等が挙げられる。これらは、1種を単独で又は2種以上併用して使用してもよい。

【0041】

また、かかるポリマーの合成において、通常、適当量の溶媒が用いられる。具体的には、例えば、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、 γ -ブチロラクトンなどが挙げられる。塗膜の乾燥性をコントロールするため、これらの溶媒にポリマーが析出しない程度に揮発性の高い貧溶媒を組み合わせ使用できる。例えば、

メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン若しくはメチルシクロヘキサノン等のケトン化合物、トルエン、キシレン若しくはテトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素化合物、セロソルブ、メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、カルビトール、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メチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル若しくは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化合物、上記グリコールエーテル化合物の酢酸エステル化合物等のエステル化合物、エチレングリコール若しくはプロピレングリコール等のアルコール化合物、又は、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、これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ使用できる。

10

【0042】

上記ポリイミド前駆体であるポリマーの重量平均分子量(Mw)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)により測定することができる(標準ポリスチレンによる換算)。GPCの条件は以下のとおりである。

(GPC条件)

ポンプ：日立 L-7100型[(株)日立製作所製]

検出器：UV 日立 L-4000型UV[(株)日立製作所製]

RI：日立 L-7490型[(株)日立製作所製]

カラム：Gel pack GL-S300MDT-5(計2本)(日立化成工業(株)製、商品名)

20

カラムサイズ：8mm × 300mm

溶離液：DMF/THF = 1/1 + リン酸 0.06M + 臭化リチウム 0.06M

試料濃度：5mg/1mL

注入量：5μL

圧力：343Pa(35kgf/cm²)

流量：1.0mL/分

【0043】

この測定法により求められるポリイミド前駆体のMwは、感光性樹脂組成物のベースポリマーとして用いられる場合に、希アルカリ水溶液などの現像液による現像性、並びに引張強度及び伸び率等の機械的特性の観点から、10000~200000であることが好ましく、15000~150000であることがより好ましく、30000~100000であることが特に好ましい。

30

【0044】

なお、本発明のイミド化ポリマーは、上記一般式(1)で表わされる構造を含むポリマーをイミド化してなるイミド化ポリマーである。このイミド化ポリマーは、上記一般式(1)で表わされる構造を含むポリマーの一部をイミド化してなるものも含む。イミド化の条件としては、構造により異なるが、イミド化温度は100~300の範囲である。

【0045】

[感光性樹脂組成物]

本発明の感光性樹脂組成物は、(A)一般式(1)で表わされる構造を含むポリマー及び/又はそのイミドポリマーと、(B)光重合性化合物と、(C)光重合開始剤とを含有するものである。以下、本発明の感光性樹脂組成物の各構成要素について詳細に説明する。

40

【0046】

<(A)成分>

(A)ポリマーは、上記[ポリマー]にて述べた通りである。この(A)ポリマーは、感光性樹脂組成物においてベースポリマーとして用いられるものである。なお、(A)ポリマーは、一種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0047】

<(B)成分>

50

(B)成分である光重合性化合物としては、特に限定されないが、分子内にエチレン性不飽和基を有するものが好ましく用いられる。例えば、分子内にアミド結合を有する(メタ)アクリレート化合物；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 -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 -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が挙げられ、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； α -クロロ- β -ヒドロキシプロピル- α - ω -(メタ)アクリロイルオキシエチル- ω -フタレート、 α -ヒドロキシアルキル- α - ω -(メタ)アクリロイルオキシアルキル- ω -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、EO変性ノニルフェニル(メタ)アクリレート等が例示可能である。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

10

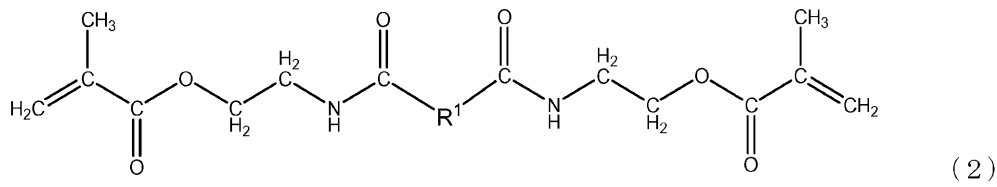
【0048】

これらのうち、(A)ポリマーとの相溶性の観点から、特にアミド結合又はウレタン結合を有する化合物が好ましく用いられる。より好ましくは分子内にアミド結合を有する化合物としては、分子内にアミド結合を有する(メタ)アクリレート化合物が耐熱性の点から良好である。そのうち、下記一般式(2)、(3)又は(4)で表わされる化合物が特に好適に用いられる。

【0049】

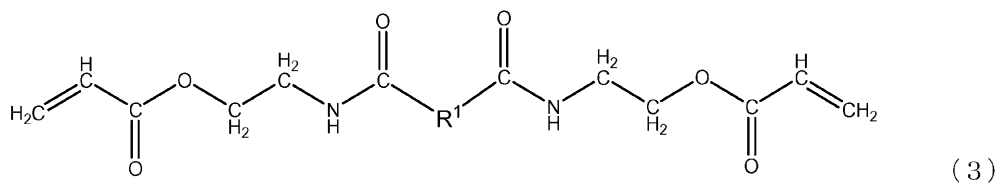
【化11】

20



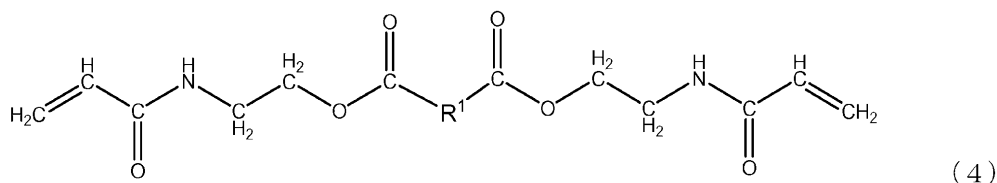
【化12】

30



【化13】

40

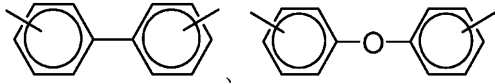


[式(2)、(3)及び(4)中、R¹は二価の有機基を示す。]

【0050】

上記一般式(2)、(3)及び(4)において、R¹は二価の有機基を示し、好ましくは、炭素数1~10のアルキレン基、置換基を有していてもよいアリレン基、

【化 1 4】



である。

【 0 0 5 1】

前記一般式(2)及び一般式(3)で表される化合物は、前記ビスオキサゾリンと(メタ)アクリル酸から得ることができる。

10

また、一般式(4)で表される化合物は、2-ビニル-2-オキサゾリンとジカルボン酸から得ることができる。

前記ジカルボン酸としては、例えば、エタン二酸、プロパン二酸、ブタン二酸、ペンタン二酸、ヘキサン二酸、ヘプタン二酸、オクタン二酸、ノナン二酸、デカン二酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ピフェニル-2,2'-ジカルボン酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられる。

【 0 0 5 2】

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、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。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

20

【 0 0 5 3】

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-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-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-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-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-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-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-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-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-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-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-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、2,2-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2種類以上を組み合わせて用いることができる。

30

40

【 0 0 5 4】

これらのうち、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-500(製品名、新中村化学工業株式会社製)として商業的に入手可能であり、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシペンタデカエトキシ)フェニル)プロパンは、BPE-1300(商品名、新中村化学工業株式会社製)として商業的に入手可能である。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 5 5】

2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリプロポキシ)フェニル)プロパンとしては、例えば、2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシジプロポキシ)フェニル)プ

50

ロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシトリプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシテトラプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシペンタプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシヘキサプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシヘプタプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシオクタプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシノナプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシウンデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシドデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシトリデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシテトラデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシペンタデカプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシヘキサデカプロボキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0056】

2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロボキシ)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オクタプロボキシ)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テトラプロボキシ)フェニル)プロパン、2, 2 - ビス(4 - ((メタ)アクリロキシヘキサエトキシヘキサプロボキシ)フェニル)プロパン等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0057】

多価アルコールに、 - 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、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、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

【0058】

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(-CH₂-CH₂-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(-CH₂-CH(CH₃)-O-)のブロック構造を有することを意味する。

【0059】

グリシジル基含有化合物に、 - 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、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。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【0060】

、 - 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。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 1 】

ウレタンモノマーとしては、例えば、 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、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、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、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。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 6 2 】

さらに、(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、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等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

10

【 0 0 6 3 】

これら(B)成分は、1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いられる。

【 0 0 6 4 】

<(C)成分>

(C)成分である光重合開始剤としては、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-ホルホルノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-ホルホルノ-プロパノン-1等の芳香族ケトン；アルキルアントラキノン等のキノン類；ベンゾインアルキルエーテル等のベンゾインエーテル化合物；ベンゾイン、アルキルベンゾイン等のベンゾイン化合物；ベンジルジメチルケタール等のベンジル誘導体；2,4,5-トリアリールイミダゾール二量体；9-フェニルアクリジン、1,7-ビス(9,9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン誘導体；N-フェニルグリシン、N-フェニルグリシン誘導体、クマリン系化合物、アシルフォスフィンオキサイド誘導体等が挙げられる。これらは1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

20

【 0 0 6 5 】

<希釈剤>

感光性樹脂組成物は、通常、希釈剤中に溶解又は分散された状態で、感光性フィルムの製造や、レジストパターンの形成等に用いられる。希釈剤としては、希釈剤としては、(A)~(C)成分を希釈できるものであれば特に限定されない。例えば、N-メチルピロリドン、-ブチロラクトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、脂肪族アルコール、環式炭化水素、ケトン、ケトアルコール、アルキレングリコール、アルキレングリコールアルキルエーテル、それらのアセテート化合物、カルボン酸エステルが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

30

【 0 0 6 6 】

脂肪族アルコールとしては、例えば、メタノール、エタノール、n-プロパノール、iso-プロパノール、n-ブタノール、n-ペンタノール及びn-ヘキサノールが挙げられる。環式炭化水素としては、例えば、ベンジルアルコール、シクロヘキサン及びトルエンが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

40

【 0 0 6 7 】

ケトンとしては、例えば、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、シクロペンタノン及びシクロヘキサノンが挙げられる。ケトアルコールとしては、例えば、ジアセトンアルコール、3-ヒドロキシ-2-ブタノン、4-ヒドロキシ-2-ペンタノン及び6-ヒドロキシ-2-ヘキサノンが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせて用いることができる。

【 0 0 6 8 】

50

アルキレングリコールとしては、例えば、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及びプロピレングリコールが挙げられる。アルキレングリコールアルキルエーテルとしては、例えば、ジエチレングリコールモノアルキルエーテル、ジエチレングリコールジアルキルエーテル、トリエチレングリコールアルキルエーテル、プロピレングリコールアルキルエーテル及びジプロピレングリコールアルキルエーテルが挙げられ、より具体的には、例えば、3-メトキシ-1-ブタノール、エチレングリコールジメチルエーテル、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、エチルセロソルブ及びブチルセロソルブが挙げられる。アルキレングリコール又はアルキレングリコールアルキルエーテルのアセテート化合物としては、上述のアルキレングリコール又はアルキレングリコールアルキルエーテルのアセテート化合物であればよく、例えば、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、メチルセロソルブアセテート及びエチルセロソルブアセテートが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

10

【0069】

カルボン酸エステルとしては、例えば、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、酪酸メチル及び酪酸エチルが挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせる用いることができる。

20

【0070】

<熱硬化性化合物>

その他、必須ではないが、120~200の間で熱硬化反応可能な熱硬化性化合物を用いても良い。例えば、120~200の間で熱硬化反応可能な、ブロックイソシアネート化合物、ビスマレイミド化合物、オキセタン化合物、ベンゾオキサジン化合物及びメラミン樹脂等が挙げられる。これらの中でも、はんだ耐熱性、耐無電解Ni/Auめっき性、耐電食性、耐熱衝撃性等の観点から、ブロックイソシアネート化合物、1分子中にグリシジル基を2個以上有するエポキシ化合物、ビスマレイミド化合物及びオキセタン化合物から選択される1種以上の化合物が好ましく、ブロックイソシアネート化合物、ビスマレイミド化合物及びオキセタン化合物から選択される1種以上の化合物が、樹脂ワニス又は感光性フィルムの安定性等の観点からより好ましい。構造中に(メタ)アクリレート部分とブロックイソシアネート部分を有する化合物がさらにより好ましい。

30

【0071】

ブロックイソシアネート化合物は、イソシアネート化合物とブロック剤との反応により生成し、ブロック剤由来の基により一時的に不活性化されている化合物であり、所定温度に加熱するとそのブロック剤由来の基が解離し、イソシアネート基を生成する。ブロック剤と反応し得るイソシアネート化合物の具体例としては、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、ナフタレン-1,5-ジイソシアネート、o-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート等の芳香族ポリイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、イソホロンジイソシアネート等の脂肪族ポリイソシアネート、ビスシクロヘプタントリイソシアネート等の脂環式ポリイソシアネートが挙げられる。

40

【0072】

ブロック剤としては、活性水素を有しているものが好ましく、活性メチレン化合物、ジケトン化合物、オキシム化合物、フェノール化合物、アルカノール化合物及びカプロラクタム化合物などが挙げられる。具体的には、メチルエチルケトンオキシム、 γ -カプロラクタムなどを用いることができる。

【0073】

ブロックイソシアネート化合物は市販のものであってもよく、例えば、スミジュールB

50

L - 3 1 7 5、B L - 4 1 6 5、B L - 1 1 0 0、B L - 1 2 6 5、デスマジュール T P L S - 2 9 5 7、T P L S - 2 0 6 2、T P L S - 2 9 5 7、T P L S - 2 0 7 8、T P L S - 2 1 1 7、デスマサム 2 1 7 0、デスマサム 2 2 6 5 (以上、住友バイエルウレタン (株) 製、商品名)、コロネート 2 5 1 2、コロネート 2 5 1 3、コロネート 2 5 2 0 (以上、日本ポリウレタン工業 (株) 製、商品名) 等が挙げられる。

【 0 0 7 4 】

また、ビスマレイミド化合物としては、分子中にマレイミド基を 2 個以上有する化合物である。

【 0 0 7 5 】

ビスマレイミド化合物の具体例としては、1 - メチル - 2, 4 - ビスマレイミドベンゼン、N, N' - m - フェニレンビスマレイミド、N, N' - p - フェニレンビスマレイミド、N, N' - m - トルイレンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ビフェニレンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - [3, 3' - ジメチル - ビフェニレン] ビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - [3, 3' - ジメチルジフェニルメタン] ビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - [3, 3' - ジエチルジフェニルメタン] ビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルプロパンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルエーテルビスマレイミド、N, N' - 3, 3' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、N, N' - 4, 4' - ジフェニルスルホンビスマレイミド、2, 2 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [3 - t - ブチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [3 - s - ブチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、1, 1 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] デカン、1, 1 - ビス [2 - メチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) - 5 - t - ブチルフェニル] - 2 - メチルプロパン、4, 4' - シクロヘキシリデン - ビス [1 - (4 - マレイミドフェノキシ) - 2 - (1, 1 - ジメチルエチル) ベンゼン]、4, 4' - メチレン - ビス [1 - (4 - マレイミドフェノキシ) - 2, 6 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) ベンゼン]、4, 4' - メチレン - ビス [1 - (4 - マレイミドフェノキシ) - 2, 6 - ジ - s - ブチルベンゼン]、4, 4' - シクロヘキシリデン - ビス [1 - (4 - マレイミドフェノキシ) - 2 - シクロヘキシルベンゼン]、4, 4' - メチレンビス [1 - (マレイミドフェノキシ) - 2 - ノニルベンゼン]、4, 4' - (1 - メチルエチリデン) - ビス [1 - (マレイミドフェノキシ) - 2, 6 - ビス (1, 1 - ジメチルエチル) ベンゼン]、4, 4' - (2 - エチルヘキシリデン) - ビス [1 - (マレイミドフェノキシ) - ベンゼン]、4, 4' - (1 - メチルヘプチリデン) - ビス [1 - (マレイミドフェノキシ) - ベンゼン]、4, 4' - シクロヘキシリデン - ビス [1 - (マレイミドフェノキシ) - 3 - メチルベンゼン]、2, 2 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス [3 - メチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [3 - メチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス [3, 5 - ジメチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [3, 5 - ジメチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス [3 - エチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパン、2, 2 - ビス [3 - エチル - 4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン、ビス [3 - メチル - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3, 5 - ジメチル - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] メタン、ビス [3 - エチル - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] メタン、3, 8 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] - トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 2, 6] デカン、4, 8 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] - トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 2, 6] デカン、3, 9 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] - トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 2, 6] デカン、4, 9 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] - トリシクロ [5 . 2 . 1 . 0 2, 6] デカン、1, 8 - ビス [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] メンタン、1

、8-ビス〔3-メチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタン、1,8-ビス〔3,5-ジメチル-4-(4-マレイミドフェノキシ)フェニル〕メンタンなどを挙げることができる。これらのビスマレイミド化合物は常法により合成されてもよく、市販品を用いてもよい。

【0076】

これらのビスマレイミド化合物の中で、有害物質の生成を一層抑制する観点からは、分子内にハロゲン原子を有しない化合物が好ましい。

【0077】

また、構造中に(メタ)アクリレート部分とブロック化イソシアネート部分を有する化合物としては、メタクリル酸-2-[0-[1'メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ]エチル、アクリル酸-2-[0-[1'メチルプロピリデンアミノ]カルボキシアミノ]エチル等が挙げられる。市販の化合物としてはカレンズMOI-BM(昭和電気(株)製、商品名)等が挙げられるが、これに限られるものではない。

10

【0078】

これらは1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。

【0079】

<各成分の含有量>

感光性樹脂組成物において、(A)成分の含有割合は、その感光性樹脂組成物からなる感光層を備える永久レジスト用感光性フィルムなどの感光性エレメントの端面からのしみ出しを防止する観点、並びに、より優れたはんだ耐熱性及び光感度を得る観点から、(A)成分と(B)成分との総量100質量部に対して、30~70質量部であることが好ましく、45~55質量部であることがより好ましい。

20

【0080】

(B)成分の含有割合は、(A)成分と(B)成分との総量100質量部に対して、10~70質量部であることが好ましく、35~55質量部であることがより好ましい。この含有割合が10質量部未満では、光感度が不十分となる傾向があり、70質量部を超えると、得られる硬化物が脆くなる傾向がある。

【0081】

(C)成分の含有割合は、より優れた光感度及びはんだ耐熱性を得る観点から、(A)成分と(B)成分との総量100質量部に対して、0.1~20質量部であることが好ましく、0.2~10質量部であることがより好ましい。

30

【0082】

また、本実施形態の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、メラミン樹脂若しくはイソシアネートのブロック体、ビスマレイミド等の熱硬化成分、マラカイトグリーン等の染料、トリプロモフェニルスルホン若しくはロイコクリスタルバイオレット等の光発色剤、熱発色防止剤若しくはp-トルエンスルホンアミド等の可塑剤、フタロシアニングリーン若しくはフタロシアニンブルー等のフタロシアニン系、アゾ系等の有機顔料若しくは二酸化チタン等の無機顔料、シリカ、アルミナ、タルク、炭酸カルシウム若しくは硫酸バリウム等の無機顔料からなる充填剤、消泡剤、難燃剤、安定剤、密着性付与剤、レベリング剤、剥離促進剤、酸化防止剤、香料あるいはイメージング剤などを(A)成分と(B)成分との総量100質量部に対して各々0.01~20質量部程度含有することができる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ用いることができる。また、アクリル系共重合体、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂等の(A)成分以外のポリマー成分を併用してもよい。

40

【0083】

本実施形態の感光性樹脂組成物によれば、良好な現像性及び高い解像度といった優れた感光特性を有し、べとつきの抑制された良好な塗膜を形成できる。これにより、十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性を備えたソルダーレジストを形成でき、しかも、十分に優れた貯蔵安定性を示すドライフィルムを形成できる。

【0084】

50

本実施形態の感光性樹脂組成物は、リジット配線板、フレキシブル配線板などのプリント配線板及びパッケージ基板などに備えられるソルダーレジストや層間絶縁膜、半導体の表面保護膜等に要求される特性や信頼性を満足することができる。そして、本実施形態の感光性樹脂組成物から得られるソルダーレジストは、耐熱衝撃性に充分優れていることに加えて、それと同様の要因により、耐アルカリ性、はんだ耐熱性、耐電解Ni/Auめっき性、伸び率及び引張強度等の機械的特性、並びに耐電食性にも優れている。

【0085】

[永久レジスト用感光性フィルム]

本発明の永久レジスト用感光性フィルムは、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層とを備えるものである。以下、本発明の永久レジスト用感光性フィルムの好適な実施形態について図1を参照しながら説明する。図1に示す永久レジスト用感光性フィルム1は、支持体11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層12と、感光層12上に積層された保護フィルム13とを備えるものである。

10

【0086】

感光層12は、上述の感光性樹脂組成物を溶剤（希釈剤）又は混合溶剤（希釈剤）に溶解して固形分30～70質量％程度の溶液とした後に、かかる溶液を支持体11上に塗布して形成することが好ましい。感光層の厚みは、用途により異なるが、加熱及び/又は熱風吹き付けにより希釈剤を除去した乾燥後の厚みで、10～100 μm であることが好ましく、20～60 μm であることがより好ましい。この厚みが10 μm 未満では工業的に塗工（塗布）困難な傾向があり、100 μm を超えると本発明により奏される上述の効果が小さくなりやすく、特に、機械的特性等の物理特性及び解像度が低下する傾向にある。

20

【0087】

保護フィルム13としては、ポリエチレンフィルム、ポリプロピレンフィルム、テフロン（登録商標）フィルム、表面処理した紙等が挙げられる。保護フィルム13は、感光層12と支持体11との接着力よりも感光層12と保護フィルム13との接着力が小さいものであると好ましい。

【0088】

永久レジスト用感光性フィルム1が備える支持体11としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリエステル等の耐熱性及び耐溶剤性を有する重合体フィルムなどが挙げられる。

30

【0089】

支持体11の厚みは、5～100 μm であることが好ましく、10～30 μm であることがより好ましい。この厚みが5 μm 未満では現像前に支持体11を永久レジスト用感光性フィルム1から剥離する際に当該支持体が破れやすくなる傾向があり、また、100 μm を超えると解像度及び可撓性が低下する傾向がある。本実施形態においては、上述したようなポリエステル樹脂を用いて感光層12を形成するので、支持体11の厚みが従来のもものと比較してより厚い場合、例えば25 μm 超100 μm 以下の場合であっても、その可撓性及び解像度を維持することができる。

【0090】

上述したような支持体11と感光層12と保護フィルム13との3層からなる永久レジスト用感光性フィルム1は、例えば、そのまま貯蔵してもよく、又は保護フィルム13を介在させた上で巻芯にロール状に巻き取って保管することができる。

40

【0091】

本実施形態の永久レジスト用感光性フィルムは、常温でベースポリマーと反応してしまう熱硬化剤を含まないため、長時間保存した後も塗膜性、硬化物の解像度及び耐熱衝撃性等の諸特性を充分良好に維持することができる充分な貯蔵安定性を示すことができる。また、感光層表面のべとつきが少ないことによって、高解像度かつ高密度のプリント配線板の効率的な生産を可能とする。

【0092】

50

【レジストパターンの形成方法】

本発明のレジストパターンの形成方法は、絶縁基板と該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層とを備える積層基板の前記絶縁基板上に、前記導体層を覆うように上記感光性樹脂組成物からなる感光層を積層し、該感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成し、次いで、前記感光層の前記露光部以外の部分を除去することを特徴とする。

【0093】

一実施形態では、上記感光性樹脂組成物からなる感光層として、上記永久レジスト用感光性フィルムの感光層を用いる。感光層の積層方法としては、上記永久レジスト用感光性フィルムにおける感光層を加熱しながら絶縁基板に圧着して積層する方法が挙げられる。基板上に形成された感光層は、感光性樹脂組成物が溶剤等の揮発成分を含む場合は、溶剤の大部分が除去された後の成分が主成分となる。また、永久レジスト用感光性フィルムが保護フィルムを備える場合は、感光層の形成前に保護フィルムを永久レジスト用感光性フィルムから剥離除去する。

10

【0094】

感光層を積層する絶縁基板の表面は、通常導体層の面であるが、その導体層以外の面であってもよい。永久レジスト用感光性フィルムにおける感光層を加熱しながら絶縁基板に圧着して積層する場合、感光層の加熱温度は70～110とすることが好ましく、圧着圧力は0.1～1.0MPa程度とすることが好ましく、周囲の気圧は4kPa以下とすることがより好ましいが、これらの条件には特に制限はない。また、感光層を上述のように70～110に加熱すれば、予め絶縁基板及び導体層を予熱処理することは必要ではないが、積層性をさらに向上させるために、それらの予熱処理を行うこともできる。

20

【0095】

このようにして感光層の積層が完了した後、露光工程において感光層の所定部分に活性光線を照射して露光部を形成せしめる。露光部の形成方法としては、アートワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを通して活性光線を画像状に照射する方法が挙げられる。この際、感光層上に存在する支持体が透明の場合には、そのまま活性光線を照射することができるが、不透明の場合には、支持体を除去した後に感光層に活性光線を照射する。

【0096】

活性光線の光源としては、公知の光源、例えば、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、超高圧水銀灯、高圧水銀灯、キセノンランプ等の紫外線を有効に放射するものが用いられる。また、写真用フラッド電球、太陽ランプ等の可視光を有効に放射するものも用いられる。

30

【0097】

露光後、感光層上に支持体が存在している場合には、支持体を除去する。その後、ウェット現像等により感光層の露光部以外の部分を現像除去し、感光性樹脂組成物の硬化物からなるレジストパターンを形成する。ウェット現像の場合は、現像液を用いて、例えば、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により現像する。なお、レジストパターン形成後に、1～5J/cm²の露光又は/及び100～200、30分～12時間の加熱（後加熱工程）による後硬化をさらに行ってもよい。

40

【0098】

現像処理に用いられる現像液は、露光部にダメージを与えず、未露光部を選択的に溶出するものであれば、特に制限はなく、アルカリ現像液が安全かつ安定であり、操作性が良好であるため、好ましく用いられる。アルカリ現像液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、リン酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、4-ホウ酸ナトリウム、アンモニア、アミン類等の希アルカリ水溶液、あるいは希アルカリ水溶液と有機溶剤とのエマルジョン現像液を用いることもできる。例えば、20～50の炭酸ナトリウムの希薄溶液（1～5重量%水溶液）等が用いられる。

【0099】

本実施形態のレジストパターンの形成方法によって得られるレジストパターンは、本発

50

明の感光性樹脂組成物の硬化物（硬化膜）からなるものであり、回路配線を基板にはんだ付けした後のその回路配線の保護膜としても機能し、半導体パッケージ用の永久マスク（ソルダーレジスト）として有用である。また、半導体素子などの電子部品の層間絶縁膜及び/又は表面保護層として、さらにカバーコート層としても有用である。このレジストパターンは十分に高い耐熱衝撃性を示すほか、引張強度や伸び率等の機械的特性、電気絶縁性、耐湿熱性、耐アルカリ性、耐溶剤性、はんだ耐熱性及び耐電解Ni/Auめっき性にも優れている。

【0100】

また、上記レジストパターンを、例えばプリント配線板、フレキシブル配線板又は半導体パッケージ基板用のソルダーレジストとして用いる場合は、上述のレジストパターンの形成方法における現像終了後、はんだ耐熱性、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 $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 程度の照射量で照射を行うこともできる。また、レジストパターンを加熱する場合は、 $100 \sim 170$ 程度の範囲で $15 \sim 90$ 分程行われることが好ましい。さらに紫外線照射と加熱とを同時に行うこともでき、いずれか一方を実施した後、他方を実施することもできる。紫外線の照射と加熱とを同時に行う場合、はんだ耐熱性、耐薬品性等を効果的に付与する観点から、 $60 \sim 150$ に加熱することがより好ましい。光照射及び加熱の両方の処理により得られるレジストパターンの場合、上述の効果を一層有効に発揮できる。

【0101】

さらに、上記レジストパターンを、絶縁基板と、その絶縁基板上に形成された絶縁膜とを備えるパッケージ基板に用いることもできる。この場合、感光性樹脂組成物の硬化物からなるレジストパターンを絶縁膜として用いればよい。このようにしてレジストパターンを備えた基板は、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、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。

【0102】

[プリント配線板及びその製造方法]

本発明のプリント配線板は、絶縁基板と、該絶縁基板上に形成された回路パターンを有する導体層と、該導体層を覆うように前記絶縁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層とを備えるものである。以下、本発明のプリント配線板の好適な実施形態について図2を参照しながら説明する。図2は、本実施形態のプリント配線板を示す模式断面図である。

【0103】

図2に示すプリント配線板2は、絶縁基板22と、絶縁基板22の一方面上に形成された回路パターンを有する導体層23と、絶縁基板22の他方面上に形成された回路パターンを有しない導体層21と、回路パターンを有する導体層23を覆うように絶縁基板22上に形成されたソルダーレジスト241とを備えている。また、ソルダーレジスト241は、上記感光性樹脂組成物の硬化物からなり、ソルダーレジスト241は、回路パターンを有する導体層23の少なくとも一部が露出するように開口部26を有している。

【0104】

プリント配線板2は、開口部26を有しているため、CSPやBGA等の実装部品を、回路パターンを有する導体層23にはんだ等により接合することができ、いわゆる表面実装が可能となる。ソルダーレジスト241は、接合のためのはんだ付けの際に、導体層の不必要な部分にはんだが付着することを防ぐためのソルダーレジストとしての役割を有しており、また、実装部品接合後においては、導体層23を保護するための永久マスクとして機能する。

【0105】

次に、プリント配線板2の製造方法の一例について、概略的に説明する。図3は、図2に示したプリント配線板2の製造方法について模式的に示す工程図である。なお、図3(a)は一方面に回路パターンを有する導体層23と他方面に回路パターンを有しない導体

10

20

30

40

50

層 2 1 とを備えるプリント配線板用基材 3 であり、図 3 (b)、図 3 (c) 及び (d) は、それぞれ絶縁基板 2 2 上へ感光層 2 4 を積層した後のプリント配線板用基材 4、感光層 2 4 へ活性光線を照射している様子及び現像後のプリント配線板 2 を示す。

【 0 1 0 6 】

まず、両面金属張積層板（例えば、両面銅張積層板等）の片面をエッチングする公知の方法等により、図 3 (a) に示すように絶縁基板 2 2 上に導体層 2 3 のパターンを形成させ、導体層 2 3 が形成されたプリント配線板用基材 3 を得る。次に、図 3 (b) に示すように導体層 2 3 が形成されたプリント配線板用基材 3 上に、導体層 2 3 を覆うようにして本発明に係る感光性樹脂組成物からなる感光層 2 4 を形成し、感光層 2 4 が積層されたプリント配線板用基材 4 を得る。次に、図 3 (c) に示すように積層された感光層 2 4 に所定のパターンを有するフォトマスク 5 を介して活性光線を照射することにより感光層 2 4 の所定部分を硬化させる。最後に、未露光部を除去（例えばアルカリ現像等）することによって、図 3 (d) に示すように開口部 2 6 を有するソルダーレジスト 2 4 1 を形成させることでプリント配線板 2 を得る。なお、ソルダーレジスト 2 4 1 は、感光性樹脂組成物が有機溶剤等の揮発成分を含有している場合は、かかる揮発成分の大部分が除去された後の感光性樹脂組成物の硬化物である。

10

【 0 1 0 7 】

なお、絶縁基板 2 2 上への感光層 2 4 の積層、活性光線の照射及び未露光部の除去は、上述のレジストパターンの形成方法における場合と同様の方法により行うことができる。

【 0 1 0 8 】

このようにして得られたプリント配線板 2 におけるソルダーレジスト 2 4 1 は、本実施形態の感光性樹脂組成物の硬化物（硬化膜）からなるものであり、十分に高い耐熱衝撃性を示すほか、引張強度や伸び率等の機械的特性、電気絶縁性、耐湿熱性、耐アルカリ性、耐溶剤性、はんだ耐熱性及び耐電解 Ni / Au めっき性にも優れている。このソルダーレジスト 2 4 1 は光照射及び加熱の両方の処理により得られるものであると、はんだ耐熱性、耐薬品性等の効果を一層有効に発揮できる。

20

【 0 1 0 9 】

[表面保護膜及び層間絶縁膜]

本発明の表面保護膜及び層間絶縁膜は、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物（硬化膜）からなるものである。一実施形態では、表面保護膜及び層間絶縁膜は本発明のレジストパターンの形成方法によって、半導体素子の表面（表面保護膜）や、多層配線板や半導体パッケージなど層間（層間絶縁膜）に形成することができる。

30

【 0 1 1 0 】

図 4 は本発明の感光性樹脂組成物の硬化物を層間絶縁膜として用いた半導体パッケージの一例を示す模式断面図である。図 4 に示す半導体パッケージ 1 0 0 では、シリコンウェハ（基板）1 0 上にアルミニウム等の金属からなる電極 2 0 が設けられている。シリコンウェハ 1 0 及び電極 2 0 は層間絶縁膜 3 により覆われているが、電極 2 0 上の層間絶縁膜 3 0 の一部は除去されており、その部分から電極 2 に接続された銅等の金属からなる再配線 4 0 が引き出されている。また、再配線 4 0 には銅等の金属からなるポスト部 5 が接続されている。そして、層間絶縁膜 3 0、再配線 4 0 及びポスト部 5 0 は、ポスト部 5 0 の一端のみが露出するように封止樹脂 6 0 により封止されている。

40

【 0 1 1 1 】

この半導体パッケージ 1 0 0 において、層間絶縁膜 3 0 は上述した本発明の感光性樹脂組成物を用いて形成されている。そのため、層間絶縁膜 3 0 は解像度よく厚膜化が達成されており、且つ、十分に高い耐熱性及び耐熱衝撃性、さらに優れた絶縁性も有している。

【 0 1 1 2 】

以上、本発明の好適な実施形態について説明したが、本発明は上記実施形態に限定されるものではない。

【 0 1 1 3 】

例えば、本発明の永久レジスト用感光性フィルムの別の実施形態において、保護フィル

50

ム 1 3 を備えずに、図 1 における感光層 1 2 及び支持体 1 1 のみを備えるものであってもよい。また、本発明のプリント配線板は絶縁基板上又は絶縁基板の両側に導電層及び絶縁層を交互に複数層積層した多層プリント配線板であってもよく、その場合、本発明の感光性樹脂組成物の硬化物は、導電層間を確実に絶縁するための層間絶縁膜として機能する。

【実施例】

【0114】

以下、実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0115】

本発明のポリイミド前駆体（（A）成分）及び光重合性化合物（（B）成分）を以下の方法により調製した。

【0116】

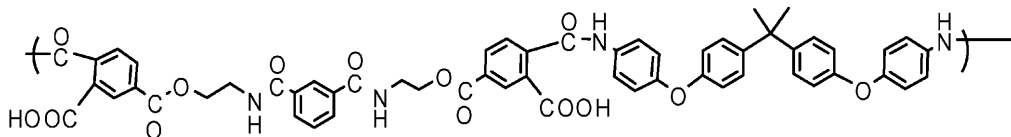
（合成例 1）ポリイミド前駆体（（A）成分）の合成（P1）

攪拌機、還流冷却機、温度計及び乾燥窒素ガス導入管を備えたフラスコに、十分に乾燥した 2, 2' - (1, 3 - フェニレン) ビス - 2 - オキサゾリン（三國製薬製）を 36 g（0.16 モル）、トリメリット酸無水物を 64 g（0.33 モル）、脱水 - ブチロラクトン（以下 GBL）を 67 g 仕込み、90、8 時間加熱攪拌を行い、アミド結合を有するテトラカルボン酸二無水物モノマー（M1）を得た。

【0117】

攪拌機、還流冷却機を備えたフラスコに、アミド結合を有するテトラカルボン酸二無水物（M1）を 10 g（固形分 60 重量%、0.01 モル）、4, 4' - [イソプロピリデンビス（p - フェニレンオキシ）] ジアニリン（BAPP）を 4.1 g（0.01 モル）、ジメチルアセトアミド 2.7 g を仕込み、室温で 8 時間攪拌を行い、（A）成分であるアミド結合を有するポリイミド前駆体（P1）を得た。得られたポリイミド前駆体は、下記に示す繰り返し構造を有し、その重量平均分子量は 39000 であった。

【化 1 5】

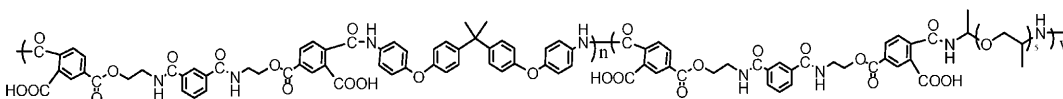


【0118】

（合成例 2）ポリイミド前駆体（（A）成分）の合成（P2）

攪拌機、還流冷却機を備えたフラスコに、アミド結合を有するテトラカルボン酸二無水物（M1）を 10 g（固形分 60 重量%、0.01 モル）、4, 4' - [イソプロピリデンビス（p - フェニレンオキシ）] ジアニリン（BAPP）を 2.87 g（0.007 モル）、ジェファーミン D400（三井化学ファイン）1.36 g（0.003 モル）、ジメチルアセトアミド 2.82 g を仕込み、室温で 8 時間攪拌を行い、（A）成分であるアミド結合を有するポリイミド前駆体（P2）を得た。得られたポリイミド前駆体は、下記に示す繰り返し構造を有し、その重量平均分子量は 30000 であった。

【化 1 6】

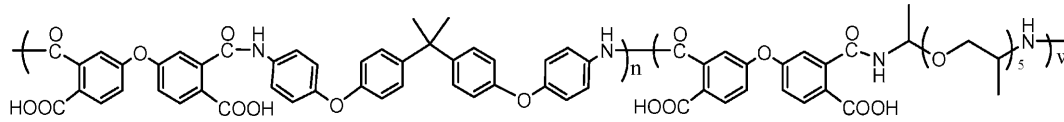


【0119】

(合成例3) ポリイミド前駆体(比較例)の合成(P3)

攪拌機、還流冷却機を備えたフラスコに、十分に乾燥した4,4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)]ジアニリン(BAPP)を1.96g、オキシジフタル酸二無水物(OPDA)を2.11g、ジェファーマインド400(三井化学)0.93g、ジメチルアセトアミド5gを仕込み、室温で8時間攪拌を行い、(A)成分であるアミド結合を有するポリイミド前駆体(P3)を得た。得られたポリイミド前駆体は、下記に示す繰り返し構造を有し、その重量平均分子量は45000であった。

【化17】



10

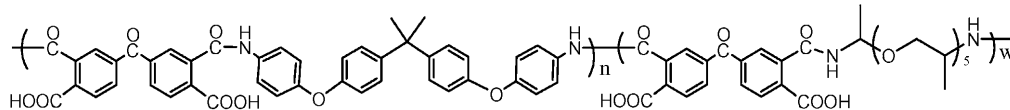
【0120】

(合成例4) ポリイミド前駆体(比較例)の合成(P4)

攪拌機、還流冷却機を備えたフラスコに、十分に乾燥した4,4'-[イソプロピリデンビス(p-フェニレンオキシ)]ジアニリン(BAPP)を1.93g、ベンゾフェノントトラカルボン酸二無水物(BTDA)を2.16g、ジェファーマインド400(三井化学)0.91g、ジメチルアセトアミド5gを仕込み、室温で8時間攪拌を行い、(A)成分であるアミド結合を有するポリイミド前駆体(P4)を得た。得られたポリイミド前駆体は、下記に示す繰り返し構造を有し、その重量平均分子量は43000であった。

20

【化18】



【0121】

(合成例5) 光重合性化合物((B)成分)の合成(PM1)

攪拌機、還流冷却機、温度計及び乾燥空気導入管を備えたフラスコに、十分に乾燥した2,2'-(1,3-フェニレン)ビス-2-オキサゾリン(三國製薬製)を21.6g(0.1モル)、メタクリル酸を17.2g(0.2モル)、ヒドロキノン0.02g仕込み、100℃、8時間加熱攪拌を行い、アミド結合を有するジメタクリレートモノマーを得た。

30

【0122】

(合成例6) 光重合性化合物((B)成分)の合成(PM2)

攪拌機、還流冷却機、温度計及び乾燥空気導入管を備えたフラスコに、十分に乾燥した2,2'-(1,3-フェニレン)ビス-2-オキサゾリン(三國製薬製)を21.6g(0.1モル)、アクリル酸を14.4g(0.2モル)、ヒドロキノン0.02g仕込み、100℃、8時間加熱攪拌を行い、アミド結合を有するジアクリレートモノマーを得た。

40

【0123】

(合成例7) 光重合性化合物((B)成分)の合成(PM3)

攪拌機、還流冷却機、温度計及び乾燥空気導入管を備えたフラスコに、十分に乾燥したテレフタル酸(和光純薬製)を16.6g(0.1モル)、2-ビニル-2-オキサゾリンを19.4g(0.2モル)、ヒドロキノン0.02g仕込み、100℃、8時間加熱攪拌を行い、アミド結合を有するジビニルモノマーを得た。

【0124】

50

(実施例 1 ~ 4)

表 1 に示す配合成分と配合比 (単位: 質量部) にしたがって、材料を混合することにより、実施例 1 ~ 4 の感光性樹脂組成物を得た。

【0125】

【表 1】

材料		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4
(A) 成分	P1	200 (不揮発分: 25 重量%)	-	-	-
	P2	-	50 (不揮発分: 25 重量%)	50 (不揮発分: 25 重量%)	50 (不揮発分: 25 重量%)
(B) 成分	FA-321M	20	5	5	5
	PM1	30	45	-	-
	PM2	-	-	45	-
	PM3	-	-	-	45
(C) 成分	I-819	0.4	0.4	0.4	0.4

FA-321M: E0変性ビスフェノールAジメタクリレート (日立化成工業株式会社製)

I-819: ビス(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキシド (チバ・スペシャリティール・ケミカルズ製)

10

20

【0126】

(比較例 1)

(A) 成分を合成例 3 の P 3 に変えた以外は実施例 2 と同様な方法により、比較例 1 の感光性樹脂組成物を得た。

【0127】

(比較例 2)

(A) 成分を合成例 4 の P 4 に変えた以外は実施例 2 と同様な方法により、比較例 2 の感光性樹脂組成物を得た。

【0128】

(比較例 3)

(A) 成分をメタクリル酸メチル (85 重量%) とメタクリル酸 (15 重量%) の共重合体 100 重量部 (不揮発分 50 重量%) とし、(B) 成分を FA-321M 50 重量部のみとした。それ以外は実施例 1 と同様な方法により、比較例 3 の感光性樹脂組成物を得た。

30

【0129】

(比較例 4)

(A) 成分をテトラヒドロ無水フタル酸変性フェノール樹脂 100 重量部 (不揮発分 50 重量%) とし、(B) 成分を FA-321M 50 重量部のみ、更に熱硬化剤としてエポキシ樹脂 (ジャパンエポキシレジン製、品番 1001) 20 重量部を用いた以外は実施例 1 と同様な方法により、比較例 4 の感光性樹脂組成物を得た。

40

【0130】

[光感度の評価]

実施例 1 ~ 4 及び比較例 1 ~ 2 の感光性樹脂組成物を支持体である 16 μ m 厚のポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム (商品名: G2-16、帝人社製) 上に均一に塗布することにより感光層を形成し、それを熱風対流式乾燥機を用いて 100 分で約 10 分間乾燥した。感光層の乾燥後の膜厚は、25 μ m であった。続いて、感光層の支持体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 (商品名: NF-13、タマポリ社製) を保護フィルムとして貼り合わせ、永久レジスト用感光性フィルムを得た。

【0131】

12 μ 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材 (商品名: E

50

- 679、日立化成工業社製)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の研磨した銅箔上に連続式真空ラミネータ(商品名: H L M - V 570、日立化成工業社製)を用いて、ヒートシュー温度100、ラミネート速度0.5 m/分、気圧4 k P a以下、圧着圧力0.3 M P aの条件の下、上記永久レジスト用感光性フィルムを、その感光層と銅箔とが密着するようにポリエチレンフィルムを剥離しつつ積層し、評価用積層体を得た。

【0132】

得られた評価用積層体のPETフィルム上に、ネガとしてストーファー21段ステップタブレットを有するフォトツールを密着させ、オーク製作所社製HMW-201GX型露光機を使用して、該ストーファー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。続いて、評価用積層体を常温で1時間静置し、PETフィルムを剥離した後、30の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーして現像を行い、さらに80で10分間加熱(乾燥)した。光感度を評価する数値として、上記エネルギー量を用いた。この数値が低いほど、光感度が高いことを示す。結果を表2に示した。なお、表2中、「現像不可」とは、1質量%炭酸ナトリウム水溶液によって未露光部の感光性樹脂組成物を溶出することができず、現像できなかったことを意味する。

10

【0133】

[解像度の評価]

上記評価用積層体のPETフィルム上に、ストーファー21段ステップタブレットを有するフォトツールと、解像度評価用ネガとしてライン幅/スペース幅が30/30~200/200(単位: μm)の配線パターンを有するフォトツールとを密着させ、オーク製作所社製HMW-201GX型露光機を用いて、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。続いて、評価用積層体を常温で1時間静置し、PETフィルムを剥離した後、30の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーして現像を行い、さらに80で10分間加熱(乾燥)した。解像度は、現像処理によって矩形のレジスト形状が得られたライン幅間のスペース幅の最も小さい値(単位: μm)により評価した。この値が小さいほど、解像度に優れていることを示す。結果を表2に示した。

20

【0134】

[塗膜性の評価]

上記評価用積層体に対して露光を行わずに、該評価用積層体のPETフィルムを剥離し、露出した感光層表面に指を軽く押し付け、指に対する張り付き程度を以下の基準で評価した。すなわち、指に対する張り付きが認められない、又は、ほとんど認められないものは「A」とし、指に対する張り付きが認められるものは「B」とした。結果を表2に示した。

30

【0135】

[はんだ耐熱性の評価]

上記評価用積層体のPETフィルム上に、ストーファー21段ステップタブレットを有するフォトツールと、ネガとして2mm角の矩形パターンを有するフォトツールとを密着させ、オーク製作所社製HMW-201GX型露光機を使用して、該ストーファー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、常温で1時間静置した後、該積層体のPETフィルムを剥離し、光感度評価の場合と同様の現像液及び現像条件でスプレー現像を行い、80で10分間加熱(乾燥)した。続いて、オーク製作所社製紫外線照射装置を使用して1 J / c m²のエネルギー量で感光層に対する紫外線照射を行った。さらに感光層を160で60分間加熱処理を行うことにより、2mm角の矩形開口部を有するソルダーレジストを形成した評価用パッケージ基板を得た。

40

【0136】

次いで、該評価用パッケージ基板にロジン系フラックス(商品名: M H - 820 V、タ

50

ムラ化研社製)を塗布した後、260 のはんだ浴中に30秒間浸漬してはんだ処理を行った。

【0137】

このようにしてはんだめっきを施された評価用パッケージ基板上のソルダーレジストのクラック発生状況並びに基板からのソルダーレジストの浮き程度及び剥離程度を目視により観察し、次の基準で評価した。すなわち、ソルダーレジストのクラックの発生が認められず、ソルダーレジストの浮き及び剥離も認められないものは「A」とし、それらのいずれかが認められるものは「B」とした。結果を表2に示した。

【0138】

[耐熱衝撃性の評価]

はんだ耐熱性の評価に用いたはんだめっきを施された評価用パッケージ基板を、-55の大气中に15分間晒した後、180 /分の昇温速度で昇温し、次いで125の大气中に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1500回繰り返した。このような環境下に晒した後の評価用パッケージ基板のソルダーレジスト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、ソルダーレジストのクラック及び剥離を確認できなかったものは「A」とし、それらのいずれかを確認できたものは「B」とした。結果を表2に示した。

【0139】

[耐電食性の評価]

12 μ 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材(商品名:E-679、日立化成工業社製)の銅箔にエッチングを施して、ライン幅/スペース幅が50 μ m/50 μ mであり、互いのラインが接触しておらず、互いに対向した同一面上の楕形電極を得た。この基板の楕形電極上に連続式真空ラミネータ(商品名:HLM-V570、日立化成工業社製)を用いて、ヒートシュー温度100、ラミネート速度0.5m/分、気圧4kPa以下、圧着圧力0.3MPaの条件の下、上記永久レジスト用感光性フィルムを、その感光層と楕形電極とが密着するようにポリエチレンフィルムを剥離しつつ積層し、さらに上述と同様の条件で耐電食性評価用積層体を得た。

【0140】

得られた耐電食性評価用積層体のPETフィルム上に、ネガとしてストーファー21段ステップタブレットを有するフォトリソを密着させ、オーク製作所社製HMW-201GX型露光機を使用して、該ストーファー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。続いて、該耐電食性評価用積層体を常温で1時間静置し、PETフィルムを剥離した後、30の1質量%炭酸ナトリウム水溶液を60秒間スプレーして現像を行い、さらに80で10分間加熱(乾燥)した。続いて、オーク製作所社製紫外線照射装置を使用して1J/cm²のエネルギー量で感光層に対する紫外線照射を行い、さらに160で60分間加熱処理を行うことにより、ソルダーレジストを形成した。

【0141】

加熱後の耐電食性評価用積層体の楕形電極間に電圧が印加されるように、ポリテトラフルオロエチレン製のシールド線をSn/Pbはんだによりそれらの楕形電極に接続した後、評価用積層体に5Vの電圧を印可した状態で、該評価用積層体を130、85%RHの超加速高温高湿寿命試験(HAST)槽内に200時間静置した。その後の評価用積層体のソルダーレジストのマイグレーションの発生程度を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、ソルダーレジストのマイグレーションの発生を確認できなかったものは「A」とし、確認できたものは「B」とした。結果を表2に示した。

【0142】

[貯蔵安定性の評価]

上述したように実施例1~4及び比較例1~2の感光性樹脂組成物を用いて得られた永久レジスト用感光性フィルムを大气中、5で1ヶ月静置した。次いで、静置後の永久レジスト用感光性フィルムを用いて光感度評価の場合と同様にして評価用積層体を得た。そ

10

20

30

40

50

して、はんだ耐熱性評価におけるものと同様にして、2 mm角の矩形開口部を有するソルダーレジストを形成した評価用基板を得た。評価用基板に形成されたソルダーレジストのパターンを実体顕微鏡で観察し、未露光部に樹脂の残存が認められないものを「A」、樹脂の残存が認められるものを「B」とした。結果を表2に示した。

【0143】

[ガラス転移温度の評価]

上述したように実施例1～4及び比較例1～2の感光性樹脂組成物を用いて得られた永久レジスト用感光性フィルムを、上記と同様の条件で露光、加熱して感光層を硬化した硬化膜を得た。該硬化膜のガラス転移温度をTMA(セイコーインスツルメンツ製)で測定した。結果を表2に示した。

【0144】

[硬化膜の物性評価]

上述したように実施例1～4及び比較例1～2の感光性樹脂組成物を用いて得られた永久レジスト用感光性フィルムを、上記と同様の条件で露光、加熱して感光層を硬化した硬化膜を得た。該硬化膜の1%熱重量減少温度は、熱天秤(セイコーインスツルメンツ製TG-DTA300)で空気雰囲気中昇温速度10 /分で重量が1%減少した温度を測定した。また、引張強度及び伸び率は膜厚20 μm、幅10 mm、チャック間長20 mmのサンプルをテンシロン引張り試験機(オリエンテック社製UCT-5T型)で試験温度25、引張り速度5 mm/分の条件で測定した。結果を表2に示した。

【0145】

【表2】

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
光感度 (mJ/cm ²)	120	100	100	100	現像 不可	現像 不可	300	300
解像度(μm)	60	50	60	60	現像 不可	現像 不可	60	60
塗膜性	A	A	A	A	A	A	A	A
はんだ耐熱性	A	A	A	A	A	A	B	A
耐熱衝撃性	A	A	A	A	A	A	B	B
耐電食性	A	A	A	A	A	A	A	B
貯蔵安定性	A	A	A	A	A	A	A	B
ガラス転移温度 (°C)	170	120	150	140	130	133	70	110
1%熱重量減少温 度(°C)	310	290	290	285	280	280	240	260
引張強度 (MPa)	100	85	90	95	100	105	75	70
伸び率(%)	8	10	12	9	9	12	5	3

【図面の簡単な説明】

【0146】

【図1】本発明の永久レジスト用感光性フィルムの一実施形態を示す模式断面図である。

【図2】本発明のプリント配線板の一実施形態を示す模式断面図である。

【図3】本発明のプリント配線板の製造方法の一実施形態を示す模式工程図である。

【図4】本発明の感光性樹脂組成物の硬化物を層間絶縁膜として用いた半導体パッケージの一例を示す模式断面図である。

【符号の説明】

【0147】

1...永久レジスト用感光性フィルム、2...プリント配線板、3、4...プリント配線板用基材、5...フォトマスク、11...支持体、12、24...感光層、13...保護フィルム、21...回路パターンを有しない導体層、22...絶縁基板、23...回路パターンを有する導体

10

20

30

40

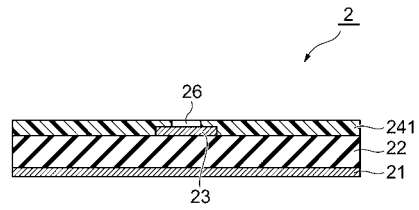
50

層、26...開口部、241...ソルダーレジスト、10...シリコンウェハ(基板)、20...電極、30...層間絶縁膜、40...再配線、50...ポスト部、60...封止樹脂、100...半導体パッケージ。

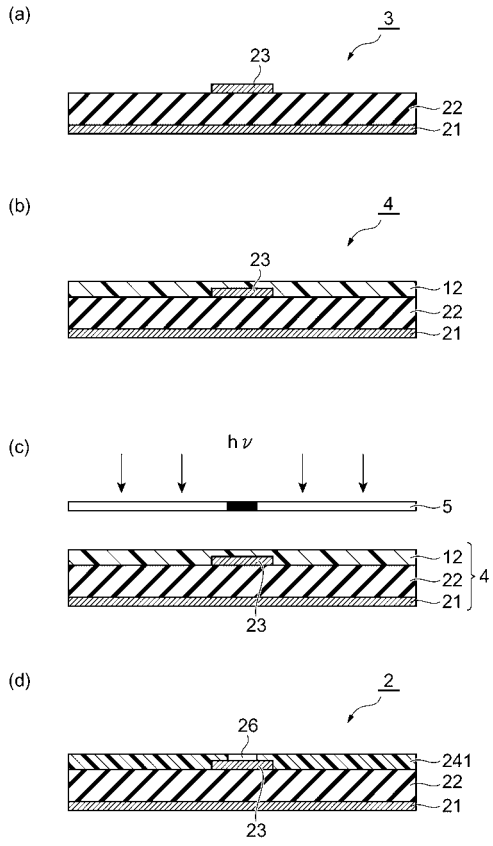
【図1】



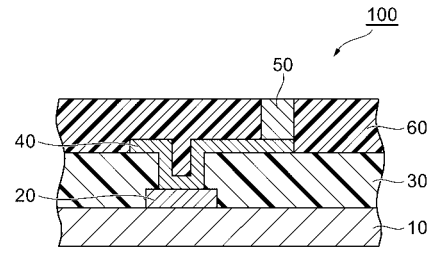
【図2】



【 図 3 】



【 図 4 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4J043 PA04 PA05 QB15 QB26 RA06 RA35 SA06 SA47 SA61 SB01
SB02 TA01 TA22 TA32 TA51 TA71 TB01 UA132 UA142 UA151
UA771 UA781 UB021 UB121 UB122 UB152 UB162 UB222 UB401 VA041
XA16 YA06 ZA12 ZB22
5E314 AA27 AA36 BB01 BB02 CC15 FF05 GG09 GG10 GG26