



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년11월19일  
(11) 등록번호 10-2731442  
(24) 등록일자 2024년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)  
G03F 7/032 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)  
H01L 23/00 (2006.01) H01L 23/12 (2006.01)  
H01L 23/498 (2006.01) H05K 3/28 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G03F 7/004 (2013.01)  
G03F 7/0045 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2022-7002127  
(22) 출원일자(국제) 2019년08월14일  
심사청구일자 2022년04월12일  
(85) 번역문제출일자 2022년01월20일  
(65) 공개번호 10-2022-0047566  
(43) 공개일자 2022년04월18일  
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/031909  
(87) 국제공개번호 WO 2021/029021  
국제공개일자 2021년02월18일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP2017097381 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
가부시끼가이샤 레조낙  
일본국 도쿄도 미나토쿠 히가시신바시 1쵸메 9방  
1고  
(72) 발명자  
아베 코헤이  
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 9반 2  
고 히타치가세이가부시끼가이샤나이  
키무라 미카  
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1쵸메 9반 2  
고 히타치가세이가부시끼가이샤나이  
(74) 대리인  
특허법인원전

전체 청구항 수 : 총 14 항

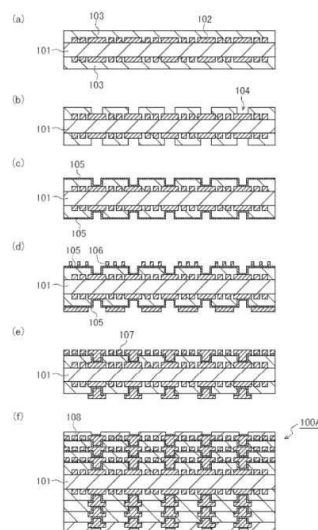
심사관 : 김미애

(54) 발명의 명칭 감광성 수지 조성물, 감광성 수지 필름, 다층 프린트 배선판 및 반도체 패키지, 그리고 다층 프린트 배선판의 제조 방법

(57) 요약

(A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물, (B) 에폭시 수지, 및 (C) 활성 에스터 화합물을 함유하는, 감광성 수지 조성물 및 그 제조 방법, 당해 감광성 수지 조성물을 이용한 감광성 수지 필름, 다층 프린트 배선판 및 그 제조 방법, 그리고 반도체 패키지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*G03F 7/028* (2013.01)  
*G03F 7/032* (2013.01)  
*G03F 7/0382* (2013.01)  
*H01L 23/12* (2013.01)  
*H01L 23/49811* (2013.01)  
*H01L 24/03* (2013.01)  
*H01L 24/04* (2013.01)  
*H05K 3/287* (2013.01)  
*H01L 2224/05093* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

JP2018021978 A\*  
JP2019056940 A\*  
JP2018087835 A\*  
JP2019066510 A\*  
JP2019066511 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

**명세서**

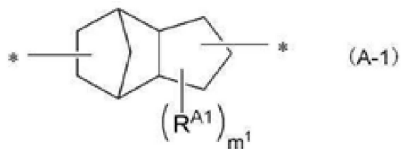
**청구범위**

**청구항 1**

- (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물,
  - (B) 에폭시 수지, 및
  - (C) 활성 에스터 화합물
- 을 함유하고,

상기 (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물이, 하기 일반식 (A-1)로 표시되는 치환식 구조를 포함하고,

상기 (B) 에폭시 수지로서, 비스페놀형 에폭시 수지 및 아랄킬형 에폭시 수지를 함유하는, 감광성 수지 조성물.



(식 중, R<sup>A1</sup>은 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고, 상기 치환식 구조 중 어느 곳에 치환되어 있어도 된다. m<sup>1</sup>은 0~6의 정수이다. \*는 다른 구조로의 결합 부위이다.)

**청구항 2**

청구항 1에 있어서,

상기 (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물의 산가가, 20~200mgKOH/g인, 감광성 수지 조성물.

**청구항 3**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 (C) 활성 에스터 화합물이, 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스터기를 갖는 화합물이며, 상기 2개 이상의 활성 에스터기가, 다가 카복실산 화합물과, 페놀성 수산기를 갖는 화합물로 형성되는 활성 에스터기인, 감광성 수지 조성물.

**청구항 4**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물의 산성 치환기와, 상기 (B) 에폭시 수지의 에폭시기와의 당량비[에폭시기/산성 치환기]가, 0.5~6.0이며, 상기 (B) 에폭시 수지의 에폭시기와, 상기 (C) 활성 에스터 화합물의 활성 에스터기와의 당량비[활성 에스터기/에폭시기]가, 0.01~0.4인, 감광성 수지 조성물.

**청구항 5**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

또한, (D) 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖고, 산성 치환기를 갖지 않는 가교제를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 6**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

또한, (E) 엘라스토머를 함유하고, 그 (E) 엘라스토머로서, 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 엘라스토머를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 7**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

또한, (F) 광중합 개시제를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 8**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

또한, (G) 무기 충전제를, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량 기준으로, 10~80질량% 함유하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 9**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

또한, (H) 경화 촉진제를 함유하는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 10**

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

포토 비아 및 층간 절연층으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 형성에 이용되는, 감광성 수지 조성물.

**청구항 11**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 감광성 수지 조성물로 이루어지는, 감광성 수지 필름.

**청구항 12**

청구항 1 또는 청구항 2에 기재된 감광성 수지 조성물, 또는 청구항 11에 기재된 감광성 수지 필름을 사용하여 형성되는 층간 절연층을 함유하여 이루어지는 다층 프린트 배선판.

**청구항 13**

청구항 12에 기재된 다층 프린트 배선판에 반도체 소자를 탑재하여 이루어지는 반도체 패키지.

**청구항 14**

하기 공정 (1)~(4)를 포함하는, 다층 프린트 배선판의 제조 방법.

공정 (1): 청구항 11에 기재된 감광성 수지 필름을, 회로기판의 편면 또는 양면에 라미네이트하는 공정.

공정 (2): 상기 공정 (1)에서 라미네이트된 감광성 수지 필름에 대해서 노광 및 현상함에 따라, 비아를 갖는 층간 절연층을 형성하는 공정.

공정 (3): 상기 비아 및 상기 층간 절연층을 조화 처리하는 공정.

공정 (4): 상기 층간 절연층 상에 회로 패턴을 형성하는 공정.

**청구항 15**

삭제

**청구항 16**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 감광성 수지 조성물, 감광성 수지 필름, 다층 프린트 배선판 및 반도체 패키지, 그리고 다층 프린트 배선판의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근, 전자기기의 소형화 및 고성능화가 진행되어, 다층 프린트 배선판은, 회로층수의 증가, 배선의 미세화에 의한 고밀도화가 진행되고 있다. 특히, 반도체 칩이 탑재되는 BGA(볼 그리드 어레이), CSP(칩 사이즈 패키지) 등의 반도체 패키지 기관의 고밀도화는 현저하며, 배선의 미세화에 더해, 절연막의 박막화 및 층간 접속용 비아(비아 홀이라고도 불린다)의 추가적인 소경화(小徑化)가 요구되고 있다.

[0003] 종래부터 채용되어 온 프린트 배선판의 제조 방법으로서, 층간 절연층과 도체 회로층을 순차 적층하여 형성하는 빌드업 방식(예를 들면 특허문헌 1 참조)에 의한 다층 프린트 배선판의 제조 방법을 들 수 있다. 다층 프린트 배선판에서는, 회로의 미세화에 수반하여, 회로를 도금에 의해 형성하는, 세미 애더티브 공법이 주류가 되고 있다.

[0004] 종래의 세미 애더티브 공법에서는, 예를 들면, (1) 도체 회로 상에 열경화성 수지 필름을 라미네이트하고, 당해 열경화성 수지 필름을 가열에 의해 경화시켜 「층간 절연층」을 형성한다. (2) 다음으로, 층간 접속용 비아를 레이저 가공에 의해 형성하고, 알칼리 과망간산 처리 등에 의해 디스미어(Desmear) 처리 및 조화(粗化) 처리를 실시한다. (3) 그 후, 기관에 무전해 구리 도금 처리를 실시하고, 레지스트를 이용하여 패턴을 형성한 후, 전기 구리 도금을 실시함으로써, 구리의 회로층을 형성한다. (4) 이어서, 레지스트를 박리하고, 무전해층의 플래시 에칭을 실시함으로써, 구리의 회로가 형성되어 왔다.

[0005] 앞서 설명한 바와 같이, 열경화성 수지 필름을 경화하여 형성된 층간 절연층에 비아를 형성하는 방법으로서 레이저 가공이 주류였지만, 레이저 가공기를 이용한 레이저 조사에 의한 비아의 소경화는 한계에 이르고 있다. 또한, 레이저 가공기에 의한 비아의 형성에서는, 각각의 비아 홀을 한개씩 형성할 필요가 있고, 고밀도화에 의해 다수의 비아를 설치할 필요가 있는 경우, 비아의 형성에 막대한 시간을 필요로 하여, 제조 효율이 나쁘다는 문제가 있다.

[0006] 이러한 상황하에서, 다수의 비아를 일괄하여 형성 가능한 방법으로서, 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 무기 충전재, 및 실레인 화합물을 함유하고, 무기 충전재의 함유량이 10~80질량%인 감광성 수지 조성물을 이용하여, 포토리소그래피법에 의해, 복수의 소경 비아를 일괄하여 형성하는 방법이 제안되고 있다(예를 들면, 특허문헌 2 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 평7-304931호  
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 일본 공개특허공보 2017-116652호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 특허문헌 2에서는, 층간 절연층 또는 표면 보호층의 재료로서, 종래의 열경화성 수지 조성물 대신에 감광성 수지 조성물을 이용하는 것에 기인한 도금 구리와의 접착성의 저하의 억제를 과제의 하나로 하고, 또한, 비아의 해상성, 실리콘 소재의 기관 및 칩 부품과의 밀착성도 과제로 하여, 이것들을 해결했다고 되어 있다.

[0009] 그런데, 최근, 기관재료는, 6GHz를 초과하는 주파수대의 전파가 사용되는 제5세대 이동 통신 시스템(5G) 안테나 및 30~300GHz의 주파수대의 전파가 사용되는 밀리파 레이더로의 적용이 요구되고 있다. 이를 위해서는, 10GHz대 이상에 있어서의 유전특성이 보다 한층 개선된 수지 조성물의 개발이 필요하다. 그러나, 특허문헌 2의 기술에서

는, 모든 특성을 양호하게 유지한 채, 더욱 유전특성의 향상을 달성하는 것이 곤란했다.

[0010] 그래서, 본 발명의 과제는, 우수한 유전특성을 갖는 감광성 수지 조성물 및 그 제조 방법, 당해 감광성 수지 조성물을 이용한 감광성 수지 필름, 다층 프린트 배선판 및 그 제조 방법, 그리고 반도체 패키지를 제공하는 것에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0011] 본 발명자 등은, 상기 과제를 해결하기 위해서 예의 연구를 거듭한 결과, 하기의 본 발명에 의해, 상기 과제를 해결할 수 있는 것을 발견하여, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

[0012] 즉, 본 발명은, 하기의 [1]~[16]에 관한 것이다.

[0013] [1] (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물,

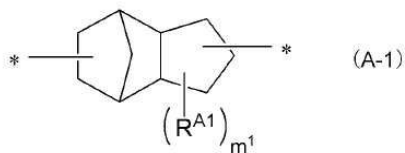
[0014] (B) 에폭시 수지, 및

[0015] (C) 활성 에스터 화합물,

[0016] 을 함유하는, 감광성 수지 조성물.

[0017] [2] 상기 (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물이, 하기 일반식 (A-1)로 표시되는 지환식 구조를 포함하는, 상기 [1]에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0018] [화 1]



[0019]

[0020] (식 중, R<sup>A1</sup>은 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고, 상기 지환식 구조 중 어느 곳에 치환되어 있어도 된다. m<sup>1</sup>은 0~6의 정수이다. \*는 다른 구조로의 결합 부위이다.)

[0021] [3] 상기 (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물의 산가가, 20~200mgKOH/g인, 상기 [1] 또는 [2]에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0022] [4] 상기 (B) 에폭시 수지로서, 비스페놀형 에폭시 수지 및 아랄킬형 에폭시 수지를 함유하는, 상기 [1]~[3] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0023] [5] 상기 (C) 활성 에스터 화합물이, 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스터기를 갖는 화합물이며, 상기 2개 이상의 활성 에스터기가, 다가 카복실산 화합물과, 페놀성 수산기를 갖는 화합물로 형성되는 활성 에스터기인, 상기 [1]~[4] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0024] [6] 상기 (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물의 산성 치환기와, 상기 (B) 에폭시 수지의 에폭시기와의 당량비[에폭시기/산성 치환기]가, 0.5~6.0이며, 상기 (B) 에폭시 수지의 에폭시기와, 상기 (C) 활성 에스터 화합물의 활성 에스터기와의 당량비[활성 에스터기/에폭시기]가, 0.01~0.4인, 상기 [1]~[5] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0025] [7] 또한, (D) 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖고, 산성 치환기를 갖지 않는 가교제를 함유하는, 상기 [1]~[6] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0026] [8] 또한, (E) 엘라스토머를 함유하고, 그 (E) 엘라스토머로서 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 엘라스토머를 함유하는, 상기 [1]~[7] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0027] [9] 또한, (F) 광중합 개시제를 함유하는, 상기 [1]~[8] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0028] [10] 또한, (G) 무기 충전제를, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량 기준으로, 10~80질량% 함유하는, 상기 [1]~[9] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

[0029] [11] 또한, (H) 경화 촉진제를 함유하는, 상기 [1]~[10] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.

- [0030] [12] 포토 비아 및 층간 절연층으로 이루어지는 균으로부터 선택되는 1종 이상의 형성에 이용되는, 상기 [1]~[11] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물.
- [0031] [13] 상기 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물로 이루어지는, 감광성 수지 필름.
- [0032] [14] 상기 [1]~[12] 중 어느 하나에 기재된 감광성 수지 조성물, 또는 상기 [13]에 기재된 감광성 수지 필름을 사용하여 형성되는 층간 절연층을 함유하여 이루어지는 다층 프린트 배선판.
- [0033] [15] 상기 [14]에 기재된 다층 프린트 배선판에 반도체 소자를 탑재하여 이루어지는 반도체 패키지.
- [0034] [16] 하기 공정 (1)~(4)를 포함하는, 다층 프린트 배선판의 제조 방법.
- [0035] 공정 (1): 상기 [13]에 기재된 감광성 수지 필름을, 회로기판의 편면 또는 양면에 라미네이트하는 공정.
- [0036] 공정 (2): 상기 공정 (1)에서 라미네이트된 감광성 수지 필름에 대해서 노광 및 현상함에 따라, 비아를 갖는 층간 절연층을 형성하는 공정.
- [0037] 공정 (3): 상기 비아 및 상기 층간 절연층을 조화(粗化) 처리하는 공정.
- [0038] 공정 (4): 상기 층간 절연층 상에 회로 패턴을 형성하는 공정.

**발명의 효과**

- [0039] 본 발명에 의하면, 우수한 유전특성을 갖는 감광성 수지 조성물 및 그 제조 방법, 당해 감광성 수지 조성물을 이용한 감광성 수지 필름, 다층 프린트 배선판 및 그 제조 방법, 그리고 반도체 패키지를 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0040] 도 1은 본 실시형태의 감광성 수지 조성물의 경화물을 표면 보호막 및 층간 절연막 중 적어도 하나로서 사용하는 다층 프린트 배선판의 제조 공정의 일 양태를 나타내는 모식도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0041] 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다. 또한, 본 명세서에 있어서, 감광성 수지 조성물 중의 각 성분의 함유율은, 각 성분에 해당하는 물질이 복수종 존재하는 경우에는, 특별히 단정 짓지 않는 한, 감광성 수지 조성물 중에 존재하는 당해 복수 종의 물질의 합계 함유율을 의미한다.
- [0042] 또한, 본 명세서에 있어서의 기재사항을 임의로 조합한 양태도 본 발명에 포함된다.
- [0043] 본 명세서에 있어서, 「수지 성분」이란, 후술하는 필요에 따라 함유시켜도 되는 무기 충전제 및 희석제를 포함하지 않는 성분의 총량을 의미한다.
- [0044] 또한, 본 명세서에 있어서, 「고형분」이란, 감광성 수지 조성물에 포함되는 물 및 용매 등의 휘발 물질을 제외한 불휘발분의 것이며, 당해 수지 조성물을 건조시켰을 때, 휘발되지 않고 남는 성분을 나타내고, 또한 25℃ 부근의 실온에서 액상, 시럽상 및 왁스상인 것도 포함한다.
- [0045] 본 명세서 중 「(메타)아크릴레이트」란 「아크릴레이트 또는 메타크릴레이트」를 의미하며, 다른 유사한 용어도 동일한 의미를 뜻한다.
- [0046] [감광성 수지 조성물]
- [0047] 본 발명의 일 실시형태에 관한(이하, 단순히 본 실시형태라고 칭하는 경우가 있다.) 감광성 수지 조성물은,
- [0048] (A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물,
- [0049] (B) 에폭시 수지, 및
- [0050] (C) 활성 에스터 화합물
- [0051] 을 함유하는, 감광성 수지 조성물이다.
- [0052] 또한, 본 명세서에 있어서, 상기 성분은 각각, (A) 성분, (B) 성분, (C) 성분 등으로 생략하여 칭하는 경우가 있으며, 그 밖의 성분에 대해서도 동일하게 약칭할 수 있다.

- [0053] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, 유전특성이 우수함과 함께, 포토리소그래피에 의한 비아 형성(포토 비아 형성이라고도 칭한다.)에 적합하기 때문에, 포토 비아 및 층간 절연층으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 형성에 적합하다. 그 때문에, 본 발명은, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 포토 비아 형성용 감광성 수지 조성물, 및, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층간 절연층용 감광성 수지 조성물도 제공한다.
- [0054] 또한 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은 네거티브형 감광성 수지 조성물에 적합하다.
- [0055] 이하, 감광성 수지 조성물이 함유할 수 있는 각 성분에 대해 상세하게 설명한다.
- [0056] <(A) 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물>
- [0057] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (A) 성분으로서, 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 광중합성 화합물을 함유한다.
- [0058] (A) 성분은, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0059] (A) 성분은, 에틸렌성 불포화기를 가짐으로써, 광중합성을 발현하는 화합물이다.
- [0060] (A) 성분이 갖는 에틸렌성 불포화기로서는, 예를 들면, 바이닐기, 알릴기, 프로파르길기, 뷰텐일기, 에타인일기, 페닐에타인일기, 말레이미드기, 나디미드기, (메타)아크릴로일기 등의 광중합성을 나타내는 관능기를 들 수 있다. 이들 중에서도, 반응성 및 비아의 해상성의 관점에서 (메타)아크릴로일기가 바람직하다.
- [0061] (A) 성분은, 알칼리 현상을 가능하게 하는 관점에서, 산성 치환기를 갖는 것이다.
- [0062] (A) 성분이 갖는 산성 치환기로서는, 예를 들면, 카복시기, 설포산기, 페놀성 수산기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 비아의 해상성의 관점에서, 카복시기가 바람직하다.
- [0063] (A) 성분의 산가는, 바람직하게는 20~200mgKOH/g, 보다 바람직하게는 40~180mgKOH/g, 더 바람직하게는 70~150mgKOH/g, 특히 바람직하게는 90~120mgKOH/g이다. (A) 성분의 산가가 상기 하한값 이상이면, 감광성 수지 조성물의 회알칼리 용액으로의 용해성이 우수한 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 경화물의 유전특성이 우수한 경향이 있다. (A) 성분의 산가는, 실시예에 기재된 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0064] 또한, 산가가 상이한 2종 이상의 (A) 성분을 병용해도 되고, 그 경우, 상기 2종 이상의 (A) 성분의 산가의 하중평균의 산가가, 상기 어느 한 범위 내가 되는 것이 바람직하다.
- [0065] (A) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 바람직하게는 600~30,000, 보다 바람직하게는 800~25,000, 더욱 바람직하게는 1,000~18,000이다. (A) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)이 상기 범위이면, 도금 구리와의 접착성, 내열성 및 절연 신뢰성이 우수한 경향이 있다. 여기서, 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량은 이하의 방법에 따라 측정된 값이다.
- [0066] <중량 평균 분자량의 측정 방법>
- [0067] 중량 평균 분자량은, 하기의 GPC 측정 장치 및 측정 조건으로 측정하고, 표준 폴리스타이렌의 검량선을 사용하여 환산한 값을 중량 평균 분자량으로 했다. 또한, 검량선의 작성은, 표준 폴리스타이렌으로서 5샘플 세트(「PStQuick MP-H」 및 「PStQuick B」, 도소 주식회사제)를 사용했다.
- [0068] (GPC 측정 장치)
- [0069] GPC 장치: 고속 GPC 장치 「HCL-8320GPC」, 검출기는 시차굴절계 또는 UV, 도소 주식회사제
- [0070] 칼럼: 칼럼 TSKgel SuperMultipore HZ-H(칼럼 길이: 15cm, 칼럼 내경: 4.6mm), 도소 주식회사제
- [0071] (측정 조건)
- [0072] 용매: 테트라하이드로퓨란(THF)
- [0073] 측정 온도: 40℃
- [0074] 유량: 0.35ml/분
- [0075] 시료 농도: 10mg/THF5ml
- [0076] 주입량: 20 μl

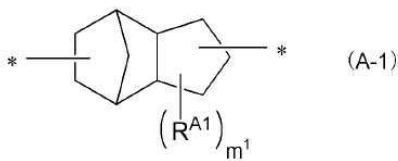
[0077] (A) 성분은, 유전특성의 관점에서, 지환식 골격을 포함하는 것이 바람직하다.

[0078] (A) 성분이 갖는 지환식 골격으로서는, 비아의 해상성, 도금 구리와와의 접촉 강도 및 전기 절연 신뢰성의 관점에서, 환 형성 탄소수 5~20의 지환식 골격이 바람직하고, 환 형성 탄소수 5~18의 지환식 골격이 보다 바람직하며, 환 형성 탄소수 6~18의 지환식 골격이 더 바람직하고, 환 형성 탄소수 8~14의 지환식 골격이 특히 바람직하며, 환 형성 탄소수 8~12의 지환식 골격이 가장 바람직하다.

[0079] 또한, 상기 지환식 골격은, 비아의 해상성, 도금 구리와와의 접촉 강도 및 전기 절연 신뢰성의 관점에서, 2환 이상으로 이루어지는 것이 바람직하고, 2~4환으로 이루어지는 것이 보다 바람직하며, 3환으로 이루어지는 것이 더 바람직하다. 2환 이상의 지환식 골격으로서는, 예를 들면, 노보난 골격, 데칼린 골격, 바이사이클로헥사데케인 골격, 다이사이클로펜타다이엔 골격 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 비아의 해상성, 도금 구리와와의 접촉 강도 및 전기 절연 신뢰성의 관점에서, 다이사이클로펜타다이엔 골격이 바람직하다.

[0080] 동일한 관점에서, (A) 성분은, 하기 일반식 (A-1)로 표시되는 지환식 구조를 포함하는 것이 바람직하다.

[0081] [화 2]



[0082]

[0083] (식 중,  $R^{A1}$ 은 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고, 상기 지환식 구조 중 어느 곳에 치환되어 있어도 된다.  $m^1$ 은 0~6의 정수(整數)이다. \*는 다른 구조로의 결합 부위이다.)

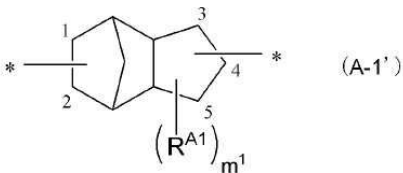
[0084] 상기 일반식 (A-1) 중,  $R^{A1}$ 이 나타내는 탄소수 1~12의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-뷰틸기, 아이소뷰틸기, t-뷰틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 당해 알킬기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~3의 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기가 더 바람직하다.

[0085]  $m^1$ 은 0~6의 정수이며, 0~2의 정수가 바람직하고, 0이 보다 바람직하다.

[0086]  $m^1$ 이 2~6의 정수인 경우, 복수의  $R^{A1}$ 은 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 또한, 복수의  $R^{A1}$ 은, 가능한 범위에서 동일 탄소 원자 상에 치환되어 있어도 되고, 상이한 탄소 원자 상에 치환되어 있어도 된다.

[0087] \*는 다른 구조로의 결합 부위이며, 지환식 골격 상의 어느 탄소 원자로 결합되어 있어도 되지만, 하기 일반식 (A-1') 중의 1 또는 2로 나타나는 탄소 원자와, 3 또는 4 중 어느 하나로 나타나는 탄소 원자로 결합되어 있는 것이 바람직하다.

[0088] [화 3]



[0089]

[0090] (식 중,  $R^{A1}$ ,  $m^1$  및 \*는, 일반식 (A-1) 중의 것과 동일하다.)

[0091] (A) 성분은, 비아의 해상성 및 도금 구리와와의 접촉성의 관점에서, (a1) 에폭시 수지를 (a2) 에틸렌성 불포화기 함유 유기산으로 변성한 화합물[이하, (A') 성분이라고 칭하는 경우가 있다.]에, (a3) 포화기 또는 불포화기 함유 다염기산 무수물을 반응시켜 이루어지는 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 여기에서, 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지의 「산변성」이란 산성 치환기를 갖는 것을 의미하며, 「바이닐기」란 에틸렌성 불포화기를 의미하고, 「에폭시 수지」란 원료로서 에폭시 수지를 이용한 것을 의미하며, 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지는, 반드시 에폭시기를 가질 필요는 없고, 에폭시기를 갖고 있지 않아도 된다.

[0092] 이하, (a1) 에폭시 수지, (a2) 에틸렌성 불포화기 함유 유기산 및 (a3) 포화기 또는 불포화기 함유 다염기산 무수물로부터 얻어지는 (A) 성분의 적합한 양태에 대해 설명한다.

[0093] ((a1) 에폭시 수지)

[0094] (a1) 에폭시 수지로서는, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지인 것이 바람직하다.

[0095] (a1) 에폭시 수지는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0096] (a1) 에폭시 수지는, 글리시딜에터 타입의 에폭시 수지, 글리시딜아민 타입의 에폭시 수지, 글리시딜에스터 타입의 에폭시 수지 등으로 분류된다. 이들 중에서도, 글리시딜에터 타입의 에폭시 수지가 바람직하다.

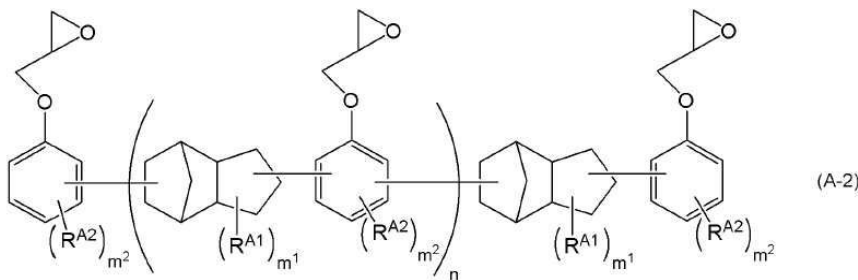
[0097] (a1) 에폭시 수지는, 주골격의 차이에 따라서도 다양한 에폭시 수지로 분류할 수 있고, 예를 들면, 지환식 골격을 갖는 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀형 에폭시 수지, 아랄킬형 에폭시 수지, 그 밖의 에폭시 수지 등으로 분류할 수 있다. 이들 중에서도, 지환식 골격을 갖는 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지가 바람직하다.

[0098] -지환식 골격을 갖는 에폭시 수지-

[0099] 지환식 골격을 갖는 에폭시 수지가 갖는 지환식 골격에 대해서는, 앞서 설명한 (A) 성분이 갖는 지환식 골격과 동일하게 설명되며, 바람직한 양태도 동일하다.

[0100] 지환식 골격을 갖는 에폭시 수지로서는, 하기 일반식 (A-2)으로 표시되는 에폭시 수지가 바람직하다.

[0101] [화 4]



[0102]

[0103] (식 중, R<sup>A1</sup>은 탄소수 1~12의 알킬기를 나타내고, 상기 지환식 골격 중 어느 곳에 치환되어 있어도 된다. R<sup>A2</sup>는 탄소수 1~12의 알킬기를 나타낸다. m<sup>1</sup>은 0~6의 정수, m<sup>2</sup>는 0~3의 정수이다. n은 0~50의 수이다.)

[0104] 일반식 (A-2) 중, R<sup>A1</sup>은 일반식 (A-1) 중의 R<sup>A1</sup>과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0105] 일반식 (A-2) 중의 R<sup>A2</sup>가 나타내는 탄소수 1~12의 알킬기로서는, 예를 들면, 메틸기, 에틸기, n-프로필기, 아이소프로필기, n-부틸기, 아이소부틸기, t-부틸기, n-펜틸기 등을 들 수 있다. 당해 알킬기로서는, 탄소수 1~6의 알킬기가 바람직하고, 탄소수 1~3의 알킬기가 보다 바람직하며, 메틸기가 더욱 바람직하다.

[0106] 일반식 (A-2) 중의 m<sup>1</sup>은 일반식 (A-1) 중의 m<sup>1</sup>과 동일하고, 바람직한 양태도 동일하다.

[0107] 일반식 (A-2) 중의 m<sup>2</sup>는 0~3의 정수이며, 0 또는 1이 바람직하고, 0이 보다 바람직하다.

[0108] 일반식 (A-2) 중의 n은 등근 괄호 내의 구조 단위의 반복수를 나타내고, 0~50의 수이다. 통상, 에폭시 수지는 등근 괄호 내의 구조 단위의 반복수가 상이한 것의 혼합물로 되어 있기 때문에, 그 경우, n은 그 혼합물의 평균치로 표시된다. N으로서, 0~30의 수가 바람직하다.

[0109] 지환식 골격을 갖는 에폭시 수지로서는, 시판품을 사용해도 되고, 시판품으로서, 예를 들면, XD-1000(일본화학 주식회사제, 상품명), EPICLON(등록상표) HP-7200(DIC 주식회사제, 상품명) 등을 들 수 있다.

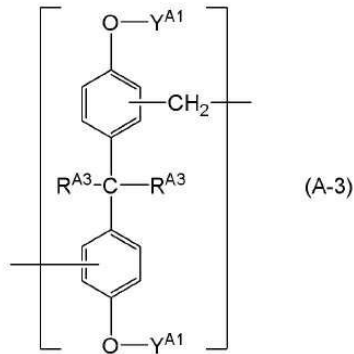
[0110] -노볼락형 에폭시 수지-

[0111] 노볼락형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 F 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 S 노볼락형 에폭시 수지 등의 비스페놀노볼락형 에폭시 수지; 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼

락형 에폭시 수지, 바이페닐노볼락형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0112] 노볼락형 에폭시 수지로서는, 하기 일반식 (A-3)으로 표현되는 구조 단위를 갖는 에폭시 수지가 바람직하다.

[0113] [화 5]



[0114]

[0115] (식 중,  $R^{A3}$ 은 수소 원자 또는 메틸기를 나타내고,  $Y^{A1}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자 또는 글리시딜기를 나타낸다. 2개의  $R^{A3}$ 은 각각 동일해도 되고, 상이해도 된다. 2개의  $Y^{A1}$  중 적어도 한쪽은 글리시딜기를 나타낸다.)

[0116]  $R^{A3}$ 은, 비아의 해상성 및 도금 구리와 접착성의 관점에서, 모두 수소 원자인 것이 바람직하다. 또한, 이와 동일한 관점에서,  $Y^{A1}$ 은, 모두 글리시딜기인 것이 바람직하다.

[0117] 일반식 (A-3)으로 표시되는 구조 단위를 갖는 (a1) 에폭시 수지 중의 당해 구조 단위의 구조 단위수는 1 이상의 수이며, 바람직하게는 10~100의 수, 보다 바람직하게는 15~80의 수, 더 바람직하게는 15~70의 수이다. 구조 단위수가 상기 범위 내이면, 접착 강도, 내열성 및 절연 신뢰성이 향상되는 경향이 있다.

[0118] 일반식 (A-3)에 있어서,  $R^{A3}$ 이 모두 수소 원자이며,  $Y^{A1}$ 이 모두 글리시딜기인 것은, EXA-7376 시리즈(DIC 주식회사제, 상품명)로서, 또한,  $R^{A3}$ 이 모두 메틸기이며,  $Y^{A1}$ 이 모두 글리시딜기인 것은, EPON SU8 시리즈(미츠비시케미컬 주식회사제, 상품명)로서 상업적으로 입수 가능하다.

[0119] 비스페놀형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이글리시딜옥시다이페닐메테인 등을 들 수 있다.

[0120] 아랄킬형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0121] 그 밖의 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 스티렌형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프틸렌에터형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 다이하이드로안트라센형 에폭시 수지, 사이클로헥세인다이메탄올형 에폭시 수지, 트라이메틸올형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 지방족 쇄상 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스파이로환 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.

[0122] ((a2) 에틸렌성 불포화기 함유 유기산)

[0123] (a2) 에틸렌성 불포화기 함유 유기산으로서, 에틸렌성 불포화기 함유 모노카복실산이 바람직하다.

[0124] (a2) 성분이 갖는 에틸렌성 불포화기로서는, (A) 성분이 갖는 에틸렌성 불포화기로서 들었던 것과 동일한 것을 들 수 있다.

[0125] (a2) 성분으로서, 예를 들면, 아크릴산, 아크릴산의 이량체, 메타크릴산,  $\beta$ -푸르프릴아크릴산,  $\beta$ -스타이릴아크릴산, 신남산, 크로톤산,  $\alpha$ -사이아노신남산 등의 아크릴산 유도체; 수산기 함유 아크릴레이트와 이염기산 무수물과의 반응 생성물인 반(半) 에스터 화합물; 바이닐기 함유 모노글리시딜에터 또는 바이닐기 함유 모노글리시딜에스터와 이염기산 무수물과의 반응 생성물인 반 에스터 화합물 등을 들 수 있다.

[0126] (a2) 성분은 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

- [0127] 상기 반 에스터 화합물은, 예를 들면, 수산기 함유 아크릴레이트, 바이닐기 함유 모노글리시딜에터 및 바이닐기 함유 모노글리시딜에스터로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 에틸렌성 불포화기 함유 화합물과, 이염기산 무수물과를 반응시킴으로써 얻을 수 있다. 당해 반응은, 에틸렌성 불포화기 함유 화합물과 이염기산 무수물을 등 몰로 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0128] 상기 반 에스터 화합물의 합성에 사용되는 수산기 함유 아크릴레이트로서는, 예를 들면, 하이드록시에틸(메타)아크릴레이트, 하이드록시프로필(메타)아크릴레이트, 하이드록시부틸(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜모노(메타)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인다이(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트라이(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0129] 바이닐기 함유 모노글리시딜에터로서는, 예를 들면, 글리시딜(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0130] 상기 반 에스터 화합물의 합성에 사용되는 이염기산 무수물로서는, 포화기를 함유하는 것이어도 되고, 불포화기를 함유하는 것이어도 된다. 이염기산 무수물로서는, 예를 들면, 무수 석신산, 무수 말레산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 에틸테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 에틸헥사하이드로 무수 프탈산, 무수 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0131] (a1) 성분과 (a2) 성분의 반응에 있어서, (a1) 성분의 예폭시기 1당량에 대해서, (a2) 성분의 사용량은, 바람직하게는 0.6~1.05당량, 보다 바람직하게는 0.7~1.02당량, 더 바람직하게는 0.8~1.0당량이다. (a1) 성분과 (a2) 성분을 상기 비율로 반응시킴으로써, (A) 성분의 광중합성이 향상되어, 얻어지는 감광성 수지 조성물의 비아의 해상성이 향상되는 경향이 있다.
- [0132] (a1) 성분과 (a2) 성분은, 유기 용제에 용해시켜 반응시키는 것이 바람직하다.
- [0133] 유기 용제로서는, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화 수소류; 메틸셀로솔브, 부틸셀로솔브, 메틸카비톨, 부틸카비톨, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노에틸에터, 다이프로필렌글라이콜다이에틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노에틸에터 등의 글라이콜에터류; 아세트산 에틸, 아세트산 부틸, 부틸셀로솔브아세테이트, 카비톨아세테이트 등의 에스터류; 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화 수소류; 석유 에터, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등을 들 수 있다. 유기 용제는, 1종을 단독으로 이용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0134] (a1) 성분과 (a2) 성분의 반응에는, 반응을 촉진시키기 위한 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 당해 촉매로서는, 예를 들면, 트라이에틸아민, 벤질메틸아민 등의 아민계 촉매; 메틸트라이에틸암모늄클로라이드, 벤질트라이메틸암모늄클로라이드, 벤질트라이메틸암모늄브로마이드, 벤질트라이메틸암모늄아이오다이드 등의 제4급 암모늄염 촉매; 트라이페닐포스핀 등의 포스핀계 촉매 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 포스핀계 촉매가 바람직하고, 트라이페닐포스핀이 보다 바람직하다. 촉매는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0135] 촉매를 사용하는 경우, 그 사용량은 적당한 반응속도를 얻는 관점에서, (a1) 성분과 (a2) 성분의 합계 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.01~10질량부, 보다 바람직하게는 0.05~5질량부, 더 바람직하게는 0.1~2질량부이다.
- [0136] (a1) 성분과 (a2) 성분의 반응에는, 반응 중의 중합을 방지할 목적으로, 중합 금지제를 사용하는 것이 바람직하다. 중합 금지제로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, 하이드로퀴논모노메틸에터, 카테콜, 피이로갈롤 등을 들 수 있다. 중합 금지제는 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0137] 중합 금지제를 사용하는 경우, 그 사용량은, (a1) 성분과 (a2) 성분의 합계 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.01~1질량부, 보다 바람직하게는 0.02~0.8질량부, 더 바람직하게는 0.1~0.5질량부이다.
- [0138] (a1) 성분과 (a2) 성분의 반응 온도는, 충분한 반응성을 얻으면서 균질하게 반응을 진행시키는 관점에서, 바람직하게는 60~150℃, 보다 바람직하게는 80~120℃, 더 바람직하게는 90~110℃이다.
- [0139] 이와 같이, (a1) 성분과 (a2) 성분을 반응시켜 이루어지는 (A') 성분은, (a2) 성분으로서 에틸렌성 불포화기 함유 모노카복실산을 사용하는 경우에는, (a1) 성분의 예폭시기와 (a2) 성분의 카복시기의 개환 부가 반응에 의해 형성되는 수산기를 갖는 것이 된다. 다음으로, 당해 (A') 성분은, (a3) 성분을 더 반응시킴으로써, (A') 성분의 수산기((a1) 성분 중에 원래 존재하는 수산기도 포함한다)와 (a3) 성분의 산무수물기가 반 에스터화된, 산변성 바이닐기 함유 예폭시 수지를 얻을 수 있다.
- [0140] ((a3) 다염기산 무수물)

- [0141] (a3) 성분으로서는, 포화기를 함유하는 것이어도 되고, 불포화기를 함유하는 것이어도 된다. (a3) 성분으로서는, 예를 들면 무수 석신산, 무수 말레산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산, 에틸테트라하이드로 무수 프탈산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 에틸헥사하이드로 무수 프탈산, 무수 이타콘산 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 비아의 해상성의 관점에서, 테트라하이드로 무수 프탈산이 바람직하다. (a3) 성분은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0142] (A') 성분과 (a3) 성분의 반응에 있어서, 예를 들면, (A') 성분 중의 수산기 1당량에 대해서, (a3) 성분을 0.1~1.0당량 반응시킴으로써, 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지의 산가를 조정할 수 있다.
- [0143] (A') 성분과 (a3) 성분의 반응 온도는, 충분한 반응성을 얻으면서 균질하게 반응을 진행시키는 관점에서, 바람직하게는 50~150℃, 보다 바람직하게는 60~120℃, 더 바람직하게는 70~100℃이다.
- [0144] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (A) 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 내열성, 유전 특성 및 내약품성의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 수지 성분 전량 기준으로, 바람직하게는 10~80질량%, 보다 바람직하게는 20~60질량%, 더 바람직하게는 30~50질량%이다.
- [0145] <(B) 에폭시 수지>
- [0146] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (B) 성분으로서, 에폭시 수지를 함유한다.
- [0147] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (B) 에폭시 수지를 함유함으로써, 도금 구리와의 접착성 및 절연 신뢰성의 향상에 더해, 우수한 내열성을 얻을 수 있다.
- [0148] (B) 에폭시 수지는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0149] (B) 에폭시 수지로서는, 2개 이상의 에폭시기를 갖는 에폭시 수지인 것이 바람직하다. 에폭시 수지는, 글리시딜 에터 타입의 에폭시 수지, 글리시딜아민 타입의 에폭시 수지, 글리시딜에스터 타입의 에폭시 수지 등으로 분류된다. 이들 중에서도, 글리시딜에터 타입의 에폭시 수지가 바람직하다.
- [0150] (B) 에폭시 수지는, 주골격의 차이에 의해서도 다양한 에폭시 수지로 분류할 수 있고, 예를 들면, 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 아랄킬형 에폭시 수지, 지환식 골격을 갖는 에폭시 수지, 그 밖의 에폭시 수지 등으로 분류할 수 있다.
- [0151] 비스페놀형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A형 에폭시 수지, 비스페놀 F형 에폭시 수지, 비스페놀 S형 에폭시 수지, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이글리시딜옥시다이페닐메테인 등을 들 수 있다.
- [0152] 노볼락형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 비스페놀 A 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 F 노볼락형 에폭시 수지, 비스페놀 S 노볼락형 에폭시 수지 등의 비스페놀노볼락형 에폭시 수지; 페놀노볼락형 에폭시 수지, 크레졸노볼락형 에폭시 수지, 바이페닐노볼락형 에폭시 수지, 나프톨노볼락형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0153] 아랄킬형 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 페놀아랄킬형 에폭시 수지, 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지, 나프톨아랄킬형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0154] 지환식 골격을 갖는 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0155] 그 밖의 에폭시 수지로서는, 예를 들면, 스틸벤형 에폭시 수지, 나프탈렌형 에폭시 수지, 나프틸렌에터형 에폭시 수지, 바이페닐형 에폭시 수지, 다이하이드로안트라센형 에폭시 수지, 사이클로헥세인다이메탄올형 에폭시 수지, 트라이메틸올형 에폭시 수지, 지환식 에폭시 수지, 지방족 쇄상 에폭시 수지, 복소환식 에폭시 수지, 스파이로환 함유 에폭시 수지, 고무 변성 에폭시 수지 등을 들 수 있다.
- [0156] 이들 중에서도, (B) 에폭시 수지로서는, 절연 신뢰성, 유전특성, 내열성 및 도금 구리와의 접착성의 관점에서, 비스페놀형 에폭시 수지, 노볼락형 에폭시 수지, 아랄킬형 에폭시 수지가 바람직하고, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이글리시딜옥시다이페닐메테인, 나프톨노볼락형 에폭시 수지, 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지가 보다 바람직하다.
- [0157] (B) 에폭시 수지는, 절연 신뢰성, 유전특성, 내열성 및 도금 구리와의 접착성의 관점에서, 비스페놀형 에폭시 수지와, 노볼락형 에폭시 수지 또는 아랄킬형 에폭시 수지를 병용하는 것이 바람직하고, 비스페놀형 에폭시 수지 및 아랄킬형 에폭시 수지를 함유하는 것이 보다 바람직하고, 3,3',5,5'-테트라메틸-4,4'-다이글리시딜옥시다이페닐메테인 및 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지를 함유하는 것이 더 바람직하다.

- [0158] (B) 에폭시 수지로서, 비스페놀형 에폭시 수지 및 노볼락형 에폭시 수지 또는 아랄킬형 에폭시 수지를 함유하는 경우, 양자의 함유 비율[비스페놀형 에폭시 수지/노볼락형 에폭시 수지 또는 아랄킬형 에폭시 수지]은, 특별히 한정되지 않지만, 바람직하게는 1.0~4.0, 보다 바람직하게는 1.5~3.0, 더 바람직하게는 2.0~2.5이다.
- [0159] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (A) 성분의 산성 치환기와, (B) 성분의 에폭시기의 당량비[에폭시기/산성 치환기]는, 특별히 한정되지 않지만, 절연 신뢰성, 유전특성, 내열성 및 도금 구리와와의 접착성의 관점에서, 바람직하게는 0.5~6.0, 보다 바람직하게는 0.7~4.0, 더 바람직하게는 0.8~2.0, 특히 바람직하게는 0.9~1.2이다.
- [0160] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (B) 성분의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 절연 신뢰성, 유전특성, 내열성 및 도금 구리와와의 접착성의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 수지 성분 전량 기준으로, 바람직하게는 1~50질량%, 보다 바람직하게는 5~30질량%, 더 바람직하게는 10~20질량%이다.
- [0161] <(C) 활성 에스터 화합물>
- [0162] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (C) 성분으로서, 활성 에스터 화합물을 함유한다.
- [0163] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (C) 활성 에스터 화합물을 함유함으로써, 모든 특성을 양호하게 유지한 채, 유전 탄젠트를 낮게 할 수 있다.
- [0164] (C) 활성 에스터 화합물로서는, 예를 들면, 페놀에스터 화합물, 싸이오페놀에스터 화합물, N-하이드록시아민에스터 화합물, 복소환 하이드록시 화합물의 에스터 화합물 등의 반응 활성이 높은 에스터기를 갖는 것을 들 수 있다. 이들 (C) 활성 에스터 화합물은, 직쇄상이어도 되고, 다분기상이어도 된다.
- [0165] 또한, (C) 활성 에스터 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 에스터기를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0166] (C) 활성 에스터 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0167] (C) 활성 에스터 화합물은, 1분자 중에 2개 이상의 활성 에스터기를 갖는 화합물이며, 당해 2개 이상의 활성 에스터기가, (c1) 다가 카복실산 화합물과 (c2) 페놀성 수산기를 갖는 화합물로 형성되는 활성 에스터기인 것이 바람직하다.
- [0168] (c1) 다가 카복실산 화합물과 (c2) 페놀성 수산기를 갖는 화합물로 형성되는 활성 에스터기는, (c1) 다가 카복실산 화합물이 갖는 카복시기와 (c2) 페놀성 수산기를 갖는 화합물이 갖는 페놀성 수산기가 에스터화 반응(축합 반응)을 함으로써 형성되는 에스터 결합이다.
- [0169] (c1) 다가 카복실산 화합물로서는, 예를 들면, 지방족 카복시기를 2개 이상 갖는 화합물, 방향족 카복시기를 2개 이상 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0170] 지방족 카복시기를 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 석신산, 말레산, 이타콘산 등을 들 수 있다.
- [0171] 방향족 카복시기를 2개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산 등의 벤젠다이카복실산; 트라이메신산 등의 벤젠트라이카복실산; 피로멜리트산 등의 벤젠테트라카복실산 등을 들 수 있다.
- [0172] 이들 중에서도, 내열성 및 유전특성의 관점에서, 방향족 카복시기를 2개 이상 갖는 화합물이 바람직하고, 벤젠다이카복실산이 보다 바람직하다.
- [0173] (c1) 다가 카복실산 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0174] (c2) 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 페놀성 수산기를 1개, 2개 또는 3개 이상 갖는 화합물 등을 들 수 있다.
- [0175] 페놀성 수산기를 1개 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 페놀, o-크레졸, m-크레졸, p-크레졸 등의 모노페놀류;  $\alpha$ -나프톨,  $\beta$ -나프톨 등의 모노나프톨류; 하이드록시벤조페논 등을 들 수 있다.
- [0176] 페놀성 수산기를 2개 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 하이드로퀴논, 레조신, 카테콜 등의 다이하이드록시벤젠류; 비스페놀 A, 비스페놀 F, 비스페놀 S, 메틸화 비스페놀 A, 메틸화 비스페놀 F, 메틸화 비스페놀 S 등의 비스페놀류; 1,5-다이하이드록시나프탈렌, 1,6-다이하이드록시나프탈렌, 2,6-다이하이드록시나프탈렌 등의 다이하이드록시나프탈렌류; 페놀프탈린, 페놀성 수산기를 2개 갖는 다이사이클로펜타다이엔형 페놀 수지 등을 들 수 있다.
- [0177] 페놀성 수산기를 3개 이상 갖는 화합물로서는, 예를 들면, 트라이하이드록시벤조페논, 벤젠트라이올, 테트라하

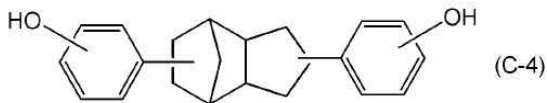
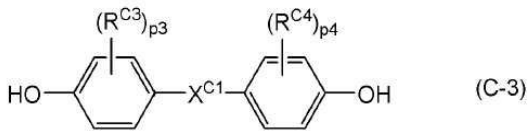
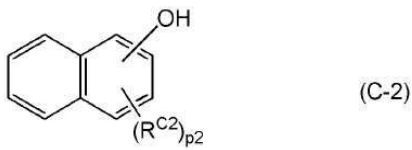
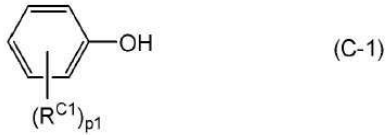
이드록시벤조페논, 페놀노볼락 수지, 페놀아탈킬 수지 등을 들 수 있다.

[0178] 이들 중에서도, 내열성 및 유전특성의 관점에서, 페놀성 수산기를 1개 갖는 화합물, 페놀성 수산기를 2개 갖는 화합물이 바람직하고, 모노페놀류, 모노나프톨류, 비스페놀류, 페놀성 수산기를 2개 갖는 다이사이클로펜타다이엔형 페놀 수지가 바람직하다.

[0179] (c2) 페놀성 수산기를 갖는 화합물은, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0180] 모노페놀류는 하기 일반식 (C-1), 모노나프톨류는 하기 일반식 (C-2), 비스페놀류는 하기 일반식 (C-3), 페놀성 수산기를 2개 갖는 다이사이클로펜타다이엔형 페놀 수지는 하기 일반식 (C-4)로 표현되는 것이어도 된다.

[0181] [화 6]



[0182]

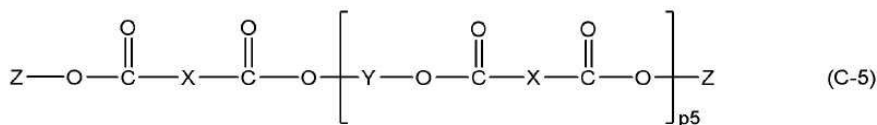
[0183] (식 중,  $R^{C1} \sim R^{C4}$ 는, 각각 독립적으로, 1가의 유기기를 나타내고,  $X^{C1}$ 은 2가의 유기기를 나타낸다. p1은, 0~5의 정수를 나타내고, p2는 0~7의 정수를 나타내고, p3 및 p4는, 각각 독립적으로, 0~4의 정수를 나타낸다.)

[0184] 상기 일반식 (C-1)~(C-4) 중의  $R^{C1} \sim R^{C4}$ 가 나타내는 1가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~10의 알킬기, 탄소수 2~10의 알켄일기, 탄소수 2~10의 알카인일기 등의 1가의 지방족 탄화 수소기; 탄소수 6~12의 1가의 방향족 탄화 수소기 등을 들 수 있다. 당해 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.

[0185] 상기 일반식 (C-3) 중의  $X^{C1}$ 이 나타내는 2가의 유기기로서는, 예를 들면, 탄소수 1~10의 알킬렌기, 탄소수 2~10의 알킬리렌기, 탄소수 2~10의 알켄일렌기, 탄소수 2~10의 알카인일렌기 등의 2가의 지방족 탄화 수소기; 탄소수 6~12의 2가의 방향족 탄화 수소기 등을 들 수 있다. 당해 지방족 탄화 수소기 및 방향족 탄화 수소기는, 치환기를 갖고 있어도 되고, 갖고 있지 않아도 된다.

[0186] (C) 활성 에스터 화합물은, 하기 일반식 (C-5)로 표시되는 것이 바람직하다.

[0187] [화 7]



[0188]

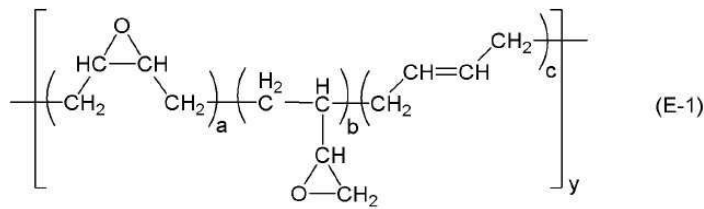
[0189] (식 중, X는, 상기 (c1) 다가 카복실산 화합물이 갖는 2개의 카복시기를 제외한 잔기를 나타내고, Y는, 상기 (c2) 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서 들었던 페놀성 수산기를 2개 갖는 화합물이 갖는 2개의 페놀성 수산기를

제외한 잔기를 나타낸다. Z는, 상기 (c2) 페놀성 수산기를 갖는 화합물로서 들었던 페놀성 수산기를 1개 갖는 화합물이 갖는 1개의 페놀성 수산기를 제외한 잔기, 또는 페놀성 수산기를 2개 갖는 화합물이 갖는 1개의 페놀성 수산기를 제외한 잔기를 나타낸다. p5는, 0~10의 수를 나타낸다.)

- [0190] 상기 일반식 (C-5) 중의 p5는, 0~5의 수가 바람직하고, 0~4의 수가 보다 바람직하고, 0~3의 수가 더 바람직하다.
- [0191] (C) 활성 에스터 화합물의 에스터기 당량은, 특별히 한정되지 않지만, 내열성 및 유전특성의 관점에서, 바람직하게는 100~300g/eq, 보다 바람직하게는 150~260g/eq, 더 바람직하게는 200~230g/eq이다.
- [0192] (C) 활성 에스터 화합물은, 공지의 방법에 의해 제조할 수 있고, 예를 들면, (c1) 다가 카복실산 화합물과 (c2) 페놀성 수산기를 갖는 화합물을 축합 반응시킴으로써 얻을 수 있다.
- [0193] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (B) 에폭시 수지의 에폭시기와, (C) 활성 에스터 화합물의 활성 에스터기의 당량비[활성 에스터기/에폭시기]는, 내열성 및 유전특성의 관점에서, 바람직하게는 0.01~0.4, 보다 바람직하게는 0.1~0.3, 더 바람직하게는 0.15~0.25이다.
- [0194] 또한, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (A) 성분의 산성 치환기와, (B) 성분의 에폭시기의 당량비[에폭시기/산성 치환기]의 바람직한 범위를 충족하면서, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (B) 에폭시 수지의 에폭시기와, (C) 활성 에스터 화합물의 활성 에스터기의 당량비[활성 에스터기/에폭시기]의 바람직한 범위를 충족시키는 것이 바람직하다.
- [0195] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 (C) 활성 에스터 화합물의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 내열성 및 유전특성의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 수지 성분 전량 기준으로, 바람직하게는 1~15질량%, 보다 바람직하게는 2~10질량%, 더 바람직하게는 3~6질량%이다.
- [0196] <(D) 가교제>
- [0197] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (D) 성분으로서 2개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖고, 산성 치환기를 갖지 않는 가교제[이하, 단순히 (D) 가교제라고 칭하는 경우가 있다.]를 더 함유하는 것이 바람직하다. (D) 가교제는, (A) 성분이 갖는 에틸렌성 불포화기와 반응하여 경화물의 가교 밀도를 높이는 것이다. 따라서, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (D) 가교제를 함유함으로써, 내열성 및 유전특성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0198] (D) 가교제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0199] (D) 가교제로서는, 2개의 에틸렌성 불포화기를 갖는 2 관능 모노머, 및 3개 이상의 에틸렌성 불포화기를 갖는 다관능 모노머를 들 수 있다. (D) 가교제가 갖는 에틸렌성 불포화기로서는, (A) 성분이 갖는 에틸렌성 불포화기와 동일한 것을 들 수 있으며, 바람직한 것도 동일하다.
- [0200] 상기 2관능 모노머로서는, 예를 들면, 트라이메틸올프로페인다이(메타)아크릴레이트, 폴리프로필렌글라이콜다이(메타)아크릴레이트, 폴리에틸렌글라이콜다이(메타)아크릴레이트 등의 지방족 다이(메타)아크릴레이트; 트라이사이클로테케인다이메탄올다이아크릴레이트 등의 지환식 골격을 갖는 다이(메타)아크릴레이트; 2,2-비스(4-(메타)아크릴옥시폴리에톡시폴리프로폭시페닐)프로페인, 비스페놀A 다이글리시딜에터다이(메타)아크릴레이트 등의 방향족다이(메타)아크릴레이트 등을 들 수 있다.
- [0201] 이들 중에서도, 보다 낮은 유전 탄젠트를 얻는 관점에서, 지환식 골격을 갖는 다이(메타)아크릴레이트가 바람직하고, 트라이사이클로테케인다이메탄올다이아크릴레이트가 보다 바람직하다.
- [0202] 상기 다관능 모노머로서는, 예를 들면 트라이메틸올프로페인트라이(메타)아크릴레이트 등의 트라이메틸올프로페인 유래의 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물; 테트라메틸올메테인트라이(메타)아크릴레이트, 테트라메틸올메테인테트라(메타)아크릴레이트 등의 테트라메틸올메테인 유래의 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물; 펜타에리트리톨트라이(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트 등의 펜타에리트리톨 유래의 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물; 다이펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 다이펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트 등의 다이펜타에리트리톨 유래의 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물; 다이트리메틸올프로페인테트라(메타)아크릴레이트 등의 다이트리메틸올프로페인 유래의 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물; 다이글리세린 유래의 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 광경화 후의 내약품성 향상의 관점에서, 다이펜타에리트리톨 유래의 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물이 바람직하고, 다이펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트가 보다 바람직하다.

- [0203] 여기에서, 상기 「XXX 유래의 골격을 갖는 (메타)아크릴레이트 화합물」(단, XXX는 화합물명이다.)이란, XXX와 (메타)아크릴산의 에스터화물을 의미하며, 당해 에스터화물에는, 알킬렌옥시기로 변성된 화합물도 포함된다.
- [0204] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물이 (D) 가교제를 함유하는 경우, (D) 가교제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 내열성 및 유전특성의 관점에서 (A) 성분 100질량부에 대해서, 바람직하게는 5~70질량부, 보다 바람직하게는 10~60질량부, 더 바람직하게는 25~55질량부이다.
- [0205] <(E) 엘라스토머>
- [0206] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (E) 성분으로서 엘라스토머를 더 함유하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은 (E) 엘라스토머를 함유함으로써, 도금 구리와의 접착성이 보다 향상되는 경향이 있다. 또한, (E) 엘라스토머에 의해, 상기 (A) 성분의 경화 수축에 의한, 경화물 내부의 변형(내부 응력)에서 기인하는, 가요성 및 도금 구리와의 접착성의 저하를 억제하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0207] (E) 엘라스토머는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0208] (E) 엘라스토머는, 분자 말단 또는 분자쇄 중에 반응성 관능기를 갖는 것이어도 된다.
- [0209] 반응성 관능기로서는, 예를 들면, 산무수물기, 에폭시기, 수산기, 카복시기, 아미노기, 아마이드기, 아이소사이아네이트기, 아크릴기, 메타크릴기, 바이닐기 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 비아의 해상성 및 도금 구리와의 접착성의 관점에서, 산무수물기, 에폭시기, 수산기, 카복시기, 아미노기, 아마이드기가 바람직하고, 산무수물기, 에폭시기가 보다 바람직하고, 산무수물기가 더 바람직하다.
- [0210] 산무수물기로서는, 예를 들면, 무수 프탈산, 무수 말레산, 무수 트라이멜리트산, 무수 피로멜리트산, 헥사하이드로 무수 프탈산, 테트라하이드로 무수 프탈산, 무수 메틸나디크산, 무수 나디크산, 무수 글루탈산, 무수 다이메틸글루타르산, 무수 다이에틸글루타르산, 무수 석신산, 메틸헥사하이드로 무수 프탈산, 메틸테트라하이드로 무수 프탈산 등에서 유래하는 산무수물기인 것이 바람직하고, 무수 말레산에서 유래하는 산무수물기인 것이 보다 바람직하다.
- [0211] (E) 엘라스토머가 산무수물기를 갖는 경우, 비아의 해상성 및 유전특성의 관점에서, 1분자 중에 갖는 산무수물기의 수는, 바람직하게는 1~10, 보다 바람직하게는 1~6, 더 바람직하게는 2~5이다.
- [0212] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (E) 엘라스토머로서, 에틸렌성 불포화기 및 산성 치환기를 갖는 엘라스토머를 함유하는 것이 바람직하다.
- [0213] 산성 치환기 및 에틸렌성 불포화기로서는, (A) 성분이 갖는 산성 치환기 및 에틸렌성 불포화기와 동일한 것을 들 수 있다. 이들 중에서도, (E) 엘라스토머는, 산성 치환기로서, 상기 설명한 바와 같이, 산무수물기를 갖고, 에틸렌성 불포화기로서, 후술하는 1,2-바이닐기를 갖는 것이 바람직하다.
- [0214] (E) 엘라스토머로서는, 예를 들면, 폴리뷰타다이엔계 엘라스토머, 폴리에스테르계 엘라스토머, 스타이렌계 엘라스토머, 올레핀계 엘라스토머, 우레탄계 엘라스토머, 폴리아마이드계 엘라스토머, 아크릴계 엘라스토머, 실리콘계 엘라스토머, 이들 엘라스토머의 유도체 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 도금 구리와의 접착성의 향상, 나아가서는 수지 성분과의 상용성(相容性), 용해성의 향상의 관점에서, 폴리뷰타다이엔계 엘라스토머가 바람직하다.
- [0215] 폴리뷰타다이엔계 엘라스토머는, 1,2-바이닐기를 포함하는, 1,4-트랜스체와 1,4-시스체의 구조체로 이루어지는 것을 적합하게 들 수 있다.
- [0216] 상기와 같이, 폴리뷰타다이엔계 엘라스토머는, 비아의 해상성의 관점에서, 산무수물로 변성되어 있는, 산무수물기를 갖는 폴리뷰타다이엔계 엘라스토머인 것이 바람직하고, 무수 말레산에서 유래하는 산무수물기를 갖는 폴리뷰타다이엔계 엘라스토머인 것이 보다 바람직하다.
- [0217] 폴리뷰타다이엔계 엘라스토머는, 시판품으로서 입수 가능하고, 그 구체예로서는, 예를 들면, 「POLYVEST(등록상표) MA75」, 「POLYVEST(등록상표) EP MA120」(이상, 예보닉사제, 상품명), 「Ricon(등록상표) 130MA8」, 「Ricon(등록상표) 131MA5」, 「Ricon(등록상표) 184MA6」(이상, 크레이밸리사제, 상품명) 등을 들 수 있다.
- [0218] 폴리뷰타다이엔계 엘라스토머는, 도금 구리와의 접착성의 관점에서, 에폭시기를 갖는 폴리뷰타다이엔[이하, 에폭시화 폴리뷰타다이엔이라고 칭하는 경우가 있다.]이어도 된다.
- [0219] 에폭시화 폴리뷰타다이엔은, 도금 구리와의 접착성 및 유연성의 관점에서 하기 일반식 (E-1)로 표시되는 에폭시화 폴리뷰타다이엔인 것이 바람직하다.

[0220] [화 8]



- [0221]
- [0222] (식 중, a, b 및 c는 각각, 등근 괄호 내의 구조 단위의 비율을 나타내고 있고, a는 0.05~0.40, b는 0.02~0.30, c는 0.30~0.80이며, 또한, a+b+c=1.00와 (a+c)>b를 충족시킨다. y는, 각진 괄호 내의 구조 단위의 수를 나타내고, 10~250의 정수이다.)
- [0223] 상기 일반식 (E-1)에 있어서 각진 괄호 내의 각 구조 단위의 결합 순서는 순서부동이다. 즉, 왼쪽으로 나타난 구조 단위와, 중심에 나타난 구조 단위와, 오른쪽으로 나타난 구조 단위는, 달라도 되고, 각각을, (a), (b), (c)로 나타내면, -[(a)-(b)-(c)]-[(a)-(b)-(c)]-, -[(a)-(c)-(b)]-[(a)-(c)-(b)]-, -[(b)-(a)-(c)]-[(b)-(a)-(c)]-, -[(a)-(b)-(c)]-[(c)-(b)-(a)]-, -[(a)-(b)-(a)]-[(c)-(b)-(c)]-, -[(c)-(b)-(c)]-[(b)-(a)-(a)]- 등 다양한 결합 순서가 있을 수 있다.
- [0224] 도금 구리와와의 접착성 및 유연성의 관점에서, a는 바람직하게는 0.10~0.30, b는 바람직하게는 0.10~0.30, c는 바람직하게는 0.40~0.80이다. 또한, 이와 동일한 관점에서, y는 바람직하게는 30~180의 정수이다.
- [0225] 상기 일반식(E-1)에 있어서, a=0.20, b=0.20, c=0.60, 및 y=10~250의 정수가 되는 에폭시화 폴리뷰타다이엔의 시판품으로서, 「에폴리드(등록상표) PB3600」(주식회사 다이셀제) 등을 들 수 있다.
- [0226] 폴리에스터계 엘라스토머로서는, 예를 들면, 다이카복실산 또는 그 유도체와 다이올 화합물 또는 그 유도체를 중축합하여 얻어지는 것을 들 수 있다.
- [0227] 다이카복실산으로서, 예를 들면 테레프탈산, 아이소프탈산, 나프탈렌다이카복실산 등의 방향족 다이카복실산 및 이들의 방향족의 수소 원자가, 메틸기, 에틸기, 페닐기 등으로 치환된 방향족 다이카복실산; 아디프산, 세박스산, 도데케인다이카복실산 등의 탄소수 2~20의 지방족 다이카복실산; 사이클로헥세인다이카복실산 등의 지환식 다이카복실산 등을 들 수 있다.
- [0228] 다이올 화합물로서는, 예를 들면, 에틸렌글라이콜, 1,3-프로페인다이올, 1,4-뷰테인다이올, 1,6-헥세인다이올, 1,10-데케인다이올 등의 지방족 다이올; 1,4-사이클로헥세인다이올 등의 지환식 다이올; 비스페놀 A, 비스(4-하이드록시페닐)메테인, 비스(4-하이드록시-3-메틸페닐)프로페인, 레조신 등의 방향족 다이올 등을 들 수 있다.
- [0229] 또한, 폴리에스터계 엘라스토머로서, 방향족 폴리에스터(예를 들면 폴리뷰틸렌테레프탈레이트) 부분을 하드 세그먼트 성분으로, 지방족 폴리에스터(예를 들면, 폴리테트라메틸렌글라이콜) 부분을 소프트 세그먼트 성분으로 한 멀티 블록 공중합체를 적합하게 들 수 있다. 멀티 블록 공중합체는, 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트의 종류, 비율, 분자량의 차이에 따라 다양한 그레이드의 것이 있다. 그 구체예로서는, 「하이트렐(등록상표)」(듀폰·도오레 주식회사제), 「펠프렌(등록상표)」(도요방직 주식회사제), 「에스펠(등록상표)」(히타치화학 주식회사제) 등을 들 수 있다.
- [0230] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물이 (E) 엘라스토머를 함유하는 경우, (E) 엘라스토머의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 내열성 및 도금 구리와와의 접착성의 관점에서, 감광성 수지 조성물의 수지 성분 전량 기준으로, 바람직하게는 1~15질량%, 보다 바람직하게는 2~10질량%, 더 바람직하게는 3~7질량%이다.
- [0231] <(F) 광중합 개시제>
- [0232] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (F) 성분으로서, 광중합 개시제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (F) 광중합 개시제를 함유함으로써, 비아의 해상성이 보다 향상되는 경향이 있다.
- [0233] (F) 광중합 개시제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0234] (F) 광중합 개시제로서는, 에틸렌성 불포화기를 광중합시킬 수 있는 것이라면, 특별히 한정되지 않고, 통상 사용되는 광중합 개시제로부터 적절히 선택할 수 있다.

[0235] (F) 광중합 개시제로서는, 예를 들면, 벤조인, 벤조인메틸에터, 벤조인아이소프로필에터 등의 벤조인류; 아세토페논, 2,2-다이메톡시-2-페닐아세토페논, 2,2-다이에톡시-2-페닐아세토페논, 1,1-다이클로로아세토페논, 1-하이드록시사이클로헥실페닐케톤, 2-벤질-2-다이메틸아미노-1-(4-모폴리노페닐)-1-부탄온, 2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-1-프로판온, N,N-다이메틸아미노아세토페논 등의 아세토페논류; 2-메틸안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-tert-부틸안트라퀴논, 1-클로로안트라퀴논, 2-아밀안트라퀴논, 2-아미노안트라퀴논 등의 안트라퀴논류; 2,4-다이메틸싸이오크산톤, 2,4-다이에틸싸이오크산톤, 2-클로로싸이오크산톤, 2,4-다이아이소프로필싸이오크산톤 등의 싸이오크산톤류; 아세토페논다이메틸케탈, 벤질다이메틸케탈 등의 케탈류; 벤조페논, 메틸벤조페논, 4,4'-다이클로로벤조페논, 4,4'-비스(다이에틸아미노)벤조페논, 미힐러케톤, 4-벤조일-4'-메틸다이페닐설파이드 등의 벤조페논류; 9-페닐아크리딘, 1,7-비스(9,9'-아크리디닐)헵테인 등의 아크리딘류; 2,4,6-트라이메틸벤조일다이페닐포스핀옥사이드 등의 아실포스핀옥사이드류; 1,2-옥테인다이온-1-[4-(페닐싸이오)페닐]-2-(0-벤조일 옥심), 1-[9-에틸-6-(2-메틸벤조일)-9H-카바졸-3-일]에탄온1-(0-아세틸옥심), 1-페닐-1,2-프로페인다이온-2-[0-(에톡시카보닐)옥심]등의 옥심에스터류 등을 들 수 있다.

[0236] 이들 중에서도, 아세토페논류, 싸이오크산톤류가 바람직하고, 2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-1-프로판온, 2,4-다이에틸싸이오크산톤이 보다 바람직하다. 아세토페논류는, 휘발하기 어려워, 아웃 가스로서 발생하기 어렵다는 이점이 있고, 싸이오크산톤류는, 가시광역에서의 광 경화가 가능하다는 이점이 있다. 또한, 아세토페논류와 싸이오크산톤류를 병용하는 것이 더 바람직하고, 2-메틸-1-[4-(메틸싸이오)페닐]-2-모폴리노-1-프로판온과 2,4-다이에틸싸이오크산톤을 병용하는 것이 특히 바람직하다.

[0237] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물이, (F) 광중합 개시제를 함유하는 경우, (F) 광중합 개시제의 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 수지 성분 전량 기준으로, 바람직하게는 0.01~20질량%, 보다 바람직하게는 0.1~10질량%, 더 바람직하게는 0.2~5질량%, 특히 바람직하게는 0.3~2질량%이다. (F) 광중합 개시제의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 노광되는 부위가 현상 중에 용출되는 것을 저감할 수 있는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 내열성이 향상되는 경향이 있다.

[0238] <(G) 무기 충전제>

[0239] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (G) 성분으로서, 무기 충전제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (G) 무기 충전제를 함유함으로써, 보다 낮은 유전 탄젠트 및 우수한 저열팽창성이 얻어지는 경향이 있다.

[0240] (G) 무기 충전제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0241] (G) 무기 충전제로서는, 예를 들면, 실리카(SiO<sub>2</sub>), 알루미늄(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 티타니아(TiO<sub>2</sub>), 산화 탄탈럼(Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), 지르코니아(ZrO<sub>2</sub>), 질화 규소(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), 타이타늄산 바륨(BaO · TiO<sub>2</sub>), 탄산 바륨(BaCO<sub>3</sub>), 탄산 마그네슘(MgCO<sub>3</sub>), 수산화 알루미늄(Al(OH)<sub>3</sub>), 수산화 마그네슘(Mg(OH)<sub>2</sub>), 타이타늄산납(PbO · TiO<sub>2</sub>), 타이타늄산 지르코늄산납(PZT), 타이타늄산 지르코늄산 란타늄산(PLZT), 산화 갈륨(Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 스피넬(MgO · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 플라이트(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 2SiO<sub>2</sub>), 코디에라이트(2MgO · 2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · 5SiO<sub>2</sub>), 탈크(3MgO · 4SiO<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O), 타이타늄산 알루미늄(TiO<sub>2</sub> · Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 이트리아 함유 지르코니아(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> · ZrO<sub>2</sub>), 규산 바륨(BaO · 8SiO<sub>2</sub>), 질화 붕소(BN), 탄산 칼슘(CaCO<sub>3</sub>), 황산 바륨(BaSO<sub>4</sub>), 황산 칼슘(CaSO<sub>4</sub>), 산화 아연(ZnO), 타이타늄산 마그네슘(MgO · TiO<sub>2</sub>), 하이드로탈사이트, 운모, 소성 카올린, 카본(C) 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 내열성, 저열팽창성 및 유전특성의 관점에서, 실리카가 바람직하다.

[0242] (G) 무기 충전제는, 감광성 수지 조성물 중에 있어서의 분산성을 향상시키는 관점에서, 실레인 커플링제 등의 커플링제로 표면 처리된 것이어도 된다. 실레인 커플링제로서는, 예를 들면 아미노실레인계 커플링제, 에폭시실레인계 커플링제, 페닐실레인계 커플링제, 알킬실레인계 커플링제, 알켄일실레인계 커플링제, 알카인일실레인계 커플링제, 할로알킬실레인계 커플링제, 실록산계 커플링제, 하이드로실레인계 커플링제, 실라잔계 커플링제, 알콕시실레인계 커플링제, 클로로실레인계 커플링제, (메타)아크릴실레인계 커플링제, 아이소시아아누레이트 실레인계 커플링제, 유레이드실레인계 커플링제, 머캅토실레인계 커플링제, 설파이드실레인계 커플링제, 아이소시아아네이트실레인계 커플링제 등을 들 수 있다.

[0243] (G) 무기 충전제는, 1종의 커플링제로 표면 처리한 무기 충전제만을 사용해도 되고, 상이한 커플링제로 표면 처리한 2종 이상의 무기 충전제를 병용해도 된다.

[0244] 커플링제를 사용하는 경우, 그 첨가 방식은, 감광성 수지 조성물 중에 (G) 무기 충전제를 배합한 후, 커플링제

를 첨가하는, 이른바 인테그랄 블랜드 처리 방식이어도 되고, 배합 전의 (G) 무기 충전제에 대해서 미리 커플링제를 건식 또는 습식으로 표면 처리하는 방식이어도 된다.

- [0245] (G) 무기 충전제의 평균 입경은, 비아의 해상성의 관점에서, 바람직하게는 0.01~5 μm, 보다 바람직하게는 0.05~3 μm, 더 바람직하게는 0.1~1 μm, 특히 바람직하게는 0.15~0.7 μm이다.
- [0246] (G) 무기 충전제는, 평균 입경이 상이한 2종 이상의 무기 충전제를 병용해도 된다.
- [0247] (G) 무기 충전제의 평균 입경은, 체적 평균 입자경을 의미하며, 서브미크론 입자 애널리저(백크만·쿨터 주식회사제, 상품명:N5)를 이용하여, 국제표준규격 ISO13321에 준거해, 굴절률 1.38로, 용제 중에 분산된 입자를 측정하여, 입도 분포에 있어서의 적산치 50%(체적 기준)에 상당하는 입자경으로서 구할 수 있다.
- [0248] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물이 (G) 무기 충전제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 감광성 수지 조성물의 고형분 전량 기준으로, 바람직하게는 10~80질량%, 보다 바람직하게는 20~65질량%, 더 바람직하게는 30~55질량%, 특히 바람직하게는 40~50질량%이다. (G) 무기 충전제의 함유량이 상기 하한값 이상이면, 보다 낮은 유전 탄젠트 및 열팽창 계수가 얻어지는 경향이 있고, 상기 상한값 이하이면, 보다 우수한 도금 구리와의 접착성 및 비아의 해상성이 얻어지는 경향이 있다.
- [0249] <(H) 경화 촉진제>
- [0250] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (H) 성분으로서, 경화 촉진제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (H) 경화 촉진제를 함유함으로써, 얻어지는 경화물의 내열성, 유전특성 등을 보다 향상시킬 수 있는 경향이 있다.
- [0251] (H) 경화 촉진제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0252] (H) 경화 촉진제로서는, 예를 들면, 2-메틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 1-벤질-2-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-페닐-4-메틸-5-하이드록시메틸이미다졸, 아이소시아네이트마스쿠이미다졸(헥사메틸렌다이아아미노 사이아네이트 수지와 2-에틸-4-메틸이미다졸의 부가 반응물) 등의 이미다졸 및 그 유도체; 트라이메틸아민, N,N-다이메틸옥틸아민, N-벤질다이메틸아민, 피리딘, N-메틸포롤린, 헥사(N-메틸)멜라민, 2,4,6-트리스(다이메틸아미노페놀), 테트라메틸구아니딘, m-아미노페놀 등의 제3급 아민류; 트라이뷰틸포스핀, 트라이페닐포스핀, 트리스-2-사이아노에틸포스핀 등의 유기 포스핀류; 트라이-n-뷰틸(2,5-다이하이드록시페닐)포스포늄브로마이드, 헥사데실트라이뷰틸포스늄클로라이드 등의 포스포늄염류; 벤질트라이메틸암모늄클로라이드, 페닐트라이메틸암모늄클로라이드 등의 제4급 암모늄염류; 상기의 다염기산 무수물; 다이페닐아이오도늄테트라플루오로보레이트, 트라이페닐설포늄헥사플루오로안티모네이트, 2,4,6-트라이페닐싸이오피릴륨헥사플루오로포스페이트 등을 들 수 있다.
- [0253] 이들 중에서도, 우수한 경화 작용을 얻는 관점에서, 이미다졸, 이미다졸 유도체가 바람직하다.
- [0254] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물이 (H) 경화 촉진제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 한정되지 않지만, 내열성 및 유전특성을 보다 향상시킨다는 관점에서, 감광성 수지 조성물의 수지 성분 전량 기준으로, 바람직하게는 0.01~10질량%, 보다 바람직하게는 0.05~5질량%, 더 바람직하게는 0.1~1질량%이다.
- [0255] <(I) 에폭시 수지 경화제>
- [0256] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (I) 성분으로서, 에폭시 수지 경화제를 더 함유하는 것이 바람직하다. 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, (I) 에폭시 수지 경화제를 함유함으로써, 얻어지는 경화물의 내열성, 유전특성 등을 보다 향상시킬 수 있는 경향이 있다.
- [0257] (I) 에폭시 수지 경화제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0258] (I) 에폭시 수지 경화제로서는, 예를 들면, 아세토구아나민, 벤조구아나민 등의 구아나민류; 다이아미노다이페닐메테인, m-페닐렌다이아민, m-자일렌다이아민, 다이아미노다이페닐설펜, 다이사이안다이아마이드, 요소, 요소 유도체, 멜라민, 다염기 하이드라자이드 등의 폴리아민류; 이들의 유기산염 및/또는 에폭시 어드티브; 3불화 붕소의 아민착체; 에틸다이아미노-S-트리아진, 2,4-다이아미노-S-트리아진, 2,4-다이아미노-6-자일릴-S-트리아진 등의 트리아진 유도체류; 폴리바닐페놀, 폴리바닐페놀붕소화물, 페놀노볼락, 알킬페놀노볼락, 트라이아진환 함유 페놀노볼락 수지 등의 폴리페놀류 등을 들 수 있다.
- [0259] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물이 (I) 에폭시 수지 경화제를 함유하는 경우, 그 함유량은, 특별히 한정되지

않지만, 내열성 및 유전특성을 보다 향상시키는 관점에서 감광성 수지 조성물의 수지 성분 전량 기준으로, 바람직하게는 0.01~10질량%, 보다 바람직하게는 0.05~5질량%, 더 바람직하게는 0.1~1질량%이다.

[0260] <(J) 첨가제>

[0261] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, 필요에 따라, 프탈로시아닌 블루, 프탈로시아닌 그린, 아이오딘 그린, 다이아조 옐로, 크리스탈 바이올렛, 산화 타이타늄, 카본 블랙, 나프탈렌 블랙 등의 안료; 멜라민 등의 접착 조제(助劑); 4,4'-비스다이에틸아미노벤조페논 등의 증감제; 실리콘 화합물 등의 정포제(整泡劑); 중합 금지제, 증점제, 난연제 등의 공지 관용의 각종 첨가제를 함유시켜도 된다.

[0262] 이들 (J) 첨가제의 함유량은, 각각의 목적에 따라 적절히 조정하면 되지만, 각각에 대해, 감광성 수지 조성물의 수지 성분 전량 기준으로, 바람직하게는 0.01~5질량%, 보다 바람직하게는 0.05~3질량%, 더 바람직하게는 0.1~1질량%이다.

[0263] <희석제>

[0264] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물에는, 필요에 따라 희석제를 사용할 수 있다. 희석제로서는, 예를 들면, 유기 용제 등을 사용할 수 있다. 유기 용제로서는, 예를 들면, 메틸에틸케톤, 사이클로헥산온 등의 케톤류; 톨루엔, 자일렌, 테트라메틸벤젠 등의 방향족 탄화 수소류; 메틸셀로솔브, 뷰틸셀로솔브, 메틸카비톨, 뷰틸카비톨, 프로필렌글라이콜모노메틸에터, 다이프로필렌글라이콜모노에틸에터, 다이프로필렌글라이콜다이에틸에터, 트라이에틸렌글라이콜모노에틸에터 등의 글라이콜에터류; 아세트산 에틸, 아세트산 뷰틸, 프로필렌글라이콜모노에틸에터아세테이트, 뷰틸셀로솔브아세테이트, 카비톨아세테이트 등의 에스테르류; 옥테인, 데케인 등의 지방족 탄화 수소류; 석유 에터, 석유 나프타, 수소 첨가 석유 나프타, 솔벤트 나프타 등의 석유계 용제 등을 들 수 있다. 희석제는, 1종을 단독으로 사용해도 되고, 2종 이상을 병용해도 된다.

[0265] 희석제의 함유량은, 감광성 수지 조성물 중의 고형분 전량의 농도가, 바람직하게는 30~90질량%, 보다 바람직하게는 40~80질량%, 더 바람직하게는 50~70질량%가 되도록 적절히 선택하면 된다. 희석제의 사용량을 상기 범위로 조정함으로써, 감광성 수지 조성물의 도포성이 향상되어, 보다 고정밀 패턴의 형성이 가능해진다.

[0266] 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, 각 성분을 롤 밀, 비즈 밀 등으로 혼련 및 혼합함으로써 얻을 수 있다.

[0267] 여기에서, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, 액상으로서 사용해도 되고, 필름상으로서 사용해도 된다.

[0268] 액상으로서 사용하는 경우, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물의 도포 방법은 특별히 제한은 없지만, 예를 들면, 인쇄법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법, 제트 디스펜스법, 잉크젯법, 침지 도포법 등의 각종 도포 방법을 들 수 있다. 이들 중에서도, 감광층을 보다 용이하게 형성하는 관점에서, 인쇄법, 스핀 코팅법이 바람직하다.

[0269] 또한, 필름상으로서 사용하는 경우는, 예를 들면, 후술하는 감광성 수지 필름의 형태로 사용할 수 있고, 이 경우는 라미네이터 등을 이용하여 캐리어 필름 상에 적층함으로써 원하는 두께의 감광층을 형성할 수 있다. 또한, 필름상으로서 사용하는 편이, 다층 프린트 배선판의 제조 효율이 높아지기 때문에 바람직하다.

[0270] [감광성 수지 필름]

[0271] 본 실시형태의 감광성 수지 필름은, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 것이며, 후에 층간절연층이 되는 감광층을 형성하는 용도에 적합하다.

[0272] 본 실시형태의 감광성 수지 필름은, 캐리어 필름 상에 형성되어 있는 양태여도 된다.

[0273] 감광성 수지 필름(감광층)의 두께(건조 후의 두께)는, 특별히 한정되지 않지만, 다층 프린트 배선판의 박형화의 관점에서, 바람직하게는 1~100 μm, 보다 바람직하게는 3~50 μm, 더 바람직하게는 5~40 μm이다.

[0274] 본 실시형태의 감광성 수지 필름은, 예를 들면, 캐리어 필름 상에, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물을, 콤팩트 코터, 바 코터, 키스 코터, 롤 코터, 그라비아 코터, 다이 코터 등의 공지의 도공 장치로 도포 및 건조함으로써 형성할 수 있다.

[0275] 캐리어 필름으로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리뷰틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터; 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 등을 들 수 있다. 캐리어 필름의 두께는 바람직하게는 5~100 μm, 보다 바람직하게는 10~60 μm, 더 바람직하게는 15~45 μm이다.

[0276] 또한, 본 실시형태의 감광성 수지 필름은, 캐리어 필름과 접하는 면과는 반대측의 면에 보호 필름을 형성할 수도 있다. 보호 필름으로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 중합체 필름 등을 사용할 수 있다. 또

한, 앞서 설명한 캐리어 필름과 동일한 중합체 필름을 사용해도 되고, 다른 중합체 필름을 사용해도 된다.

- [0277] 감광성 수지 조성물을 도포하여 형성되는 도막의 건조는, 열풍 건조, 원적외선, 또는, 근적외선을 이용한 건조 기 등을 이용할 수 있다. 건조 온도로서는, 바람직하게는 60~150℃, 보다 바람직하게는 70~120℃, 더 바람직하게는 80~100℃이다. 또한, 건조 시간으로서는, 바람직하게는 1~60분간, 보다 바람직하게는 2~30분간, 더 바람직하게는 5~20분간이다. 건조 후에 있어서의 감광성 수지 필름 중의 잔존 회석제의 함유량은, 다층 프린트 배선판의 제조 공정에 있어서 회석제가 확산하는 것을 피하는 관점에서, 바람직하게는 3질량% 이하, 보다 바람직하게는 2질량% 이하, 더 바람직하게는 1질량% 이하이다.
- [0278] 본 실시형태의 감광성 수지 필름은, 비아의 해상성, 도금 구리와의 접착성 및 절연 신뢰성이 우수하기 때문에, 다층 프린트 배선판의 층간 절연층으로서 적합하다. 즉, 본 발명은, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물로 이루어지는 층간 절연층용 감광성 수지 필름도 제공한다.
- [0279] [다층 프린트 배선판 및 그 제조 방법]
- [0280] 본 실시형태의 다층 프린트 배선판은, 상기의 본 실시형태의 감광성 수지 조성물 또는 본 실시형태의 감광성 수지 필름을 사용하여 형성되는 층간 절연층을 함유하여 이루어지는 것이다. 본 실시형태의 다층 프린트 배선판은, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물을 사용한 층간 절연층을 형성하는 공정을 갖고 있다면 그 제조 방법에는 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 이하의 본 실시형태의 다층 프린트 배선판의 제조 방법에 의해 용이하게 제조할 수 있다.
- [0281] 본 실시형태의 감광성 수지 필름을 사용하여, 다층 프린트 배선판을 제조하는 방법에 대해, 적절히 도 1을 참조하면서 설명한다.
- [0282] 다층 프린트 배선판(100A)은, 예를 들면, 하기 공정 (1)~(4)를 포함하는 제조 방법에 의해 제조할 수 있다.
- [0283] 공정 (1): 본 실시형태의 감광성 수지 필름을, 회로기판의 편면 또는 양면에 라미네이트하는 공정[이하, 라미네이트 공정 (1)이라고 칭한다].
- [0284] 공정 (2): 공정 (1)에서 라미네이트된 감광성 수지 필름에 대해서 노광 및 현상함으로써, 비아를 갖는 층간 절연층을 형성하는 공정[이하, 포토 비아 형성 공정 (2)라고 칭한다].
- [0285] 공정 (3): 상기 비아 및 상기 층간 절연층을 조화 처리하는 공정[이하, 조화 처리 공정 (3)이라고 칭한다].
- [0286] 공정 (4): 상기 층간 절연층 상에 회로 패턴을 형성하는 공정[이하, 회로 패턴 형성 공정 (4)라고 칭한다].
- [0287] (라미네이트 공정 (1))
- [0288] 라미네이트 공정 (1)은, 진공 라미네이터를 이용하여, 본 실시형태의 감광성 수지 필름(층간 절연층용 감광성 수지 필름)을 회로기판(회로 패턴(102)을 갖는 기판(101))의 편면 또는 양면에 라미네이트하는 공정이다. 진공 라미네이터로서는, 예를 들면, 니치고·모튼 주식회사제의 버큘 어플리케이션, 주식회사 메이키제작소제의 진공 가압식 라미네이터, 주식회사 히타치제작소제의 롤식 드라이 코터, 히타치화학 엘렉트로닉스 주식회사제의 진공 라미네이터 등을 들 수 있다.
- [0289] 감광성 수지 필름에 보호 필름이 형성되어 있는 경우에는, 보호 필름을 박리 또는 제거한 후, 감광성 수지 필름이 회로기판과 접하도록, 가압 및 가열하면서 회로기판에 압착하여 라미네이트 할 수 있다.
- [0290] 당해 라미네이트는, 예를 들면, 감광성 수지 필름 및 회로기판을 필요에 따라 예비 가열한 후, 압착 온도 70~130℃, 압착 압력 0.1~1.0MPa, 공기압 20mmHg(26.7hPa) 이하의 감압하에서 실시할 수 있지만, 특별히 이 조건으로 제한되는 것은 아니다. 또한 라미네이트의 방법은, 배치식이여도 되고, 롤에서의 연속식이여도 된다.
- [0291] 마지막으로, 회로기판에 라미네이트된 감광성 수지 필름을 실온 부근에서 냉각하여, 층간 절연층(103)으로 한다. 감광성 수지 필름이 캐리어 필름을 갖는 경우, 캐리어 필름은 여기에서 박리해도 되고, 후술하듯이 노광 후에 박리해도 된다.
- [0292] (포토 비아 형성 공정 (2))
- [0293] 포토 비아 형성 공정 (2)에서는, 회로기판에 라미네이트된 감광성 수지 필름의 적어도 일부에 대해서 노광하고, 이어서 현상을 실시한다. 노광에 의해, 활성광선이 조사된 부분이 광 경화하여 패턴이 형성된다. 노광 방법에 특별히 제한은 없고, 예를 들면, 아트워크라고 불리는 네거티브 또는 포지티브 마스크 패턴을 개재하여 활성광선을 화상상으로 조사하는 방법(마스크 노광법)을 채용해도 되고, LDI(Laser Direct Imaging) 노광법,

DLP(Digital Light Processing) 노광법 등의 직접 묘화 노광법에 의해, 활성광선을 화상상으로 조사하는 방법을 채용해도 된다.

- [0294] 활성광선의 광원으로서, 공지의 광원을 이용할 수 있다. 광원으로서, 구체적으로는, 카본 아크등, 수은 증기 아크등, 고압 수은등, 제논 램프, 아르곤 레이저 등의 가스 레이저; YAG 레이저 등의 고체 레이저; 반도체 레이저 등의 자외선 또는 가시광선을 유효하게 방사하는 것 등을 들 수 있다. 노광량은, 사용하는 광원 및 감광층의 두께 등에 따라 적절히 선정되지만, 예를 들면 고압 수은등에서의 자외선 조사의 경우, 감광층의 두께 1~100 μm에서는, 통상, 10~1,000mJ/cm<sup>2</sup> 정도가 바람직하고, 15~500mJ/cm<sup>2</sup>가 보다 바람직하다.
- [0295] 현상에 있어서는, 감광층의 미경화 부분이 기관 상으로부터 제거됨으로써, 광 경화한 경화물로 이루어지는 층간 절연층이 기관 상에 형성된다.
- [0296] 감광층 상에 캐리어 필름이 존재하고 있는 경우에는, 당해 캐리어 필름을 제거한 후, 미노광 부분의 제거(현상)를 실시한다. 현상 방법에는, 웨트 현상과 드라이 현상이 있고, 이 중 어느 것을 채용해도 되지만, 웨트 현상이 널리 이용되고 있어, 본 실시형태에 있어서도 웨트 현상을 채용할 수 있다.
- [0297] 웨트 현상의 경우, 감광성 수지 조성물에 대응한 현상액을 사용하여, 공지의 현상 방법에 의해 현상한다. 현상 방법으로서, 예를 들면, 디핑 방식, 배틀 방식, 스프레이 방식, 브러싱, 슬래핑, 스크래핑, 요동 침지 등을 이용한 방법을 들 수 있다. 이 중에서도, 해상성 향상의 관점에서는, 스프레이 방식이 바람직하고, 스프레이 방식 중에서도 고압 스프레이 방식이 보다 바람직하다. 현상은, 1종의 방법으로 실시하면 되지만, 2종 이상의 방법을 조합하여 실시해도 된다.
- [0298] 현상액의 구성은, 감광성 수지 조성물의 구성에 따라 적절히 선택된다. 예를 들면, 알칼리성 수용액, 수계 현상액, 유기 용제계 현상액 등을 들 수 있고, 이 중에서도 알칼리성 수용액이 바람직하다.
- [0299] 포토 비아 형성 공정 (2)에서는, 노광 및 현상을 한 후, 0.2~10J/cm<sup>2</sup> 정도(바람직하게는 0.5~5J/cm<sup>2</sup>)의 노광량의 포스트 UV큐어, 및 60~250℃ 정도(바람직하게는 120~200℃)의 온도의 포스트 열큐어를 필요에 따라 실시함으로써, 층간 절연층을 더 경화시켜도 되고, 또한 그렇게 하는 것이 바람직하다.
- [0300] 이상과 같이 하여, 비아(104)를 갖는 층간 절연층이 형성된다. 비아의 형상에 특별히 제한은 없고, 단면 형상으로 설명하면, 예를 들면 사각형, 역사다리꼴(윗변이 하변보다 길다) 등을 들 수 있고, 정면(비아 바닥이 보이는 방향)으로부터 본 형상으로 설명하면, 원형, 사각형 등을 들 수 있다. 본 실시형태에 있어서의 포토리소그래피법에 의한 비아의 형성에서는, 단면 형상이 역사다리꼴(윗변이 하변보다 길다)인 비아를 형성할 수 있고, 이 경우, 도금 구리의 비아 벽면으로의 균일 전착성이 높아지기 때문에 바람직하다.
- [0301] 본 공정에 의해 형성되는 비아의 사이즈(직경)는 40 μm 미만으로 할 수 있고, 나아가서는, 35 μm 이하 또는 30 μm 이하로 하는 것도 가능하며, 레이저 가공에 의해 제작하는 비아의 사이즈보다도 소경화할 수 있다. 본 공정에 의해 형성되는 비아의 사이즈(직경)의 하한값에 특별히 제한은 없지만, 15 μm 이상이어도 되고 20 μm 이상이어도 된다.
- [0302] 단, 본 공정에 의해 형성되는 비아의 사이즈(직경)는 40 μm 미만으로 한정되는 것은 아니고, 예를 들면, 15~300 μm의 범위에서 임의로 선택해도 된다.
- [0303] (조화 처리 공정 (3))
- [0304] 조화 처리 공정 (3)에서는, 비아 및 층간 절연층의 표면을 조화액에 의해 조화 처리를 실시한다. 또한 상기 포토 비아 형성 공정 (2)에 있어서 스미어(smear)가 발생한 경우에는, 당해 스미어를 상기 조화액에 의해 제거해도 된다. 조화 처리와, 스미어의 제거는 동시에 실시할 수 있다.
- [0305] 상기 조화액으로서, 예를 들면 크롬/황산 조화액, 알칼리 과망간산 조화액(예를 들면 과망간산 나트륨 조화액 등), 불화 나트륨/크롬/황산 조화액 등을 들 수 있다.
- [0306] 조화 처리에 의해, 비아 및 층간 절연층의 표면에 요철의 앵커가 형성된다.
- [0307] (회로 패턴 형성 공정 (4))
- [0308] 회로 패턴 형성 공정 (4)는, 상기 조화 처리 공정 (3) 후에, 상기 층간 절연층 상에 회로 패턴을 형성하는 공정이다.

- [0309] 회로 패턴의 형성은 미세 배선 형성의 관점에서, 세미 애더티브 프로세스에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 세미 애더티브 프로세스에 의해 회로 패턴의 형성과 함께 비아의 도통(導通)이 이루어진다.
- [0310] 세미 애더티브 프로세스에 있어서는, 우선, 상기 조화 처리 공정 (3) 후의 비아 바닥, 비아 벽면 및 층간 절연층의 표면 전체에 팔라듐 촉매 등을 이용한 다음 무전해 구리 도금 처리를 실시하여 시드층(105)을 형성한다. 당해 시드층은 전기 구리 도금을 실시하기 위한 급전층을 형성하기 위한 것이며, 바람직하게는 0.1~2.0 $\mu\text{m}$  정도의 두께로 형성된다. 당해 시드층의 두께가 0.1 $\mu\text{m}$  이상이면, 전기 구리 도금 시의 접촉 신뢰성이 저하되는 것을 억제할 수 있는 경향이 있고, 2.0 $\mu\text{m}$  이하이면, 배선 간의 시드층을 플래시 에칭할 때의 에칭량을 크게 할 필요가 없어, 에칭 시에 배선에 미치는 데미지를 억제할 수 있는 경향이 있다.
- [0311] 상기 무전해 구리 도금 처리는, 구리 이온과 환원제의 반응에 의해, 비아 및 층간 절연층의 표면에 금속 구리를 석출시켜 실시한다.
- [0312] 상기 무전해도금 처리 방법 및 상기 전해 도금 처리 방법은 공지의 방법을 적용하면 되고, 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [0313] 무전해 구리 도금액으로서의 시판품을 사용할 수 있고, 시판품으로서, 예를 들면 아토타캐팬 주식회사제의 「MSK-DK」, 우에무라공업 주식회사제의 「술킵(등록상표) PEA 시리즈」 등을 들 수 있다.
- [0314] 상기 무전해 구리 도금 처리를 실시한 후, 무전해 구리 도금 상에, 롤 라미네이터에 의해 드라이 필름 레지스트를 열압착한다. 드라이 필름 레지스트의 두께는 전기 구리 도금 후의 배선 높이보다도 높게 하지 않으면 안되며, 이 관점에서, 5~30 $\mu\text{m}$ 의 두께의 드라이 필름 레지스트가 바람직하다. 드라이 필름 레지스트로서는, 히타치화학 주식회사제의 「포텍」 시리즈 등이 이용된다.
- [0315] 드라이 필름 레지스트의 열압착 후, 예를 들면, 원하는 배선 패턴이 묘화된 마스크를 통해 드라이 필름 레지스트의 노광을 실시한다. 노광은, 상기 감광성 수지 필름에 비아를 형성할 때에 사용할 수 있는 것과 동일한 장치 및 광원으로 실시할 수 있다. 노광 후, 알칼리 수용액을 이용하여 드라이 필름 레지스트의 현상을 실시하여, 미노광 부분을 제거하고, 레지스트 패턴(106)을 형성한다. 이 후, 필요에 따라 플라즈마 등을 이용하여 드라이 필름 레지스트의 현상 잔사를 제거하는 작업을 실시해도 된다.
- [0316] 현상 후, 전기 구리 도금을 실시함으로써, 구리의 회로층(107)의 형성 및 비아 필링을 실시한다.
- [0317] 전기 구리 도금 후, 알칼리 수용액 또는 아민계 박리제를 사용하여 드라이 필름 레지스트의 박리를 실시한다. 드라이 필름 레지스트의 박리 후, 배선 간의 시드층의 제거(플래시 에칭)를 실시한다. 플래시 에칭은, 황산과 과산화 수소 등의 산성 용액과 산화성 용액을 이용하여 실시된다. 플래시 에칭 후, 필요에 따라 배선 간의 부분에 부착된 팔라듐 등의 제거를 실시한다. 팔라듐의 제거는, 바람직하게는, 질산, 염산 등의 산성 용액을 이용하여 실시할 수 있다.
- [0318] 상기 드라이 필름 레지스트의 박리 후 또는 플래시 에칭 공정 후, 바람직하게는 포스트베이킹 처리를 실시한다. 포스트베이킹 처리는, 미반응의 열경화 성분을 충분히 열경화하며, 이로 인하여 더욱 절연 신뢰성, 경화 특성 및 도금 구리와 접착성을 향상시킨다. 열경화 조건은 수지 조성물의 종류 등에 따라 상이하지만, 경화 온도가 150~240 $^{\circ}\text{C}$ , 경화시간이 15~100분간인 것이 바람직하다. 포스트베이킹 처리에 의해, 통상의 포토 비아법에 의한 다층 프린트 배선판의 제조 공정이 완성되지만, 필요한 층간 절연층의 수에 따라, 본 프로세스를 반복해서 기판을 제조한다. 그리고, 최외층에는 바람직하게는 솔더 레지스트층(108)을 형성한다.
- [0319] 이상, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물을 사용하여 비아를 형성하는 다층 프린트 배선판의 제조 방법에 대해 설명했지만, 본 실시형태의 감광성 수지 조성물은, 패턴 해상성이 우수한 것이기 때문에, 예를 들면, 칩 또는 수동 소자 등을 내장하기 위한 캐비티를 형성하는 데도 바람직하다. 캐비티는, 예를 들면, 상기 다층 프린트 배선판의 설명에 있어서, 감광성 수지 필름에 노광하여 패턴 형성할 때의 묘화 패턴을, 원하는 캐비티를 형성할 수 있는 것으로 함으로써 적절하게 형성할 수 있다.
- [0320] [반도체 패키지]
- [0321] 본 발명은, 본 실시형태의 다층 프린트 배선판에 반도체 소자를 탑재하여 이루어지는 반도체 패키지도 제공한다. 본 실시형태의 반도체 패키지는, 본 실시형태의 다층 프린트 배선판의 소정의 위치에 반도체 칩, 메모리 등의 반도체 소자를 탑재하여, 봉지 수지 등에 의해 반도체 소자를 봉지함으로써 제조할 수 있다.
- [0322] 실시예

- [0323] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명은 이 실시예들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 각 예에서 얻어진 감광성 수지 조성물은, 이하에 나타내는 방법에 의해 특성을 평가했다.
- [0324] [산가의 측정 방법]
- [0325] 산가는 각 합성예에서 얻어진 수지를 중화하는 데 필요한 수산화 칼륨 수용액의 양으로부터 산출했다.
- [0326] [1. 비아의 해상성의 평가]
- [0327] 두께 1.0mm의 동박 적층기판(히타치화학 주식회사제, 상품명 「MCL-E-67」)을 준비하여, 각 예에서 제조한 캐리어 필름 및 보호 필름 부착 감광성 수지 필름으로부터 보호 필름을 박리 제거하고, 노출된 감광성 수지 필름을 상기의 동박 적층기판 상에, 프레스식 진공 라미네이터(주식회사 메이키제작소제, 상품명 「MVLP-500」)를 이용하여, 소정의 라미네이트 조건(압착 압력: 0.4MPa, 프레스 열판 온도: 80℃, 진공 시간: 25초간, 라미네이트 프레스 시간: 25초간, 기압: 4kPa 이하)으로 라미네이트하여, 감광층을 갖는 적층체를 얻었다.
- [0328] 다음으로, 소정 사이즈의 개구경을 갖는 비아 패턴이 형성된 마스크(개구 마스크경 사이즈: 5, 8, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 및 100 μmφ)를 갖는 네거티브 마스크를 개재하여, i선 노광 장치(우시오 주식회사제, 품번 「UX-2240SM-XJ-01」)를 이용하여, 스텝 테블릿단수(ST)가 7이 되는 노광량으로 노광했다.
- [0329] 그 후, 1질량%의 탄산 나트륨 수용액을 이용하여, 30℃에서의 최단 현상 시간(감광층의 미노광부가 제거되는 최단 시간)의 4배에 상당하는 시간, 1.765 X 10<sup>5</sup>Pa의 압력으로 스프레이 현상하여, 미노광부를 용해 현상했다.
- [0330] 다음으로, 자외선 노광 장치를 이용하여, 2,000mJ/cm<sup>2</sup>의 노광량으로 노광한 후, 170℃에서 1시간 가열하여, 동박 적층기판 상에, 소정 사이즈의 비아 패턴을 갖는 감광성 수지 조성물의 경화물을 갖는 시험편을 제작했다.
- [0331] 상기 시험편을, 금속현미경 또는 주사형 전자현미경을 이용하여 관찰하여, 개구가 확인된 비아 패턴 중, 가장 작은 비아 패턴의 개구 마스크경을 최소 개구 마스크경으로 했다. 최소 개구 마스크경이 작을수록, 비아의 해상성이 우수한 것이다.
- [0332] [2. 유전 탄젠트의 평가]
- [0333] 보호 필름을 벗긴 감광성 수지 필름 2매를 접합하여, 양면의 캐리어 필름을 가진 상태로, 평면 노광기로 400mJ/cm<sup>2</sup>(365nm), UV 컨베이어식 노광기로 2J/cm<sup>2</sup>(365nm) 조사했다. 이것을 온풍 순환식 건조기로 170℃에서 1시간, 또한 180℃에서 1시간 가열 처리한 것을, 7cm×10cm의 사이즈로 절단하여 평가 샘플로 했다.
- [0334] 얻어진 평가 샘플을 온풍 순환식 건조기로 105℃에서 10분간 건조하고, 스플릿포스트 유전체 공진기법(SPDR법)으로 유전 탄젠트를 측정했다.
- [0335] 합성예 1
- [0336] (산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-1의 합성)
- [0337] 비스페놀 F형 에폭시 수지(DIC 주식회사제, 상품명 「EXA-7376」) 500질량부, 아크릴산 72질량부, 하이드로퀴논 0.5질량부, 카비톨아세테이트 150질량부를 반응 용기에 넣고, 90℃로 가열하여 교반하는 것에 의해 혼합물을 용해했다. 다음으로, 얻어진 용액을 60℃로 냉각하고, 염화 벤질트라이메틸암모늄 2질량부를 넣고, 100℃로 가열하여, 용액의 산가가 1mgKOH/g가 될 때까지 반응시켰다. 반응 후의 용액에, 테트라하이드로 무수 프탈산 230질량부와 카비톨아세테이트 85질량부를 첨가하고, 80℃로 가열하여 6시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 고형분 농도가 60질량%가 되도록 카비톨아세테이트로 희석하여, 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-1을 얻었다.
- [0338] 합성예 2
- [0339] (산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-2의 합성)
- [0340] 다이사이클로펜타다이엔형 에폭시 수지(일본화학 주식회사제, 상품명 「XD-1000」), 상기 일반식 (A-2)로 표시되는 구조를 갖는 에폭시 수지) 250질량부, 아크릴산 70질량부, 메틸하이드로퀴논 0.5질량부, 카비톨아세테이트 120질량부를 반응 용기에 넣고, 90℃로 가열하여 교반하는 것에 의해 혼합물을 용해했다. 다음으로, 얻어진 용액을 60℃로 냉각하고, 트라이페닐포스핀 2질량부를 첨가하여, 100℃로 가열하여, 용액의 산가가 1mgKOH/g가 될 때까지 반응시켰다. 반응 후의 용액에, 테트라하이드로 무수 프탈산 98질량부와 카비톨아세테이트 850질량부를

첨가하여, 80℃로 가열하여, 6시간 반응시켰다. 그 후, 실온까지 냉각하고, 고형분 농도가 65질량%가 되도록 용제를 증류제거하여, 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-2를 얻었다.

[0341]

[감광성 수지 조성물의 조제]

[0342]

실시예 1~5, 참고예 1, 비교예 1

[0343]

(1) 감광성 수지 조성물의 제조

[0344]

표 1 및 표 2에 나타내는 배합 조성(표 중의 수지의 단위는 질량부이며, 용액의 경우는 고형분 환산량이다.)에 따라 조성물을 배합하고, 3개 롤 밀로 혼련했다. 그 후, 고형분 농도가 65질량%가 되도록 메틸에틸케톤을 첨가하여, 감광성 수지 조성물을 얻었다.

[0345]

(2) 감광성 수지 필름의 제조

[0346]

두께 16 μm의 폴리에틸렌테레프탈레이트 필름(테이진 주식회사제, 상품명 「G2-16」)을 캐리어 필름으로 하고, 당해 캐리어 필름 상에, 각 예에서 조제한 감광성 수지 조성물을, 건조 후의 막두께가 25 μm가 되도록 도포하고, 열풍 대류식 건조기를 이용하여 75℃로 30분간 건조하여, 감광성 수지 필름(감광층)을 형성했다. 계속해서, 당해 감광성 수지 필름(감광층)의 캐리어 필름과 접하고 있는 측과는 반대측의 표면 상에 폴리에틸렌 필름(타마폴리 주식회사제, 상품명 「NF-15」)을 보호 필름으로서 접합하여, 캐리어 필름 및 보호 필름을 접합한 감광성 수지 필름을 제작했다.

[0347]

제작한 감광성 수지 필름을 이용하여, 상기 방법에 따라 각 평가를 실시했다. 결과를 표 1 및 표 2에 나타낸다.

표 1

		단위	실시예		비교예	
			1	2	1	
감 광 성 수 지 조 성 물	(A) 광중합성 화합물	산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-1	질량부	31.1	31.1	31.1
	(B) 에폭시 수지	비스페놀 F형 에폭시 수지	질량부	11.6	11.6	11.6
		나프톨노볼락형 에폭시 수지	질량부	5.3	5.3	5.3
	(C) 활성 에스터 화합물	활성 에스터 화합물 C-1	질량부	3.0	6.0	
	(D) 가교제	다이펜타에리트릴헥사아크릴레이트	질량부	9.7	9.7	9.7
	(E) 엘라스토머	폴리에스테르계 엘라스토머	질량부	1.2	1.2	1.2
		에폭시화 폴리부타다이엔	질량부	2.3	2.3	2.3
	(F) 광중합 개시제	광중합 개시제 1	질량부	0.05	0.05	0.05
		광중합 개시제 2	질량부	0.66	0.66	0.66
	(G) 무기 충전재	실리카 1	질량부	31.4	31.4	31.4
		실리카 2	질량부	5.3	5.3	5.3
	(I) 에폭시 수지 경화제	트리아진환 함유 페놀노볼락 수지	질량부	0.38	0.38	0.38
	(J) 첨가제	4,4'-비스다이에틸아미노벤조페논	질량부	0.07	0.07	0.07
1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민		질량부	0.39	0.39	0.39	
실리콘계 정포제		질량부	0.16	0.16	0.16	
안료		질량부	0.33	0.33	0.33	
	(G) 무기 충전재의 함유량(감광성 수지 조성물의 고형분 건량 기준)	질량%	36	35	37	
평가 결과	(1) 최소 개구 마스크경	μm	40	40	40	
	(2) 유전 탄젠트	-	0.0183	0.0177	0.0200	

[0348]

표 2

			단위	실시예			참고예	
				3	4	5	1	
감광성 수지 조성물	(A) 광중합성 화합물	산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-2	질량부	31.1	31.1	31.1	31.1	
	(B) 에폭시 수지	비스페놀 F형 에폭시 수지	질량부	8.1	8.1	8.1	8.1	
		비스페놀아랄킬형 에폭시 수지	질량부	3.7	3.7	3.7	3.7	
	(C) 활성 에스터 화합물	활성 에스터 화합물 C-2	질량부	2.3				
		활성 에스터 화합물 C-3	질량부		2.4			
		활성 에스터 화합물 C-4	질량부			2.3		
	(D) 가교제	트라이사이클로데케인다이메탄올디아아크릴레이트	질량부	15.2	15.2	15.2	15.2	
	(E) 엘라스토머	무수 말레산 변성 폴리부타다이엔	질량부	3.5	3.5	3.5	3.5	
	(F) 광중합 개시제	광중합 개시제 1	질량부	0.05	0.05	0.05	0.05	
		광중합 개시제 2	질량부	0.66	0.66	0.66	0.66	
	조성물	(G) 무기 충전재	실리카 1	질량부	56.1	58.4	58.3	55.8
			실리카 2	질량부	9.4	9.8	9.8	9.4
		(H) 경화 촉진제	아이소사이아네이트마스크이미다졸	질량부	0.43	0.43	0.43	
		(I) 에폭시 수지 경화제	트라이아진환 함유 페놀노블락 수지	질량부	0.25	0.25	0.25	0.25
(J) 첨가제		4,4'-비스다이에틸아미노벤조페논	질량부	0.07	0.07	0.07	0.07	
	실리콘계 정포제	질량부	0.16	0.16	0.16	0.16		
평가 결과	(G) 무기 충전재의 함유량(감광성 수지 조성물의 고형분 전량 기준)		질량%	50	51	51	51	
		(1) 최소 개구 마스크경	μm	40	40	40	40	
		(2) 유전 탄젠트	-	0.0101	0.0098	0.0092	0.0104	

[0349]

[0350] 표 1 및 표 2에서 사용한 각 성분은 이하와 같다.

[0351] [(A) 광중합성 화합물]

[0352] · 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-1: 합성에 1에서 조제한 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-1

[0353] · 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-2: 합성에 2에서 조제한 산변성 바이닐기 함유 에폭시 수지 A-2

[0354] [(B) 에폭시 수지]

[0355] · 비스페놀 F형 에폭시 수지(비스페놀형 에폭시 수지, 에폭시당량 192/eq)

[0356] · 나프톨노블락형 에폭시 수지(일본화약 주식회사제, 상품명 「NC-7000-L」, 에폭시당량 231g/eq)

[0357] · 바이페닐아랄킬형 에폭시 수지(일본화약 주식회사제, 상품명 「NC-3000-L」, 에폭시당량 272g/eq)

[0358] [(C) 활성 에스터 화합물]

[0359] · 활성 에스터 화합물 C-1: 다이사이클로펜타다이엔형 다이페놀 구조를 갖는 활성 에스터 화합물(DIC 주식회사제, 상품명 「HPC-8000-65T」, 에스터기 당량 223g/eq)

[0360] · 활성 에스터 화합물 C-2: 폴리아릴레이트 수지(유니티카 주식회사제, 상품명 「V-575」, 에스터기 당량: 210g/eq, 다이카복시벤젠과 비스페놀류로 형성되는 활성 에스터기를 갖는 폴리아릴레이트 수지)

[0361] · 활성 에스터 화합물 C-3: 폴리아릴레이트 수지(유니티카 주식회사제, 상품명 「W-575」, 에스터기 당량: 220g/eq, 다이카복시벤젠과 비스페놀류로 형성되는 활성 에스터기를 갖는 폴리아릴레이트 수지)

[0362] · 활성 에스터 화합물 C-4: DIC 주식회사제, 상품명 「EXB-8」

[0363] [(D) 가교제]

[0364] · 다이펜타에리트릴헥사아크릴레이트

[0365] · 트라이사이클로데케인다이메탄올디아아크릴레이트

[0366] [(E) 엘라스토머]

[0367] · 폴리에스터계 엘라스토머(히타치화학 주식회사제, 상품명 「SP1108」)

[0368] · 에폭시화 폴리부타다이엔(다이셀화학 주식회사제, 상품명 「PB3600」)

- [0369] · 무수 말레산 변성 폴리뷰타다이엔(크레이벨리사제, 상품명 「Ricon(등록상표) 130MA8」, 무수 말레산 변성기 수: 2개, 1,4-트랜스체+1,4-시스체: 72%)
- [0370] [(F) 광중합 개시제]
- [0371] · 광중합 개시제 1: 2-메틸-[4-(메틸사이오)페닐]모폴리노-1-프로판온(아세토페논류)
- [0372] · 광중합 개시제 2: 2,4-다이에틸사이오크산톤(사이오크산톤류)
- [0373] [(G) 무기 충전제]
- [0374] · 실리카 1: 평균 입자경 0.5 $\mu\text{m}$ 의 용융 구상 실리카(커플링제 처리품)
- [0375] · 실리카 2: 평균 입자경 0.18 $\mu\text{m}$ 의 용융 구상 실리카(커플링제 처리품)
- [0376] [(H) 경화 촉진제]
- [0377] · 아이소사이아네이트마스크이미다졸(다이이치공업제약 주식회사제, 상품명 「G8009L」)
- [0378] [(I) 에폭시 수지 경화제]
- [0379] · 트리아진환 함유 페놀노블락 수지(DIC 주식회사제, 상품명 「LA7052」)
- [0380] [(J) 첨가제]
- [0381] · 4,4'-비스다이에틸아미노벤조페논
- [0382] · 1,3,5-트리아진-2,4,6-트리아민
- [0383] · 실리콘계 정포제
- [0384] · 안료
- [0385] 표 1로부터, 본 실시형태의 실시예 1 및 2의 감광성 수지 조성물은, (C) 성분을 함유하지 않는 비교예 1의 감광성 수지 조성물과 비교하면, 해상성(최소 개구경)을 양호하게 유지하면서, 유전 탄젠트를 저감할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [0386] 또한, 표 2의 참고예 1 및 실시예 3-5의 감광성 수지 조성물은, 모두 낮은 유전 탄젠트를 갖고 있지만, 그 중에서도, 실시예 3-5의 감광성 수지 조성물은, 현저하게 낮은 유전 탄젠트를 달성할 수 있는 것을 알 수 있다.

**부호의 설명**

- [0387] 100A 다층 프린트 배선판
- 101 기관
- 102 회로 패턴
- 103 층간 절연층
- 104 비아(비아 홀)
- 105 시드층
- 106 레지스트 패턴
- 107 구리의 회로층
- 108 솔더 레지스트층

도면

도면1

