



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112445068 A

(43) 申请公布日 2021.03.05

(21) 申请号 202010895678.6

(22) 申请日 2020.08.31

(30) 优先权数据

2019-159653 2019.09.02 JP

(71) 申请人 味之素株式会社

地址 日本东京都中央区京桥一丁目15-1

(72) 发明人 唐川成弘

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 卢曼 李志强

(51) Int.Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/09 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

权利要求书2页 说明书23页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物

(57) 摘要

本发明的课题是提供可获得弯曲性及绝缘性优异的固化物且分辨力优异的感光性树脂组合物等。本发明的解决手段是一种感光性树脂组合物,它是包含(A)含有烯属不饱和基团和羧基的树脂、(B)环氧树脂、(C)光聚合性单体及(D)光聚合引发剂的感光性树脂组合物,其中,(A)成分、(B)成分及(C)成分的任意成分中包含氧化烯链,以下述式(1)表示的参数X为4以上且25以下。

$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100 \quad (1)$$

1. 一种感光性树脂组合物,其是包含以下(A)~(D)成分的感光性树脂组合物,

(A) 含有烯属不饱和基团和羧基的树脂、

(B) 环氧树脂、

(C) 光聚合性单体、及

(D) 光聚合引发剂,

其中,(A)成分、(B)成分及(C)成分的任意成分中包含氧化烯链,且以下述式(1)表示的参数X为4以上且25以下;

$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中,

M_{AO} 在包含氧化烯链的成分为共聚物的情况下表示以下述式(2)表示的值,或者在包含氧化烯链的成分不为共聚物的情况下表示((A)~(C)成分中所含的各化合物的氧化烯链的分子量)/((A)~(C)成分中所含的各化合物的分子量),

N表示(A)~(C)成分中所含的所有化合物的固体成分含量(质量份),

n表示(A)~(C)成分中所含的各化合物的固体成分含量(质量份);

$$\frac{A_{AO}}{A} \times \frac{B_{AO}}{B} \quad (2)$$

式(2)中,

A_{AO} 表示包含氧化烯链的各单体的氧化烯链的分子量,

A表示包含氧化烯链的各单体的分子量,

B_{AO} 表示包含氧化烯链的各单体的摩尔数,

B表示共聚物中所含的全部单体的合计摩尔数。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其进一步包含(E)无机填充材料。

3. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,氧化烯链包含于(B)成分及(C)成分的任意成分中。

4. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,(A)成分包含酸改性不饱和环氧树脂。

5. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,(A)成分包含酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯。

6. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,(A)成分包含含萘骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯、及含双酚骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯的任一种。

7. 根据权利要求6所述的感光性树脂组合物,其中,含双酚骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯具有双酚A骨架及双酚F骨架的任一种。

8. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,(B)成分具有联苯骨架。

9. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,(D)成分包含肟酯类光聚合引发剂。

10. 一种感光性膜,其含有权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物。

11. 一种带支承体的感光性膜,其具有:

支承体、及

设置于该支承体上的包含权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物的感光性树脂组合层。

12. 一种印刷布线板,其包含利用权利要求1~9中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物形成的绝缘层。

13. 根据权利要求12所述的印刷布线板,其中,绝缘层为阻焊层。

14. 一种半导体装置,其包含权利要求12所述的印刷布线板。

感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物。本发明还涉及用该感光性树脂组合物得到的感光性膜、带支承体的感光性膜、印刷布线板及半导体装置。

背景技术

[0002] 印刷布线板中,作为用于抑制在不需要焊料的部分附着焊料、并且抑制电路基板腐蚀的永久保护膜,有时设置阻焊层。作为阻焊层,一般使用例如专利文献1所记载的那样的感光性树脂组合物。

[0003] 现有技术文献

专利文献

专利文献1:日本专利特开2014-115672号公报。

发明内容

[0004] 发明所要解决的技术问题

阻焊层用的感光性树脂组合物一般被要求分辨力(解像性)、绝缘性等。近年来,随着电子设备的小型化等,需要进一步节省空间,所以对于印刷布线板要求弯曲性(弯折性)。对于该印刷布线板所用的阻焊层也要求弯曲性。

[0005] 但是,本发明人等进行了认真探讨,结果发现,如果使弯曲性提高,则阻焊层的绝缘性可能会变差,阻焊层用的感光性树脂组合物中,弯曲性与绝缘性之间存在折衷选择(trade-off)的关系。

[0006] 本发明的课题在于提供:可获得弯曲性及绝缘性优异的固化物且分辨力优异的感光性树脂组合物、用该感光性树脂组合物得到的感光性膜、带支承体的感光性膜、印刷布线板及半导体装置。

[0007] 解决技术问题所采用的技术方案

本发明人等进行了认真探讨,结果发现,通过使感光性树脂组合物中所含的含有烯属不饱和基团和羧基的树脂、环氧树脂及光聚合性单体中的任意成分中包含氧化烯链,且氧化烯链满足规定的关系,从而弯曲性及绝缘性均提高,由此完成了本发明。

[0008] 即,本发明包含以下的内容,

[1]一种感光性树脂组合物,其是包含以下(A)~(D)成分的感光性树脂组合物,

(A) 含有烯属不饱和基团和羧基的树脂、

(B) 环氧树脂、

(C) 光聚合性单体、及

(D) 光聚合引发剂,

其中,(A)成分、(B)成分及(C)成分中的任意成分中包含氧化烯链,且以下述式(1)表示的参数X为4以上且25以下;

[数学式1]

$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中,

M_{AO} 在包含氧化烯链的成分为共聚物的情况下表示以下述式(2)表示的值,或者在包含氧化烯链的成分不为共聚物的情况下表示((A)~(C)成分中所含的各化合物的氧化烯链的分子量)/((A)~(C)成分中所含的各化合物的分子量),

N 表示(A)~(C)成分中所含的所有化合物的固体成分含量(质量份),

n 表示(A)~(C)成分中所含的各化合物的固体成分含量(质量份);

[数学式2]

$$\frac{A_{AO}}{A} \times \frac{B_{AO}}{B} \quad (2)$$

式(2)中,

A_{AO} 表示包含氧化烯链的各单体的氧化烯链的分子量,

A 表示包含氧化烯链的各单体的分子量,

B_{AO} 表示包含氧化烯链的各单体的摩尔数,

B 表示共聚物中所含的全部单体的合计摩尔数;

[2]根据[1]所述的感光性树脂组合物,其进一步包含(E)无机填充材料;

[3]根据[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,其中,氧化烯链包含于(B)成分及(C)成分的任意成分中;

[4]根据[1]~[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,(A)成分包含酸改性不饱和和环氧树脂;

[5]根据[1]~[4]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,(A)成分包含酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯;

[6]根据[1]~[5]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,(A)成分包含:含萘骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯、及含双酚骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯的任一种;

[7]根据[6]所述的感光性树脂组合物,其中,含双酚骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯具有双酚A骨架及双酚F骨架的任一种;

[8]根据[1]~[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,(B)成分具有联苯骨架;

[9]根据[1]~[8]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,(D)成分包含肟酯类光聚合引发剂;

[10]一种感光性膜,其含有[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂组合物;

[11]一种带支承体的感光性膜,其具有:支承体、以及设置于该支承体上的包含[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂组合物的感光性树脂组合物层;

[12]一种印刷布线板,其包含利用[1]~[9]中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物形成的绝缘层;

[13]根据[12]所述的印刷布线板,其中,绝缘层为阻焊层;

[14]一种半导体装置,其包含[12]或[13]所述的印刷布线板。

[0009] 发明的效果

如果采用本发明,则能够提供:可获得弯曲性及绝缘性优异的固化物且分辨力优异的感光性树脂组合物、用该感光性树脂组合物得到的感光性膜、带支承体的感光性膜、印刷布线板及半导体装置。

具体实施方式

[0010] 以下,对本发明的感光性树脂组合物、感光性膜、带支承体的感光性膜、印刷布线板及半导体装置进行详细说明。

[0011] [感光性树脂组合物]

本发明的感光性树脂组合物是包含(A)含有烯属不饱和基团和羧基的树脂、(B)环氧树脂、(C)光聚合性单体、及(D)光聚合引发剂的感光性树脂组合物,(A)成分、(B)成分及(C)成分的任意成分中包含氧化烯链,以下述式(1)表示的参数X为4以上且25以下;

[数学式3]

$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中, M_{AO} 在包含氧化烯链的成分为共聚物的情况下表示以下述式(2)表示的值,或者在包含氧化烯链的成分不为共聚物的情况下表示((A)~(C)成分中所含的各化合物的氧化烯链的分子量)/((A)~(C)成分中所含的各化合物的分子量)。N表示(A)~(C)成分中所含的所有化合物的固体成分含量(质量份)。n表示(A)~(C)成分中所含的各化合物的固体成分含量(质量份);

[数学式4]

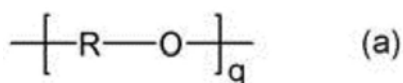
$$\frac{A_{AO}}{A} \times \frac{B_{AO}}{B} \quad (2)$$

式(2)中, A_{AO} 表示包含氧化烯链的各单体的氧化烯链的分子量,A表示包含氧化烯链的各单体的分子量, B_{AO} 表示包含氧化烯链的各单体的摩尔数,B表示共聚物中所含的全部单体的合计摩尔数。

[0012] 本发明中,通过相对于作为固化性树脂的(A)~(C)成分整体,调整(A)成分、(B)成分及(C)成分的任意成分中所含的氧化烯链的含有率,从而能够提供可获得弯曲性及绝缘性优异的固化物且分辨力也优异的感光性树脂组合物。此外,通常还可获得密合力也优异的固化物。本发明人等发现,如果感光性树脂组合物呈亲水性,则弯曲性优异,但绝缘性差。因此,关注到(A)~(C)成分中参与聚合的具有疏水性结构的氧化烯链的含有率。其结果是,如果相对于(A)~(C)成分整体,调整(A)成分、(B)成分及(C)成分的任意成分中所含的氧化烯链的含有率,使其满足上述式(1),则感光性树脂组合物的柔性升高,可使弯曲性及绝缘性这两者都提高。此外,认为利用氧化烯链的疏水性结构,密合性也提高。

[0013] 氧化烯链是指具有以下述式(a)表示的结构;

[化学式1]



式(a)中,R分别独立地表示任选具有取代基的亚烷基,q表示1~100的整数。

[0014] R表示任选具有取代基的亚烷基。作为亚烷基,优选为碳原子数1~10的亚烷基,更优选为碳原子数1~6的亚烷基,进一步优选为碳原子数1~5、1~4或1~3的亚烷基。作为具体的亚烷基,可列举例如亚甲基、亚乙基、亚丙基、亚异丙基、亚正丁基、亚戊基、亚己基等。

[0015] 亚烷基可具有取代基。作为取代基,可以列举碳原子数1~3的烷基、卤素原子等。取代基可单独含有,也可组合含有2种以上。

[0016] q表示1~100的整数,优选为1~50的整数,更优选为1~10的整数,进一步优选为1~5的整数。

[0017] 作为氧化烯链,可列举例如氧化亚甲基、氧化乙烯(E0)、氧化丙烯(P0)、氧化异丙烯、氧化丁烯(B0)等。

[0018] 对于氧化烯链而言,优选包含于(A)成分中,优选包含于(B)成分中,优选包含于(C)成分中。此外,对于氧化烯链而言,优选包含于(A)成分及(B)成分中,优选包含于(A)成分及(C)成分中,优选包含于(B)成分及(C)成分中,优选包含于(A)~(C)成分中。其中,氧化烯链更优选包含于(B)成分及(C)成分中。

[0019] (A)~(C)成分在1分子中可具有1种氧化烯链,也可具有多种氧化烯链。

[0020] 感光性树脂组合物中,可与(A)~(D)成分组合地进一步包含任意的成分。作为任意的成分,可列举例如(E)无机填充材料、(F)溶剂及(G)其他添加剂等。以下,对感光性树脂组合物中所含的各成分进行详细说明。

[0021] <(A)含有烯属不饱和基团和羧基的树脂>

感光性树脂组合物中,作为(A)成分包含含有烯属不饱和基团和羧基的树脂。通过使感光性树脂组合物含有(A)成分,从而可使显影性提高。

[0022] 作为烯属不饱和基团,可列举例如:乙烯基、烯丙基、炔丙基、丁烯基、乙炔基、苯基乙炔基、马来酰亚胺基、纳迪克酰亚胺基(nadiimide)、(甲基)丙烯酰基,从光自由基聚合的反应性的观点来看,优选为(甲基)丙烯酰基。“(甲基)丙烯酰基”是指甲基丙烯酰基及丙烯酰基。

[0023] (A)成分具有烯属不饱和基团和羧基。因为具有该结构,(A)成分不仅可实现光自由基聚合,还可实现碱性显影。作为该(A)成分,优选例如在1分子中同时具有羧基和2个以上的烯属不饱和基团的树脂。

[0024] 作为含有烯属不饱和基团及羧基的树脂的一种形态,可列举使不饱和羧酸与环氧化合物反应、进而与酸酐反应而得的酸改性不饱和环氧化物树脂等。详细而言,通过使不饱和羧酸与环氧化合物反应获得不饱和环氧化物树脂,使不饱和环氧化物树脂与酸酐反应,从而可获得酸改性不饱和环氧化物树脂。环氧化合物、不饱和羧酸及酸酐的某一种可具有氧化烯链。

[0025] 作为环氧化合物,只要是在分子内具有环氧基的化合物则均可使用,可列举例如:含环氧基的共聚物、双酚A型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、氢化双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、使环氧氯丙烷与双酚F型环氧树脂反应而改性为3官能以上的改性双酚F型环氧树脂等双酚型环氧树脂;联苯酚型环氧树脂、四甲基联苯酚型等联苯酚型环氧树脂;苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型酚醛清漆型环氧树脂、烷基苯酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆(novolac)型环氧树脂;双酚AF型环氧树脂、及全氟烷基型环氧树脂等含氟环氧树脂;萘型环氧树脂、二羟基萘型环氧树脂、多羟基联萘型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、联萘酚型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、萘酚酚醛

清漆型环氧树脂、通过多羟基萘与醛类的缩合反应得到的萘型环氧树脂等具有萘骨架的环氧树脂(含萘骨架的环氧树脂);联二甲酚型环氧树脂;二环戊二烯型环氧树脂;三酚型环氧树脂;叔丁基儿茶酚型环氧树脂;蒽型环氧树脂等含稠环骨架的环氧树脂;缩水甘油胺型环氧树脂;缩水甘油酯型环氧树脂;联苯型环氧树脂;线性脂肪族环氧树脂;具有丁二烯结构的环氧树脂;脂环族环氧树脂;杂环型环氧树脂;含螺环的环氧树脂;环己烷二甲醇型环氧树脂;三羟甲基型环氧树脂;四苯基乙烷型环氧树脂;(甲基)丙烯酸聚缩水甘油酯、甲基丙烯酸缩水甘油酯与丙烯酸酯的共聚物等含缩水甘油基的丙烯酸类树脂;茚型环氧树脂;卤代环氧树脂等。

[0026] 从使平均线热膨胀系数降低的观点来看,环氧化合物优选为含环氧基的共聚物、含芳族骨架的环氧树脂。在此,芳族骨架是指也包含多环芳族及芳族杂环的概念。环氧化合物优选为含萘骨架的环氧树脂;含稠环骨架的环氧树脂;联苯型环氧树脂;双酚F型环氧树脂、双酚A型环氧树脂等双酚型环氧树脂;甲酚酚醛清漆型环氧树脂;缩水甘油酯型环氧树脂。

[0027] 含环氧基的共聚物可通过使含环氧基的单体及根据需要采用的任意的单体进行聚合而获得。作为含环氧基的单体,可列举例如:(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸3,4-环氧丁基酯、(甲基)丙烯酸2-甲基-3,4-环氧环己基酯、烯丙基缩水甘油醚等含环氧基的(甲基)丙烯酸酯单体,优选(甲基)丙烯酸缩水甘油酯。含环氧基的单体可单独使用1种,也可将2种以上混合使用。

[0028] 作为任意的单体,可列举例如:苯乙烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸正丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸叔丁酯、(甲基)丙烯酸正戊酯、(甲基)丙烯酸正己酯、(甲基)丙烯酸正庚酯、(甲基)丙烯酸正辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸二十二烷基酯、(甲基)丙烯酸环己基酯、(甲基)丙烯酸4-叔丁基环己基酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸二环戊基酯、(甲基)丙烯酸苄基酯、丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、(甲基)丙烯腈、3-(甲基)丙烯酰基丙基三甲氧基硅烷、(甲基)丙烯酸N,N-二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、对甲基苯乙烯、对甲氧基苯乙烯、(甲基)丙烯酸2-羟基乙基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸4-羟基正丁基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙基酯、(甲基)丙烯酸2-羟基正丁基酯、(甲基)丙烯酸3-羟基正丁基酯、单(甲基)丙烯酸1,4-环己烷二甲醇酯、单(甲基)丙烯酸甘油酯、单(甲基)丙烯酸聚乙二醇酯、单(甲基)丙烯酸聚丙二醇酯、(甲基)丙烯酸2-羟基-3-苯氧基丙基酯、2-(甲基)丙烯酰氧基乙基-2-羟基乙基邻苯二甲酸酯、在末端具有羟基的内酯改性(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸1-金刚烷基酯等,优选(甲基)丙烯酸正丁酯。任意的单体可单独使用1种,也可将2种以上混合使用。“(甲基)丙烯酸”是指丙烯酸及甲基丙烯酸。“(甲基)丙烯酸酯”是指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

[0029] 作为含萘骨架的环氧树脂,优选二羟基萘型环氧树脂、多羟基联萘型环氧树脂、通过多羟基萘与醛类的缩合反应得到的萘型环氧树脂。作为二羟基萘型环氧树脂,可列举例如:1,3-二环氧丙氧基萘(diglycidyl oxy naphthalene)、1,4-二环氧丙氧基萘、1,5-二环氧丙氧基萘、1,6-二环氧丙氧基萘、2,3-二环氧丙氧基萘、2,6-二环氧丙氧基萘、2,7-二环

氧丙氧基萘等。作为多羟基联萘型环氧树脂,可列举例如:1,1'-联(2-环氧丙氧基)萘、1-(2,7-二环氧丙氧基)-1'-(2'-环氧丙氧基)联萘、1,1'-联(2,7-二环氧丙氧基)萘等。作为通过多羟基萘与醛类的缩合反应得到的萘型环氧树脂,可列举例如1,1'-双(2,7-二环氧丙氧基萘基)甲烷、1-(2,7-二环氧丙氧基萘基)-1'-(2'-环氧丙氧基萘基)甲烷、1,1'-双(2-环氧丙氧基萘基)甲烷。

[0030] 作为不饱和羧酸,可列举例如丙烯酸、甲基丙烯酸、肉桂酸、丁烯酸、甲基丙烯酸缩水甘油酯、丙烯酸缩水甘油酯等,这些羧酸可单独使用1种,也可并用2种以上。其中,从使感光性树脂组合物的光固化性提高的观点来看,优选为丙烯酸、甲基丙烯酸。应予说明,本说明书中,有时将上述的作为环氧化合物与(甲基)丙烯酸的反应产物的环氧酯树脂记作“环氧(甲基)丙烯酸酯”,在此,环氧化合物的环氧基通过与(甲基)丙烯酸的反应而实质上消失。

[0031] 作为酸酐,可列举例如:马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐等,这些酸酐均可单独使用1种,也可并用2种以上。其中,从固化物的分辨力及绝缘可靠性的提高的角度来看,优选为琥珀酸酐、四氢邻苯二甲酸酐。

[0032] 获得酸改性不饱和环氧酯树脂时,可根据需要采用催化剂、溶剂及阻聚剂等。

[0033] 作为酸改性不饱和环氧酯树脂,优选为酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯,更优选为含萘骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯、及含双酚骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯的任一种。酸改性不饱和环氧酯树脂中的“环氧”是指来源于上述的环氧化合物的结构。例如,“双酚型酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯”是指,作为环氧化合物使用双酚型环氧树脂、作为不饱和羧酸使用(甲基)丙烯酸而得到的酸改性不饱和环氧酯树脂。

[0034] 酸改性不饱和环氧酯树脂优选为玻璃化转变温度为-20℃以下的(甲基)丙烯酸类聚合物。(甲基)丙烯酸类聚合物是指包含具有使(甲基)丙烯酸类单体聚合而形成的结构的结构单元的聚合物。作为这样的(甲基)丙烯酸类聚合物,可列举使(甲基)丙烯酸类单体聚合而成的聚合物、或者使(甲基)丙烯酸类单体及可与该(甲基)丙烯酸类单体共聚的单体进行共聚而成的聚合物。

[0035] 作为玻璃化转变温度为-20℃以下的(甲基)丙烯酸类聚合物,可列举使(甲基)丙烯酸与含环氧基的共聚物反应,进而与酸酐反应而得的酸改性不饱和环氧(甲基)丙烯酸类共聚物等。详细而言,通过使(甲基)丙烯酸与含环氧基的共聚物反应而获得不饱和环氧(甲基)丙烯酸类共聚物,使不饱和环氧(甲基)丙烯酸类共聚物与酸酐反应,从而可获得酸改性不饱和环氧(甲基)丙烯酸类共聚物。

[0036] 作为玻璃化转变温度为-20℃以下的(甲基)丙烯酸类聚合物的优选形态,是使将含环氧基的单体及任意的单体聚合而得的含环氧基的共聚物、(甲基)丙烯酸以及酸酐反应而得的化合物,并且是含环氧基的单体为甲基丙烯酸缩水甘油酯、任意的单体为丙烯酸丁酯、酸酐为四氢邻苯二甲酸酐的化合物。

[0037] 这样的酸改性不饱和环氧酯树脂可使用市售品,作为具体例子,可列举:日本化药株式会社制的“ZAR-2000”(双酚A型环氧树脂、丙烯酸及琥珀酸酐的反应产物)、“ZFR-1491H”、“ZFR-1533H”(双酚F型环氧树脂、丙烯酸及四氢邻苯二甲酸酐的反应产物(含双酚F型骨架的酸改性环氧丙烯酸酯)),昭和电工株式会社制的“PR-300CP”(甲酚酚醛清漆型环

氧树脂、丙烯酸及酸酐的反应产物)等。这些树脂可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0038] 作为含有烯属不饱和基团及羧基的树脂的另一形态,可列举:使含烯属不饱和基团的环氧化合物与具有使(甲基)丙烯酸聚合而得的结构单元的(甲基)丙烯酸类树脂反应而引入烯属不饱和基团所得到的不饱和改性(甲基)丙烯酸类树脂。作为含烯属不饱和基团的环氧化合物,可列举例如:甲基丙烯酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸4-羟基丁基酯缩水甘油醚、(甲基)丙烯酸3,4-环氧环己基甲基酯等。进而,也可使酸酐与引入不饱和基团时产生的羟基反应。作为酸酐,可使用与上述的酸酐同样的化合物,优选的范围也同样。

[0039] 这样的不饱和改性(甲基)丙烯酸类树脂可使用市售品,作为具体例子,可列举:昭和电工株式会社制的“SPC-1000”、“SPC-3000”,大赛璐-湛新(DAICEL-ALLNEX)株式会社制的“CYCLOMER P(ACA)Z-250”、“CYCLOMER P(ACA)Z-251”、“CYCLOMER P(ACA)Z-254”、“CYCLOMER P(ACA)Z-300”、“CYCLOMER P(ACA)Z-320”等。

[0040] 作为(A)成分的重均分子量,从制膜性的观点来看,优选为1000以上,更优选为1500以上,进一步优选为2000以上。作为上限,从显影性的观点来看,优选为50000以下,更优选为30000以下,进一步优选为25000以下。重均分子量为通过凝胶渗透色谱法(GPC)测定的聚苯乙烯换算的重均分子量。

[0041] 作为(A)成分的酸值,从使感光性树脂组合物的碱性显影性提高的观点来看,酸值优选为0.1mgKOH/g以上,更优选为0.5mgKOH/g以上,进一步优选为1mgKOH/g以上。另一方面,从抑制固化物的微细图案因显影而洗脱、并使绝缘可靠性提高的观点来看,酸值优选为150mgKOH/g以下,更优选为120mgKOH/g以下,进一步优选为100mgKOH/g以下。在此,酸值是指(A)成分中存在的羧基的残余酸值,酸值可通过以下的方法进行测定。首先,精确称量约1g测定树脂溶液后,向该树脂溶液中添加30g丙酮,使树脂溶液均匀地溶解。接着,向该溶液中适量添加作为指示剂的酚酞,用0.1N的KOH水溶液进行滴定。然后,通过下式算出酸值。

[0042] 式: $A(b) = 10 \times V_f \times 56.1 / (W_p \times I)$

应予说明,上式中,A(b)表示酸值(mgKOH/g),V_f表示KOH的滴定量(mL),W_p表示测定树脂溶液质量(g),I表示测定树脂溶液的不挥发成分的比例(质量%)。

[0043] (A)成分的制造中,从提高保存稳定性的观点来看,“环氧树脂的环氧基的摩尔数”与“不饱和羧酸及酸酐的羧基的合计摩尔数”之比优选在1:0.8~1.3的范围内,更优选在1:0.9~1.2的范围内。

[0044] 从使柔性提高的观点来看,(A)成分的玻璃化转变温度(T_g)优选为-300℃以上,更优选为-200℃以上,进一步优选为-80℃以上,优选为-20℃以下,更优选为-23℃以下,进一步优选为-25℃以下。在此,(A)成分的玻璃化转变温度是指(A)成分的主链的理论上的玻璃化转变温度,该理论上的玻璃化转变温度可通过以下所示的FOX公式算出。通过FOX公式求得的玻璃化转变温度与通过差示扫描量热测定(TMA、DSC、DTA)测定的玻璃化转变温度基本一致,所以也可通过差示扫描量热测定来测定(A)成分的主链的玻璃化转变温度; $1/T_g = (W_1/T_{g1}) + (W_2/T_{g2}) + \dots + (W_m/T_{gm})$

$$W_1 + W_2 + \dots + W_m = 1$$

W_m表示构成(A)成分的各单体的含量(质量%),T_{gm}表示构成(A)成分的各单体的玻璃化转变温度(K)。

[0045] 从提高碱性显影性的观点来看,将感光性树脂组合物中的不挥发成分设为100质

量%时, (A) 成分的含量优选为3质量%以上, 更优选为5质量%以上, 进一步优选为10质量%以上。从耐热性和平均线膨胀系数的提高的观点来看, 上限优选为30质量%以下, 更优选为25质量%以下, 进一步优选为20质量%以下。应予说明, 本发明中, 只要没有另行明示, 感光性树脂组合物中的各成分的含量为将感光性树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时的值。

[0046] < (B) 环氧树脂 >

感光性树脂组合物中作为 (B) 成分含有环氧树脂。通过使其含有 (B) 成分, 可使绝缘可靠性提高。但是, 这里所说的 (B) 成分不包括含有烯属不饱和基团及羧基的环氧树脂。

[0047] 作为 (B) 成分, 可列举例如: 联二甲酚型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、叔丁基儿茶酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、线性脂肪族环氧树脂、含氧化烯链的脂肪族环氧树脂、具有丁二烯结构的环氧树脂、脂环族环氧树脂、杂环型环氧树脂、含螺环的环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、三羟甲基型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂等。其中, 作为 (B) 环氧树脂, 优选为联苯型环氧树脂、线性脂肪族环氧树脂, 更优选为联苯型环氧树脂。(B) 环氧树脂可单独使用1种, 也可将2种以上组合使用。作为含氧化烯链的脂肪族环氧树脂, 可列举例如含氧化烯链的线性脂肪族环氧树脂、含氧化烯链的支链状脂肪族环氧树脂、含氧化烯链的环状脂肪族环氧树脂等。

[0048] 感光性树脂组合物中, 优选作为 (B) 成分包含1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂。从显著获得本发明所期望的效果的观点来看, 相对于 (B) 成分的不挥发成分100质量%, 1分子中具有2个以上的环氧基的环氧树脂的比例优选为50质量%以上, 更优选为60质量%以上, 特别优选为70质量%以上。

[0049] (B) 成分中包括温度20℃时呈液态的环氧树脂(以下有时称为“液态环氧树脂”)和温度20℃时呈固态的环氧树脂(以下有时称为“固态环氧树脂”)。树脂组合物中, 作为 (B) 成分可仅包含液态环氧树脂, 也可仅包含固态环氧树脂, 还可组合包含液态环氧树脂和固态环氧树脂。

[0050] 作为固态环氧树脂, 优选1分子中具有3个以上的环氧基的固态环氧树脂, 更优选1分子中具有3个以上的环氧基的芳族类的固态环氧树脂。

[0051] 作为固态环氧树脂, 优选为联二甲酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、萘型四官能环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、二环戊二烯型环氧树脂、三酚型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、联苯型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂、蒽型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、四苯基乙烷型环氧树脂, 更优选为萘型环氧树脂。

[0052] 作为固态环氧树脂的具体例子, 可列举: DIC株式会社制的“HP4032H”(萘型环氧树脂); DIC株式会社制的“HP-4700”、“HP-4710”(萘型四官能环氧树脂); DIC株式会社制的“N-690”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂); DIC株式会社制的“N-695”(甲酚酚醛清漆型环氧树脂); DIC株式会社制的“HP-7200”、“HP-7200HH”、“HP-7200H”(二环戊二烯型环氧树脂); DIC株式会社制的“EXA-7311”、“EXA-7311-G3”、“EXA-7311-G4”、“EXA-7311-G4S”、“HP6000”(亚萘基醚型环氧树脂); 日本化药株式会社制的“EPPN-502H”(三酚型环氧树脂); 日本化药株式会

社制的“NC7000L”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂);日本化药株式会社制的“NC3000H”、“NC3000”、“NC3000L”、“NC3100”(联苯型环氧树脂);新日铁住金化学株式会社制的“ESN475V”(萘酚型环氧树脂);新日铁住金化学株式会社制的“ESN485”(萘酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“YX4000H”、“YX4000”、“YL6121”(联苯型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“YX4000HK”(联二甲酚型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“YX8800”(蒽型环氧树脂);大阪燃气化学株式会社制的“PG-100”、“CG-500”;三菱化学株式会社制的“YL7760”(双酚AF型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“YL7800”(茚型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“jER1010”(固态双酚A型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“jER1031S”(四羟苯基乙烷型环氧树脂)等。这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0053] 作为液态环氧树脂,优选为1分子中具有2个以上的环氧基的液态环氧树脂。

[0054] 作为液态环氧树脂,优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚AF型环氧树脂、萘型环氧树脂、缩水甘油酯型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、具有酯骨架的脂环族环氧树脂、环己烷型环氧树脂、环己烷二甲醇型环氧树脂、缩水甘油胺型环氧树脂、及具有丁二烯结构的环氧树脂,更优选为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂。

[0055] 作为液态环氧树脂的具体例子,可列举:DIC株式会社制的“HP4032”、“HP4032D”、“HP4032SS”(萘型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“828US”、“jER828EL”、“825”、“EPIKOTE 828EL”(双酚A型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“jER807”、“1750”(双酚F型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“jER152”(苯酚酚醛清漆型环氧树脂);三菱化学株式会社制的“630”、“630LSD”(缩水甘油胺型环氧树脂);新日铁住金化学株式会社制的“ZX1059”(双酚A型环氧树脂与双酚F型环氧树脂的混合品);Nagase Chemtex株式会社制的“EX-721”(缩水甘油酯型环氧树脂);Nagase Chemtex株式会社制的“EX-821”、“EX-920”(含氧化烯链的线性脂肪族环氧树脂);大赛璐株式会社制的“CELLOXIDE 2021P”(具有酯骨架的脂环族环氧树脂);大赛璐株式会社制的“PB-3600”(具有丁二烯结构的环氧树脂);新日铁住金化学株式会社制的“ZX1658”、“ZX1658GS”(液态1,4-缩水甘油基环己烷型环氧树脂)等。这些可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0056] 作为(B)成分组合使用液态环氧树脂和固态环氧树脂的情况下,它们的量比(液态环氧树脂:固态环氧树脂)以质量比计优选为1:1~1:20,更优选为1:1.5~1:15,特别优选为1:2~1:10。通过使液态环氧树脂与固态环氧树脂的量比在所述的范围内,可显著获得本发明所期望的效果。

[0057] (B)成分的环氧当量优选为50g/eq.~5000g/eq.,更优选为50g/eq.~3000g/eq.,进一步优选为80g/eq.~2000g/eq.,再进一步优选为110g/eq.~1000g/eq.。通过使其在该范围内,树脂组合物层的固化物的交联密度变得充分,可带来表面粗糙度小的绝缘层。环氧当量为包含1当量的环氧基的环氧树脂的质量。该环氧当量可按照JIS K7236进行测定。

[0058] 从显著获得本发明所期望的效果的观点来看,(B)成分的重均分子量(Mw)优选为100~5000,更优选为250~3000,进一步优选为400~1500。树脂的重均分子量可通过凝胶渗透色谱法(GPC),作为聚苯乙烯换算的值进行测定。

[0059] 从获得显示良好的拉伸机械强度及绝缘可靠性的绝缘层的观点来看,将树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(B)成分的含量优选为1质量%以上,更优选为2质

量%以上,进一步优选为3质量%以上。从显著获得本发明所期望的效果的观点来看,(B)成分的含量的上限优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,特别优选为10质量%以下。

[0060] <(C)光聚合性单体>

感光性树脂组合物中,作为(C)成分含有光聚合性单体。但是,(C)成分中不包括(A)成分及(B)成分。通过使感光性树脂组合物含有(C)光聚合性单体,可使光反应性提高。作为(C)成分,可使用例如1分子中具有1个以上的(甲基)丙烯酸基的室温下呈液态、固态或半固态的感光性(甲基)丙烯酸酯化合物。室温是指25℃左右。

[0061] 作为感光性(甲基)丙烯酸酯化合物,可列举例如2-羟基乙基丙烯酸酯、2-羟基丁基丙烯酸酯等羟基烷基(甲基)丙烯酸酯类;乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等二醇的单或二(甲基)丙烯酸酯类;N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺等丙烯酰胺类;N,N-二甲基氨基乙基丙烯酸酯等氨基烷基(甲基)丙烯酸酯类;三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇等多元醇或它们的环氧乙烷、环氧丙烷或 ϵ -己内酯的加成物的多元(甲基)丙烯酸酯类;苯氧基丙烯酸酯、苯氧基乙基丙烯酸酯等酚类、或者其环氧乙烷或环氧丙烷加成物等(甲基)丙烯酸酯类;由三羟甲基丙烷三缩水甘油醚等缩水甘油醚衍生的环氧丙烯酸酯类、改性环氧丙烯酸酯类、三聚氰胺丙烯酸酯类、以及/或者与上述的丙烯酸对应的甲基丙烯酸酯类等。(甲基)丙烯酸酯是指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯。

[0062] 其中,优选二醇的单或二(甲基)丙烯酸酯类,苯氧基丙烯酸酯、苯氧基乙基丙烯酸酯等酚类、或者其环氧乙烷或环氧丙烷加成物等(甲基)丙烯酸酯类、多元(甲基)丙烯酸酯类。

[0063] 作为二醇的单或二(甲基)丙烯酸酯类,可列举例如聚四亚甲基二醇二丙烯酸酯等。

[0064] 作为苯氧基丙烯酸酯、苯氧基乙基丙烯酸酯等酚类或者其环氧乙烷或环氧丙烷加成物等(甲基)丙烯酸酯类,可列举E0改性双酚A型丙烯酸酯等。

[0065] 作为多元(甲基)丙烯酸酯类,优选例如三元的丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类,作为三元的丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类,可列举1,9-壬二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷E0加成三(甲基)丙烯酸酯、甘油P0加成三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、四糠醇低聚(甲基)丙烯酸酯、乙基卡必醇低聚(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇低聚(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇低聚(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷低聚(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇低聚(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、N,N,N',N'-四(β -羟基乙基)乙二胺的(甲基)丙烯酸酯等,作为三元以上的丙烯酸酯类或甲基丙烯酸酯类,可列举三(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、三(2-(甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸酯、三(3-(甲基)丙烯酰氧基丙基)磷酸酯、三(3-(甲基)丙烯酰基-2-羟基氧基丙基)磷酸酯、二(3-(甲基)丙烯酰基-2-羟基氧基丙基)(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯、(3-(甲基)丙烯酰基-2-羟基氧基丙基)二(2-(甲基)丙烯酰氧基乙基)磷酸酯等磷酸三酯(甲基)丙烯酸酯等。这些感光性(甲基)丙烯酸酯化合物均可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0066] (C)光聚合性单体可使用市售品。作为市售品,可列举例如日本化药株式会社制的“DPHA”、大赛璐-湛新株式会社制的“EBECRYL 3708”、日本化药株式会社制的“R-551”、新中村化学工业株式会社制的“A-PTMG-65”、共荣社化学株式会社制的“1.9ND”等。

[0067] 作为(C)光聚合性单体的含量,从促进光固化的观点来看,将感光性树脂组合物的固体成分整体设为100质量%时,优选为0.5质量%以上,更优选为1质量%以上,进一步优选为1.5质量%以上,优选为20质量%以下,更优选为15质量%以下,进一步优选为10质量%以下。

[0068] <(D)光聚合引发剂>

感光性树脂组合物中,作为(D)成分含有光聚合引发剂。通过使感光性树脂组合物含有(D)光聚合引发剂,可使感光性树脂组合物有效地光固化。它们可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0069] (D)光聚合引发剂可使用任意的化合物,可列举例如:双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦等的酰基氧化膦类光聚合引发剂;1-[4-(苯硫基)-1,2-辛烷二酮2-(0-苯甲酰肼)]、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咪唑-3-基]-乙酮1-(0-乙酰肼)等的肼酯类光聚合引发剂;2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮、2-(二甲基氨基)-2-[4-(4-甲基苯基)甲基]-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮等的 α -氨基烷基苯某酮类光聚合引发剂;二苯甲酮、甲基二苯甲酮、邻苯甲酰基苯甲酸、苯甲酰基乙基醚、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,4-二乙基硫杂蒽酮、二苯基-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦、(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基膦酸乙酯、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、1-羟基-环己基-苯基酮、2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮、1-[4-(2-羟基乙氧基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基氧化膦;硫盐类光聚合引发剂等。这些光聚合引发剂可单独使用1种,也可并用2种以上。其中,从使感光性树脂组合物更有效地光固化的观点来看,优选酰基氧化膦类光聚合引发剂及肼酯类光聚合引发剂的任一种,更优选肼酯类光聚合引发剂。

[0070] 作为(D)光聚合引发剂的具体例子,可列举IGM公司制的“Omnirad 907”、“Omnirad 369”、“Omnirad 379”、“Omnirad 819”、“Omnirad TPO”,巴斯夫公司制的“Irgacure OXE-01”、“Irgacure OXE-02”、“Irgacure TPO”、“Irgacure 819”,ADEKA株式会社制的“N-1919”、“NCI-831”等。

[0071] 进而,感光性树脂组合物中,还可与(D)光聚合引发剂组合而作为光聚合引发助剂包含N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、戊基-4-二甲基氨基苯甲酸酯、三乙胺、三乙醇胺等叔胺类,还可包含如吡啶啉类、蒽类、香豆素类、氧杂蒽酮类、硫杂蒽酮类等光敏剂。这些化合物可单独使用1种,也可并用2种以上。

[0072] 作为(D)光聚合引发剂的含量,从使感光性树脂组合物充分光固化并使绝缘可靠性提高的观点来看,将感光性树脂组合物的不挥发成分设为100质量%时,优选为0.001质量%以上,更优选为0.005质量%以上,进一步优选为0.01质量%以上。另一方面,从抑制过度敏感而导致的分辨力下降的观点来看,上限优选为3质量%以下,更优选为1质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下。应予说明,感光性树脂组合物包含光聚合引发助剂的情况下,优选为(D)光聚合引发剂和光聚合引发助剂的合计含量在上述范围内。

[0073] <(E)无机填充材料>

除上述的成分以外,作为任意的成分,感光性树脂组合物中可还作为(E)成分含有无机填充材料。

[0074] 作为(E)无机填充材料的材料,使用无机化合物。作为无机填充材料的材料的例

子,可列举:二氧化硅、氧化铝、玻璃、堇青石、硅氧化物、硫酸钡、碳酸钡、滑石、粘土、云母粉、氧化锌、水滑石、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、碳酸钙、碳酸镁、氧化镁、氮化硼、氮化铝、氮化锰、硼酸铝、碳酸锶、钛酸锶、钛酸钙、钛酸镁、钛酸铋、氧化钛、氧化锆、钛酸钡、锆钛酸钡、锆酸钡、锆酸钙、磷酸锆和磷钨酸锆等。其中,优选二氧化硅、氢氧化镁,特别优选氢氧化镁。作为二氧化硅,可列举无定形二氧化硅、熔融二氧化硅、结晶二氧化硅、合成二氧化硅、中空二氧化硅等。此外,作为二氧化硅,优选为球状二氧化硅。(F)无机填充材料可单独使用1种,也可将2种以上组合使用。

[0075] 作为(E)成分的市售品,可列举例如:DENKA株式会社制的“UFP-20”、“UFP-30”;新日铁住金材料株式会社制的“SP60-05”、“SP507-05”;株式会社雅都玛(Admatechs)制的“SC2050”、“YC100C”、“YA050C”、“YA050C-MJE”、“YA010C”、“SC2500SQ”、“S0-C4”、“S0-C2”、“S0-C1”;株式会社德山(Tokuyama)制的“SILFIL NSS-3N”、“SILFIL NSS-4N”、“SILFILNSS-5N”;神岛化学株式会社制的“EP4-A”等。

[0076] 作为(E)成分的比表面积,优选为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 以上,更优选为 $2\text{m}^2/\text{g}$ 以上,特别优选为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 以上。对上限无特别的限制,优选为 $60\text{m}^2/\text{g}$ 以下、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 以下或 $40\text{m}^2/\text{g}$ 以下。比表面积可根据BET法使用比表面积测定装置(MOUNTECH株式会社制Macisorb HM-1210)使氮气吸附于试样表面,用BET多点法算出比表面积来获得。

[0077] 从显著获得本发明所期望的效果的观点来看,(E)成分的平均粒径优选为 $0.01\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.05\mu\text{m}$ 以上,特别优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,优选为 $5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1\mu\text{m}$ 以下。

[0078] (E)成分的平均粒径可通过基于米氏(Mie)散射理论的激光衍射散射法进行测定。具体来说,可通过激光衍射散射式粒径分布测定装置,以体积基准制成无机填充材料的粒径分布,将其中值粒径作为平均粒径来进行测定。测定样品可使用将无机填充材料100mg、甲基乙基酮10g称量至管瓶中并通过超声波分散10分钟而得的样品。对于测定样品,可使用激光衍射式粒径分布测定装置,将使用光源波长设为蓝色和红色,以流动池方式测定(E)成分的体积基准的粒径分布,根据所得的粒径分布作为中值粒径算出平均粒径。作为激光衍射式粒径分布测定装置,可列举例如株式会社堀场制作所制“LA-960”等。

[0079] 从提高耐湿性和分散性的观点来看,(E)成分优选为通过表面处理剂进行过处理。作为表面处理剂,可列举例如乙烯基硅烷类偶联剂、(甲基)丙烯酸类偶联剂、含氟硅烷偶联剂、氨基硅烷类偶联剂、环氧基硅烷类偶联剂、巯基硅烷类偶联剂、硅烷类偶联剂、烷氧基硅烷、有机硅氮烷化合物、钛酸酯类偶联剂等。其中,从显著获得本发明的效果的观点来看,优选为乙烯基硅烷类偶联剂、(甲基)丙烯酸类偶联剂、氨基硅烷类偶联剂。此外,表面处理剂可单独使用1种,也可将2种以上任意组合使用。

[0080] 作为表面处理剂的市售品,可列举例如:信越化学工业株式会社制“KBM1003”(乙烯基三乙氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBM503”(3-甲基丙烯酰氧基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBM403”(3-环氧丙氧基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBM803”(3-巯基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBE903”(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBM573”(N-苯基-3-氨基丙基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“SZ-31”(六甲基二硅氮烷)、信越化学工业株式会社制“KBM103”(苯基三甲氧基硅烷)、信越化学工业株式会社制“KBM-4803”(长链环氧型硅烷

偶联剂)、信越化学工业株式会社制“KBM-7103”(3,3,3-三氟丙基三甲氧基硅烷)等。

[0081] 从无机填充材料的分散性提高的观点来看,通过表面处理剂进行的表面处理的程度优选控制在规定的范围内。具体来说,100质量份无机填充材料优选通过0.2质量份~5质量份的表面处理剂进行了表面处理,更优选通过0.2质量份~3质量份的表面处理剂进行了表面处理,进一步优选通过0.3质量份~2质量份的表面处理剂进行了表面处理。

[0082] 通过表面处理剂进行的表面处理的程度可通过无机填充材料的每单位表面积碳量进行评价。从无机填充材料的分散性提高的观点来看,无机填充材料的每单位表面积碳量优选为 $0.02\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,更优选为 $0.1\text{mg}/\text{m}^2$ 以上,进一步优选为 $0.2\text{mg}/\text{m}^2$ 以上。另一方面,从抑制树脂清漆的熔融粘度和膜形态下的熔融粘度的上升的观点来看,优选为 $1\text{mg}/\text{m}^2$ 以下,更优选为 $0.8\text{mg}/\text{m}^2$ 以下,进一步优选为 $0.5\text{mg}/\text{m}^2$ 以下。

[0083] 无机填充材料的每单位表面积碳量可在将表面处理后的无机填充材料通过溶剂(例如甲基乙基酮(MEK))进行清洗处理后进行测定。具体来说,向通过表面处理剂进行了表面处理的无机填充材料中作为溶剂加入足量的MEK,在 25°C 超声波清洗5分钟。除去上清液,使固体成分干燥后,可使用碳分析仪测定无机填充材料的每单位表面积碳量。作为碳分析仪,可使用株式会社堀场制作所制“EMIA-320V”等。

[0084] 从显著获得本发明的效果的观点来看,将感光性树脂组合物中的不挥发成分设为100质量%时,(E)成分的含量优选为10质量%以上,更优选为20质量%以上,进一步优选为25质量%以上、30质量%以上、40质量%以上、50质量%以上,优选为90质量%以下,更优选为80质量%以下,进一步优选为70质量%以下、60质量%以下、50质量%以下、40质量%以下。

[0085] <(F) 溶剂>

除上述的成分以外,感光性树脂组合物中可作为任意的成分进一步包含(F)溶剂。通过使其含有(F)溶剂,可调整清漆粘度。作为(F)溶剂,可列举有机溶剂。

[0086] 作为(F)溶剂,可列举例如:甲基乙基酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳烃类;甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲基醚、二丙二醇单乙基醚、二丙二醇二乙基醚、三乙二醇单乙基醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯、二乙二醇单乙基醚乙酸酯等酯类;辛烷、癸烷等脂肪族烃类;石油醚、石脑油、氢化石脑油、溶剂石脑油等石油类溶剂等。这些溶剂可单独使用1种,也可组合使用2种以上。使用溶剂时的含量可根据树脂组合物的涂布性的观点适当调整。

[0087] <(G) 其他添加剂>

感光性树脂组合物中,可在不妨碍本发明的目的的程度进一步含有(G)其他添加剂。作为(G)其他添加剂,可添加例如:热塑性树脂、有机填充材料、三聚氰胺、有机膨润土等的微粒、酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑、炭黑等着色剂、氢醌、吩噻嗪、甲基氢醌、氢醌单甲基醚、邻苯二酚、邻苯三酚等阻聚剂、膨润土(Benton)、蒙脱石等增稠剂、有机硅类、氟类、乙烯基树脂类的消泡剂、溴化环氧化合物、酸改性溴化环氧化合物、锑化合物、磷类化合物、芳族缩合磷酸酯、含卤素缩合磷酸酯等阻燃剂、酚类固化剂、氰酸酯类固化剂等热固化树脂等的各种添加剂。

[0088] 感光性树脂组合物可通过将作为必需成分的上述(A)~(D)成分混合,适当混合作为任意成分的上述(E)~(G)成分,并根据需要用三辊磨机、球磨机、珠磨机、砂磨机等混炼

装置或者超级混合机、行星式混合机等搅拌装置进行混炼(混匀)或搅拌来制备。

[0089] <感光性树脂组合物的物性、用途>

感光性树脂组合物在(A)成分、(B)成分及(C)成分的任意成分中包含氧化烯链。此时,以下述式(1)表示的参数X为4以上且25以下。通过满足式(1),可获得弯曲性及绝缘性优异的固化物;

[数学式5]

$$X = \sum \frac{n}{N} M_{AO} \times 100 \quad (1)$$

式(1)中, M_{AO} 在包含氧化烯链的成分为共聚物的情况下表示以下述式(2)表示的值。此外, M_{AO} 在包含氧化烯链的成分不为共聚物的情况下表示((A)~(C)成分中所含的各化合物的氧化烯链的分子量)/((A)~(C)成分中所含的各化合物的分子量)。因此,包含氧化烯链的成分不为共聚物的情况下, M_{AO} 表示氧化烯链在这些各成分中所占的质量比例。 N 表示(A)~(C)成分中所含的所有化合物的固体成分含量(质量份), n 表示(A)~(C)成分中所含的各化合物的固体成分含量(质量份)。因此,X是分别对于树脂组合物中的所有(A)~(C)成分计算 M_{AO} 与 n 的积,对这样得到的所有的积求和,将该和除以 N 并以百分比表示的值;

[数学式6]

$$\frac{A_{AO}}{A} \times \frac{B_{AO}}{B} \quad (2)$$

式(2)中, A_{AO} 表示包含氧化烯链的各单体的氧化烯链的分子量, A 表示包含氧化烯链的各单体的分子量, B_{AO} 表示包含氧化烯链的各单体的摩尔数, B 表示共聚物所含的全部单体的合计摩尔数。

[0090] 术语“共聚物”是指通过用2个以上的单体进行的聚合而得到的聚合物、并且是重均分子量为10000以上的聚合物。共聚物可以是无规共聚、嵌段共聚、交替共聚及接枝共聚中的任一种。

[0091] 共聚物如上所述存在无规共聚等形态,有时难以通过分子量计算 M_{AO} 的值。对于共聚物而言,通常加和性成立,所以在难以通过分子量计算 M_{AO} 的值的条件下,可用式(2)计算 M_{AO} 。通过式(2)中的 A_{AO}/A ,求出氧化烯链的平均每单元的分子量,再乘以式(2)中的 B_{AO}/B 所表示的含氧化烯链的单体的摩尔比例,从而可计算共聚物中的 M_{AO} 的值。式(2)中的定义中所记载的“单体”表示相当于共聚物所含的单体单元的化合物。“单体单元”表示使某化合物聚合而形成的共聚物中的部分结构。

[0092] 从获得弯曲性及绝缘性优异的固化物且使分辨力提高的观点来看,式(1)中的X为25以下,优选为23以下,更优选为20以下,进一步优选为18以下。从显著获得本发明的效果的观点来看,式(1)中的X的下限为4以上,优选为5以上,更优选为6以上。

[0093] 使本发明的感光性树脂组合物光固化而得的固化物显示分辨力优异的特性。因此,通过固化物形成了开口直径为100 μ m的圆孔(通孔)的情况下,可抑制在该圆孔的底部形成残渣。通孔底部残渣的评价可按照后述的<通孔底部残渣的评价>中记载的方法进行评价。

[0094] 使本发明的感光性树脂组合物光固化而得的固化物显示弯曲性优异的特性。作为

弯曲性测定的具体例子,使用对感光性树脂组合物层进行了整面曝光、显影、加热处理的感光性膜,以MIT耐折疲劳试验机按照JIS P8115对弯曲性进行评价。此时,弯曲次数平均通常为100次以上,优选为300次以上。弯曲性的评价具体可按照后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0095] 使本发明的感光性树脂组合物光固化而得的固化物显示绝缘性优异的特性。作为绝缘性评价的具体例子,从梳形布线图案上对感光性树脂膜进行曝光、显影、加热处理。在梳形图案两侧焊接铜线作为电极,施加规定的电压,测定500小时后的7处的电阻值。此时,作为电阻值,优选为 $10^8 \Omega$ 以上。绝缘性的评价具体可按照后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0096] 使本发明的感光性树脂组合物光固化而得的固化物通常显示与铜箔之间的密合强度优异的特性。作为密合强度评价的具体例子,将贴合有玻璃环氧基板的感光性树脂组合物层贴合于轧制铜箔,进行整面曝光、显影、加热处理。关于铜的剥离,使用基于日本工业标准(JIS C6481)的拉伸试验机(株式会社TSE制“AC-50C-SL”)剥离铜箔。此时,与铜箔之间的密合强度通常为0.5kgf以上。密合强度的评价具体可按照后述的实施例中记载的方法进行测定。

[0097] 本发明的感光性树脂组合物的用途无特别限定,可广泛地用于感光性膜、带支承体的感光性膜、预浸料等绝缘树脂膜、电路基板(层叠板用途、多层印刷布线板用途等)、阻焊层(阻焊剂)、底部填充材料、芯片键合材料、半导体密封材料、填孔树脂、部件埋入树脂等需要感光性树脂组合物的用途。其中,可合适地用作:印刷布线板的绝缘层用感光性树脂组合物(将感光性树脂组合物的固化物作为绝缘层的印刷布线板)、层间绝缘层用感光性树脂组合物(将感光性树脂组合物的固化物作为层间绝缘层的印刷布线板)、镀层形成用感光性树脂组合物(在感光性树脂组合物的固化物上形成有镀层的印刷布线板)、及阻焊层用感光性树脂组合物(将感光性树脂组合物的固化物作为阻焊层的印刷布线板)。

[0098] [感光性膜]

关于本发明的感光性树脂组合物,可通过以树脂清漆状态涂布于支承基板上并使有机溶剂干燥而形成感光性树脂组合物层,制成感光性膜。此外,也可将预先形成于支承体上的感光性膜层叠于支承基板而使用。感光性膜可层叠于各种支承基板。作为支承基板,主要可列举玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固化型聚苯醚基板等基板。

[0099] [带支承体的感光性膜]

本发明的感光性树脂组合物能够以感光性树脂组合物层形成于支承体上的带支承体的感光性膜的形态合适地使用。也就是说,带支承体的感光性膜包含支承体以及设置于该支承体上的用本发明的感光性树脂组合物形成的感光性树脂组合物层。

[0100] 作为支承体,可列举例如聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚萘二甲酸乙二醇酯膜、聚丙烯膜、聚乙烯膜、聚乙烯醇膜、三乙酰乙酸酯膜等,特别优选为聚对苯二甲酸乙二醇酯膜。

[0101] 作为市售的支承体,可列举例如王子制纸株式会社制的产品名“ALPHAN MA-410”、“E-200C”,信越膜株式会社制等的聚丙烯膜,帝人株式会社制的产品名“PS-25”等PS系列等的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜等,但并不限于这些例子。对于这些支承体,为了使感光性树脂组合物层的除去容易,可以在表面涂布有机硅涂层剂之类的剥离剂。支承体的厚度优选在5

μm ~ $50\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $10\mu\text{m}$ ~ $25\mu\text{m}$ 的范围内。通过使厚度为 $5\mu\text{m}$ 以上,可在显影前进行的支承体剥离时抑制支承体的破裂;通过使厚度为 $50\mu\text{m}$ 以下,可使从支承体上进行曝光时的分辨率提高。此外,优选为低白点(fish eye)的支承体。在此,白点是指将材料热熔融并通过混炼、挤出、双轴拉伸、浇注法等来制造膜时,材料的异物、未溶解物、氧化劣化物等进入膜中而形成的缺陷。

[0102] 此外,为了减少采用紫外线等活性能量射线进行曝光时的光散射,支承体优选为透明性优异的材料。支承体具体优选为作为透明性指标的浊度(以JIS-K6714标准化的雾度)为 $0.1\sim 5$ 的材料。进而,感光性树脂组合物层还可用保护膜进行保护。

[0103] 通过用保护膜保护带支承体的感光性膜的感光性树脂组合物层侧,可防止在感光性树脂组合物层的表面附着垃圾等或形成损伤。作为保护膜,可使用利用与上述的支承体同样的材料构成的膜。保护膜的厚度无特别限定,优选在 $1\mu\text{m}$ ~ $40\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $5\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 的范围内,进一步优选在 $10\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 的范围内。通过使厚度为 $1\mu\text{m}$ 以上,可使保护膜的處理性提高;通过使厚度为 $40\mu\text{m}$ 以下,有经济性(廉价性)变好的倾向。应予说明,对于保护膜,优选的是,相对于感光性树脂组合物层与支承体的粘接力,感光性树脂组合物层与保护膜的粘接力更小。

[0104] 本发明的带支承体的感光性膜可通过本领域技术人员公知的方法制造,例如,可制备将本发明的感光性树脂组合物溶解于有机溶剂而得的树脂清漆,将该树脂清漆涂布于支承体上,用加热或者热风吹拂等使有机溶剂干燥而形成感光性树脂组合物层来制造。具体来说,首先,通过真空脱泡法等将感光性树脂组合物中的泡完全除去后,将感光性树脂组合物涂布于支承体上,通过热风炉或远红外线炉除去溶剂,使其干燥,接着根据需要在所得的感光性树脂组合物层上层叠保护膜,从而可制造带支承体的感光性膜。具体的干燥条件根据感光性树脂组合物的固化性和树脂清漆中的有机溶剂量而不同,对于含30质量%~60质量%的有机溶剂的树脂清漆,可在 80°C ~ 120°C 下干燥3分钟~13分钟。从防止后续工序中的有机溶剂的扩散的观点来看,感光性树脂组合物层中的残存有机溶剂量相对于感光性树脂组合物层的总量优选为5质量%以下,更优选为2质量%以下。本领域技术人员可通过简单的实验适当设定合适的干燥条件。从使處理性提高并抑制感光性树脂组合物层内部的灵敏度及分辨率下降的观点来看,感光性树脂组合物层的厚度优选在 $5\mu\text{m}$ ~ $500\mu\text{m}$ 的范围内,更优选在 $10\mu\text{m}$ ~ $200\mu\text{m}$ 的范围内,进一步优选在 $15\mu\text{m}$ ~ $150\mu\text{m}$ 的范围内,再进一步优选在 $20\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 的范围内,特别优选在 $20\mu\text{m}$ ~ $60\mu\text{m}$ 的范围内。

[0105] 作为感光性树脂组合物的涂布方式,可列举例如:凹版涂布方式、微型凹版涂布方式、反向涂布(reverse coating)方式、接触式反向涂布(kiss reverse coating)方式、口模式涂布(die coating)方式、夹缝式挤压(slot die)方式、唇模涂布(lip coating)方式、逗号涂布(commacoating)方式、刮板涂布(blade coating)方式、辊涂布方式、刮刀涂布(knife coating)方式、帘幕式涂布(curtain coating)方式、密闭腔式(chamber)凹版涂布方式、夹缝喷嘴型(slot orifice)方式、喷涂方式、浸渍涂布方式等。感光性树脂组合物可以分数次进行涂布,也可以采用一次涂布,而且也可以组合多种不同的方式进行涂布。其中,优选涂布均匀性优异的口模式涂布方式。此外,为了避免异物混入等,优选在洁净室等异物产生少的环境下实施涂布工序。

[0106] [印刷布线板]

本发明的印刷布线板包含利用本发明的感光性树脂组合物的固化物形成的绝缘层。该绝缘层优选用作阻焊层。

[0107] 详细而言,本发明的印刷布线板可使用上述的感光性膜或带支承体的感光性膜来制造。以下,对绝缘层为阻焊层的情况进行说明。

[0108] <涂布及干燥工序>

通过将感光性树脂组合物以树脂清漆状态直接涂布于电路基板上,使有机溶剂干燥,从而在电路基板上形成感光性膜。

[0109] 作为电路基板,可列举例如玻璃环氧基板、金属基板、聚酯基板、聚酰亚胺基板、BT树脂基板、热固化型聚苯醚基板等。应予说明,在此,电路基板是指在如上所述的基板的单面或两面形成有经图案加工的导体层(电路)的基板。此外,将导体层与绝缘层交替层叠而成的多层印刷布线板中,在该多层印刷布线板的最外层的单面或两面成为经图案加工的导体层(电路)的基板也包含在这里所说的电路基板内。应予说明,导体层表面可通过黑化处理、铜蚀刻等预先实施粗糙化处理。

[0110] 作为涂布方式,一般大多采用基于丝网印刷法的整版印刷,但也可以使用任何其他的手段,只要是能够均匀涂布的涂布方式即可。例如,喷涂方式、热熔涂布方式、棒涂方式、涂敷方式、刮板涂布方式、刮刀涂布方式、气刀涂布方式、帘幕式流涂方式、辊涂方式、凹版涂布方式、胶版印刷方式、浸渍涂布方式、刷涂、其他通常的涂布方式全部可以使用。涂布后,根据需要利用热风炉或者远红外线炉等进行干燥。干燥条件优选在80℃~120℃下干燥3分钟~13分钟。如此操作可在电路基板上形成感光性膜。

[0111] <层合工序>

另一方面,在使用带支承体的感光性膜的情况下,将感光性树脂组合物层侧使用真空层合机层合于电路基板的单面或两面。层合工序中,带支承体的感光性膜具有保护膜的情况下,除去该保护膜后,根据需要,将带支承体的感光性膜及电路基板预热,将感光性树脂组合物层一边加压并加热一边压接于电路基板。对于带支承体的感光性膜,优选采用通过真空层合法在减压下层合于电路基板的方法。

[0112] 层合工序的条件无特别限定,例如,优选的条件是:将压接温度(层合温度)优选设为70℃~140℃、将压接压力优选设为1kgf/cm²~11kgf/cm²(9.8×10⁴N/m²~107.9×10⁴N/m²)、将压接时间优选设为5秒~300秒、在将空气压设为20mmHg(26.7hPa)以下的减压下进行层合。此外,层合工序可以是分批式,也可以是使用辊的连续式。真空层合法可以使用市售的真空层合机进行。作为市售的真空层合机,可列举例如:Nikko-Materials株式会社制真空敷料器、株式会社名机制作所制真空加压式层合机、日立Industries株式会社制辊式干式涂布机、日立AIC株式会社制真空层合机等。如此操作,在电路基板上形成感光性膜。

[0113] <曝光工序>

通过涂布及干燥工序或者层合工序,在电路基板上设置了感光性膜后,接着进行透过掩模图案对感光性树脂组合物层的规定部分照射活性光线而使照射部的感光性树脂组合物层光固化的曝光工序。作为活性光线,可列举例如紫外线、可见光线、电子束、X射线等,特别优选紫外线。紫外线的照射量大概为10mJ/cm²~1000mJ/cm²。曝光方法包括使掩模图案密合于印刷布线板进行的接触曝光法、及在不密合的状态下使用平行光线进行曝光的非接触曝光法,可使用任一种。此外,感光性树脂组合物层上存在支承体的情况下,可从支承体上

曝光,也可将支承体剥离后曝光。

[0114] 阻焊层使用本发明的感光性树脂组合物,所以分辨力优异。因此,作为掩模图案中的曝光图案,可使用例如电路宽度(线宽,L)与电路间的宽度(线距,S)之比(L/S)为 $100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ 以下(即布线间距 $200\mu\text{m}$ 以下)、 $L/S=80\mu\text{m}/80\mu\text{m}$ 以下(布线间距 $160\mu\text{m}$ 以下)、 $L/S=70\mu\text{m}/70\mu\text{m}$ 以下(布线间距 $140\mu\text{m}$ 以下)、 $L/S=60\mu\text{m}/60\mu\text{m}$ 以下(布线间距 $120\mu\text{m}$ 以下)的图案。应予说明,间距不需要在整个电路板均相同。

[0115] <显影工序>

曝光工序后,在感光性树脂组合物层上存在支承体的情况下,通过除去其支承体后,以湿法显影或干法显影除去未被光固化的部分(未曝光部)并进行显影,从而可形成图案。

[0116] 上述湿法显影的情况下,作为显影液,可使用碱性水溶液、水系显影液、有机溶剂等安全且稳定、操作性良好的显影液,其中,优选采用碱性水溶液的显影工序。此外,作为显影方法,可适当采用喷雾、摇动浸渍、刷涂(brushing)、刮涂(scraping)等公知的方法。

[0117] 作为用作显影液的碱性水溶液,可列举例如:氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾等碱金属氢氧化物、碳酸钠、碳酸氢钠等碳酸盐或碳酸氢盐、磷酸钠、磷酸钾等碱金属磷酸盐、焦磷酸钠、焦磷酸钾等碱金属焦磷酸盐的水溶液、或者四烷基氢氧化铵等不含金属离子的有机碱的水溶液,从不含金属离子而对半导体芯片不造成影响的观点来看,优选四甲基氢氧化铵(TMAH)的水溶液。

[0118] 对于这些碱性水溶液,为了提高显影效果,可在显影液中添加表面活性剂、消泡剂等。上述碱性水溶液的pH例如优选在8~12的范围内,更优选在9~11的范围内。此外,上述碱性水溶液的碱浓度优选设为0.1质量%~10质量%。上述碱性水溶液的温度可根据感光性树脂组合物层的显影性而适当选择,优选设为 20°C ~ 50°C 。

[0119] 用作显影液的有机溶剂例如为丙酮、乙酸乙酯、具有碳原子数1~4的烷氧基的烷氧基乙醇、乙醇、异丙醇、丁醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚、二乙二醇单丁醚。

[0120] 这样的有机溶剂的浓度相对于显影液总量优选为2质量%~90质量%。此外,这样的有机溶剂的温度可根据显影性进行调节。进而,这样的有机溶剂可单独使用或者将2种以上组合使用。作为单独使用的有机溶剂类显影液,可列举例如1,1,1-三氯乙烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、环己酮、甲基异丁基酮、 γ -丁内酯。

[0121] 在图案形成中,根据需要可以并用上述的2种以上的显影方法。显影方式包括浸渍方式、旋覆浸没方式、喷雾方式、高压喷雾方式、刷涂方式、刮涂方式等,高压喷雾方式由于提高分辨率而优选。作为采用喷雾方式时的喷雾压力,优选为 0.05MPa ~ 0.3MPa 。

[0122] <热固化(后烘焙)工序>

上述显影工序结束后,进行热固化(后烘焙)工序,形成阻焊层。作为后烘焙工序,可列举采用高压汞灯的紫外线照射工序和采用清洁炉(Clean Oven)的加热工序等。照射紫外线的情况下,可根据需要调整其照射量,可例如以 $0.05\text{J}/\text{cm}^2$ ~ $10\text{J}/\text{cm}^2$ 左右的照射量进行照射。此外,加热的条件根据感光性树脂组合物中的树脂成分的种类、含量等适当选择即可,优选在 150°C ~ 220°C 下20分钟~180分钟的范围内、更优选在 160°C ~ 200°C 下30分钟~120分钟的范围内进行选择。

[0123] <其他工序>

对于印刷布线板,形成阻焊层后,进而可包含开孔工序、除胶渣(desmear,去沾污)工

序。这些工序可按照印刷布线板的制造中所用的本领域技术人员公知的各种方法来实施。

[0124] 形成阻焊层后,根据需要对电路板上所形成的阻焊层实施开孔工序而形成通孔、过孔。开孔工序例如可通过钻头、激光、等离子体等公知的方法并根据需要组合这些方法来实施,优选为采用二氧化碳激光、YAG激光等激光的开孔工序。

[0125] 除胶渣工序是进行除胶渣处理的工序。开孔工序中所形成的开口部内部一般附着有树脂残渣(胶渣)。所述胶渣成为电连接不良的原因,因此该工序中实施除去胶渣的处理(除胶渣处理)。

[0126] 除胶渣处理可通过干法除胶渣处理、湿法除胶渣处理或它们的组合来实施。

[0127] 作为干法除胶渣处理,可列举例如采用等离子体的除胶渣处理等。采用等离子体的除胶渣处理可使用市售的等离子体除胶渣处理装置实施。市售的等离子体除胶渣处理装置中,作为适合于印刷布线板的制造用途的例子,可列举NISSIN株式会社制的微波等离子体装置、积水化学工业株式会社制的常压等离子体蚀刻装置等。

[0128] 作为湿法除胶渣处理,可列举例如采用氧化剂溶液的除胶渣处理等。用氧化剂溶液进行除胶渣处理的情况下,优选依序进行采用膨润液的膨润处理、采用氧化剂溶液的氧化处理、采用中和液的中和处理。作为膨润液,可列举例如安美特日本(ATOTECH JAPAN)株式会社制“Swelling Dip Securiganth P”、“Swelling Dip Securiganth SBU”等。膨润处理优选通过将形成有通孔等的基板在加热至60℃~80℃的膨润液中浸渍5分钟~10分钟来进行。作为氧化剂溶液,优选碱性高锰酸水溶液,可列举例如在氢氧化钠的水溶液中溶解高锰酸钾或高锰酸钠而得的溶液。采用氧化剂溶液的氧化处理优选通过将膨润处理后的基板在加热至60℃~80℃的氧化剂溶液中浸渍10分钟~30分钟来进行。作为碱性高锰酸水溶液的市售品,可列举例如安美特日本株式会社制“Concentrate Compact CP”、“Dosing solution Securiganth P”等。采用中和液的中和处理优选通过将氧化处理后的基板在30℃~50℃的中和液中浸渍3分钟~10分钟来进行。作为中和液,优选酸性的水溶液,作为市售品,可列举例如安美特日本株式会社制的“Reduction solution Securiganth P”。

[0129] 组合实施干法除胶渣处理与湿法除胶渣处理的情况下,可先实施干法除胶渣处理,也可先实施湿法除胶渣处理。

[0130] 将绝缘层用作层间绝缘层的情况下,也可与阻焊层的情况同样地进行,可在热固化工序后,进行开孔工序、除胶渣工序和镀覆工序。

[0131] 镀覆工序是在绝缘层上形成导体层的工序。对于导体层而言,可以组合无电解镀覆和电解镀覆来形成,此外也可以形成与导体层为相反图案的抗镀层,仅采用无电解镀覆形成导体层。作为其后的图案形成的方法,例如可以使用本领域技术人员公知的减成法、半加成法等。

[0132] [半导体装置]

本发明的半导体装置包含印刷布线板。本发明的半导体装置可使用本发明的印刷布线板制造。

[0133] 作为半导体装置,可列举供于电气制品(例如电脑、手机、数码相机和电视机等)和交通工具(例如摩托车、汽车、电车、船舶和航空器等)等的各种半导体装置。

[0134] 本发明的半导体装置可通过将部件(半导体芯片)安装于印刷布线板的导通部位来制造。“导通部位”是指“印刷布线板中传导电信号的部位”,其位置可以在表面,也可以是

被包埋的部位。此外,半导体芯片只要是以半导体为材料的电气电路元件则无特别限定。

[0135] 关于制造本发明的半导体装置时的半导体芯片的安装方法,只要半导体芯片可有效地发挥作用则无特别限定,具体可列举引线接合安装方法、倒装芯片安装方法、采用无焊内建层(BBUL)的安装方法、采用各向异性导电膜(ACF)的安装方法、采用非导电性膜(NCF)的安装方法等。在此,“采用无焊内建层(BBUL)的安装方法”是指“将半导体芯片直接埋入印刷布线板的凹部,使半导体芯片与印刷布线板上的布线连接的安装方法”。

实施例

[0136] 以下,通过实施例对本发明进行具体的说明,但本发明并不受这些实施例的限定。应予说明,以下的记载中,只要没有另行明示,表示量的“份”和“%”分别是指“质量份”和“质量%”。

[0137] (合成例1:树脂(A-1)的合成)

向四口烧瓶中加入60.8份(0.26mol)双酚A、43.4份(0.11mol)双酚A型环氧化合物(YD8125,新日铁化学株式会社制)、145.8份(0.13mol)聚乙二醇二缩水甘油醚(EX861, Nagase ChemteX株式会社制)、1.25份作为催化剂的三苯基膦、1.25份N,N-二甲基苄胺、250份作为溶剂的甲苯,在氮气气流下,一边搅拌,一边升温至110℃反应8小时,获得含羟基的树脂。接着,投入49.8份(0.48mol)作为酸酐的琥珀酸酐(RIKACID SA,新日本理化株式会社制),保持于110℃反应4小时。通过FT-IR测定而确认酸酐基的吸收消失后,冷却至室温。接着,一边搅拌,一边投入41.1份(0.29mol)甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA,日油株式会社制)、0.17份作为阻聚剂的氢醌,在80℃反应8小时。反应结束后,投入26.0份(0.25mol)作为酸酐的RIKACID SA(新日本理化株式会社制:琥珀酸酐),保持于80℃反应4小时。通过FT-IR测定而确认酸酐基的吸收消失后,冷却至室温。向该溶液中加入甲基乙基酮以调整至固体成分成为50%。所得的树脂(A-1)的重均分子量为20000,树脂固体成分的酸值为70mgKOH/g。

[0138] 树脂(A-1)为共聚物。因此,通过式(2)求出式(1)中的 M_{A0} 。具体来说,如下求得;具有氧化烯链的单体为聚乙二醇二缩水甘油醚(EX861)。EX861的分子量为1098,所以式(2)中的A为1098。此外,氧化烯链的分子量为968,所以式(2)中的 A_{A0} 为968;

树脂(A-1)为双酚A、双酚A型环氧化合物、聚乙二醇二缩水甘油醚、琥珀酸酐及甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚物。含氧化烯链的单体为聚乙二醇二缩水甘油醚,所以式(2)中的 B_{A0} 为0.13。此外,式(2)中的B为 $0.26+0.11+0.13+0.48+0.29+0.25=1.52$;

因此,式(2)为 $(968/1098) \times (0.13/1.52) \approx 0.08$ 。

[0139] (合成例2:聚合物1的合成)

向四口烧瓶中加入510g丙二醇单甲醚乙酸酯、50g甲基丙烯酸甲酯、90g甲基丙烯酸丁酯、60g甲基丙烯酸羟基乙基酯及2g偶氮二异丁腈,一边通入氮气,一边在80℃下加热6小时。所得的聚合物1的重均分子量为40000。

[0140] (树脂清漆的制备)

如下述的配方表所示掺合树脂材料,使用高速旋转混合机获得了树脂清漆。

[0141] [表1]

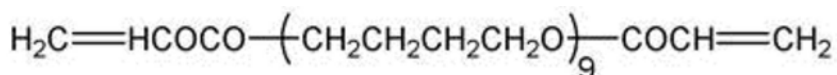
(表1)		实施例								比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
(A)成分	(A-1)						50		50			
	ZFR-1491H	50	50	50	50	50		50		50	50	
	ZAR-2000H											
(B)成分	EX-821	2.5			5		2.5				5	
	EX-920		2.5			3						
	NC3000H	7.5	7.5	10	5	10	7.5	10	10	10	5	10
(C)成分	R-551	7	7		5	8	7	8				
	A-PTMG-65	3	3	7	5						10	
	1.9ND			3		3		3	3	10		10
(D)成分	NCI-831	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
(E)成分	EP4-A	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135	135
(F)成分	MEK	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
其他	聚合物1											100
合计含量(质量份)		235.02	235.02	235.02	235.02	239.02	232.02	236.02	228.02	235.02	235.02	255.02
固体成分含量(质量份)		190.02	190.02	190.02	190.02	194.02	177.02	191.02	173.02	190.02	200.02	180.02
(A)~(C)成分的合计固体成分含量(质量份)		55.0	55.0	55.0	55.0	59.0	42.0	56.0	38.0	55.0	65.0	20.0
X		11.5	11.4	10.6	15.9	7.5	14.8	4.9	6.3	0	30.0	0
通孔底部残渣		○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×
弯曲性		◎	◎	◎	◎	○	○	○	○	×	◎	◎
铜密合力		○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	×
绝缘性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

表中的缩写等如下：

- (A-1)：合成例1中合成的树脂(A-1)，固体成分50%的甲基乙基酮溶液， $M_{A0} \times 100 = 8$
- ZFR-1491H：含双酚F(bis-F)骨架的酸改性环氧丙烯酸酯，日本化药株式会社制，EDGAc(二乙二醇单乙基醚乙酸酯)调配(cut)，固体成分70%， $M_{A0} \times 100 = 0$
- ZAR-2000：含双酚A(bis-A)骨架的酸改性环氧丙烯酸酯，日本化药株式会社制，EDGAc调配，固体成分70%， $M_{A0} \times 100 = 0$
- EX-821：聚乙二醇二缩水甘油醚， $n=4$ ，环氧当量185g/eq.，Nagase ChemteX株式会社制， $M_{A0} \times 100 = 58$
- EX-920：聚丙二醇二缩水甘油醚， $n=3$ ，环氧当量176g/eq.，Nagase ChemteX株式会社制， $M_{A0} \times 100 = 57$
- NC3000H：联苯型环氧树脂(日本化药株式会社制，环氧当量约272g/eq.)， $M_{A0} \times 100 = 0$
- R-551：E0改性双酚A型丙烯酸酯，日本化药株式会社制， $M_{A0} \times 100 = 34$
- A-PTMG-65：聚四亚甲基二醇#650二丙烯酸酯，新中村化学工业株式会社制， $M_{A0} \times 100 = 83$
- 1.9ND-A：1,9-壬二醇二丙烯酸酯，共荣社化学株式会社制， $M_{A0} \times 100 = 0$
- NCI-831：脲酯类光聚合引发剂，ADEKA株式会社制
- EP4-A：实施了氨基硅烷处理的氢氧化镁(神岛化学株式会社制)
- MEK：甲基乙基酮，纯正化学株式会社制
- 聚合物1：合成例2中合成的聚合物1，固体成分25%的丙二醇单甲醚乙酸酯溶液， $M_{A0} \times 100 = 8$ 。

[0142] 新中村化学工业株式会社制的“A-PTMG-65”具有以下的结构式。A-PTMG-65不是共聚物，因此通过式(1)求得 M_{A0} ；

[化学式2]



A-PTMG-65的分子量为774。此外，氧化烯链的分子量为648 ($72 \times 9 = 648$)。因此， M_{A0} 为 $648/774 \approx 0.83$ 。

[0143] 实施例1的式(1)中的X如下求得；

$$X = \{(2.5 \div 55) \times 58\} + \{(7 \div 55) \times 34\} + \{(3 \div 55) \times 83\} \approx 11.5.$$

[0144] (带支承体的感光性膜的制作)

作为支承体，准备通过醇酸树脂类脱模剂(琳得科株式会社制“AL-5”)进行了脱模处理的PET膜(东丽株式会社制“LUMIRROR T6AM”，厚度 $38\mu\text{m}$ ，软化点 130°C ，“脱模PET”)。利用口模式涂布机将制成的树脂清漆按照干燥后的感光性树脂组合物层的厚度成为 $25\mu\text{m}$ 的条件均匀地涂布于所述脱模PET上，在 $80^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥，从而获得了带支承体的感光性膜。

[0145] (评价用层叠体的形成)

对于形成有对厚度 $18\mu\text{m}$ 的铜层进行图案形成而得的电路的玻璃环氧基板(覆铜层叠板)的铜层，通过采用含有机酸的表面处理剂(CZ8100, MEC株式会社制)的处理实施粗糙化。接着，以通过实施例、比较例得到的带支承体的感光性膜的感光性树脂组合物层与铜层表面相接的方式配置，用真空层合机(Nikko-Materials株式会社制, VP160)层叠，形成依序层叠有所述覆铜层叠板、所述感光性树脂组合物层、及所述支承体的层叠体。压接条件设为抽真空时间30秒、压接温度 80°C 、压接压力 0.7MPa 、加压时间30秒。将该层叠体在室温下静置30分钟以上，从该层叠体的支承体上，采用圆孔图案并使用图案形成装置，以紫外线进行了曝光。关于曝光图案，使用了描绘开口： $50\mu\text{m}/60\mu\text{m}/70\mu\text{m}/80\mu\text{m}/90\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ 的圆孔(通孔)、L/S(线宽/线距)： $50\mu\text{m}/50\mu\text{m}/60\mu\text{m}/60\mu\text{m}/70\mu\text{m}/70\mu\text{m}/80\mu\text{m}/80\mu\text{m}/90\mu\text{m}/90\mu\text{m}/100\mu\text{m}/100\mu\text{m}$ 的线宽与线距、 $1\text{cm} \times 2\text{cm}$ 的四角形的石英玻璃掩模。在室温下静置30分钟后，从所述层叠体剥掉支承体。在该层叠体上的绝缘层的整面，使用 30°C 的1质量%碳酸钠水溶液作为显影液以 0.2MPa 的喷雾压力进行了2分钟的喷雾显影。喷雾显影后，进行 $1\text{J}/\text{cm}^2$ 的紫外线照射，进而进行 180°C 、30分钟的加热处理，在该层叠体上形成具有开口部的绝缘层。将其作为评价用层叠体。

[0146] <通孔底部残渣的评价>

对于评价用层叠体中形成的 $100\mu\text{m}$ 的圆孔，按照以下的基准进行了评价；

○：无残渣；

×：观察到残渣，或者膜剥离或部分树脂溶解。

[0147] <弯曲性的评价>

对实施例、比较例中得到的带支承体的感光性膜的感光性树脂组合物层实施了整面曝光、显影、加热处理。曝光、显影、加热处理的条件与评价用层叠体的形成条件相同。剥离支承体，得到了固化物膜。将该固化物膜裁切成 $15\text{mm} \times 110\text{mm}$ ，用MIT耐折疲劳试验机(株式会社东洋精机制造)对弯曲性进行了评价。试验按照JIS P8115进行，条件设为张力： 500g 、试验速度： $175\text{次}/\text{分钟}$ 、弯折角度： 135° 、弯折夹的R： 0.38mm 。计数到断裂为止的弯折次数，按照以下的基准对3次计数的弯曲次数(弯折次数)的平均值进行了评价；

◎：300次以上

○：100次以上且低于300次

×: 低于100次。

[0148] <铜密合力的评价>

准备采用10%的硫酸实施了清洗并干燥的轧制铜箔(JX日矿日石金属株式会社制, BHY-22B-T, 厚度18 μ m)。在轧制铜箔的光泽面贴合带支承体的感光性膜, 实施整面曝光、显影、加热处理, 获得基板。曝光、显影及加热处理的条件与弯曲性的评价相同。将所得的基板的绝缘层侧与玻璃环氧基板接合, 使用基于日本工业标准(JIS C6481)的拉伸试验机(株式会社TSE制, “AC-50C-SL”)测定了铜箔的剥离强度, 按照以下的基准进行了评价;

○: 密合强度为0.5kgf以上

×: 密合强度低于0.5kgf。

[0149] <绝缘性(HHBT)的评价>

从带支承体的感光性膜的支承体上, 使用L(布线宽度)/S(间隔)=20 μ m/20 μ m的梳形布线图案, 通过紫外线实施了整面曝光、显影及加热处理。整面曝光、显影及加热处理的条件与评价用层叠体的形成条件相同。在梳形布线图案的两侧焊接铜线作为电极, 在85℃、85% RH下施加50V的电压, 500小时后测定电阻值(Ω), 根据7处的电阻值算出平均值, 按照以下的基准进行了评价;

○: 电阻值的平均值为 $10^8 \Omega$ 以上

×: 电阻值的平均值低于 $10^8 \Omega$ 。

[0150] 由上述表的结果可知, 如果使用本发明的感光性树脂组合物, 则显影性、弯曲性、密合性及绝缘性变得良好。关于比较例3, 认为虽然使用了具有氧化烯链的丙烯酸类聚合物(聚合物1), 但因聚合物1为热塑性树脂而未被纳入固化体系, 因此无法获得所期望的效果。

[0151] 确认各实施例中, 即使在不含(E)成分及(F)成分的情况下, 虽然程度上存在差别, 但也归结为与上述实施例同样的结果。