



(10) 申请公布号 CN 119072658 A

(43) 申请公布日 2024.12.03

(21) 申请号 202480002247.9

(22) 申请日 2024.01.31

(30) 优先权数据

2023-016093 2023.02.06 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/003089 2024.01.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/166766 JA 2024.08.15

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 山下直辉 泽本飒人 山口佳步

山川有理纱

(74) 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司
72002

专利代理师 陈建全

(51) Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08F 2/50 (2006.01)

C08G 59/17 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

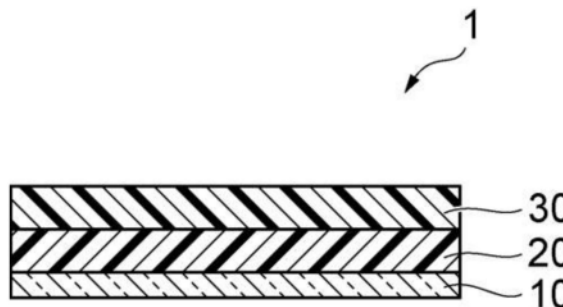
权利要求书1页 说明书15页 附图2页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、感光性元件、印刷线路板及印刷线路板的制造方法

(57) 摘要

本发明提供一种感光性树脂组合物,其含有(A)酸改性含乙烯基树脂、(B)光聚合引发剂、(C)光聚合性化合物及(D)热固性树脂,其中,(A)酸改性含乙烯基树脂含有重均分子量小于4000的第一树脂及重均分子量为4000以上的第二树脂,第一树脂的含量以(A)酸改性含乙烯基树脂总量为基准超过60质量%,(A)酸改性含乙烯基树脂的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准为33质量%以下。



1. 一种感光性树脂组合物,其含有(A)酸改性含乙烯基树脂、(B)光聚合引发剂、(C)光聚合性化合物及(D)热固性树脂,其中,

所述(A)酸改性含乙烯基树脂含有重均分子量小于4000的第一树脂及重均分子量为4000以上的第二树脂,

所述第一树脂的含量以所述(A)酸改性含乙烯基树脂总量为基准超过60质量%,

所述(A)酸改性含乙烯基树脂的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准为33质量%以下。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述第一树脂包含具有脂环式骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯。

3. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述第二树脂包含不具有脂环式骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯。

4. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述第二树脂的含量以所述(A)酸改性含乙烯基树脂总量为基准为5质量%以上。

5. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(E)无机填料。

6. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(F)颜料。

7. 一种感光性元件,其具备支撑膜及形成于所述支撑膜上的感光层,

所述感光层包含权利要求1至6中任一项所述的感光性树脂组合物。

8. 一种印刷线路板,其具备包含权利要求1至6中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物的层间绝缘层。

9. 一种印刷线路板的制造方法,其包括:

在基板上使用权利要求1至6中任一项所述的感光性树脂组合物而形成感光层的工序;

对所述感光层进行曝光及显影而形成抗蚀剂图案的工序;及

固化所述抗蚀剂图案而形成层间绝缘层的工序。

10. 一种印刷线路板的制造方法,其包括:

在基板上使用权利要求7所述的感光性元件而形成感光层的工序;

对所述感光层进行曝光及显影而形成抗蚀剂图案的工序;及

固化所述抗蚀剂图案而形成层间绝缘层的工序。

感光性树脂组合物、感光性元件、印刷线路板及印刷线路板的 制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性树脂组合物、感光性元件、印刷线路板及印刷线路板的制造方法。

背景技术

[0002] 近年来,印刷线路板随着电路层数的增加及配线的微细化而向高密度化发展。尤其,搭载有半导体芯片的BGA(球栅阵列)及CSP(芯片尺寸封装)等半导体封装基板的高密度化显着,除了配线的微细化以外,还要求层间连接用导孔(也称为“通孔”)的进一步小径化。

[0003] 作为层间绝缘层形成用的感光性树脂组合物,已知有例如含有在分子内具有羧基和烯属不饱和基团的碱可溶性树脂、光聚合引发剂及氰酸酯化合物的感光性树脂组合物(参考专利文献1)、以及含有酸改性含乙烯基环氧树脂、光聚合性化合物、光聚合引发剂、无机填料及硅烷化合物,且无机填料的含量以感光性树脂组合物中的固体成分总量为基准为20~60质量%的感光性树脂组合物(参考专利文献2)等。

[0004] 以往技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特开2019-66793号公报

[0007] 专利文献2:日本特开2017-116652号公报

发明内容

[0008] 发明要解决的技术课题

[0009] 随着层间连接用导孔的进一步小径化,要求层间绝缘层形成用感光性树脂组合物能够减少导孔形成时的底部的残渣。

[0010] 因此,本发明的目的在于提供一种能够减少导孔形成时的底部的残渣的感光性树脂组合物、使用该感光性树脂组合物的感光性元件、印刷线路板、及印刷线路板的制造方法。

[0011] 用于解决技术课题的手段

[0012] 为了解决上述问题,本发明提供以下的感光性树脂组合物、感光性元件、印刷线路板、及印刷线路板的制造方法。

[0013] [1]一种感光性树脂组合物,其含有(A)酸改性含乙烯基树脂、(B)光聚合引发剂、(C)光聚合性化合物及(D)热固性树脂,其中,上述(A)酸改性含乙烯基树脂含有重均分子量小于4000的第一树脂及重均分子量为4000以上的第二树脂,上述第一树脂的含量以上述(A)酸改性含乙烯基树脂总量为基准超过60质量%,上述(A)酸改性含乙烯基树脂的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准为33质量%以下。

[0014] [2]根据[1]所述的感光性树脂组合物,其中,

- [0015] 上述第一树脂包含具有脂环式骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯。
- [0016] [3]根据[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,其中,
- [0017] 上述第二树脂包含不具有脂环式骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯。
- [0018] [4]根据[1]至[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,
- [0019] 上述第二树脂的含量以上述(A)酸改性含乙烯基树脂总量为基准为5质量%以上。
- [0020] [5]根据[1]至[4]中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(E)无机填料。
- [0021] [6]根据[1]至[5]中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(F)颜料。
- [0022] [7]一种感光性元件,其具备支撑膜及形成于上述支撑膜上的感光层,上述感光层包含上述[1]至[6]中任一项所述的感光性树脂组合物。
- [0023] [8]一种印刷线路板,其具备包含上述[1]至[6]中任一项所述的感光性树脂组合物的固化物的层间绝缘层。
- [0024] [9]一种印刷线路板的制造方法,其包括:
- [0025] 在基板上使用上述[1]至[6]中任一项所述的感光性树脂组合物而形成感光层的工序;对上述感光层进行曝光及显影而形成抗蚀剂图案的工序;及固化上述抗蚀剂图案而形成层间绝缘层的工序。
- [0026] [10]一种印刷线路板的制造方法,其包括:
- [0027] 在基板上使用上述[7]所述的感光性元件而形成感光层的工序;对上述感光层进行曝光及显影而形成抗蚀剂图案的工序;及固化上述抗蚀剂图案而形成层间绝缘层的工序。
- [0028] 发明效果
- [0029] 根据本发明,能够提供一种能够减少导孔形成时的底部的残渣的感光性树脂组合物、使用该感光性树脂组合物的感光性元件、印刷线路板、及印刷线路板的制造方法。

附图说明

- [0030] 图1是示意地表示本实施方式所涉及的感光性元件的剖视图。
- [0031] 图2是表示本实施方式的印刷线路板的制造方法的一方式的示意图。

具体实施方式

[0032] 以下,对本发明进行详细说明。在本说明书中,“工序”一词不仅包括独立的工序,只要达到该工序的预期作用,则也包括无法与其他工序明确区分的工序。关于“层”一词,当以平面图观察时,除形成于整面上的形状的结构以外,也包含形成于一部分上的形状的结构。

[0033] 在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围表示将“~”前后记载的数值分别作为最小值和最大值而包含在内的范围。在本说明书中阶段性记载的数值范围内,任意阶段的数值范围的上限值或下限值也可以替换成其他阶段的数值范围的上限值或下限值,也可以替换成实施例所示的值。在本说明书中,例如“10以上”之类的记载是指10及超过10的数值,即使数值不同的情况下也以此为基准。并且,例如“10以下”之类的记载是指10及小于10的数值,即使数值不同的情况下也以此为基准。

[0034] 在本说明书中,关于组合物中的各成分的含量,当在组合物中存在有多种相当于各成分的物质时,只要没有特别说明,则是指存在于组合物中的该多种物质的合计含量。在本说明书中,“环员数”是指形成环所需的碳原子的数量,不包括环所具有的取代基的碳原子的数量。在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指“丙烯酸酯”及与其对应的“甲基丙烯酸酯”中的至少一者,关于(甲基)丙烯酸等其他类似表述也相同。在本说明书中,“固体成分”是指除了感光性树脂组合物中所包含的挥发物质以外的不挥发成分,还包含在室温(25℃左右)下为液状、糖浆状或蜡状的成分。

[0035] [感光性树脂组合物]

[0036] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物含有(A)酸改性含乙烯基树脂、(B)光聚合引发剂、(C)光聚合性化合物及(D)热固性树脂。上述(A)酸改性含乙烯基树脂含有重均分子量小于4000的第一树脂及重均分子量为4000以上的第二树脂。上述第一树脂的含量以上述(A)酸改性含乙烯基树脂总量为基准超过60质量%。上述(A)酸改性含乙烯基树脂的含量以感光性树脂组合物总量为基准为33质量%以下。具备上述结构的感光性树脂组合物能够减少导孔形成时的底部的残渣。本实施方式所涉及的感光性树脂组合物是负型感光性树脂组合物,感光性树脂组合物的固化物能够适合用作层间绝缘层等永久抗蚀剂。以下,对本实施方式的感光性树脂组合物中所使用的各成分进行更详细的说明。

[0037] ((A)成分:酸改性含乙烯基树脂)

[0038] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物作为(A)成分含有酸改性含乙烯基树脂。酸改性含乙烯基树脂只要具有作为光聚合性烯属不饱和键的乙烯基及碱可溶性的酸性基团,则并无特别限定。作为(A)成分所具有的酸性基团,例如可以举出羧基、磺基及酚性羟基。这些之中,从分辨率更优异的观点考虑,优选为羧基。

[0039] 作为酸改性含乙烯基树脂,例如可以举出酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯。酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯是对环氧树脂与具有乙烯基的有机酸的反应物即环氧(甲基)丙烯酸酯进行酸改性而得的树脂。作为酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯,例如能够使用在使环氧树脂(a)与含有乙烯基的单羧酸(b)反应而得的酯化物中加成了饱和或不饱和多元酸酐(c)而得的加成反应物。

[0040] 作为环氧树脂(a),例如可以举出双酚酚醛清漆型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、三酚甲烷型环氧树脂、联苯型环氧树脂、萘型环氧树脂及二环戊二烯型环氧树脂。

[0041] 作为含有乙烯基的单羧酸(b),例如可以举出丙烯酸、丙烯酸的二聚体、甲基丙烯酸、 β -糠基丙烯酸、 β -苯乙基丙烯酸、桂皮酸、巴豆酸、 α -氰基桂皮酸等(甲基)丙烯酸或其衍生物、含有羟基的(甲基)丙烯酸酯与二元酸酐的反应生成物即半酯化合物、含有乙烯基的单缩水甘油醚或含有乙烯基的单缩水甘油酯与二元酸酐的反应生成物即半酯化合物。

[0042] 作为含有羟基的(甲基)丙烯酸酯、含有乙烯基的单缩水甘油醚及含有乙烯基的单缩水甘油酯,例如可以举出丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、甲基丙烯酸羟丙酯、丙烯酸羟丁酯、甲基丙烯酸羟丁酯、聚乙二醇单丙烯酸酯、聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、二季戊四醇五丙烯酸酯、季戊四醇五甲基丙烯酸酯、丙烯酸缩水甘油酯及甲基丙烯酸缩水甘油酯。

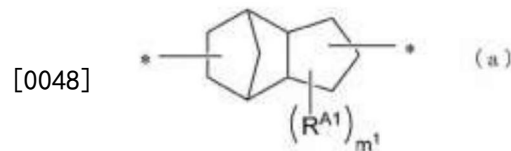
[0043] 作为二元酸酐,例如可以举出琥珀酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、乙基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、乙基六氢邻苯二甲酸酐及衣康酸酐。

[0044] 作为饱和或不饱和多元酸酐(c),例如可以举出琥珀酸酐、马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、乙基四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基六氢邻苯二甲酸酐、乙基六氢邻苯二甲酸酐及衣康酸酐。这些之中,从分辨率更优异的观点考虑,可以使用四氢邻苯二甲酸酐。

[0045] 作为酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(A1)具有脂环式骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯及(A2)不具有脂环式骨架的酸改性环氧(甲基)丙烯酸酯。从分辨率以及固化物的黏合性及电绝缘可靠性更优异且能够进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,(A)成分优选为包含(A1)成分。

[0046] 从分辨率以及固化物的黏合性及电绝缘可靠性更优异且能够进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,(A1)成分所具有的脂环式骨架的环员数优选为5~20,更优选为5~18,进一步优选为6~18,特别优选为8~14,尤其优选为8~12。从相同的观点考虑,(A1)成分所具有的脂环式骨架的环的数量优选为2个以上,更优选为2个~4个,进一步优选为3个。作为环的数量为1个的脂环式骨架,例如可以举出环己烷骨架及环己烯骨架,作为环的数量为2个以上的脂环式骨架,例如可以举出降冰片烷骨架、十氢萘骨架、双环十一烷骨架及饱和二环戊二烯骨架。

[0047] 从分辨率以及固化物的黏合性及电绝缘可靠性更优异且能够进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,(A1)成分作为脂环式骨架优选为具有饱和二环戊二烯骨架,更优选为具有由下述式(a)表示的饱和二环戊二烯骨架。



[0049] 式(a)中, R^{A1} 表示碳原子数1~12的烷基, m^1 为0~6的整数,*为与其他结构的键合部位。

[0050] 作为 R^{A1} 所表示的碳原子数1~12的烷基,例如可以举出甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基及正戊基。从分辨率以及固化物的黏合性及电绝缘可靠性更优异且能够进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,该烷基优选为碳原子数1~6的烷基,更优选为碳原子数1~3的烷基,进一步优选为甲基。

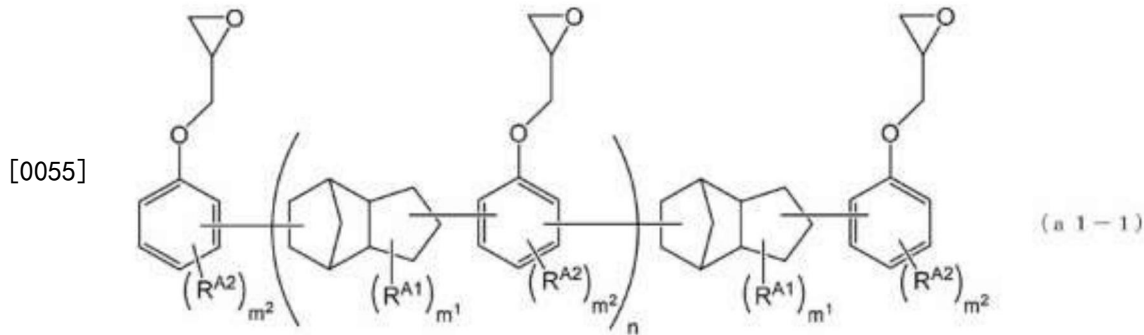
[0051] m^1 优选为0~2的整数,更优选为0。当 m^1 为2~6的整数时,多个 R^{A1} 分别可以相同,也可以不同。多个 R^{A1} 在可能的范围内可以在同一碳原子上取代,也可以在不同的碳原子上取代。

[0052] (A1)成分例如能够使用在使具有脂环式骨架的环氧树脂(a1)与含有乙烯基的单羧酸(b)反应而得的酯化物中加成了饱和或不饱和多元酸酐(c)而得的加成反应物。

[0053] 作为环氧树脂(a1),例如,可以举出缩水甘油醚型、缩水甘油胺型及缩水甘油酯型。这些之中,优选为缩水甘油醚型。

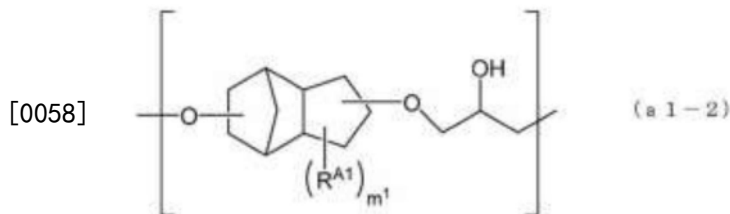
[0054] 作为环氧树脂(a1),优选为由下述式(a1-1)表示的环氧树脂或具有由下述式(a1-

2) 表示的结构单元的环氧树脂。



[0056] 式(a1-1)中, R^{A1} 及 m^1 与式(a)中的 R^{A1} 及 m^1 相同, R^{A2} 表示碳原子数1~12的烷基, m^2 为0~3的整数, n 表示圆括号内的结构单元的数量,为0~10。

[0057] R^{A2} 所表示的碳原子数1~12的烷基可以为作为 R^{A1} 列举的烷基。 m^2 优选为0或1,更优选为0。当环氧树脂为圆括号内的结构单元的数量不同的混合物时, n 表示其混合物的平均值。作为 n ,优选为2~10。



[0059] 式(a1-2)中, R^{A1} 及 m^1 与式(a)中的 R^{A1} 及 m^1 相同。

[0060] 作为环氧树脂(a1)的市售品,例如,可以举出XD-1000(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、产品名称)、EPICLON HP-7200L、EPICLON HP-7200、EPICLON HP-7200HH、EPICLON HP-7200HHH(DIC Corporation制、产品名称、“EPICLON”为注册商标)等二环戊二烯型环氧树脂。

[0061] 作为(A2)成分,例如能够使用在使不具有脂环式骨架的环氧树脂(a2)与含有乙烯基的单羧酸(b)反应而得的酯化物中加成了饱和或不饱和多元酸酐(c)而得的加成反应物。

[0062] 作为环氧树脂(a2),例如可以举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚系环氧树脂;双酚A酚醛清漆型环氧树脂、双酚F酚醛清漆型环氧树脂等双酚系酚醛清漆型环氧树脂;苯酚芳烷基型环氧树脂;芪型环氧树脂;萘型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂等含萘骨架型环氧树脂;联苯型环氧树脂;联苯芳烷基型环氧树脂;亚二甲苯基型环氧树脂;二氢蒽型环氧树脂;及脂肪族链状环氧树脂。这些之中,优选为双酚系酚醛清漆型环氧树脂,更优选为双酚F酚醛清漆型环氧树脂。

[0063] (A)成分的酸值并无特别限制。从提高未曝光部在碱水溶液中的溶解性的观点考虑,(A)成分的酸值可以为30mgKOH/g以上、40mgKOH/g以上或50mgKOH/g以上。从提高固化物的电特性的观点考虑,(A)成分的酸值可以为150mgKOH/g以下、120mgKOH/g以下或100mgKOH/g以下。

[0064] (A)成分含有重均分子量(M_w)小于4000的第一树脂及重均分子量(M_w)为4000以上的第二树脂。第一树脂及第二树脂选择上述(A)成分中 M_w 满足上述条件的树脂来使用。第一树脂可以为上述(A1)成分。第二树脂可以为上述(A2)成分。

[0065] 从进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,第一树脂的 M_w 可以为3500以下、3000以下、2500以下或2000以下,从确保显影时的分辨率的观点考虑,可以为500以上或1000以上。从固化物的黏合性更优异的观点考虑,第二树脂的 M_w 可以为4500以上、5000以上、5500以上或6000以上,从调整涂布时的清漆粘度的观点考虑,可以为100000以下、50000以下或10000以下。

[0066] 从进一步减少导孔形成时的底部的残渣并且固化物的黏合性更优异的观点考虑,第一树脂的 M_w 与第二树脂的 M_w 之差可以为1000以上、1500以上、2000以上、2500以上、3000以上、3500以上或4000以上,从相溶性的观点考虑,可以为10000以下、9000以下、8000以下、7000以下或6000以下。

[0067] (A)成分的 M_w 能够通过凝胶渗透色谱(GPC)法来测定。 M_w 例如在下述GPC条件下测定,能够将使用标准聚苯乙烯的校准曲线换算的值设为 M_w 。校准曲线的制作能够使用5个样品组(“PStQuick MP-H”及“PStQuick B”、Tosoh Corporation制)作为标准聚苯乙烯。

[0068] (GPC条件)

[0069] GPC装置:高速GPC装置“HCL-8320GPC”(Tosoh Corporation制)

[0070] 检测器:差示折射计或UV检测器(Tosoh Corporation制)

[0071] 管柱:管柱TSKgel SuperMultipore HZH(管柱长度:15cm、管柱内经:

[0072] 4.6mm)(Tosoh Corporation制)

[0073] 洗脱液:四氢呋喃(THF)

[0074] 测定温度:40°C

[0075] 流量:0.35mL/分

[0076] 试样浓度:10mg/THF5mL

[0077] 注入量:20 μ L

[0078] 在(A)成分中,上述第一树脂的含量以(A)成分总量为基准超过60质量%。从进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,第一树脂的含量以(A)成分总量为基准可以为65质量%以上、68质量%以上或70质量%以上,从构成组合物整体中的粘度的观点考虑,以(A)成分总量为基准可以为95质量%以下、90质量%以下、85质量%以下或80质量%以下。

[0079] 在(A)成分中,上述第二树脂的含量以(A)成分总量为基准小于40质量%。从图案化时的分子量增大的观点考虑,第二树脂的含量以(A)成分总量为基准可以为5质量%以上、10质量%以上、15质量%以上或20质量%以上,从进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,以(A)成分总量为基准可以为35质量%以下、32质量%以下或30质量%以下。

[0080] 感光性树脂组合物中的(A)成分的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准为33质量%以下。从进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,(A)成分的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准,可以为32质量%以下、31质量%以下、30质量%以下或29质量%以下,从确保显影时的分辨率的观点考虑,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准,可以为20质量%以上、22质量%以上或25质量%以上。

[0081] (B)成分:光聚合引发剂

[0082] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物作为(B)成分含有光聚合引发剂。(B)成分只要能够使(A)成分等聚合,则并无特别限制。

[0083] 作为(B)成分,例如可以举出安息香、安息香甲基醚、安息香异丙基醚等安息香化合物;苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉基苯基)-1-丁酮、2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙烷、N,N-二甲基氨基苯乙酮等苯乙酮化合物;2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌、2-戊基蒽醌、2-氨基蒽醌等蒽醌化合物;2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮化合物;苯乙酮二甲基缩酮、苄基二甲基缩酮等缩酮化合物;二苯甲酮、甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、米氏酮(Michler's ketone)、4-苯甲酰-4'-甲基二苯硫醚等二苯甲酮化合物;2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(间甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2,4-二(对甲氧基苯基)-5-苯基咪唑二聚体、2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体等咪唑化合物;9-苯基吡啶、1,7-双(9,9'-吡啶基)庚烷等吡啶化合物;2,4,6-三甲基苯甲酰二苯基氧化膦等酰基氧化膦化合物;1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)苯基]-2-(0-苯甲酰肟)、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰)-9H-吡唑-3-基]乙酮-1-(0-乙酰基肟)、1-苯基-1,2-丙二酮-2-[0-(乙氧基羰基)肟]等肟酯化合物;及N,N-二甲基氨基苯甲酸乙基酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸异戊基酯、4-二甲基氨基苯甲酸戊酯、三乙胺、三乙醇胺等叔胺化合物。

[0084] (B)成分可以单独使用1种,也可以并用2种以上。当并用2种以上时,优选为并用苯乙酮化合物和噻吨酮化合物,更优选为并用2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙酮和2,4-二乙基噻吨酮。

[0085] 感光性树脂组合物中的(B)成分的含量并无特别限制,以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准,可以为0.1~15质量%、0.15~5质量%、0.15~1.5质量%或0.18~1.2质量%。当(B)成分的含量为0.1质量%以上时,具有容易抑制形成抗蚀剂图案时显影中的曝光部位的溶出的倾向,当(B)成分的含量为15质量%以下时,具有容易提高固化物的耐热性的倾向。

[0086] ((C)成分:光聚合性化合物)

[0087] 从提高曝光后的耐化学性且增加曝光部与未曝光部的耐显影液性之差的观点考虑,本实施方式所涉及的感光性树脂组合物含有光聚合性化合物作为(C)成分。(C)成分只要为具有烯属不饱和基团且不具有酸性基团的光聚合性化合物即可,并无特别限定。

[0088] 作为(C)成分,例如可以举出具有1个烯属不饱和基团的光聚合性化合物、具有2个烯属不饱和基团的光聚合性化合物及具有3个以上烯属不饱和基团的光聚合性化合物。

[0089] 作为具有1个烯属不饱和基团的光聚合性化合物,例如可以举出(甲基)丙烯酸、及(甲基)丙烯酸烷基酯。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲基酯、(甲基)丙烯酸乙基酯、(甲基)丙烯酸丁基酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己基酯及(甲基)丙烯酸羟乙基酯。

[0090] 作为具有2个烯属不饱和基团的光聚合性化合物,例如可以举出聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2,2-双(4-(甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基苯基)丙烷及双酚A二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯。

[0091] 作为具有3个以上烯属不饱和基团的光聚合性化合物,例如可以举出三羟甲基丙

烷三(甲基)丙烯酸酯等具有源自三羟甲基丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯等具有源自四羟甲基甲烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯等具有源自季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等具有源自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯等具有源自双三羟甲基丙烷的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物;及具有源自二甘油的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0092] 这些之中,从提高曝光后的耐化学性且增加曝光部与未曝光部的耐显影液性之差的观点考虑,优选为具有源自二季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物,更优选为二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯及二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0093] 当本实施方式的感光性树脂组合物含有(C)成分时,其含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准,可以为1~20质量%、2~15质量%或4~12质量%。

[0094] (D)成分:热固性树脂

[0095] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物含有热固性树脂作为(D)成分。通过含有(D)成分,能够形成黏合性优异的固化物。(D)成分可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0096] 作为(D)成分,例如可以举出环氧树脂、酚醛树脂、不饱和酰亚胺树脂、氰酸酯树脂、异氰酸酯树脂、苯并噁嗪树脂、氧杂环丁烷树脂、氨基树脂、不饱和聚酯树脂、烯丙基树脂、双环戊二烯树脂、硅酮树脂、三嗪树脂及三聚氰胺树脂。这些之中,从固化物的黏合性更优异的观点考虑,优选为环氧树脂。

[0097] 作为环氧树脂,例如可以举出双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂等双酚型环氧树脂;双酚系酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、联苯酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂;苯酚芳烷基型环氧树脂;芪型环氧树脂;萘型环氧树脂、萘酚酚醛清漆型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘酚芳烷基型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂等含萘骨架型环氧树脂;联苯型环氧树脂;联苯芳烷基型环氧树脂;亚二甲苯基型环氧树脂;二氢蒽型环氧树脂;二环戊二烯型环氧树脂等脂环式环氧树脂;杂环式环氧树脂;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;脂肪族链状环氧树脂;及橡胶改性环氧树脂。

[0098] 这些之中,从固化物的耐热性、黏合性及电绝缘可靠性更优异且能够进一步减少导孔形成时的底部的残渣的观点考虑,作为环氧树脂,优选为使用选自双酚型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、萘酚型环氧树脂、萘型环氧树脂、联苯型环氧树脂、亚萘基醚型环氧树脂及甲酚酚醛清漆型环氧树脂中的至少一种。

[0099] 感光性树脂组合物中的(D)成分的含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准可以为2~30质量%、5~25质量%或8~20质量%。当(D)成分的含量在上述范围内,则能够维持良好的显影性的同时进一步提高所形成的固化膜的耐热性。

[0100] (E)成分:无机填料

[0101] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物可以进一步含有无机填料作为(E)成分。通过含有(E)成分,能够提高固化物的黏合性、可靠性等。(E)成分可以单独使用一种或组合使用两种以上。

[0102] 作为无机填料,例如可以举出二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化钽、氧化锆、氮化

硅、钛酸钡、碳酸钡、碳酸镁、氢氧化铝、氢氧化镁、钛酸铅、锆钛酸铅、锆钛酸铅镧、氧化镓、尖晶石、莫来石、堇青石、滑石、钛酸铝、含氧化钇的氧化锆、硅酸钡、氮化硼、碳酸钙、硫酸钡、硫酸钙、氧化锌、钛酸镁、水滑石、云母、煅烧高岭土及碳。

[0103] 从提高固化物的耐热性的观点考虑, (E) 成分可以包含二氧化硅, 从提高固化物的耐热性及黏合性的观点考虑, 也可以包含硫酸钡。从提高无机填料的分散性的观点考虑, 可以使用预先用氧化铝或有机硅烷化合物进行了表面处理的无机填料。

[0104] 从分辨率的观点考虑, 无机填料的平均粒径优选为 $0.01 \sim 5.0\mu\text{m}$, 更优选为 $0.1 \sim 3.0\mu\text{m}$, 进一步优选为 $0.3 \sim 2.0\mu\text{m}$, 特别优选为 $0.5 \sim 1.5\mu\text{m}$ 。

[0105] 在本实施方式的感光性树脂组合物含有 (E) 成分的情况下, 其含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准, 可以为 $5 \sim 80$ 质量%、 $10 \sim 60$ 质量%、 $15 \sim 50$ 质量%、 $20 \sim 45$ 质量%、 $25 \sim 40$ 质量%或 $30 \sim 40$ 质量%。当 (E) 成分的含量在上述范围内时, 能够提高分辨率、固化物的机械强度及耐热性等。

[0106] (F) 成分: 颜料

[0107] 从提高制造装置的识别性或外观的观点考虑, 本实施方式的感光性树脂组合物可以进一步含有颜料作为 (F) 成分。作为 (F) 成分, 能够使用在隐蔽配线等时显色所期望的颜色的着色剂。作为 (F) 成分, 例如可以举出酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、重氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑及萘黑。

[0108] 从进一步隐蔽配线的观点考虑, (F) 成分的含量以感光性树脂组合物中的固体成分总量为基准可以为 $0.1 \sim 10$ 质量%、 $0.5 \sim 8$ 质量%或 $1 \sim 5$ 质量%。

[0109] (G) 成分: 弹性体

[0110] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物还可以含有弹性体作为 (G) 成分。通过含有 (G) 成分, 能够抑制由 (A) 成分的固化收缩引起的树脂内部的变形 (内部应力) 引起的挠性及接着强度的降低。并且, 通过含有 (G) 成分, 具有感光性树脂组合物的分辨率、固化物的黏合性及电绝缘可靠性容易提高的倾向。(G) 成分可以单独使用1种, 也可以并用2种以上。

[0111] 作为 (G) 成分, 例如可以举出苯乙烯系弹性体、烯烃系弹性体、氨基甲酸酯系弹性体、聚酯系弹性体、聚酰胺系弹性体、丙烯酸系弹性体及硅酮系弹性体。这些弹性体由有助于耐热性及强度的硬段成分及有助于柔软性及韧性的软段成分构成。

[0112] 作为苯乙烯系弹性体, 例如可以举出苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯嵌段共聚物、苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物及苯乙烯-乙烯-丙烯-苯乙烯嵌段共聚物。作为构成苯乙烯系弹性体的成分, 除苯乙烯以外, 还能够使用 α -甲基苯乙烯、3-甲基苯乙烯、4-丙基苯乙烯、4-环己基苯乙烯等苯乙烯衍生物。

[0113] 苯乙烯系弹性体的数均分子量可以为 $1000 \sim 50000$ 或 $3000 \sim 20000$ 。在本说明书中, 数均分子量是通过将四氢呋喃作为溶剂的凝胶渗透色谱法 (GPC) 以标准聚苯乙烯换算而求出的值。

[0114] 作为烯烃系弹性体, 例如可以举出乙烯、丙烯、1-丁烯、1-己烯、4-甲基-戊烯等碳原子数 $2 \sim 20$ 的 α -烯烃的聚合物或共聚物; 碳原子数 $2 \sim 20$ 的 α -烯烃与二环戊二烯、1,4-己二烯、环辛二烯、亚甲基降冰片烯、亚乙基降冰片烯、丁二烯、异戊二烯等碳原子数 $2 \sim 20$ 的非共轭二烯的共聚物; 及羧酸改性丁二烯-丙烯腈共聚物。具体而言, 例如可以举出聚乙烯、聚丁二烯、含羟基聚丁二烯、含羟基聚异丙烯、乙烯-丙烯共聚物 (EPR) 及乙烯-丙烯-二烯共

聚物 (EPDM)。

[0115] 烯烃系弹性体的数均分子量可以为1000~8000或1500~6500。

[0116] 作为聚酯系弹性体,能够使用将二羧酸或其衍生物与二醇化合物或其衍生物缩聚而成的化合物。

[0117] 作为二羧酸,例如可以举出对苯二甲酸、间苯二甲酸、萘二羧酸等芳香族二羧酸;己二酸、癸二酸、十二烷二羧酸等碳原子数2~20的脂肪族二羧酸;及环己烷二羧酸等脂环族二羧酸。

[0118] 作为二醇化合物,例如可以举出乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,6-己二醇、1,10-癸二醇等脂肪族二醇;1,4-环己二醇等脂环族二醇;及双酚A、双(4-羟基苯基)甲烷、双(4-羟基-3-甲基苯基)丙烷、间苯二酚等芳香族二醇。

[0119] 作为聚酯系弹性体,能够使用以芳香族聚酯(例如,聚对苯二甲酸丁二酯)为硬段成分,以脂肪族聚酯(例如,聚四亚甲基二醇)为软段成分的多嵌段共聚物。根据硬段及软段的种类、比率、分子量的不同,有不同等级的聚酯系弹性体。作为这样的多嵌段共聚物的市售品,例如可以举出“Hytrel(注册商标)”(DU PONT-TORAY CO.,LTD.制)、“PELPRENE(注册商标)”(TOYOB0 CO.,LTD.制)、“Espel(注册商标)”及“Teslac(注册商标)”(Resonac Holdings Corporation制)。

[0120] 聚酯系弹性体的数均分子量可以为900~30000、1000~25000或5000~20000。

[0121] 作为氨基甲酸酯系弹性体,能够使用由包括低分子(短链)二醇及二异氰酸酯的硬段及包括高分子(长链)二醇及二异氰酸酯的软段构成的化合物。

[0122] 作为短链二醇,例如可以举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇及双酚A。短链二醇的数均分子量优选为48~500。

[0123] 作为长链二醇,例如可以举出聚丙二醇、聚氧化四亚甲基、聚(1,4-丁烯己二酸酯)、聚(乙烯-1,4-丁烯己二酸酯)、聚己内酯、聚(1,6-己烯碳酸酯)及聚(1,6-己烯-新戊烯己二酸酯)。长链二醇的数均分子量优选为500~10000。

[0124] 氨基甲酸酯系弹性体的数均分子量可以为1000~25000、1500~20000或2000~15000。

[0125] 聚酰胺系弹性体大致分为在硬段中使用聚酰胺、在软段中使用聚醚或聚酯的聚醚嵌段酰胺型和聚醚酯嵌段酰胺型这两种。作为聚酰胺,例如可以举出聚酰胺-6、聚酰胺-11及聚酰胺-12。作为聚醚,例如可以举出聚氧亚乙基乙二醇、聚氧亚丙基乙二醇及聚四亚甲基二醇。

[0126] 聚酰胺系弹性体的数均分子量可以为1000~50000或2000~30000。

[0127] 丙烯酸系弹性体能够使用以基于(甲基)丙烯酸酯的结构单元为主要成分而含有的化合物。作为(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯及(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯。丙烯酸系弹性体可以为将(甲基)丙烯酸酯与丙烯腈共聚而成的化合物,也可以为将具有成为交联点的官能团的单体进一步共聚而成的化合物。作为具有官能团的单体,例如可以举出甲基丙烯酸缩水甘油酯及烯丙基缩水甘油醚。

[0128] 作为丙烯酸系弹性体,例如可以举出丙烯腈-丙烯酸丁酯共聚物、丙烯腈-丙烯酸丁酯-丙烯酸乙酯共聚物、甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸共聚物及丙烯腈-丙烯

酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物。

[0129] 丙烯酸系弹性体的数均分子量可以为1000~50000或2000~30000。

[0130] 硅酮系弹性体为以有机聚硅氧烷为主成分的化合物。作为有机聚硅氧烷,例如可以举出聚二甲基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷及聚二苯基硅氧烷。硅酮系弹性体可以为用乙烯基、烷氧基等对有机聚硅氧烷的一部分进行改性而得的化合物。

[0131] 硅酮系弹性体的数均分子量可以为1000~50000或2000~30000。

[0132] 从与感光性树脂组合物的其他成分的相容性及溶解性以及固化物的黏合性的观点考虑,(G)成分优选为包含选自由烯烃系弹性体、聚酯系弹性体及氨基甲酸酯系弹性体组成的组中的至少一种,更优选为包含聚酯系弹性体。从相同的观点考虑,(G)成分优选为在室温下为液状的弹性体。

[0133] 当本实施方式的感光性树脂组合物含有(G)成分时,其含量以感光性树脂组合物的固体成分总量为基准,可以为0.5~20质量%、0.5~15质量%、0.5~10质量%、1.0~6质量%或1.0~4.0质量%。当(G)成分的含量在上述范围内时,具有分辨率及固化物的黏合性和电绝缘可靠性更优异的倾向。

[0134] (其他成分)

[0135] 根据需要,本实施方式所涉及的感光性树脂组合物可以进一步包含各种添加剂。作为添加剂,例如可以举出热聚合引发剂、氢醌、甲基氢醌、氢醌单甲醚、儿茶酚、五倍子酚等聚合抑制剂;膨润土、蒙脱土等增稠剂;硅酮系、氟系、乙烯基树脂系等消泡剂;硅烷偶联剂;溴化环氧化合物、酸改性溴化环氧化合物、铋化合物、磷酸酯化合物、芳香族缩合磷酸酯、含卤素缩合磷酸酯等阻燃剂;及聚酯聚氨酯树脂等热塑性树脂。

[0136] (溶剂)

[0137] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物根据需要能够使用溶剂。本实施方式所涉及的感光性树脂组合物通过含有用于使各成分溶解/分散的溶剂,使向基板上的涂布变得容易,能够形成厚度均匀的涂膜,因此能够形成更高精细的图案。

[0138] 作为溶剂,可以举出有机溶剂。作为有机溶剂,例如可以举出甲基乙基酮、环己酮等酮;甲苯、二甲苯、四甲苯等芳香族烃;甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚;乙酸乙基、乙酸丁基、丙二醇单乙基醚乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯等酯;辛烷、癸烷等脂肪族烃;及石油醚、石脑油、氢化石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂。这些之中,优选为酮及酯,更优选为酯。溶剂可以单独使用1种,也可以并用2种以上。

[0139] 可以适当地选择溶剂的调配量,以使感光性树脂组合物中的固体成分总量的浓度成为40~90质量%、45~80质量%或45~70质量%。

[0140] 本实施方式的感光性树脂组合物能够通过用辊磨机、珠磨机等均匀地混合上述各成分来制备。本实施方式的感光性树脂组合物可以以液状状态使用,也可以如下述感光性元件那样以膜状状态使用。

[0141] [感光性元件]

[0142] 本实施方式所涉及的感光性元件具备支撑膜及包含上述感光性树脂组合物的感光层。图1是示意地表示本实施方式所涉及的感光性元件的剖视图。如图1所示,感光性元件1具备支撑膜10及形成于支撑膜10上的感光层20。感光性元件1可以在感光层20上还具备保

护膜30。

[0143] 感光性元件1能够通过将本实施方式所涉及的感光性树脂组合物利用逗涂机、棒涂机、吻涂机、辊涂机、凹版涂布机、模涂机等公知的涂布装置涂布于支撑膜10上之后,干燥涂膜而形成感光层20来制作。感光层的厚度并无特别限制,从印刷线路板的薄型化的观点考虑,可以为1~100 μm 、1~50 μm 或5~40 μm 。

[0144] 能够使用热风干燥机、利用远红外线或近红外线的干燥机等进行涂膜的干燥。干燥温度可以为60~150 $^{\circ}\text{C}$ 、70~120 $^{\circ}\text{C}$ 或80~100 $^{\circ}\text{C}$ 。干燥时间可以为1~60分、2~30分或5~20分。从避免印刷线路板的制造工序中的溶剂的扩散的观点考虑,干燥后的涂膜中的残存溶剂的含量可以为3质量%以下、2质量%以下或1质量%以下。

[0145] 作为支撑膜,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二酯膜、聚对苯二甲酸丁二酯膜等聚酯膜;及聚丙烯膜、聚乙烯膜等聚烯烃膜。支撑膜的厚度例如可以为5~100 μm 、5~60 μm 或15~45 μm 。

[0146] 作为保护膜30,例如可以使用聚乙烯、聚丙烯等的聚合物膜。保护膜30可以使用与支撑膜10相同的膜,也可以使用不同的膜。

[0147] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物适合作为印刷线路板的层间绝缘层等永久抗蚀剂。并且,本实施方式所涉及的感光性树脂组合物作为形成用于内置芯片或被动元件等的空腔也是有用的。本实施方式所涉及的感光性树脂组合物作为形成印刷线路板的表面保护层也是有用的。

[0148] [印刷线路板]

[0149] 本实施方式所涉及的印刷线路板具备包含本实施方式所涉及的感光性树脂组合物的固化物的层间绝缘层。

[0150] 本实施方式所涉及的印刷线路板的制造方法包括在基板上使用本实施方式所涉及的感光性树脂组合物或感光性元件形成感光层的工序、对感光层进行曝光及显影而形成抗蚀剂图案的工序、及固化抗蚀剂图案而形成层间绝缘层的工序。

[0151] 图2是表示具有本实施方式所涉及的感光性树脂组合物的固化物作为层间绝缘层的多层印刷线路板的制造方法的一例的示意剖视图。图2(f)所示的多层印刷线路板100A在表面及内部具有配线图案。多层印刷线路板100A能够通过层叠覆铜层叠体、层间绝缘层、金属箔等并且利用蚀刻法或半加成法适当形成配线图案而获得。以下,根据图2,对多层印刷线路板100A的制造方法简单地说明。

[0152] 首先,在表面具有配线图案102的基材(例如覆铜层叠体)101的两面形成层间绝缘层103(参考图2(a))。层间绝缘层103也可以通过使用丝网印刷机或辊涂机印刷本实施方式所涉及的感光性树脂组合物而形成,也能够预先准备本实施方式所涉及的感光性元件,使用层压机将感光性元件中的感光层贴附于基材101的表面而形成。

[0153] 接着,使用YAG激光或二氧化碳激光在需要与外部电连接的部位形成导孔(开口部)104(参考图2(b))。导孔104周边的污迹(残渣)能够通过去污处理来去除。

[0154] 接着,通过无电解镀敷法形成种子层105(参考图2(c))。在种子层105上形成包含感光性树脂组合物的感光层,对规定的部位进行曝光及显影处理而形成树脂图案106(参考图2(d))。

[0155] 接着,通过电解镀敷法在种子层105的未形成树脂图案106的部分形成配线图案

107。然后,利用剥离液进一步去除树脂图案106后,通过蚀刻去除种子层105的未形成配线图案107的部分(参考图2(e))。

[0156] 能够通过反复进行以上的操作,并在最表面形成包含本实施方式所涉及的感光性树脂组合物的固化物的阻焊剂108而制作多层印刷线路板100A(参考图2(f))。这样获得的多层印刷线路板100A例如能够在对应的部位安装半导体元件,确保电连接。

[0157] 能够使用本实施方式所涉及的感光性树脂组合物来制作具备由上述的感光性树脂组合物的固化物形成的层间绝缘层的半导体元件、包含该半导体元件的电子设备。半导体元件可以为例如具有多层配线结构、再配线结构等的存储器、封装等。作为电子设备,例如可以举出移动电话、智能电话、平板型终端、个人计算机及硬盘悬挂装置。通过具备由本实施方式所涉及的感光性树脂组合物形成的图案固化物,能够提供可靠性优异的半导体元件及电子设备。

[0158] 实施例

[0159] 以下,通过实施例进一步详细说明本发明,但本发明并不限于该等实施例。

[0160] (合成例1)

[0161] 将双环戊二烯型环氧树脂(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、产品名称“XD-1000”)250质量份、丙烯酸70质量份、甲基氢醌0.5质量份及卡必醇乙酸酯120质量份在90°C下进行搅拌并且混合。将混合液冷却至60°C,添加三苯基磷2质量份,在100°C下使其反应直至溶液的酸值成为1mgKOH/g。在反应液中添加四氢邻苯二甲酸酐98质量份及卡必醇乙酸酯850质量份,加热至80°C使其反应6小时。其后,将反应液冷却至室温,获得了作为(A)成分的第一树脂的酸改性环氧丙烯酸酯树脂(A-1)的溶液(固体成分浓度65质量%)。所获得的酸改性环氧丙烯酸酯树脂(A-1)的Mw为1800。

[0162] (合成例2)

[0163] 将双酚F酚醛清漆型环氧树脂(DIC Corporation制、产品名称“EXA-7376”)350质量份、丙烯酸70质量份、甲基氢醌0.5质量份及卡必醇乙酸酯120质量份在90°C下进行搅拌并且混合。将混合液冷却至60°C,添加三苯基磷2质量份,在100°C下使其反应直至溶液的酸值成为1mgKOH/g以下。在反应液中添加四氢邻苯二甲酸酐98质量份及卡必醇乙酸酯850质量份,在80°C下使其反应6小时。其后,将反应液冷却至室温,获得了作为(A)成分的酸改性环氧丙烯酸酯(A-2)的溶液(固体成分浓度:73质量%)。所获得的酸改性环氧丙烯酸酯树脂(A-2)的Mw为4500。

[0164] 作为(B)~(F)成分,准备了以下材料。

[0165] B-1:2-甲基-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉基-1-丙烷(IGM Resins B.V.制、产品名称“Omnirad 907”)

[0166] B-2:2,4-二乙基噻吨酮(Nagase&Co.,Ltd.制、产品名称“SBPI799”)

[0167] C-1:二季戊四醇六丙烯酸酯(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、产品名称“DPHA”)

[0168] C-2:丙烯酸二环戊酯(Resonac Holdings Corporation制、产品名称“FA-513AS”)

[0169] D-1:双酚酚醛清漆型环氧树脂(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制、产品名称“RE-306”)

[0170] D-2:四甲基联苯酚型环氧树脂(Mitsubishi Chemical Corporation制、产品名称“YX4000”)

[0171] E-1:二氧化硅(平均粒径0.5 μ m)(ADMATECHS COMPANY LIMITED制、Adma fine(注

册商标)

[0172] F-1:酞菁系色素(SANYO COLOR WORKS,Ltd.制)

[0173] [感光性树脂组合物]

[0174] 以表1所示的调配量(质量份、固体成分换算量)调配各成分,用3根辊磨机进行混炼。然后,以固体成分浓度成为60质量%的方式添加卡必醇乙酸酯,制备了感光性树脂组合物。

[0175] [感光性元件]

[0176] 作为支撑膜准备了厚度16 μm 的聚对苯二甲酸乙二酯膜(TEIJIN LIMITED制、产品名称“G2-16”)。在支撑膜上涂布感光性树脂组合物使干燥后的厚度成为18 μm ,使用热风对流式干燥机在75 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥30分钟,形成了感光层。接着,在和与感光层的支撑膜相接的一侧相反侧的表面上将聚乙烯膜(TAMAPOLY CO.,LTD.制、产品名称“NF-15”)作为保护膜贴合,获得了感光性元件。

[0177] (底部残渣评价)

[0178] 准备了厚度0.6mm的覆铜层叠基板(Resonac Holdings Corporation制、产品名称“MCL-E-67”)。从感光性元件剥离去除保护膜,并且在覆铜层叠基板上使用加压式真空层压机(Meiki Co.,Ltd.制、产品名称“MVL P-500”),在压接压力:0.4MPa、加压加热板温度:80 $^{\circ}\text{C}$ 、抽真空时间:25秒钟、层压加压时间:25秒钟、气压:4kPa以下的条件下层压感光层,获得了层叠体。接着,隔着具有开口直径30 μm 的通孔图案的负型掩模,使用i射线曝光装置(Ushio Co.,Ltd.制、产品名称“UX-2240SM-XJ-01”),在100~1000 mJ/cm^2 的范围内使其每次变化50 mJ/cm^2 ,同时对感光层进行曝光。然后,使用1质量%的碳酸钠水溶液,在相当于30 $^{\circ}\text{C}$ 下的最短显影时间(去除感光层的未曝光部的最短时间)的2.5倍的时间,以 $1.765 \times 10^5 \text{Pa}$ 的压力进行喷雾显影,对未曝光部进行了溶解显影。接着,使用紫外线曝光装置,以2000 mJ/cm^2 的曝光量进行曝光后,制作了具有设置有开口直径30 μm 的通孔图案的固化膜的试验片。使用扫描型电子显微镜确认了上述试验片的导孔图案部分的底部中的残渣的有无。以以下基准进行了评价。将结果示于表1中。

[0179] <评价基准>

[0180] A:在底部没有观察到残渣。

[0181] B:在底部的一部分观察到残渣。

[0182] C:在底部的整个面观察到残渣。

[0183] [表1]

[0184]

成分		单位	实施例			比较例		
			1	2	3	1	2	3
(A) 成分	A-1	质量份	10.85	12.36	13.99	23.20	16.24	11.60
	A-2	质量份	4.65	5.30	6.00	-	6.96	11.60
(B) 成分	B-1	质量份	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07	0.07
	B-2	质量份	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
(C) 成分	C-1	质量份	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25	4.25
	C-2	质量份	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
(D) 成分	D-1	质量份	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23	2.23
	D-2	质量份	7.54	7.54	7.54	7.54	7.54	7.54
(E) 成分	E-1	质量份	26.78	26.78	26.78	26.78	26.78	26.78
(F) 成分	F-1	质量份	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18	1.18
(A) 成分的含量		质量%	26	29	31	34	34	34
(A) 成分中的第一树脂的比例		质量%	70	70	70	100	70	50
底部残渣			A	A	A	B	B	C

[0185] 符号说明

[0186] 1-感光性元件,10-支撑膜,20-感光层,30-保护膜,100A-多层印刷线路板,101-基材,102、107-配线图案,103-层间绝缘层,104-导孔,105-种子层,106-树脂图案,108-阻焊剂。

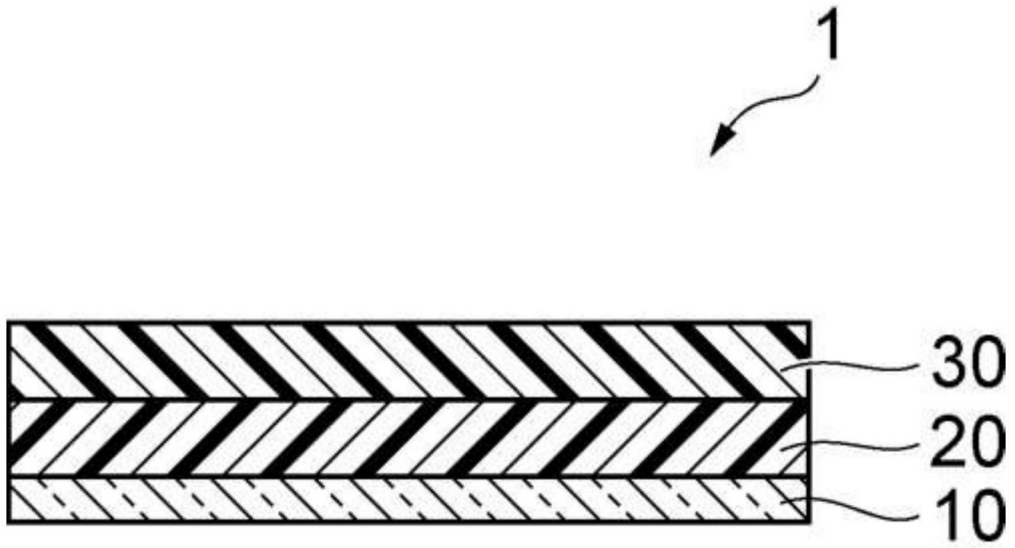


图1

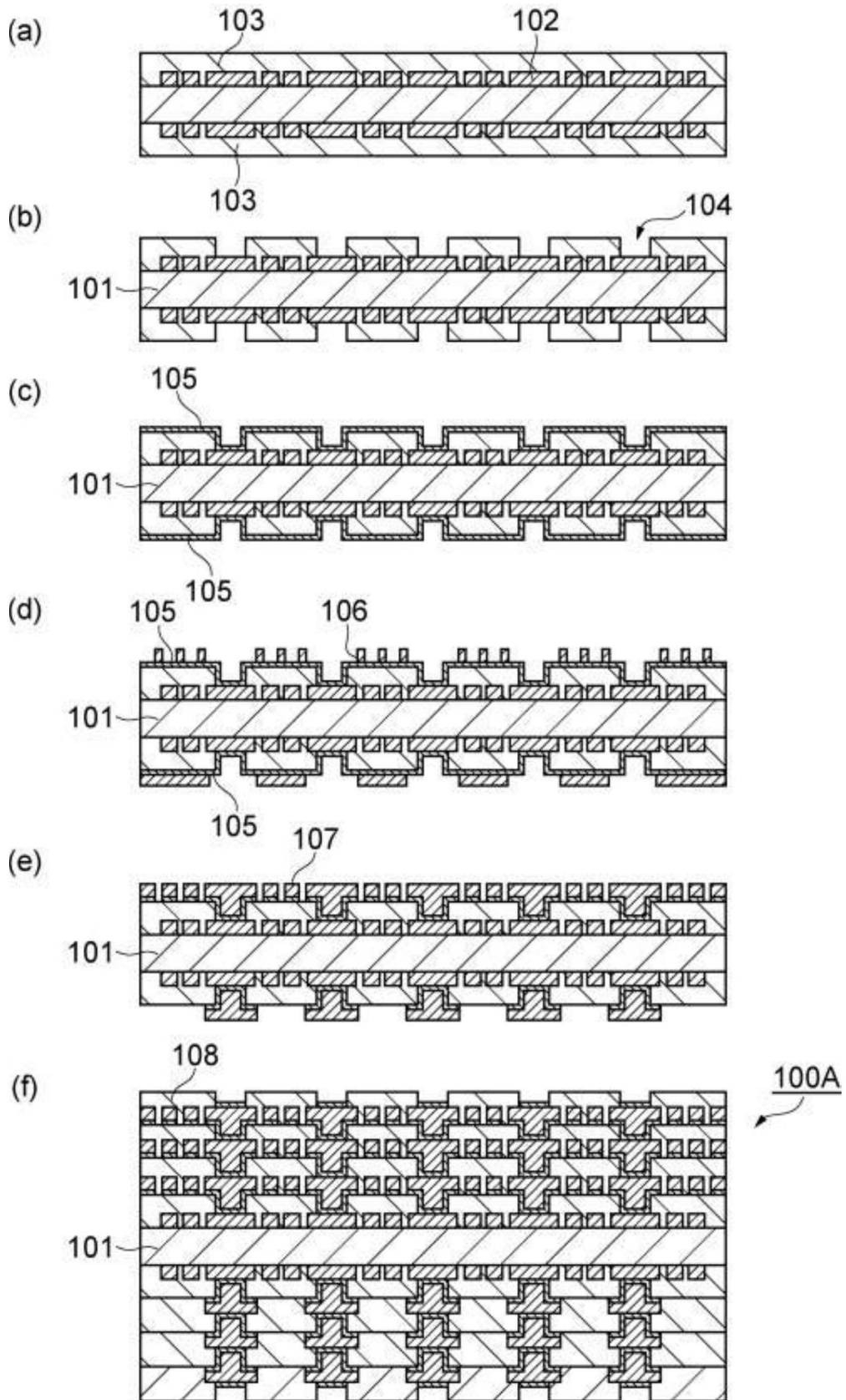


图2