

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年7月27日(27.07.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/140293 A1

(51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01)

SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(21) 国際出願番号: PCT/JP2023/001385

(22) 国際出願日: 2023年1月18日(18.01.2023)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
PCT/JP2022/001765 2022年1月19日(19.01.2022) JP

(71) 出願人: 株式会社 レゾナック (**RESONAC CORPORATION**) [JP/JP]; 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 Tokyo (JP).

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) 発明者: 野本 周司(**NOMOTO Shuji**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 澤本 颯人 (**SAWAMOTO Hayato**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP). 山下 直輝(**YAMASHITA Naoki**); 〒1058518 東京都港区芝大門一丁目13番9号 株式会社レゾナック内 Tokyo (JP).

添付公開書類:

一 国際調査報告 (条約第21条(3))

(74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外(**HASEGAWA Yoshiki et al.**); 〒1000005 東京都千代田区丸の内二丁目1番1号丸の内 M Y P L A Z A (明治安田生命ビル) 9階 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG,

(54) **Title:** PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, PHOTSENSITIVE ELEMENT, PRINTED WIRING BOARD, AND METHOD FOR MANUFACTURING PRINTED WIRING BOARD

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、感光性エレメント、プリント配線板、及びプリント配線板の製造方法

(57) **Abstract:** The present disclosure relates to a photosensitive resin composition for permanent resists containing: (A) an acid-modified vinyl group-containing resin, (B) an elastomer, (C) a photoinitiator, (C) a curing agent, and (E) an inorganic filler comprising a surface-treated filler.

(57) 要約: 本開示は、(A) 酸変性ビニル基含有樹脂、(B) エラストマー、(C) 光重合開始剤、(D) 硬化剤、及び(E) 表面処理フィラーを含む無機フィラーを含有する、永久レジスト用の感光性樹脂組成物に関する。



WO 2023/140293 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、感光性エレメント、プリント配線板、及びプリント配線板の製造方法

技術分野

[0001] 本開示は、永久レジスト用の感光性樹脂組成物、感光性エレメント、プリント配線板、及びプリント配線板の製造方法に関する。

背景技術

[0002] 各種電子機器の高性能化に伴い半導体の高集積化が進行している。それに伴い、プリント配線板、半導体パッケージ基板等に形成される永久レジスト（ソルダーレジスト）には、様々な性能が要求されている。

[0003] 永久レジストの形成に用いる感光性樹脂組成物として、例えば、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂、エラストマー、光重合開始剤、希釈剤、及び硬化剤を必須成分とする光硬化性樹脂組成物が知られている（特許文献 1 参照）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：特開平 1 1 - 2 4 0 9 3 0 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005] パッケージ基板の微細化及び高性能化に伴い、永久レジストには、耐熱衝撃性（耐 T C T 性）を向上することが求められている。また、半導体素子の高集積化による配線の狭ピッチ化に伴い、永久レジストには、高度加速ストレス試験に対する耐性（耐 H A S T 性）に優れることが求められている。

[0006] 本開示は、耐 T C T 性及び耐 H A S T 性に優れる永久レジストを形成することができる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメ

ント、プリント配線板、及びプリント配線板の製造方法を提供することを目的とする。

課題を解決するための手段

- [0007] 本開示の一側面は、（Ａ）酸変性ビニル基含有樹脂、（Ｂ）エラストマー、（Ｃ）光重合開始剤、（Ｄ）硬化剤、及び（Ｅ）無機フィラーを含有し、無機フィラーが、表面処理フィラーを含む、永久レジスト用の感光性樹脂組成物に関する。
- [0008] 本開示の他の一側面は、支持フィルムと、支持フィルム上に形成された感光層とを備え、感光層が、上述の感光性樹脂組成物を含む、感光性エレメントに関する。
- [0009] 本開示の他の一側面は、上述の感光性樹脂組成物の硬化物を含む永久レジストを具備する、プリント配線板に関する。
- [0010] 本開示の他の一側面は、基板上に、上述の感光性樹脂組成物又は感光性エレメントを用いて感光層を形成する工程と、感光層を露光及び現像してレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンを硬化して永久レジストを形成する工程と、を備える、プリント配線板の製造方法に関する。

発明の効果

- [0011] 本開示によれば、耐ＴＣＴ性及び耐ＨＡＳＴ性に優れる永久レジストを形成することができる感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、プリント配線板、及びプリント配線板の製造方法を提供することができる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本実施形態に係る感光性エレメントを模式的に示す断面図である。

発明を実施するための形態

- [0013] 本開示の実施形態に係る感光性樹脂組成物、該感光性樹脂組成物を用いた感光性エレメント、プリント配線板、及びプリント配線板の製造方法の内容を以下に列記する。

〔１〕（Ａ）酸変性ビニル基含有樹脂、（Ｂ）エラストマー、（Ｃ）光重合開始剤、（Ｄ）硬化剤、及び（Ｅ）無機フィラーを含有し、前記無機フィラーが、表面処理フィラーを含む、永久レジスト用の感光性樹脂組成物。

〔２〕前記表面処理フィラーが、光反応性の官能基又は熱反応性の官能基を有する、上記〔１〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔３〕前記表面処理フィラーが、（メタ）アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも１種の基を有する、上記〔１〕又は〔２〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔４〕前記表面処理フィラーが、表面処理シリカフィラーである、上記〔１〕～〔３〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔５〕前記表面処理フィラーの含有量が、前記感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として７～２８質量％である、上記〔１〕～〔４〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

〔６〕前記無機フィラーが、前記表面処理シリカフィラーと、硫酸バリウムとを含む、上記〔４〕又は〔５〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔７〕前記表面処理シリカフィラーが、（メタ）アクリロイル基、エポキシ基、又はフェニルアミノ基を有する、上記〔６〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔８〕前記表面処理シリカフィラーが、（メタ）アクリロイル基を有する、上記〔６〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔９〕支持フィルムと、前記支持フィルム上に形成された感光層とを備え、前記感光層が、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を含む、感光性エレメント。

〔１０〕上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の硬化物を含む永久レジストを具備する、プリント配線板。

〔１１〕基板上に、上記〔１〕～〔８〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物又は上記〔９〕に記載の感光性エレメントを用いて感光層を形成する工程と、前記感光層を露光及び現像してレジストパターンを形成する工程と、前

記レジストパターンを硬化して永久レジストを形成する工程と、を備える、プリント配線板の製造方法。

[0014] 以下、本開示について詳細に説明する。本明細書において、「工程」との語は、独立した工程だけではなく、その工程の所期の作用が達成される限り、他の工程と明確に区別できない工程も含む。「層」との語は、平面図として観察したときに、全面に形成されている形状の構造に加え、一部に形成されている形状の構造も包含される。「～」を用いて示された数値範囲は、「～」の前後に記載される数値をそれぞれ最小値及び最大値として含む範囲を示す。本明細書中に段階的に記載されている数値範囲において、ある段階の数値範囲の上限値又は下限値は、他の段階の数値範囲の上限値又は下限値に置き換えてもよい。本明細書中に記載されている数値範囲において、その数値範囲の上限値又は下限値は、実施例に示されている値に置き換えてもよい。

[0015] 本明細書において組成物中の各成分の量について言及する場合、組成物中に各成分に該当する物質が複数存在する場合には、特に断らない限り、組成物中に存在する当該複数の物質の合計量を意味する。

[0016] 本明細書において、「(メタ)アクリレート」とは、「アクリレート」及びそれに対応する「メタアクリレート」の少なくとも一方を意味し、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリロイル等の他の類似表現についても同様である。本明細書において、「固形分」とは、感光性樹脂組成物に含まれる揮発する物質(水、溶剤等)を除いた不揮発分を指し、室温(25℃付近)で液状、水飴状、又はワックス状の成分も含む。

[0017] [感光性樹脂組成物]

本実施形態に係る永久レジスト用の感光性樹脂組成物は、(A)酸変性ビニル基含有樹脂、(B)エラストマー、(C)光重合開始剤、(D)硬化剤、及び(E)無機フィラーを含有し、無機フィラーは、表面処理フィラーを含む。本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、ネガ型の感光性樹脂組成物であり、感光性樹脂組成物の硬化膜は、耐TCCT性及び耐HAST性に優れる

永久レジストとして用いることができる。以下、本実施形態の感光性樹脂組成物で用いられる各成分についてより詳細に説明する。

[0018] ((A) 成分：酸変性ビニル基含有樹脂)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(A) 成分として酸変性ビニル基含有樹脂を含有する。酸変性ビニル基含有樹脂は、光重合性のエチレン性不飽和結合であるビニル基と、アルカリ可溶性の酸性基を有していれば特に限定されない。酸変性ビニル基含有樹脂が有する酸性基としては、例えば、カルボキシ基、スルホ基、及びフェノール性水酸基が挙げられる。これらの中でも、解像性の観点から、カルボキシ基が好ましい。

[0019] 酸変性ビニル基含有樹脂としては、例えば、酸変性エポキシ(メタ)アクリレートが挙げられる。酸変性エポキシ(メタ)アクリレートは、エポキシ樹脂とビニル基を有する有機酸との反応物であるエポキシ(メタ)アクリレートを酸変性した樹脂である。酸変性エポキシ(メタ)アクリレートとして、例えば、エポキシ樹脂(a)とビニル基含有モノカルボン酸(b)とを反応させて得られるエステル化物に、飽和又は不飽和多塩基酸無水物(c)を付加した付加反応物を用いることができる。

[0020] エポキシ樹脂(a)としては、例えば、ビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリフェノールメタン型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が挙げられる。

[0021] ビニル基含有モノカルボン酸(b)としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、 β -フルフリルアクリル酸、 β -スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、 α -シアノ桂皮酸等のアクリル酸誘導体、水酸基含有(メタ)アクリレートと二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物、ビニル基含有モノグリシジルエーテル又はビニル基含有モノグリシジルエステルと二塩基酸無水物との反応生成物である半エステル化合物が挙げられる。

[0022] 水酸基含有（メタ）アクリレート、ビニル基含有モノグリシジルエーテル及びビニル基含有モノグリシジルエステルとしては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、ヒドロキシブチルアクリレート、ヒドロキシブチルメタクリレート、ポリエチレングリコールモノアクリレート、ポリエチレングリコールモノメタクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ペンタエリスリトールペンタメタクリレート、グリシジルアクリレート、及びグリシジルメタクリレートが挙げられる。

[0023] 二塩基酸無水物としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、及び無水イタコン酸が挙げられる。

[0024] 飽和又は不飽和多塩基酸無水物（c）としては、例えば、無水コハク酸、無水マレイン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、エチルテトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、エチルヘキサヒドロ無水フタル酸、及び無水イタコン酸が挙げられる。これらの中でも、解像性に優れたパターンを形成できる感光性樹脂組成物を得る観点から、テトラヒドロ無水フタル酸を用いてもよい。

[0025] （A）成分の酸価は、特に限定されない。（A）成分の酸価は、未露光部のアルカリ水溶液への溶解性を向上する観点から、30 mg KOH/g 以上、40 mg KOH/g 以上、又は50 mg KOH/g 以上であってもよい。

（A）成分の酸価は、硬化膜の電気特性を向上する観点から、150 mg KOH/g 以下、120 mg KOH/g 以下、又は100 mg KOH/g 以下

であってもよい。

[0026] (A) 成分の重量平均分子量 (M_w) は、特に限定されない。(A) 成分の M_w は、硬化膜の密着性を向上する観点から、3000以上、4000以上、又は5000以上であってもよい。(A) 成分の M_w は、感光層の解像性を向上する観点から、30000以下、25000以下、又は18000以下であってもよい。 M_w は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ (GPC) 法により測定することができる。

[0027] 感光性樹脂組成物中における (A) 成分の含有量は、永久レジストの耐熱性、電気特性及び耐薬品性を向上させる観点から、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、20～70質量%、25～60質量%、30～50質量%、又は32～45質量%であってもよい。

[0028] ((B) 成分：エラストマー)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(B) 成分としてエラストマーを含有することにより、(A) 成分の硬化収縮による樹脂内部の歪み (内部応力) に起因する可とう性及び接着強度の低下を抑えることができる。

[0029] (B) 成分としては、例えば、スチレン系エラストマー、オレフィン系エラストマー、ウレタン系エラストマー、ポリエステル系エラストマー、ポリアミド系エラストマー、アクリル系エラストマー、及びシリコン系エラストマーが挙げられる。これらのエラストマーは、耐熱性及び強度に寄与するハードセグメント成分と、柔軟性及び強靱性に寄与するソフトセグメント成分から構成されている。

[0030] スチレン系エラストマーとしては、例えば、スチレンーブタジエーンスチレンブロックコポリマー、スチレンーイソプレーンスチレンブロックコポリマー、スチレンーエチレンーブチレンーすチレンブロックコポリマー、及びスチレンーエチレンープロピレンーすチレンブロックコポリマーが挙げられる。スチレン系エラストマーを構成する成分としては、スチレンの他に、 α -メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-プロピルスチレン、4-シクロヘキシルスチレン等のスチレン誘導体を用いることができる。

- [0031] オレフィン系エラストマーとしては、例えば、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー α -オレフィン共重合体、エチレンー α -オレフィンー非共役ジエン共重合体、プロピレンー α -オレフィン共重合体、ブテンー α -オレフィン共重合体、エチレンープロピレンージエン共重合体、ジシクロペンタジエン、1,4-ヘキサジエン、シクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、エチリデンノルボルネン、ブタジエン、イソプレン等の非共役ジエンと α -オレフィンとの共重合体、及びカルボン酸変性ブタジエンーアクリロニトリル共重合体が挙げられる。
- [0032] ウレタン系エラストマーとして、低分子（短鎖）ジオール及びジイソシアネートからなるハードセグメントと、高分子（長鎖）ジオール及びジイソシアネートからなるソフトセグメントとから構成される化合物を用いることができる。
- [0033] 短鎖ジオールとしては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、及びビスフェノールAが挙げられる。短鎖ジオールの数平均分子量は、48～500が好ましい。
- [0034] 長鎖ジオールとしては、例えば、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレンオキサイド、ポリ（1,4-ブチレンアジペート）、ポリ（エチレンー1,4-ブチレンアジペート）、ポリカプロラクトン、ポリ（1,6-ヘキシレンカーボネート）、及びポリ（1,6-ヘキシレンーネオペンチレンアジペート）が挙げられる。長鎖ジオールの数平均分子量は、500～10000が好ましい。
- [0035] ポリエステル系エラストマーとしては、ジカルボン酸又はその誘導体と、ジオール化合物又はその誘導体とを重縮合した化合物を用いることができる。
- [0036] ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸；アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸；及びシクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸が挙げられる。ジカルボン酸は1

種を単独で又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0037] ジオール化合物としては、例えば、エチレングリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、1, 10-デカンジオール等の脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキサジオール等の脂環族ジオール；及びビスフェノールA、ビス-（4-ヒドロキシフェニル）メタン、ビス-（4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル）プロパン、レゾルシン等の芳香族ジオールが挙げられる。

[0038] ポリエステル系エラストマーとして、芳香族ポリエステル（例えば、ポリブチレンテレフタレート）をハードセグメント成分に、脂肪族ポリエステル（例えば、ポリテトラメチレングリコール）をソフトセグメント成分にしたマルチブロック共重合体を用いることができる。ハードセグメント及びソフトセグメントの種類、比率、分子量の違いによりさまざまなグレードのポリエステル系エラストマーがある。

[0039] ポリアミド系エラストマーは、ハードセグメントにポリアミドを、ソフトセグメントにポリエーテル又はポリエステルを用いた、ポリエーテルブロックアミド型とポリエーテルエステルブロックアミド型との2種類に大別される。ポリアミドとしては、例えば、ポリアミド-6、ポリアミド-11、及びポリアミド-12が挙げられる。ポリエーテルとしては、例えば、ポリオキシエチレングリコール、ポリオキシプロピレングリコール、及びポリテトラメチレングリコールが挙げられる。

[0040] アクリル系エラストマーは、（メタ）アクリル酸エステルに基づく構成単位を主成分として含む化合物を用いることができる。（メタ）アクリル酸エステルとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、及びエトキシエチル（メタ）アクリレートが挙げられる。アクリル系エラストマーは、（メタ）アクリル酸エステルと、アクリロニトリルとを共重合した化合物であってもよく、架橋点となる官能基を有するモノマーを更に共重合した化合物であってもよい。官能基を有するモノマーとしては、

例えば、メチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート、及びアリルグリシジルエーテルが挙げられる。

[0041] アクリル系エラストマーとしては、例えば、アクリロニトリルブチルアクリレート共重合体、アクリロニトリルブチルアクリレートーエチルアクリレート共重合体、メチルメタクリレートブチルアクリレートーメタクリル酸共重合体、及びアクリロニトリルブチルアクリレートーグリシジルメタクリレート共重合体が挙げられる。アクリル系エラストマーとして、アクリロニトリルブチルアクリレートーグリシジルメタクリレート共重合体又はメチルメタクリレートブチルアクリレートーメタクリル酸共重合体が好ましく、メチルメタクリレートブチルアクリレートーメタクリル酸共重合体がより好ましい。

[0042] シリコン系エラストマーは、オルガノポリシロキサンを主成分とする化合物である。オルガノポリシロキサンとしては、例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、及びポリジフェニルシロキサンが挙げられる。シリコン系エラストマーは、オルガノポリシロキサンの一部をビニル基、アルコキシ基等で変性した化合物であってもよい。

[0043] (B) 成分は、硬化膜の密着性を向上する観点から、カルボン酸変性ブタジエンーアクリロニトリル共重合体又は水酸基を有するポリエステル系エラストマーを含んでもよい。

[0044] (B) 成分の含有量は、(A) 成分 100 質量部に対して、2～50 質量部、4～45 質量部、6～40 質量部、又は 10～35 質量部であってもよい。(B) 成分の含有量が上記範囲内であると、硬化膜の高温領域での弾性率が低くなり、かつ未露光部が現像液でより溶出し易くなる。

[0045] ((C) 成分：光重合開始剤)

(C) 成分である光重合開始剤としては、(A) 成分を重合させることができれば、特に限定されない。(C) 成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせ用いてよい。

[0046] (C) 成分としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、

ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾイン化合物；アセトフェノン、2, 2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、1, 1-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルホリノフェニル)-ブタノン-1、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン、N, N-ジメチルアミノアセトフェノン等のアセトフェノン化合物；2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-tert-ブチルアントラキノン、1-クロロアントラキノン、2-アミルアントラキノン、2-アミノアントラキノン等のアントラキノン化合物；2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン等のチオキサントン化合物；アセトフェノンジメチルケタール、ベンジルジメチルケタール等のケタール化合物；ベンゾフェノン、メチルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、ミヒラーズケトン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド等のベンゾフェノン化合物；2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-クロロフェニル)-4, 5-ジ(m-メトキシフェニル)イミダゾール二量体、2-(o-フルオロフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(o-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2-(p-メトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体、2, 4-ジ(p-メトキシフェニル)-5-フェニルイミダゾール二量体、2-(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5-ジフェニルイミダゾール二量体等のイミダゾール化合物；9-フェニルアクリジン、1, 7-ビス(9, 9'-アクリジニル)ヘプタン等のアクリジン化合物；2, 4, 6-トリメチルベンゾイルジフェニルホスフィンオキシサイド等のアシルフォスフィンオキシサイド化合物；1, 2-オクタンジオン-1-[4-(フェニルチオ)フェニル]-2-(O-ベンゾイルオキシム)、1-[9-

エチルー 6 - (2 - メチルベンゾイル) - 9 H - カルバゾール - 3 - イル]
エタノン 1 - (O - アセチルオキシム)、1 - フェニルー 1, 2 - プロパン
ジオン - 2 - [O - (エトキシカルボニル) オキシム] 等のオキシムエステ
ル化合物; 及び N, N - ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、N, N -
ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、ペンチルー 4 - ジメチルアミ
ノベンゾエート、トリエチルアミン、トリエタノールアミン等の三級アミン
化合物が挙げられる。

[0047] 感光性樹脂組成物中における (C) 成分の含有量は、特に限定されないが
、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、0.2 ~ 15 質量%、0.
5 ~ 10 質量%、又は 1 ~ 5 質量%であってもよい。

[0048] ((D) 成分: 硬化剤)

(D) 成分である硬化剤としては、それ自体が熱、紫外線等で硬化する化
合物、又は、(A) 成分の酸性基と、熱、紫外線等で反応して硬化する化
合物を用いることができる。(D) 成分を用いることで、感光性樹脂組成物か
ら形成される硬化膜 (永久レジスト) の耐熱性、接着性、耐薬品性等を向上
させることができる。

[0049] (D) 成分としては、例えば、エポキシ化合物、メラミン化合物、尿素化
合物、オキサゾリン化合物、ブロック型イソシアネート等の熱硬化性化合物
が挙げられる。(D) 成分は、1 種を単独で又は 2 種以上を組み合わせで用
いてよい。

[0050] エポキシ化合物としては、例えば、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ビ
スフェノール F 型エポキシ樹脂、水添ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、臭
素化ビスフェノール A 型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフ
ェノール S 型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポ
キシ樹脂、ジシクロ型エポキシ樹脂、ヒダントイン型エポキシ樹脂、トリグ
リシジルイソシアヌレート、及びビキシレノール型エポキシ樹脂が挙げられ
る。メラミン化合物としては、例えば、トリアミノトリアジン、ヘキサメト
キシメラミン、及びヘキサブトキシ化メラミンが挙げられる。尿素化合物と

しては、例えば、ジメチロール尿素が挙げられる。

[0051] (D) 成分の含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として、2～30質量%、5～25質量%、又は10～20質量%であってもよい。(D) 成分の含有量を、上記範囲内にすることにより、良好な現像性を維持しつつ、形成される硬化膜の耐熱性をより向上することができる。

[0052] ((E) 成分：無機フィラー)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、(E) 成分として、表面処理フィラーを含む無機フィラーを含有する。表面処理フィラーは、無機フィラーの表面を有機シラン化合物等の表面処理剤で処理することで得ることができる。無機フィラーの表面を処理することで、フィラー界面での(A)成分との接着力が向上して、感光性樹脂組成物の硬化膜のTC T耐性及びHAST耐性を向上することができる。表面処理フィラーは、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてよい。

[0053] 無機フィラーとしては、例えば、シリカ、アルミナ、チタニア、酸化タンタル、ジルコニア、窒化ケイ素、酸化ガリウム、及び窒化ホウ素が挙げられる。

[0054] 表面処理剤としては、TC T耐性をより向上する観点から、エポキシシラン化合物、アミノシラン化合物、(メタ)アクリルシラン化合物、ビニルシラン化合物等の有機シラン化合物を用いてもよい。

[0055] 有機シラン化合物としては、例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルトリメトキシシラン、3-(2-アミノエチル)アミノプロピルメチルジメトキシシラン、3-フェニルアミノプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリイソプロポキシシラン、アリルトリメトキシシラン、ジアリルジメ

チルシラン、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、N-(1,3-ジメチルブチリデン)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、トリス-(トリメトキシシリルプロピル)イソシアヌレート、及び3-イソシアネートプロピルトリエトキシシランが挙げられる。

[0056] 表面処理フィラーは、光反応性の官能基又は熱反応性の官能基を有することが好ましい。光反応の官能基又は熱反応性の官能基を有する表面処理フィラーを使用することで、(A)成分と(E)成分との接着力を高めることができる。

[0057] 光反応性の官能基としては、例えば、(メタ)アクリロイル基及びビニル基が挙げられる。熱反応性の官能基としては、例えば、エポキシ基、アミノ基、フェニルアミノ基、イソシアネート基、及びメルカプト基が挙げられる。本実施形態に係る表面処理フィラーは、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有することが好ましい。

[0058] 表面処理フィラーとしては、分散性及び接着力向上の観点から、シリカ、アルミナ、チタニア、又は窒化ホウ素を表面処理したフィラーが好ましく、シリカ、アルミナ、又は窒化ホウ素を表面処理したフィラーがより好ましく、表面処理シリカフィラーが更に好ましい。(E)成分は、低膨張性及び耐熱性を向上する観点から、表面処理シリカフィラーを含むことが好ましく、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有するシリカフィラーを含むことがより好ましく、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、又はフェニルアミノ基を有する表面処理シリカフィラーを含むことが更に好ましく、(メタ)アクリロイル基を有する表面処理シリカフィラーを含むことがより一層好

ましい。

[0059] 表面処理フィラーの含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として5質量%以上、6質量%以上、7質量%以上、8質量%以上、9質量%以上、又は10質量%以上であってもよく、35質量%以下、30質量%以下、28質量%以下、25質量%以下、20質量%以下、又は15質量%以下であってもよい。解像性及び低熱膨張率の観点から、表面処理フィラーの含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として5～35質量%、6～30質量%、7～28質量%、8～25質量%、9～20質量%、又は10～15質量%であってもよい。表面処理フィラーの含有量が上記範囲内であると、低熱膨張率、耐熱性、絶縁信頼性、耐熱衝撃性、解像性、膜強度等をより向上させることができる。

[0060] 表面処理フィラーの平均粒径は、解像性の観点から、0.01 μm 以上、0.1 μm 以上、又は0.2 μm 以上であってもよく、5.0 μm 以下、4.0 μm 以下、又は3.0 μm 以下であってもよい。

[0061] (E)成分は、上述した表面処理フィラー以外の無機フィラーを更に含んでもよい。無機フィラーとしては、例えば、チタン酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、チタン酸鉛、チタン酸ジルコン酸鉛、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛、酸化ガリウム、スピネル、ムライト、コーディエライト、タルク、チタン酸アルミニウム、イットリア含有ジルコニア、硫酸バリウム、ケイ酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化亜鉛、及びチタン酸マグネシウムが挙げられる。上記無機フィラーは、表面処理されていてもよい。

[0062] (E)成分は、解像性を向上する観点から、硫酸バリウムを更に含んでもよい。(E)成分は、光感度を向上する観点から、表面処理シリカフィラーと、硫酸バリウムとを含んでもよく、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、又はフェニルアミノ基を有する表面処理シリカフィラーと、硫酸バリウムとを含むことが好ましく、(メタ)アクリロイル基を有する表面処理シリカフィラーと、硫酸バリウムとを含むことがより好ましい。硫酸バリウムは、

表面処理されていてもよい。

[0063] 硫酸バリウムの含有量は、感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として5～30質量%、10～25質量%、12～20質量%、又は14～18質量%であってもよい。

[0064] ((F)成分：光重合性化合物)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、感度及び解像性を向上する観点から、(F)成分として、酸性基を有しない光重合性化合物を更に含有してもよい。(F)成分は、1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてよい。

[0065] (F)成分としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアルキル(メタ)アクリレート；エチレングリコール、メトキシテトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール等のグリコールのモノ又はジ(メタ)アクリレート；N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド等の(メタ)アクリルアミド化合物；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等のアミノアルキル(メタ)アクリレート；ヘキサングリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトール、トリス-2-ヒドロキシエチルイソシアヌレート等の多価アルコール又はこれらのエチレンオキサイドあるいはプロピレンオキサイド付加物の多価(メタ)アクリレート；フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのポリエトキシジ(メタ)アクリレート等のフェノール化合物のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物の(メタ)アクリレート化合物；グリセリンジグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート等のグリシジルエーテルの(メタ)アクリレート化合物；及びメラミン(メタ)アクリレートが挙げられる。

[0066] 光硬化による架橋密度を上げ耐熱性及び電気絶縁性を向上させる観点から、(F)成分は、エチレン性不飽和基を3以上有する光重合性化合物を含ん

でもよい。エチレン性不飽和基を3以上有する光重合性化合物としては、例えば、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタントリ（メタ）アクリレート、EO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、EO、PO変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ（メタ）アクリレート、及びジペンタエリスリトールヘキサアクリレートが挙げられる。

[0067] （（G）成分：顔料）

本実施形態の感光性樹脂組成物は、製造装置の識別性又は外観を向上させる観点から、（G）成分として顔料を更に含有してもよい。（G）成分としては、配線を隠蔽する等の際に所望の色を発色する着色剤を用いることができる。（G）成分としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、アイオディンググリーン、ジアゾイエロー、クリスタルバイオレット、酸化チタン、カーボンブラック、及びナフタレンブラックが挙げられる。

[0068] （G）成分の含有量は、配線をより隠蔽させる観点から、感光性樹脂組成物中の固形分全量を基準として、0.1～10質量%、0.5～8質量%、又は1～5質量%であってもよい。

[0069] （その他の成分）

本実施形態に係る感光性樹脂組成物には、必要に応じて、各種添加剤を更に含有してもよい。添加剤としては、例えば、ヒドロキノン、メチルヒドロキノン、ヒドロキノンモノメチルエーテル、カテコール、ピロガロール等の重合禁止剤；ベントン、モンモリロナイト等の増粘剤；シリコーン系、フッ素系、ビニル樹脂系の消泡剤；シランカップリング剤；及び臭素化エポキシ化合物、酸変性臭素化エポキシ化合物、アンチモン化合物、ホスフェート化合物、芳香族縮合リン酸エステル、含ハロゲン縮合リン酸エステル等

の難燃剤が挙げられる。

[0070] (溶剤)

本実施形態に係る感光性樹脂組成物は、各成分を溶解・分散させるための溶剤を含有することにより、基板上への塗布を容易にし、均一な厚さの塗膜を形成できる。

[0071] 溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン；トルエン、キシレン、テトラメチルベンゼン等の芳香族炭化水素；メチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、メチルカルビトール、ブチルカルビトール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等のグリコールエーテル；酢酸エチル、酢酸ブチル、ブチルセロソルブアセテート、カルビトールアセテート等のエステル；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素；及び石油エーテル、石油ナフサ、水添石油ナフサ、ソルベントナフサ等の石油系溶剤が挙げられる。溶剤は1種を単独で又は2種以上を組み合わせ用いてよい。

[0072] 溶剤の配合量は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物中の溶剤の割合が10～50質量%、20～40質量%、又は25～35質量%であってもよい。

[0073] 本実施形態の感光性樹脂組成物は、上述の各成分をロールミル、ビーズミル等で均一に混合することにより調製することができる。

[0074] [感光性エレメント]

本実施形態に係る感光性エレメントは、支持フィルムと、上述した感光性樹脂組成物を含む感光層とを備える。図1は、本実施形態に係る感光性エレメントを模式的に示す断面図である。図1に示されるように、感光性エレメント1は、支持フィルム10と、支持フィルム10上に形成された感光層20とを備えている。

[0075] 感光性エレメント1は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物を、リバースロールコート、グラビアロールコート、コンマコート、カーテンコート等の

公知の方法で支持フィルム 10 上に塗布した後、塗膜を乾燥して感光層 20 を形成することで作製することができる。

[0076] 支持フィルムとしては、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステルフィルム；及びポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンフィルムが挙げられる。支持フィルムの厚さは、例えば、5～100 μm であってもよい。感光層の厚さは、例えば、5～50 μm 、5～40 μm 、又は10～30 μm であってもよい。支持フィルムの表面粗さは特に限定されないが、算術平均粗さ（Ra）が、1000 nm 以下、500 nm 以下、又は250 nm 以下であってもよい。

[0077] 塗膜の乾燥は、熱風乾燥、遠赤外線又は近赤外線を用いた乾燥を用いることができる。乾燥温度は、60～120℃、70～110℃、又は80～100℃であってもよい。乾燥時間は、1～60分、2～30分、又は5～20分であってもよい。

[0078] 感光層 20 上には、感光層 20 を被覆する保護フィルム 30 を更に備えていてもよい。感光性エレメント 1 は、感光層 20 の支持フィルム 10 と接する面とは反対側の面に保護フィルム 30 を積層することもできる。保護フィルム 30 としては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン等の重合体フィルムを用いてもよい。

[0079] [プリント配線板]

本実施形態に係るプリント配線板は、本実施形態に係る感光性樹脂組成物の硬化物を含む永久レジストを具備する。これにより、耐HAST性及び耐TCIT性を向上することができる。

[0080] 本実施形態に係るプリント配線板の製造方法は、基板上に、上述の感光性樹脂組成物又は感光性エレメントを用いて感光層を形成する工程と、感光層を露光及び現像してレジストパターンを形成する工程と、レジストパターンを硬化して永久レジストを形成する工程と、を備える。以下、各工程の一例について説明する。

[0081] まず、銅張積層板等の基板を準備し、該基板上に、感光層を形成する。感

光層は、基板上に感光性樹脂組成物を塗布し乾燥することで形成してもよい。感光性樹脂組成物を塗布する方法としては、例えば、スクリーン印刷法、スプレー法、ロールコート法、カーテンコート法、及び静電塗装法が挙げられる。乾燥温度は、 $60\sim120^{\circ}\text{C}$ 、 $70\sim110^{\circ}\text{C}$ 、又は $80\sim100^{\circ}\text{C}$ であってもよい。乾燥時間は、 $1\sim7$ 分間、 $1\sim6$ 分間、又は $2\sim5$ 分間であってもよい。

[0082] 感光層は、基板上に、感光性エレメントから保護フィルムを剥離して感光層をラミネートすることで形成してもよい。感光層をラミネートする方法としては、例えば、ラミネータを用いて熱ラミネートする方法が挙げられる。

[0083] 次に、感光層にネガフィルムを直接接触又は支持フィルムを介して接触させて、活性光線を照射して露光する。活性光線としては、例えば、電子線、紫外線、及びX線が挙げられ、好ましくは紫外線である。光源としては、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、ハロゲンランプ等を使用することができる。露光量は、 $10\sim2000\text{ mJ/cm}^2$ 、 $100\sim1500\text{ mJ/cm}^2$ 、又は $300\sim1000\text{ mJ/cm}^2$ であってもよい。

[0084] 露光後、未露光部を現像液で除去することにより、レジストパターンを形成する。現像方法としては、例えば、ディッピング法及びスプレー法が挙げられる。現像液としては、例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウム等のアルカリ水溶液が使用できる。

[0085] レジストパターンに対して、後露光及び後加熱の少なくとも一方の処理をすることによって、パターン硬化膜（永久レジスト）を形成することができる。後露光の露光量は、 $100\sim5000\text{ mJ/cm}^2$ 、 $500\sim2000\text{ mJ/cm}^2$ 、又は $700\sim1500\text{ J/cm}^2$ であってもよい。後加熱の加熱温度は、 $100\sim200^{\circ}\text{C}$ 、 $120\sim180^{\circ}\text{C}$ 、又は $135\sim165^{\circ}\text{C}$ であってもよい。後加熱の加熱時間は、 $5\text{分}\sim12\text{時間}$ 、 $10\text{分}\sim6\text{時間}$ 、又は $30\text{分}\sim2\text{時間}$ であってもよい。

[0086] 本実施形態に係る永久レジストは、半導体素子の層間絶縁層又は表面保護

層として用いることができる。上述の感光性樹脂組成物の硬化膜から形成された層間絶縁層又は表面保護層を備える半導体素子、該半導体素子を含む電子デバイスを作製することができる。半導体素子は、例えば、多層配線構造、再配線構造等を有する、メモリ、パッケージ等であってよい。電子デバイスとしては、例えば、携帯電話、スマートフォン、タブレット型端末、パソコン、及びハードディスクサスペンションが挙げられる。本実施形態に係る感光性樹脂組成物により形成されるパターン硬化膜を備えることで、信頼性に優れた半導体素子及び電子デバイスを提供することができる。

実施例

[0087] 以下、実施例により本開示を更に詳細に説明するが、本開示はこれらの実施例に限定されるものではない。

[0088] (合成例 1)

ビスフェノール F ノボラック型エポキシ樹脂 (DIC 株式会社製、商品名「EXA-7376」) 350 質量部、アクリル酸 70 質量部、メチルヒドロキノン 0.5 質量部、及びカルビトールアセテート 120 質量部を 90℃で攪拌しながら混合した。混合液を 60℃に冷却し、トリフェニルホスフィン 2 質量部を加え、100℃で溶液の酸価が 1 mg KOH/g 以下になるまで反応させた。反応液に、テトラヒドロ無水フタル酸 98 質量部及びカルビトールアセテート 85 質量部を加え、80℃に加熱して 6 時間反応させた。その後、反応液を室温 (25℃) に冷却し、(A) 成分としての酸変性エポシアクリレート (A-1) の溶液 (固形分濃度: 73 質量%) を得た。

[0089] (B) ~ (G) 成分として、以下の材料を準備した。

B-1: 水酸基を有するポリエステル系エラストマー (昭和電工マテリアルズ株式会社製、商品名「エスペル 1612」)

B-2: 水酸基を有するポリエステル系エラストマー (昭和電工マテリアルズ株式会社製、商品名「エスペル 1620」)

B-3: カルボン酸変性ブタジエン-アクリロニトリル共重合体 (JSR 株式会社製、商品名「XER-91」)

C-1 : 2-メチルー [4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパン (IGM Resins B. V. 製、商品名「Omira d 907」)

C-2 : 2, 4-ジエチルチオキサントン (日本化薬株式会社製、商品名「DET X-S」)

D-1 : ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 (三菱ケミカル株式会社製、商品名「JER 828」)

D-2 : メラミン (三井化学株式会社製)

E-1 : メタクリロイル基を有するシリカフィラー (平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$) (株式会社アドマテックス製)

E-2 : ビニル基を有するシリカフィラー (平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$) (株式会社アドマテックス製)

E-3 : エポキシ基を有するシリカフィラー (平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$) (株式会社アドマテックス製)

E-4 : フェニルアミノ基を有するシリカフィラー (平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$) (株式会社アドマテックス製)

E-5 : 未処理のシリカフィラー (平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$) (株式会社アドマテックス製、商品名「SOC 2」)

E-6 : 硫酸バリウム (平均粒径 $1.0 \mu\text{m}$) (日本ソルベイ株式会社製、商品名「ASA」)

F-1 : ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート (日本化薬株式会社製、商品名「DPHA」)

G-1 : フタロシアニングリーン

[0090] [感光性樹脂組成物]

表 1 又は表 2 に示す配合量 (質量部、固形分換算量) で各成分を配合し、3 本ロールミルで混練した。その後、固形分濃度が 60 質量%になるようにカルビトールアセテートを加えて、感光性樹脂組成物を調製した。

[0091] (光感度)

感光性樹脂組成物を120メッシュのテトロンスクリーンを用いて銅張り積層板上に塗布し、熱風循環式乾燥機で、80℃で30分間乾燥して厚さ約30 μ mの感光層を形成した。感光層にステップタレット21段（ストファー社製）を密着させ、積算露光量500mJ/cm²の紫外線を照射した。次いで、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液を用いて、60秒間、1.8kgf/cm²の圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像した。現像後、現像されずに残った感光層の段数を確認し、以下の基準で評価した。

A：現像されずに残った感光層の段数が8段以上であった。

B：現像されずに残った感光層の段数が5～7段であった。

C：現像されずに残った感光層の段数が4段以下であった。

[0092]（耐TC特性）

現像後、150℃で1時間加熱して、銅張積層基板上に開口パターンが形成された永久マスクレジストを有する試験板を作製した。試験片に対して、-55℃で30分間及び125℃で30分間を1サイクルとして温度サイクル試験を実施し、1500サイクル及び2000サイクルの時点で試験片を目視及び光学顕微鏡で観察し、以下の基準で評価した。

A：2000サイクルでクラックの発生が確認されなかった。

B：1500サイクルでクラックの発生が確認されなかったが、2000サイクルでクラックの発生が確認された。

C：1500サイクルでクラックの発生が確認された。

[0093]（耐HAST性）

厚さ12 μ mの銅箔をガラスエポキシ基材に積層したプリント配線板用基板（昭和電工マテリアルズ株式会社製、商品名「MCL-E-679」）の銅表面を、エッチングによりライン/スペースが28 μ m/32 μ mのくし型電極を形成した基板を準備した。この基板上に感光性樹脂組成物を120メッシュのテトロンスクリーンを用いて銅張り積層板上に塗布し、熱風循環式乾燥機で、80℃で30分間乾燥して厚さ約30 μ mの感光層を形成した。上述のように感光性エレメントの硬化膜を形成した評価基板を作製した。

評価基板を 135°C 、 $85\% \text{RH}$ の条件下、 $\text{DC } 5 \text{ V}$ の電圧を印加した状態で 200 時間晒した後、抵抗値を測定し、以下の基準で評価した。

A : 抵抗値が $1 \times 10^7 \Omega$ 以上であった。

B : 抵抗値が $1 \times 10^6 \Omega$ 以上 $1 \times 10^7 \Omega$ 未満であった。

C : 抵抗値が $1 \times 10^6 \Omega$ 未満であった。

[0094] [表1]

実施例		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
(A)	A-1	45	43	48	45	43	48	45	43	48	45	43	48
(B)	B-1	13	—	—	13	—	—	13	—	—	13	—	—
	B-2	—	13	—	—	13	—	—	13	—	—	13	—
	B-3	—	—	5	—	—	5	—	—	5	—	—	5
(C)	C-1	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
	C-2	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
(D)	D-1	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	D-2	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
(E)	E-1	16	16	16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	E-2	—	—	—	16	16	16	—	—	—	—	—	—
	E-3	—	—	—	—	—	—	16	16	16	—	—	—
	E-4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	16	16	16
	E-6	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
(F)	F-1	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6	6
(G)	G-1	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
耐TCT性		A	A	A	A	A	A	B	B	B	B	B	B
耐HAST性		A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
光感度		A	A	A	B	B	B	B	B	B	B	B	B

[0095]

[表2]

比較例		1	2	3	4
(A)	A-1	57	45	43	48
(B)	B-1	－	13	－	－
	B-2	－	－	13	－
	B-3	－	－	－	5
(C)	C-1	4.5	4.5	4.5	4.5
	C-2	0.8	0.8	0.8	0.8
(D)	D-1	13	13	13	13
	D-2	4	4	4	4
(E)	E-5	16	16	16	16
	E-6	20	20	20	20
(F)	F-1	6	6	6	6
(G)	G-1	1.5	1.5	1.5	1.5
耐TCT性		C	C	C	C
耐HAST性		C	C	C	C
光感度		C	C	C	C

符号の説明

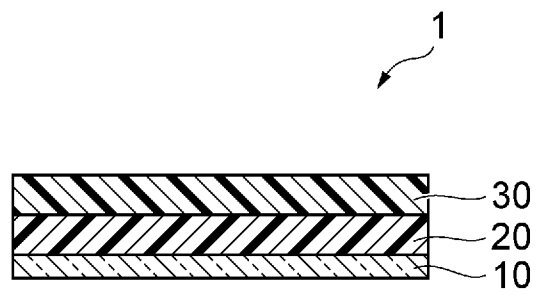
[0096] 1…感光性エレメント、10…支持フィルム、20…感光層、30…保護フィルム。

請求の範囲

- [請求項1] (A) 酸変性ビニル基含有樹脂、(B) エラストマー、(C) 光重合開始剤、(D) 硬化剤、及び(E) 無機フィラーを含有し、
前記無機フィラーが、表面処理フィラーを含む、永久レジスト用の感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記表面処理フィラーが、光反応性の官能基又は熱反応性の官能基を有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記表面処理フィラーが、(メタ)アクリロイル基、ビニル基、エポキシ基、及びフェニルアミノ基からなる群より選ばれる少なくとも1種の基を有する、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記表面処理フィラーが、表面処理シリカフィラーである、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 前記表面処理フィラーの含有量が、前記感光性樹脂組成物の固形分全量を基準として7～28質量%である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項6] 前記無機フィラーが、前記表面処理シリカフィラーと、硫酸バリウムとを含む、請求項4に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項7] 前記表面処理シリカフィラーが、(メタ)アクリロイル基、エポキシ基、又はフェニルアミノ基を有する、請求項6に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項8] 前記表面処理シリカフィラーが、(メタ)アクリロイル基を有する、請求項6に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項9] 支持フィルムと、前記支持フィルム上に形成された感光層とを備え、
前記感光層が、請求項1～8のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を含む、感光性エレメント。
- [請求項10] 請求項1～8のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物の硬化物を含む永久レジストを具備する、プリント配線板。

- [請求項11] 基板上に、請求項 1 ～ 8 のいずれか一項に記載の感光性樹脂組成物を用いて感光層を形成する工程と、
 前記感光層を露光及び現像してレジストパターンを形成する工程と、
 、
 前記レジストパターンを硬化して永久レジストを形成する工程と、
 を備える、プリント配線板の製造方法。
- [請求項12] 基板上に、請求項 9 に記載の感光性エレメントを用いて感光層を形成する工程と、
 前記感光層を露光及び現像してレジストパターンを形成する工程と、
 、
 前記レジストパターンを硬化して永久レジストを形成する工程と、
 を備える、プリント配線板の製造方法。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G03F 7/004**(2006.01)i

FI: G03F7/004 501

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G03F7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996
 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2023
 Registered utility model specifications of Japan 1996-2023
 Published registered utility model applications of Japan 1994-2023

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2011-215392 A (FUJIFILM CORP) 27 October 2011 (2011-10-27) claims, paragraphs [0010], [0079]-[0092], examples	1-12
Y		2-3, 6-8
X	JP 2011-095731 A (FUJIFILM CORP) 12 May 2011 (2011-05-12) claims, paragraphs [0034]-[0045], [0079], [0099], examples	1-5, 7-12
Y		2-3, 6-8
X	JP 2018-097140 A (HITACHI CHEMICAL CO LTD) 21 June 2018 (2018-06-21) claims, paragraphs [0055]-[0059], [0064]-[0074], [0082], [0089], examples	1-7, 9-12
Y		2-3, 6-8
X	JP 2020-197603 A (SHOWA DENKO MAT CO LTD) 10 December 2020 (2020-12-10) claims, paragraphs [0046], [0055], examples	1-7, 9-12
Y		2-3, 6-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 “&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 March 2023

Date of mailing of the international search report

04 April 2023

Name and mailing address of the ISA/JP

Japan Patent Office (ISA/JP)
 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915
 Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2023/001385**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2021/157282 A1 (TAIYO INK MFG CO LTD) 12 August 2021 (2021-08-12) claims, paragraphs [0036]-[0044], examples	1-12
Y		2-3, 6-8
X	WO 2019/230616 A1 (GOO CHEMICAL CO., LTD.) 05 December 2019 (2019-12-05) claims, paragraphs [0028], [0108], [0112]-[0116], [0151], [0158], examples	1, 4-6, 9-12
Y		2-3, 6-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2023/001385

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2011-215392	A	27 October 2011	KR 10-2011-0109919 TW 201211691	A A
JP	2011-095731	A	12 May 2011	TW 201128310	A
JP	2018-097140	A	21 June 2018	(Family: none)	
JP	2020-197603	A	10 December 2020	(Family: none)	
WO	2021/157282	A1	12 August 2021	CN 114945611 KR 10-2022-0137873 TW 202146501	A A A
WO	2019/230616	A1	05 December 2019	KR 10-2020-0028438 CN 111095102 TW 202004343	A A A

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i FI: G03F7/004 501		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの 日本国実用新案公報 1922-1996年 日本国公開実用新案公報 1971-2023年 日本国実用新案登録公報 1996-2023年 日本国登録実用新案公報 1994-2023年		
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2011-215392 A（富士フイルム株式会社）27.10.2011（2011-10-27） 特許請求の範囲， [0010]， [0079] - [0092]， 実施例	1-12
Y		2-3, 6-8
X	JP 2011-095731 A（富士フイルム株式会社）12.05.2011（2011-05-12） 特許請求の範囲， [0034] - [0045]， [0079]， [0099]， 実施例	1-5, 7-12
Y		2-3, 6-8
X	JP 2018-097140 A（日立化成株式会社）21.06.2018（2018-06-21） 特許請求の範囲， [0055] - [0059]， [0064] - [0074]， [0082]， [0089]， 実施例	1-7, 9-12
Y		2-3, 6-8
X	JP 2020-197603 A（昭和電工マテリアルズ株式会社）10.12.2020（2020-12-10） 特許請求の範囲， [0046]， [0055]， 実施例	1-7, 9-12
Y		2-3, 6-8
☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの “E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの “L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの “Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 20.03.2023		国際調査報告の発送日 04.04.2023
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 福田 由紀 2C 9112 電話番号 03-3581-1101 内線 3221

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	WO 2021/157282 A1 (太陽インキ製造株式会社) 12.08.2021 (2021 - 08 - 12) 特許請求の範囲, [0036] - [0044], 実施例	1-12
Y		2-3, 6-8
X	WO 2019/230616 A1 (瓦応化学工業株式会社) 05.12.2019 (2019 - 12 - 05) 特許請求の範囲, [0028], [0108], [0112] - [0116], [0151], [0158], 実施例	1, 4-6, 9-12
Y		2-3, 6-8

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2023/001385

引用文献			公表日	パテントファミリー文献			公表日
JP	2011-215392	A	27.10.2011	KR 10-2011-0109919	A		
				TW 201211691	A		
JP	2011-095731	A	12.05.2011	TW 201128310	A		
JP	2018-097140	A	21.06.2018	(ファミリーなし)			
JP	2020-197603	A	10.12.2020	(ファミリーなし)			
WO	2021/157282	A1	12.08.2021	CN 114945611	A		
				KR 10-2022-0137873	A		
				TW 202146501	A		
WO	2019/230616	A1	05.12.2019	KR 10-2020-0028438	A		
				CN 111095102	A		
				TW 202004343	A		