

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報(B2)

(11)特許番号
特許第7476899号
(P7476899)

(45)発行日 令和6年5月1日(2024.5.1)

(24)登録日 令和6年4月22日(2024.4.22)

(51)国際特許分類

F I

G 0 3 F	7/027(2006.01)	G 0 3 F	7/027	5 1 5
G 0 3 F	7/004(2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 0 1
H 0 5 K	1/03 (2006.01)	G 0 3 F	7/004	5 1 2
		G 0 3 F	7/027	5 0 2
		H 0 5 K	1/03	6 1 0 L

請求項の数 14 (全34頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2021-539752(P2021-539752)
 (86)(22)出願日 令和1年8月14日(2019.8.14)
 (86)国際出願番号 PCT/JP2019/031909
 (87)国際公開番号 WO2021/029021
 (87)国際公開日 令和3年2月18日(2021.2.18)
 審査請求日 令和4年7月7日(2022.7.7)
 前置審査

(73)特許権者 000004455
株式会社レゾナック
東京都港区東新橋一丁目9番1号
 (74)代理人 110002620
弁理士法人大谷特許事務所
 (72)発明者 阿部 宏平
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
昭和電工マテリアルズ株式会社内
 (72)発明者 木村 美華
東京都千代田区丸の内一丁目9番2号
昭和電工マテリアルズ株式会社内
 審査官 塚田 剛士

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、多層プリント配線板及び半導体パッケージ、並びに多層プリント配線板の製造方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物、

(B) エポキシ樹脂、

(C) 活性エステル化合物、及び

(G) 無機充填材、

を含有し、

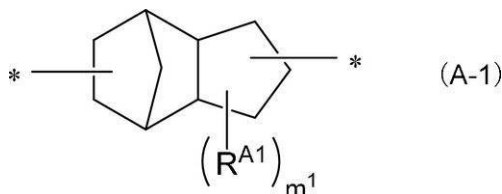
前記(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物が、下記一般式

(A-1) で表される脂環式構造を含み、

前記(B) エポキシ樹脂として、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びアラルキル型エポキシ樹脂を含有し、

前記(G) 無機充填材の含有量が、感光性樹脂組成物の固形分全量基準で30~80質量%である、フォトリソグラフィによって形成されたビアを有する層間絶縁層の形成に用いられる、感光性樹脂組成物。

【化1】



10

20

(式中、 R^{A1} は炭素数1～12のアルキル基を表し、前記脂環式構造中のどこに置換していてもよい。 m^1 は0～6の整数である。*は他の構造への結合部位である。)

【請求項2】

前記(A)エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物の酸価が、20～200mg KOH/gである、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

前記(C)活性エステル化合物が、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する化合物であり、前記2個以上の活性エステル基が、多価カルボン酸化合物と、フェノール性水酸基を有する化合物と、から形成される活性エステル基である、請求項1又は2に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項4】

前記(A)エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物の酸性置換基と、前記(B)エポキシ樹脂のエポキシ基との当量比[エポキシ基/酸性置換基]が、0.5～6.0であり、前記(B)エポキシ樹脂のエポキシ基と、前記(C)活性エステル化合物の活性エステル基との当量比[活性エステル基/エポキシ基]が、0.01～0.4である、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項5】

さらに、(D)2個以上のエチレン性不飽和基を有し、酸性置換基を有さない架橋剤を含有する、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項6】

前記(D)2個以上のエチレン性不飽和基を有し、酸性置換基を有さない架橋剤が、脂環式骨格を有するジ(メタ)アクリレートである、請求項5に記載の感光性樹脂組成物。

20

【請求項7】

さらに、(E)エラストマを含有し、該(E)エラストマとして、エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有するエラストマを含有する、請求項1～6のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項8】

さらに、(F)光重合開始剤を含有する、請求項1～7のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項9】

さらに、(H)硬化促進剤を含有する、請求項1～8のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

30

【請求項10】

前記(G)無機充填材の平均粒径が、0.15～0.7 μ mである、請求項1～9のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項11】

請求項1～10のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物からなる、フォトリソグラフィによって形成されたビアを有する層間絶縁層の形成に用いられる、感光性樹脂フィルム。

【請求項12】

請求項1～10のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物、又は請求項11に記載の感光性樹脂フィルムを用いて形成される、フォトリソグラフィによって形成されたビアを有する層間絶縁層を含有してなる多層プリント配線板。

40

【請求項13】

請求項12に記載の多層プリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージ。

【請求項14】

下記工程(1)～(4)を含む、多層プリント配線板の製造方法。

工程(1)：請求項11に記載の感光性樹脂フィルムを、回路基板の片面又は両面にラミネートする工程。

工程(2)：前記工程(1)でラミネートされた感光性樹脂フィルムに対して露光及び現像することによって、ビアを有する層間絶縁層を形成する工程。

50

工程（３）：前記ビア及び前記層間絶縁層を粗化处理する工程。

工程（４）：前記層間絶縁層上に回路パターンを形成する工程。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、感光性樹脂組成物、感光性樹脂フィルム、多層プリント配線板及び半導体パッケージ、並びに多層プリント配線板の製造方法に関する。

【背景技術】

【０００２】

近年、電子機器の小型化及び高性能化が進み、多層プリント配線板は、回路層数の増加、配線の微細化による高密度化が進行している。特に、半導体チップが搭載されるＢＧＡ（ボールグリッドアレイ）、ＣＳＰ（チップサイズパッケージ）等の半導体パッケージ基板の高密度化は著しく、配線の微細化に加え、絶縁膜の薄膜化及び層間接続用のビア（ビアホールとも称される）のさらなる小径化が求められている。

10

【０００３】

従来から採用されてきたプリント配線板の製造方法として、層間絶縁層と導体回路層を順次積層して形成するビルドアップ方式（例えば、特許文献１参照）による多層プリント配線板の製造方法が挙げられる。多層プリント配線板では、回路の微細化に伴い、回路をめっきにより形成する、セミアディティブ工法が主流となっている。

従来のセミアディティブ工法では、例えば、（１）導体回路上に熱硬化性樹脂フィルムをラミネートし、該熱硬化性樹脂フィルムを加熱によって硬化させて「層間絶縁層」を形成する。（２）次に、層間接続用のビアをレーザ加工により形成し、アルカリ過マンガン酸処理等によってデスマ処理及び粗化处理を行う。（３）その後、基板に無電解銅めっき処理を施し、レジストを用いてパターン形成後、電気銅めっきを行うことにより、銅の回路層を形成する。（４）次いで、レジストを剥離し、無電解層のフラッシュエッチングを行うことにより、銅の回路が形成されてきた。

20

【０００４】

前述のように、熱硬化性樹脂フィルムを硬化して形成された層間絶縁層にビアを形成する方法としてはレーザ加工が主流であったが、レーザ加工機を用いたレーザ照射によるビアの小径化は限界に達しつつある。さらに、レーザ加工機によるビアの形成では、それぞれのビアホールを一つずつ形成する必要があり、高密度化によって多数のビアを設ける必要がある場合、ビアの形成に多大な時間を要し、製造効率が悪いという問題がある。

30

【０００５】

このような状況下、多数のビアを一括で形成可能な方法として、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂、光重合性化合物、光重合開始剤、無機充填材、及びシラン化合物を含有し、無機充填材の含有量が１０～８０質量％である感光性樹脂組成物を用いて、フォトリソグラフィ法によって、複数の小径ビアを一括で形成する方法が提案されている（例えば、特許文献２参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

40

【０００６】

【文献】特開平７－３０４９３１号公報

【文献】特開２０１７－１１６６５２号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【０００７】

特許文献２では、層間絶縁層又は表面保護層の材料として、従来の熱硬化性樹脂組成物の代わりに感光性樹脂組成物を用いることに起因するめっき銅との接着性の低下の抑制を課題の１つとし、さらに、ビアの解像性、シリコン素材の基板及びチップ部品との密着性も課題とし、これらを解決したとしている。

50

【 0 0 0 8 】

ところで、近年、基板材料は、6 GHz を超える周波数帯の電波が使用される第五世代移動通信システム（5G）アンテナ及び30～300 GHz の周波数帯の電波が使用されるミリ波レーダーへの適用が要求されている。そのためには、10 GHz 帯以上における誘電特性がより一層改善された樹脂組成物の開発が必要である。しかしながら、特許文献2の技術では、諸特性を良好に維持したまま、更なる誘電特性の向上を達成することが困難であった。

【 0 0 0 9 】

そこで、本発明の課題は、優れた誘電特性を有する感光性樹脂組成物及びその製造方法、該感光性樹脂組成物を用いた感光性樹脂フィルム、多層プリント配線板及びその製造方法、並びに半導体パッケージを提供することにある。

10

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、下記の本発明によって、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、下記の[1]～[16]に関する。

[1] (A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物、

(B) エポキシ樹脂、及び

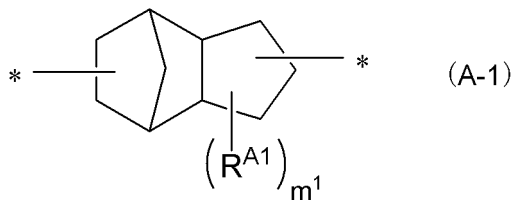
(C) 活性エステル化合物、

を含有する、感光性樹脂組成物。

20

[2] 前記(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物が、下記一般式(A-1)で表される脂環式構造を含む、上記[1]に記載の感光性樹脂組成物。

【化1】



(式中、 R^{A1} は炭素数1～12のアルキル基を表し、前記脂環式構造中のどこに置換していてもよい。 m^1 は0～6の整数である。*は他の構造への結合部位である。)

30

[3] 前記(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物の酸価が、20～200 mg KOH/gである、上記[1]又は[2]に記載の感光性樹脂組成物。

[4] 前記(B) エポキシ樹脂として、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びアラルキル型エポキシ樹脂を含有する、上記[1]～[3]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[5] 前記(C) 活性エステル化合物が、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する化合物であり、前記2個以上の活性エステル基が、多価カルボン酸化合物と、フェノール性水酸基を有する化合物と、から形成される活性エステル基である、上記[1]～[4]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[6] 前記(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物の酸性置換基と、前記(B) エポキシ樹脂のエポキシ基との当量比[エポキシ基/酸性置換基]が、0.5～6.0であり、前記(B) エポキシ樹脂のエポキシ基と、前記(C) 活性エステル化合物の活性エステル基との当量比[活性エステル基/エポキシ基]が、0.01～0.4である、上記[1]～[5]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

40

[7] さらに、(D) 2個以上のエチレン性不飽和基を有し、酸性置換基を有さない架橋剤を含有する、上記[1]～[6]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[8] さらに、(E) エラストマを含有し、該(E) エラストマとして、エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有するエラストマを含有する、上記[1]～[7]のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[9] さらに、(F) 光重合開始剤を含有する、上記[1]～[8]のいずれかに記載の

50

感光性樹脂組成物。

[1 0] さらに、(G) 無機充填材を、感光性樹脂組成物の固形分全量基準で、1 0 ~ 8 0 質量%含有する、上記[1] ~ [9] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[1 1] さらに、(H) 硬化促進剤を含有する、上記[1] ~ [1 0] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[1 2] フォトビア及び層間絶縁層からなる群から選択される1種以上の形成に用いられる、上記[1] ~ [1 1] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物。

[1 3] 上記[1] ~ [1 2] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物からなる、感光性樹脂フィルム。

[1 4] 上記[1] ~ [1 2] のいずれかに記載の感光性樹脂組成物、又は上記[1 3] に記載の感光性樹脂フィルムを用いて形成される層間絶縁層を含有してなる多層プリント配線板。

10

[1 5] 上記[1 4] に記載の多層プリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージ。

[1 6] 下記工程(1) ~ (4) を含む、多層プリント配線板の製造方法。

工程(1) : 上記[1 3] に記載の感光性樹脂フィルムを、回路基板の片面又は両面にラミネートする工程。

工程(2) : 前記工程(1) でラミネートされた感光性樹脂フィルムに対して露光及び現像することによって、ビアを有する層間絶縁層を形成する工程。

工程(3) : 前記ビア及び前記層間絶縁層を粗化处理する工程。

20

工程(4) : 前記層間絶縁層上に回路パターンを形成する工程。

【発明の効果】

【 0 0 1 1 】

本発明によれば、優れた誘電特性を有する感光性樹脂組成物及びその製造方法、該感光性樹脂組成物を用いた感光性樹脂フィルム、多層プリント配線板及びその製造方法、並びに半導体パッケージを提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【 0 0 1 2 】

【図 1】本実施形態の感光性樹脂組成物の硬化物を表面保護膜及び層間絶縁膜の少なくとも一方として用いる多層プリント配線板の製造工程の一態様を示す模式図である。

30

【発明を実施するための形態】

【 0 0 1 3 】

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。さらに、本明細書において、感光性樹脂組成物中の各成分の含有率は、各成分に該当する物質が複数種存在する場合には、特に断らない限り、感光性樹脂組成物中に存在する当該複数種の物質の合計の含有率を意味する。

また、本明細書における記載事項を任意に組み合わせた態様も本発明に含まれる。

【 0 0 1 4 】

本明細書において、「樹脂成分」とは、後述する必要に応じて含有させてもよい無機充填材及び希釈剤を含まない成分の総量を意味する。

40

また、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水及び溶媒等の揮発する物質を除いた不揮発分のことであり、該樹脂組成物を乾燥させた際に、揮発せずに残る成分を示し、また25 付近の室温で液状、水飴状及びワックス状のものも含む。

【 0 0 1 5 】

本明細書中、「(メタ) アクリレート」とは「アクリレート又はメタクリレート」を意味し、他の類似する用語も同様の意である。

【 0 0 1 6 】

[感光性樹脂組成物]

本発明の一実施形態に係る(以下、単に本実施形態と称する場合がある。) の感光性樹脂組成物は、

50

- (A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物、
- (B) エポキシ樹脂、及び
- (C) 活性エステル化合物、

を含有する、感光性樹脂組成物である。

なお、本明細書において、上記成分はそれぞれ、(A)成分、(B)成分、(C)成分等と省略して称することがあり、その他の成分についても同様の略し方をすることがある。

【0017】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、誘電特性に優れると共に、フォトリソグラフィーによるビア形成（フォトビア形成とも称する。）に適しているため、フォトビア及び層間絶縁層からなる群から選択される1種以上の形成に好適である。そのため、本発明は、本実施形態の感光性樹脂組成物からなるフォトビア形成用感光性樹脂組成物、及び、本実施形態の感光性樹脂組成物からなる層間絶縁層用感光性樹脂組成物も提供する。

なお、本実施形態の感光性樹脂組成物は、ネガ型感光性樹脂組成物に好適である。

以下、感光性樹脂組成物が含有し得る各成分について詳述する。

【0018】

<(A) エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(A)成分として、エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有する光重合性化合物を含有する。

(A)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0019】

(A)成分は、エチレン性不飽和基を有することにより、光重合性を発現する化合物である。

(A)成分が有するエチレン性不飽和基としては、例えば、ビニル基、アリル基、プロパルギル基、ブテニル基、エチニル基、フェニルエチニル基、マレイミド基、ナジイミド基、(メタ)アクリロイル基等の光重合性を示す官能基が挙げられる。これらの中でも、反応性及びビアの解像性の観点から、(メタ)アクリロイル基が好ましい。

【0020】

(A)成分は、アルカリ現像を可能とする観点から、酸性置換基を有するものである。

(A)成分が有する酸性置換基としては、例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、フェノール性水酸基等が挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性の観点から、カルボキシ基が好ましい。

(A)成分の酸価は、好ましくは20~200mg KOH/g、より好ましくは40~180mg KOH/g、さらに好ましくは70~150mg KOH/g、特に好ましくは90~120mg KOH/gである。(A)成分の酸価が上記下限値以上であると、感光性樹脂組成物の希アルカリ溶液への溶解性が優れる傾向にあり、上記上限値以下であると、硬化物の誘電特性が優れる傾向にある。(A)成分の酸価は、実施例に記載の方法により測定することができる。

なお、酸価が異なる2種以上の(A)成分を併用してもよく、その場合、上記2種以上の(A)成分の酸価の荷重平均の酸価が、上記いずれかの範囲内となることが好ましい。

【0021】

(A)成分の重量平均分子量(Mw)は、好ましくは600~30,000、より好ましくは800~25,000、さらに好ましくは1,000~18,000である。(A)成分の重量平均分子量(Mw)が上記範囲であると、めっき銅との接着性、耐熱性及び絶縁信頼性が優れる傾向にある。ここで、本明細書において、重量平均分子量は以下の方法に従って測定した値である。

<重量平均分子量の測定方法>

重量平均分子量は、下記のGPC測定装置及び測定条件で測定し、標準ポリスチレンの検量線を使用して換算した値を重量平均分子量とした。また、検量線の作成は、標準ポリスチレンとして5サンプルセット(「PStQuick MP-H」及び「PStQuick B」、東ソー株式会社製)を用いた。

10

20

30

40

50

(G P C 測定装置)

G P C 装置 : 高速 G P C 装置「 H C L - 8 3 2 0 G P C」、検出器は示差屈折計又は U V、東ソー株式会社製

カラム : カラム T S K g e l S u p e r M u l t i p o r e H Z - H (カラム長さ : 1 5 c m、カラム内径 : 4 . 6 m m)、東ソー株式会社製

(測定条件)

溶媒 : テトラヒドロフラン (T H F)

測定温度 : 4 0

流量 : 0 . 3 5 m l / 分

試料濃度 : 1 0 m g / T H F 5 m l

注入量 : 2 0 μ l

10

【 0 0 2 2 】

(A) 成分は、誘電特性の観点から、脂環式骨格を含むことが好ましい。

(A) 成分が有する脂環式骨格としては、ビアの解像性、めっき銅との接着強度及び電気絶縁信頼性の観点から、環形成炭素数 5 ~ 2 0 の脂環式骨格が好ましく、環形成炭素数 5 ~ 1 8 の脂環式骨格がより好ましく、環形成炭素数 6 ~ 1 8 の脂環式骨格がさらに好ましく、環形成炭素数 8 ~ 1 4 の脂環式骨格が特に好ましく、環形成炭素数 8 ~ 1 2 の脂環式骨格が最も好ましい。

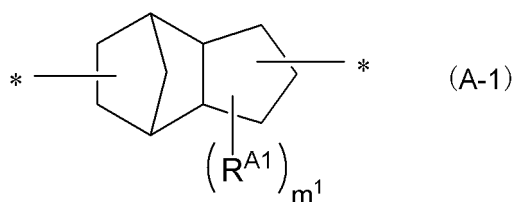
また、上記脂環式骨格は、ビアの解像性、めっき銅との接着強度及び電気絶縁信頼性の観点から、2 環以上からなることが好ましく、2 ~ 4 環からなることがより好ましく、3 環からなることがさらに好ましい。2 環以上の脂環式骨格としては、例えば、ノルボルナン骨格、デカリン骨格、ビシクロウンデカン骨格、ジシクロペンタジエン骨格等が挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性、めっき銅との接着強度及び電気絶縁信頼性の観点から、ジシクロペンタジエン骨格が好ましい。

20

同様の観点から、(A) 成分は、下記一般式 (A - 1) で表される脂環式構造を含むものが好ましい。

【 0 0 2 3 】

【 化 2 】



30

(式中、 R^{A1} は炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基を表し、上記脂環式構造中のどこに置換していてもよい。 m^1 は 0 ~ 6 の整数である。* は他の構造への結合部位である。)

【 0 0 2 4 】

上記一般式 (A - 1) 中、 R^{A1} が表す炭素数 1 ~ 1 2 のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n - プロピル基、イソプロピル基、n - ブチル基、イソブチル基、t - ブチル基、n - ペンチル基等が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数 1 ~ 6 のアルキル基が好ましく、炭素数 1 ~ 3 のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

40

m^1 は 0 ~ 6 の整数であり、0 ~ 2 の整数が好ましく、0 がより好ましい。

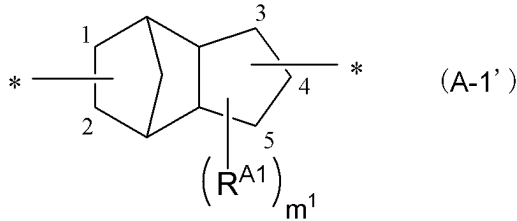
m^1 が 2 ~ 6 の整数である場合、複数の R^{A1} はそれぞれ同一であってもよいし、異なってもよい。さらに、複数の R^{A1} は、可能な範囲で同一炭素原子上に置換していてもよいし、異なる炭素原子上に置換していてもよい。

* は他の構造への結合部位であり、脂環式骨格上のいずれの炭素原子で結合されていてもよいが、下記一般式 (A - 1 ') 中の 1 又は 2 で示される炭素原子と、3 又は 4 のいずれかで示される炭素原子にて結合されていることが好ましい。

【 0 0 2 5 】

50

【化3】



(式中、 R^{A1} 、 m^1 及び*は、一般式(A-1)中のものと同じである。)

【0026】

(A)成分は、ビアの解像性及びめっき銅との接着性の観点から、(a1)エポキシ樹脂を(a2)エチレン性不飽和基含有有機酸で変性した化合物〔以下、(A')成分と称することがある。〕に、(a3)飽和基又は不飽和基含有多塩基酸無水物を反応させてなる酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂であることが好ましい。ここで、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂の「酸変性」とは酸性置換基を有することを意味し、「ビニル基」とはエチレン性不飽和基を意味し、「エポキシ樹脂」とは原料としてエポキシ樹脂を用いたことを意味し、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂は、必ずしもエポキシ基を有する必要はなく、エポキシ基を有していなくてもよい。

以下、(a1)エポキシ樹脂、(a2)エチレン性不飽和基含有有機酸及び(a3)飽和基又は不飽和基含有多塩基酸無水物から得られる(A)成分の好適な態様について説明する。

【0027】

((a1)エポキシ樹脂)

(a1)エポキシ樹脂としては、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。

(a1)エポキシ樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

(a1)エポキシ樹脂は、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等に分類される。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

【0028】

(a1)エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても種々のエポキシ樹脂に分類することができ、例えば、脂環式骨格を有するエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、その他のエポキシ樹脂等に分類することができる。これらの中でも、脂環式骨格を有するエポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

【0029】

- 脂環式骨格を有するエポキシ樹脂 -

脂環式骨格を有するエポキシ樹脂が有する脂環式骨格については、前述した(A)成分が有する脂環式骨格と同様に説明され、好ましい態様も同じである。

脂環式骨格を有するエポキシ樹脂としては、下記一般式(A-2)で表されるエポキシ樹脂が好ましい。

【0030】

10

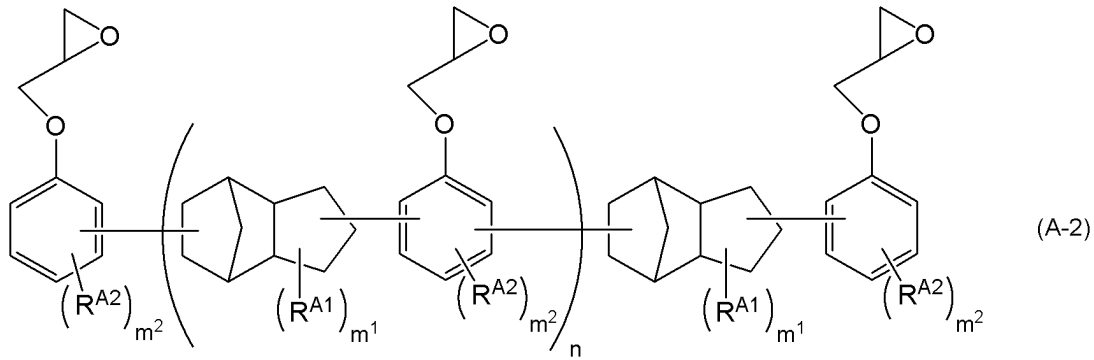
20

30

40

50

【化 4】



10

(式中、 R^{A1} は炭素数1～12のアルキル基を表し、上記脂環式骨格中のどこに置換していてもよい。 R^{A2} は炭素数1～12のアルキル基を表す。 m^1 は0～6の整数、 m^2 は0～3の整数である。 n は0～50の数である。)

【0031】

一般式(A-2)中、 R^{A1} は一般式(A-1)中の R^{A1} と同じであり、好ましい態様も同じである。

一般式(A-2)中の R^{A2} が表す炭素数1～12のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 t -ブチル基、 n -ペンチル基等が挙げられる。該アルキル基としては、炭素数1～6のアルキル基が好ましく、炭素数1～3のアルキル基がより好ましく、メチル基がさらに好ましい。

20

一般式(A-2)中の m^1 は一般式(A-1)中の m^1 と同じであり、好ましい態様も同じである。

一般式(A-2)中の m^2 は0～3の整数であり、0又は1が好ましく、0がより好ましい。

一般式(A-2)中の n は丸括弧内の構造単位の繰り返し数を表し、0～50の数である。通常、エポキシ樹脂は丸括弧内の構造単位の繰り返し数が異なるものの混合物となっているため、その場合、 n はその混合物の平均値で表される。 n としては、0～30の数が好ましい。

30

【0032】

脂環式骨格を有するエポキシ樹脂としては、市販品を使用してもよく、市販品としては、例えば、XD-1000(日本化薬株式会社製、商品名)、EPICLON(登録商標)HP-7200(DIC株式会社製、商品名)等が挙げられる。

【0033】

- ノボラック型エポキシ樹脂 -

ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールFノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールSノボラック型エポキシ樹脂等のビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂等が挙げられる。

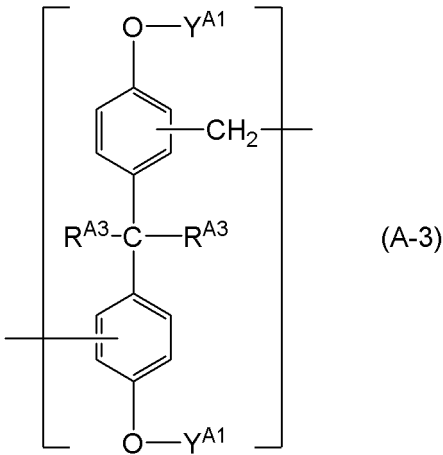
40

ノボラック型エポキシ樹脂としては、下記一般式(A-3)で表される構造単位を有するエポキシ樹脂が好ましい。

【0034】

50

【化5】



(式中、 R^{A3} は水素原子又はメチル基を示し、 Y^{A1} はそれぞれ独立に水素原子又はグリシジル基を示す。2つの R^{A3} はそれぞれ同一でもよいし、異なってもよい。2つの Y^{A1} のうちの少なくとも一方はグリシジル基を示す。)

【0035】

R^{A3} は、ピアの解像性及びめっき銅との接着性の観点から、いずれも水素原子であることが好ましい。また、これと同様の観点から、 Y^{A1} は、いずれもグリシジル基であることが好ましい。

一般式(A-3)で表される構造単位を有する(a1)エポキシ樹脂中の該構造単位の構造単位数は1以上の数であり、好ましくは10~100の数、より好ましくは15~80の数、さらに好ましくは15~70の数である。構造単位数が上記範囲内であると、接着強度、耐熱性及び絶縁信頼性が向上する傾向にある。

一般式(A-3)において、 R^{A3} がいずれも水素原子であり、 Y^{A1} がいずれもグリシジル基のものは、EXA-7376シリーズ(DIC株式会社製、商品名)として、また、 R^{A3} がいずれもメチル基であり、 Y^{A1} がいずれもグリシジル基のものは、EPONSU8シリーズ(三菱ケミカル株式会社製、商品名)として商業的に入手可能である。

【0036】

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、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、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジグリシジルオキシジフェニルメタン等が挙げられる。

アラルキル型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ビフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

その他のエポキシ樹脂としては、例えば、スチルベン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

【0037】

((a2)エチレン性不飽和基含有有機酸)

((a2)エチレン性不飽和基含有有機酸としては、エチレン性不飽和基含有モノカルボン酸が好ましい。

((a2)成分が有するエチレン性不飽和基としては、(A)成分が有するエチレン性不飽和基として挙げられたものと同じものが挙げられる。

((a2)成分としては、例えば、アクリル酸、アクリル酸の二量体、メタクリル酸、-フルフリルアクリル酸、-スチリルアクリル酸、桂皮酸、クロトン酸、-シアノ桂皮酸等のアクリル酸誘導体；水酸基含有アクリレートと二塩基酸無水物との反応生成物で

10

20

30

40

50

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などが挙げられる。

(a 2) 成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 3 8 】

上記半エステル化合物は、例えば、水酸基含有アクリレート、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からなる群から選択される1種以上のエチレン性不飽和基含有化合物と、二塩基酸無水物と、を反応させることで得られる。該反応は、エチレン性不飽和基含有化合物と二塩基酸無水物とを等モルで反応させることが好ましい。

10

【 0 0 3 9 】

上記半エステル化合物の合成に用いられる水酸基含有アクリレートとしては、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

ビニル基含有モノグリシジルエーテルとしては、例えば、グリシジル(メタ)アクリレート等が挙げられる。

【 0 0 4 0 】

上記半エステル化合物の合成に用いられる二塩基酸無水物としては、飽和基を含有するものであってもよいし、不飽和基を含有するものであってもよい。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、無水イタコン酸等が挙げられる。

20

【 0 0 4 1 】

(a 1) 成分と(a 2) 成分との反応において、(a 1) 成分のエポキシ基1当量に対して、(a 2) 成分の使用量は、好ましくは0.6~1.05当量、より好ましくは0.7~1.02当量、さらに好ましくは0.8~1.0当量である。(a 1) 成分と(a 2) 成分とを上記比率で反応させることで、(A) 成分の光重合性が向上し、得られる感光性樹脂組成物のピアの解像性が向上する傾向にある。

30

【 0 0 4 2 】

(a 1) 成分と(a 2) 成分は、有機溶剤に溶解させて反応させることが好ましい。

有機溶剤としては、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類；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類；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類；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類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；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などが挙げられる。有機溶剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

40

【 0 0 4 3 】

(a 1) 成分と(a 2) 成分との反応には、反応を促進させるための触媒を用いることが好ましい。該触媒としては、例えば、トリエチルアミン、ベンジルメチルアミン等のアミン系触媒；メチルトリエチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、ベンジルトリメチルアンモニウムプロマイド、ベンジルトリメチルアンモニウムアイオダイド等の第四級アンモニウム塩触媒；トリフェニルホスフィン等のホスフィン系触媒などが挙げられる。これらの中でも、ホスフィン系触媒が好ましく、トリフェニルホスフィンがより好ましい。触媒は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用し

50

てもよい。

触媒を使用する場合、その使用量は、適度な反応速度を得る観点から、(a1)成分と(a2)成分との合計100質量部に対して、好ましくは0.01~10質量部、より好ましくは0.05~5質量部、さらに好ましくは0.1~2質量部である。

【0044】

(a1)成分と(a2)成分との反応には、反応中の重合を防止する目的で、重合禁止剤を使用することが好ましい。重合禁止剤としては、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、ピロガロール等が挙げられる。重合禁止剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

重合禁止剤を使用する場合、その使用量は、(a1)成分と(a2)成分との合計100質量部に対して、好ましくは0.01~1質量部、より好ましくは0.02~0.8質量部、さらに好ましくは0.1~0.5質量部である。

10

【0045】

(a1)成分と(a2)成分との反応温度は、十分な反応性を得ながら均質に反応を進行させるという観点から、好ましくは60~150、より好ましくは80~120、さらに好ましくは90~110である。

【0046】

このように、(a1)成分と(a2)成分とを反応させてなる(A')成分は、(a2)成分としてエチレン性不飽和基含有モノカルボン酸を用いる場合には、(a1)成分のエポキシ基と(a2)成分のカルボキシ基との開環付加反応により形成される水酸基を有するものとなる。次に、該(A')成分に、さらに(a3)成分を反応させることにより、(A')成分の水酸基((a1)成分中に元来存在する水酸基も含む)と(a3)成分の酸無水物基とが半エステル化された、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂を得ることができる。

20

【0047】

((a3)多塩基酸無水物)

(a3)成分としては、飽和基を含有するものであってもよいし、不飽和基を含有するものであってもよい。(a3)成分としては、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、無水イタコン酸等が挙げられる。これらの中でも、ビアの解像性の観点から、テトラヒドロ無水フタル酸が好ましい。(a3)成分は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

30

【0048】

(A')成分と(a3)成分との反応において、例えば、(A')成分中の水酸基1当量に対して、(a3)成分を0.1~1.0当量反応させることで、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂の酸価を調整することができる。

【0049】

(A')成分と(a3)成分との反応温度は、十分な反応性を得ながら均質に反応を進行させるという観点から、好ましくは50~150、より好ましくは60~120、さらに好ましくは70~100である。

40

【0050】

本実施形態の感光性樹脂組成物中における(A)成分の含有量は、特に限定されないが、耐熱性、誘電特性及び耐薬品性の観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは10~80質量%、より好ましくは20~60質量%、さらに好ましくは30~50質量%である。

【0051】

<(B)エポキシ樹脂>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(B)成分として、エポキシ樹脂を含有する。

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(B)エポキシ樹脂を含有することで、めっき銅との接着性及び絶縁信頼性の向上に加えて、優れた耐熱性が得られる。

50

(B) エポキシ樹脂は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 5 2 】

(B) エポキシ樹脂としては、2個以上のエポキシ基を有するエポキシ樹脂であることが好ましい。エポキシ樹脂は、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂、グリシジルアミンタイプのエポキシ樹脂、グリシジルエステルタイプのエポキシ樹脂等に分類される。これらの中でも、グリシジルエーテルタイプのエポキシ樹脂が好ましい。

【 0 0 5 3 】

(B) エポキシ樹脂は、主骨格の違いによっても種々のエポキシ樹脂に分類することができ、例えば、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂、脂環式骨格を有するエポキシ樹脂、その他のエポキシ樹脂等に分類することができる。

10

ビスフェノール型エポキシ樹脂としては、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、ビスフェノール S 型エポキシ樹脂、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジグリシジルオキシジフェニルメタン等が挙げられる。

ノボラック型エポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノール A ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール F ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノール S ノボラック型エポキシ樹脂等のビスフェノールノボラック型エポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニルノボラック型エポキシ樹脂、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂などが挙げられる。

アラルキル型エポキシ樹脂としては、例えば、フェノールアラルキル型エポキシ樹脂、ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキル型エポキシ樹脂等が挙げられる。

20

脂環式骨格を有するエポキシ樹脂としては、例えば、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂等が挙げられる。

その他のエポキシ樹脂としては、例えば、スチルベン型エポキシ樹脂、ナフタレン型エポキシ樹脂、ナフチレンエーテル型エポキシ樹脂、ピフェニル型エポキシ樹脂、ジヒドロアントラセン型エポキシ樹脂、シクロヘキサジメタノール型エポキシ樹脂、トリメチロール型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、脂肪族鎖状エポキシ樹脂、複素環式エポキシ樹脂、スピロ環含有エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂等が挙げられる。

【 0 0 5 4 】

これらの中でも、(B) エポキシ樹脂としては、絶縁信頼性、誘電特性、耐熱性及びめっき銅との接着性の観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、アラルキル型エポキシ樹脂が好ましく、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジグリシジルオキシジフェニルメタン、ナフトールノボラック型エポキシ樹脂、ピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂がより好ましい。

30

(B) エポキシ樹脂は、絶縁信頼性、誘電特性、耐熱性及びめっき銅との接着性の観点から、ビスフェノール型エポキシ樹脂と、ノボラック型エポキシ樹脂又はアラルキル型エポキシ樹脂とを併用することが好ましく、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びアラルキル型エポキシ樹脂を含有することがより好ましく、3, 3', 5, 5' - テトラメチル - 4, 4' - ジグリシジルオキシジフェニルメタン及びピフェニルアラルキル型エポキシ樹脂を含有することがさらに好ましい。

40

(B) エポキシ樹脂として、ビスフェノール型エポキシ樹脂及びノボラック型エポキシ樹脂又はアラルキル型エポキシ樹脂を含有する場合、両者の含有比率 [ビスフェノール型エポキシ樹脂 / ノボラック型エポキシ樹脂又はアラルキル型エポキシ樹脂] は、特に限定されないが、好ましくは 1.0 ~ 4.0、より好ましくは 1.5 ~ 3.0、さらに好ましくは 2.0 ~ 2.5 である。

【 0 0 5 5 】

本実施形態の感光性樹脂組成物中における (A) 成分の酸性置換基と、(B) 成分のエポキシ基の当量比 [エポキシ基 / 酸性置換基] は、特に限定されないが、絶縁信頼性、誘電特性、耐熱性及びめっき銅との接着性の観点から、好ましくは 0.5 ~ 6.0、より好

50

ましくは0.7～4.0、さらに好ましくは0.8～2.0、特に好ましくは0.9～1.2である。

【0056】

本実施形態の感光性樹脂組成物中における(B)成分の含有量は、特に限定されないが、絶縁信頼性、誘電特性、耐熱性及びめっき銅との接着性の観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは1～50質量%、より好ましくは5～30質量%、さらに好ましくは10～20質量%である。

【0057】

<(C)活性エステル化合物>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(C)成分として、活性エステル化合物を含有する。

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(C)活性エステル化合物を含有することで、諸特性を良好に維持したまま、誘電正接を低くすることができる。

(C)活性エステル化合物としては、例えば、フェノールエステル化合物、チオフェノールエステル化合物、N-ヒドロキシアミンエステル化合物、複素環ヒドロキシ化合物のエステル化合物等の反応活性の高いエステル基を有するものが挙げられる。これらの(C)活性エステル化合物は、直鎖状であってもよく、多分岐状であってもよい。

また、(C)活性エステル化合物は、1分子中に2個以上のエステル基を有する化合物が好ましい。

(C)活性エステル化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0058】

(C)活性エステル化合物は、1分子中に2個以上の活性エステル基を有する化合物であり、該2個以上の活性エステル基が、(c1)多価カルボン酸化合物と(c2)フェノール性水酸基を有する化合物とから形成される活性エステル基であるものが好ましい。

(c1)多価カルボン酸化合物と(c2)フェノール性水酸基を有する化合物とから形成される活性エステル基は、(c1)多価カルボン酸化合物が有するカルボキシ基と(c2)フェノール性水酸基を有する化合物が有するフェノール性水酸基とがエステル化反応(縮合反応)をすることで形成されるエステル結合である。

【0059】

(c1)多価カルボン酸化合物としては、例えば、脂肪族カルボキシ基を2個以上有する化合物、芳香族カルボキシ基を2個以上有する化合物等が挙げられる。

脂肪族カルボキシ基を2個以上有する化合物としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、イタコン酸等が挙げられる。

芳香族カルボキシ基を2個以上有する化合物としては、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等のベンゼンジカルボン酸；トリメシン酸等のベンゼントリカルボン酸；ピロメリット酸等のベンゼンテトラカルボン酸などが挙げられる。

これらの中でも、耐熱性及び誘電特性の観点から、芳香族カルボキシ基を2個以上有する化合物が好ましく、ベンゼンジカルボン酸がより好ましい。

(c1)多価カルボン酸化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0060】

(c2)フェノール性水酸基を有する化合物としては、例えば、フェノール性水酸基を1個、2個又は3個以上有する化合物等が挙げられる。

フェノール性水酸基を1個有する化合物としては、例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール等のモノフェノール類；-ナフトール、-ナフトール等のモノナフトール類；ヒドロキシベンゾフェノンなどが挙げられる。

フェノール性水酸基を2個有する化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシン、カテコール等のジヒドロキシベンゼン類；ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、メチル化ビスフェノールA、メチル化ビスフェノールF、メチル化ビスフェノールS等のビスフェノール類；1,5-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、2,6-ジヒドロキシナフタレン等のジヒドロキシナフタレン類；フ

10

20

30

40

50

エノールフタリン、フェノール性水酸基を2個有するジシクロペンタジエン型フェノール樹脂などが挙げられる。

フェノール性水酸基を3個以上有する化合物としては、例えば、トリヒドロキシベンゾフェノン、ベンゼントリオール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、フェノールノボラック樹脂、フェノールアラルキル樹脂等が挙げられる。

これらの中でも、耐熱性及び誘電特性の観点から、フェノール性水酸基を1個有する化合物、フェノール性水酸基を2個有する化合物が好ましく、モノフェノール類、モノナフトール類、ビスフェノール類、フェノール性水酸基を2個有するジシクロペンタジエン型フェノール樹脂が好ましい。

(c2) フェノール性水酸基を有する化合物は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

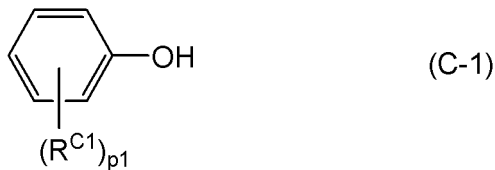
10

【0061】

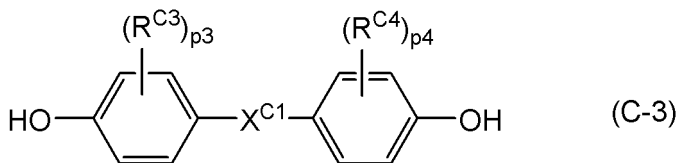
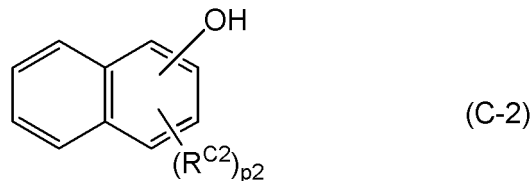
モノフェノール類は下記一般式(C-1)、モノナフトール類は下記一般式(C-2)、ビスフェノール類は下記一般式(C-3)、フェノール性水酸基を2個有するジシクロペンタジエン型フェノール樹脂は下記一般式(C-4)で表されるものであってもよい。

【0062】

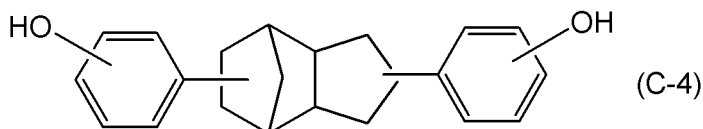
【化6】



20



30



40

(式中、 $R^{C1} \sim R^{C4}$ は、各々独立に、1価の有機基を示し、 X^{C1} は2価の有機基を示す。 $p1$ は、0～5の整数を示し、 $p2$ は、0～7の整数を示し、 $p3$ 及び $p4$ は、各々独立に、0～4の整数を示す。)

【0063】

上記一般式(C-1)～(C-4)中の $R^{C1} \sim R^{C4}$ が示す1価の有機基としては、例えば、炭素数1～10のアルキル基、炭素数2～10のアルケニル基、炭素数2～10のアルキニル基等の1価の脂肪族炭化水素基；炭素数6～12の1価の芳香族炭化水素基などが挙げられる。該脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

上記一般式(C-3)中の X^{C1} が示す2価の有機基としては、例えば、炭素数1～1

50

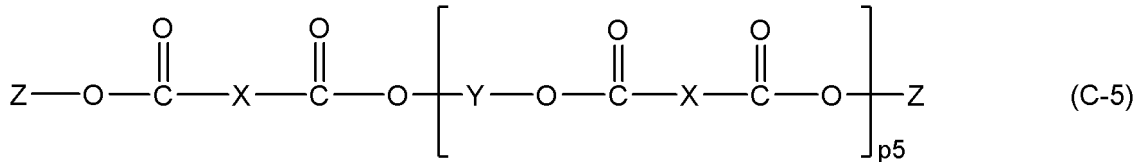
0 のアルキレン基、炭素数 2 ~ 10 のアルキリデン基、炭素数 2 ~ 10 のアルケニレン基、炭素数 2 ~ 10 のアルキニレン基等の 2 価の脂肪族炭化水素基；炭素数 6 ~ 12 の 2 価の芳香族炭化水素基などが挙げられる。該脂肪族炭化水素基及び芳香族炭化水素基は、置換基を有していてもよく、有していなくてもよい。

【0064】

(C) 活性エステル化合物は、下記一般式 (C-5) で表されるものが好ましい。

【0065】

【化7】



10

(式中、Xは、上記(c1)多価カルボン酸化合物が有する2個のカルボキシ基を除く残基を示し、Yは、上記(c2)フェノール性水酸基を有する化合物として挙げられたフェノール性水酸基を2個有する化合物が有する2個のフェノール性水酸基を除く残基を示す。Zは、上記(c2)フェノール性水酸基を有する化合物として挙げられたフェノール性水酸基を1個有する化合物が有する1個のフェノール性水酸基を除く残基、又はフェノール性水酸基を2個有する化合物が有する1個のフェノール性水酸基を除く残基を示す。p5は、0~10の数を示す。)

20

【0066】

上記一般式(C-5)中のp5は、0~5の数が好ましく、0~4の数がより好ましく、0~3の数がさらに好ましい。

【0067】

(C) 活性エステル化合物のエステル基当量は、特に限定されないが、耐熱性及び誘電特性の観点から、好ましくは100~300g/eq、より好ましくは150~260g/eq、さらに好ましくは200~230g/eqである。

【0068】

(C) 活性エステル化合物は、公知の方法により製造することができ、例えば、(c1)多価カルボン酸化合物と(c2)フェノール性水酸基を有する化合物とを縮合反応させることで得られる。

30

【0069】

本実施形態の感光性樹脂組成物における(B)エポキシ樹脂のエポキシ基と、(C)活性エステル化合物の活性エステル基との当量比[活性エステル基/エポキシ基]は、耐熱性及び誘電特性の観点から、好ましくは0.01~0.4、より好ましくは0.1~0.3、さらに好ましくは0.15~0.25である。

また、本実施形態の感光性樹脂組成物は、本実施形態の感光性樹脂組成物における(A)成分の酸性置換基と、(B)成分のエポキシ基の当量比[エポキシ基/酸性置換基]の好適な範囲を充足しつつ、本実施形態の感光性樹脂組成物における(B)エポキシ樹脂のエポキシ基と、(C)活性エステル化合物の活性エステル基との当量比[活性エステル基/エポキシ基]の好適な範囲を充足することが好ましい。

40

【0070】

本実施形態の感光性樹脂組成物における(C)活性エステル化合物の含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び誘電特性の観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは1~15質量%、より好ましくは2~10質量%、さらに好ましくは3~6質量%である。

【0071】

<(D)架橋剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(D)成分として、2個以上のエチレン性

50

不飽和基を有し、酸性置換基を有さない架橋剤〔以下、単に(D)架橋剤と称することがある。〕を含有することが好ましい。(D)架橋剤は、(A)成分が有するエチレン性不飽和基と反応し硬化物の架橋密度を高めるものである。したがって、本実施形態の感光性樹脂組成物は、(D)架橋剤を含有することにより、耐熱性及び誘電特性がより向上する傾向にある。

(D)架橋剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0072】

(D)架橋剤としては、2個のエチレン性不飽和基を有する二官能モノマー、及び3個以上のエチレン性不飽和基を有する多官能モノマーが挙げられる。(D)架橋剤が有するエチレン性不飽和基としては、(A)成分が有するエチレン性不飽和基と同じものが挙げられ、好ましいものも同じである。

10

【0073】

上記二官能モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート等の脂肪族ジ(メタ)アクリレート；トリシクロデカンジメタノールジアクリレート等の脂環式骨格を有するジ(メタ)アクリレート；2,2-ビス(4-(メタ)アクリロキシポリエトキシポリプロポキシフェニル)プロパン、ビスフェノールAジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート等の芳香族ジ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

これらの中でも、より低い誘電正接を得るという観点から、脂環式骨格を有するジ(メタ)アクリレートが好ましく、トリシクロデカンジメタノールジアクリレートがより好ましい。

20

【0074】

上記多官能モノマーとしては、例えば、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等のトリメチロールプロパン由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物；テトラメチロールメタントリ(メタ)アクリレート、テトラメチロールメタンテトラ(メタ)アクリレート等のテトラメチロールメタン由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物；ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート等のペンタエリスリトール由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物；ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート等のジペンタエリスリトール由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物；ジトリメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート等のジトリメチロールプロパン由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物；ジグリセリン由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物などが挙げられる。これらの中でも、光硬化後の耐薬品性向上の観点から、ジペンタエリスリトール由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物が好ましく、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレートがより好ましい。

30

ここで、上記「XXX由来の骨格を有する(メタ)アクリレート化合物」(但し、XXXは化合物名である。)とは、XXXと(メタ)アクリル酸とのエステル化物を意味し、当該エステル化物には、アルキレンオキシ基で変性された化合物も包含される。

40

【0075】

本実施形態の感光性樹脂組成物が(D)架橋剤を含有する場合、(D)架橋剤の含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び誘電特性の観点から、(A)成分100質量部に対して、好ましくは5~70質量部、より好ましくは10~60質量部、さらに好ましくは25~55質量部である。

【0076】

<(E)エラストマ>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(E)成分として、エラストマを含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は(E)エラストマを含有することで、めっき銅との接着性がより向上する傾向にある。また、(E)エラストマによって、上記

50

(A)成分の硬化収縮による、硬化物内部の歪み(内部応力)に起因した、可とう性及びめっき銅との接着性の低下を抑制する効果が得られる。

(E)エラストマは、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0077】

(E)エラストマは、分子末端又は分子鎖中に反応性官能基を有するものであってもよい。

反応性官能基としては、例えば、酸無水物基、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基、イソシアナト基、アクリル基、メタクリル基、ビニル基等が挙げられる。これらの中でも、ピアの解像性及びめっき銅との接着性の観点から、酸無水物基、エポキシ基、水酸基、カルボキシ基、アミノ基、アミド基が好ましく、酸無水物基、エポキシ基がより好ましく、酸無水物基がさらに好ましい。

10

酸無水物基としては、例えば、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、無水ナジック酸、無水グルタル酸、無水ジメチルグルタル酸、無水ジエチルグルタル酸、無水コハク酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等に由来する酸無水物基であることが好ましく、無水マレイン酸に由来する酸無水物基であることがより好ましい。

(E)エラストマが酸無水物基を有する場合、ピアの解像性及び誘電特性の観点から、1分子中に有する酸無水物基の数は、好ましくは1~10、より好ましくは1~6、さらに好ましくは2~5である。

20

【0078】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、(E)エラストマとして、エチレン性不飽和基及び酸性置換基を有するエラストマを含有することが好ましい。

酸性置換基及びエチレン性不飽和基としては、(A)成分が有する酸性置換基及びエチレン性不飽和基と同じものが挙げられる。これらの中でも、(E)エラストマは、酸性置換基として、上述の通り、酸無水物基を有し、エチレン性不飽和基として、後述する1,2-ビニル基を有するものが好ましい。

【0079】

(E)エラストマとしては、例えば、ポリブタジエン系エラストマ、ポリエステル系エラストマ、スチレン系エラストマ、オレフィン系エラストマ、ウレタン系エラストマ、ポリアミド系エラストマ、アクリル系エラストマ、シリコーン系エラストマ、これらのエラストマの誘導体等が挙げられる。これらの中でも、めっき銅との接着性の向上、さらには樹脂成分との相容性、溶解性の向上の観点から、ポリブタジエン系エラストマが好ましい。

30

【0080】

ポリブタジエン系エラストマは、1,2-ビニル基を含む、1,4-トランス体と1,4-シス体との構造体からなるものが好適に挙げられる。

上記の通り、ポリブタジエン系エラストマは、ピアの解像性の観点から、酸無水物で変性されている、酸無水物基を有するポリブタジエン系エラストマであることが好ましく、無水マレイン酸に由来する酸無水物基を有するポリブタジエン系エラストマであることがより好ましい。

40

ポリブタジエン系エラストマは、市販品として入手可能であり、その具体例としては、例えば、「POLYVEST(登録商標)MA75」、「POLYVEST(登録商標)EPMA120」(以上、エポニック社製、商品名)、「Ricon(登録商標)130MA8」、「Ricon(登録商標)131MA5」、「Ricon(登録商標)184MA6」(以上、クレイパレー社製、商品名)等が挙げられる。

【0081】

ポリブタジエン系エラストマは、めっき銅との接着性の観点から、エポキシ基を有するポリブタジエン〔以下、エポキシ化ポリブタジエンと称することがある。〕であってよい。

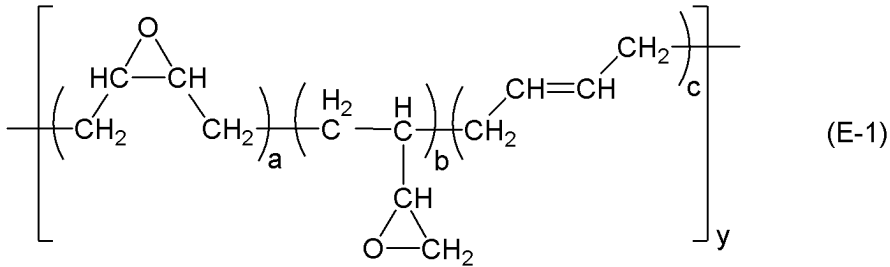
エポキシ化ポリブタジエンは、めっき銅との接着性及び柔軟性の観点から、下記一般式

50

(E-1) で表されるエポキシ化ポリブタジエンであることが好ましい。

【0082】

【化8】



10

(式中、a、b及びcはそれぞれ、丸括弧内の構造単位の比率を表しており、aは0.05～0.40、bは0.02～0.30、cは0.30～0.80であり、さらに、 $a + b + c = 1.00$ 、且つ $(a + c) > b$ を満たす。yは、角括弧内の構造単位の数を表し、10～250の整数である。)

【0083】

上記一般式(E-1)において角括弧内の各構造単位の結合順序は順不同である。つまり、左に示された構造単位と、中心に示された構造単位と、右に示された構造単位とは、入れ違っていてもよく、それぞれを、(a)、(b)、(c)で表すと、-[(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) -] - など、種々の結合順序があり得る。

20

めっき銅との接着性及び柔軟性の観点から、aは好ましくは0.10～0.30、bは好ましくは0.10～0.30、cは好ましくは0.40～0.80である。また、これと同様の観点から、yは好ましくは30～180の整数である。

上記一般式(E-1)において、 $a = 0.20$ 、 $b = 0.20$ 、 $c = 0.60$ 、及び $y = 10 \sim 250$ の整数となるエポキシ化ポリブタジエンの市販品としては、「エポリード(登録商標)PB3600」(株式会社ダイセル製)等が挙げられる。

30

【0084】

ポリエステル系エラストマとしては、例えば、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て得られるものが挙げられる。

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及びこれらの芳香核の水素原子が、メチル基、エチル基、フェニル基等で置換された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；シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環式ジカルボン酸などが挙げられる。

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-プロパングリコール、1,4-ブタングリコール、1,6-ヘキサングリコール、1,10-デカングリコール等の脂肪族ジオール；1,4-シクロヘキサングリコール等の脂環式ジオール；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などが挙げられる。

40

また、ポリエステル系エラストマとして、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)部分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)部分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が好適に挙げられる。マルチブロック共重合体は、ハードセグメントとソフトセグメントの種類、比率、分子量の違いにより様々なグレードのものがある。その具体例としては、「ハイトレル(登録商標)」(デュポン・東レ株式会社製)、「ペルブレン(登録商標)」(東洋紡績株式会社製)、「エスペル(登録商標)」(日立化成株式会社製)等が挙げら

50

れる。

【 0 0 8 5 】

本実施形態の感光性樹脂組成物が (E) エラストマを含有する場合、(E) エラストマの含有量は、特に限定されないが、耐熱性及びめっき銅との接着性の観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは 1 ~ 1 5 質量%、より好ましくは 2 ~ 1 0 質量%、さらに好ましくは 3 ~ 7 質量%である。

【 0 0 8 6 】

< (F) 光重合開始剤 >

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(F) 成分として、光重合開始剤を含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は、(F) 光重合開始剤を含有すること

10

で、ピアの解像性がより向上する傾向にある。

(F) 光重合開始剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 8 7 】

(F) 光重合開始剤としては、エチレン性不飽和基を光重合させることができるものであれば、特に限定されず、通常用いられる光重合開始剤から適宜選択することができる。

(F) 光重合開始剤としては、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類；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) - 1 - ブタノン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、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類；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類；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類；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類；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類；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類；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サイド等のアシルホスフィンオキサイド類；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 - 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 - 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類などが挙げられる。

20

30

【 0 0 8 8 】

これらの中でも、アセトフェノン類、チオキサントン類が好ましく、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノン、2, 4 - ジエチルチオキサントンがより好ましい。アセトフェノン類は、揮発しにくく、アウトガスとして発生しにくいという利点があり、チオキサントン類は、可視光域での光硬化が可能という利点がある。また、アセトフェノン類とチオキサントン類とを併用することがさらに好ましく、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ) フェニル] - 2 - モルホリノ - 1 - プロパノンと 2, 4 - ジエチルチオキサントンとを併用することが特に好ましい。

40

【 0 0 8 9 】

本実施形態の感光性樹脂組成物が (F) 光重合開始剤を含有する場合、(F) 光重合開始剤の含有量は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは 0 . 0 1 ~ 2 0 質量%、より好ましくは 0 . 1 ~ 1 0 質量%、さらに好ましくは 0 . 2 ~ 5 質量%、特に好ましくは 0 . 3 ~ 2 質量%である。(F) 光重合開始剤の含有量が上記下限値以上であると、露光される部位が現像中に溶出することを低減できる傾向にあ

50

り、上記上限値以下であると、耐熱性が向上する傾向にある。

【0090】

<(G)無機充填材>

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(G)成分として、無機充填材を含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は、(G)無機充填材を含有することで、より低い誘電正接及び優れた低熱膨張性が得られる傾向にある。

(G)無機充填材は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0091】

(G)無機充填材としては、例えば、シリカ(SiO_2)、アルミナ(Al_2O_3)、チタニア(TiO_2)、酸化タンタル(Ta_2O_5)、ジルコニア(ZrO_2)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、チタン酸バリウム($\text{BaO} \cdot \text{TiO}_2$)、炭酸バリウム(BaCO_3)、炭酸マグネシウム(MgCO_3)、水酸化アルミニウム($\text{Al}(\text{OH})_3$)、水酸化マグネシウム($\text{Mg}(\text{OH})_2$)、チタン酸鉛($\text{PbO} \cdot \text{TiO}_2$)、チタン酸ジルコン酸鉛(PZT)、チタン酸ジルコン酸ランタン鉛(PLZT)、酸化ガリウム(Ga_2O_3)、スピネル($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、コーディエライト($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 / 5\text{SiO}_2$)、タルク($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)、チタン酸アルミニウム($\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)、イットリア含有ジルコニア($\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZrO}_2$)、ケイ酸バリウム($\text{BaO} \cdot 8\text{SiO}_2$)、窒化ホウ素(BN)、炭酸カルシウム(CaCO_3)、硫酸バリウム(BaSO_4)、硫酸カルシウム(CaSO_4)、酸化亜鉛(ZnO)、チタン酸マグネシウム($\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$)、ハイドロタルサイト、雲母、焼成カオリン、カーボン(C)等が挙げられる。これらの中でも、耐熱性、低熱膨張性及び誘電特性の観点から、シリカが好ましい。

【0092】

(G)無機充填材は、感光性樹脂組成物中における分散性を向上させる観点から、シランカップリング剤等のカップリング剤で表面処理されたものであってもよい。シランカップリング剤としては、例えば、アミノシラン系カップリング剤、エポキシシラン系カップリング剤、フェニルシラン系カップリング剤、アルキルシラン系カップリング剤、アルケニルシラン系カップリング剤、アルキニルシラン系カップリング剤、ハロアルキルシラン系カップリング剤、シロキサン系カップリング剤、ヒドロシラン系カップリング剤、シラザン系カップリング剤、アルコキシシラン系カップリング剤、クロロシラン系カップリング剤、(メタ)アクリルシラン系カップリング剤、イソシアヌレートシラン系カップリング剤、ウレイドシラン系カップリング剤、メルカプトシラン系カップリング剤、スルフィドシラン系カップリング剤、イソシアネートシラン系カップリング剤等が挙げられる。

【0093】

(G)無機充填材は、1種のカップリング剤で表面処理した無機充填材のみを使用してもよく、異なるカップリング剤で表面処理した2種以上の無機充填材を併用してもよい。

カップリング剤を使用する場合、その添加方式は、感光性樹脂組成物中に(G)無機充填材を配合した後、カップリング剤を添加する、いわゆるインテグラルブレンド処理方式であってもよいし、配合前の(G)無機充填材に対して予めカップリング剤を乾式又は湿式で表面処理する方式であってもよい。

【0094】

(G)無機充填材の平均粒径は、ビアの解像性の観点から、好ましくは $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $0.05 \sim 3 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 、特に好ましくは $0.15 \sim 0.7 \mu\text{m}$ である。

(G)無機充填材は、平均粒径が異なる2種以上の無機充填材を併用してもよい。

(G)無機充填材の平均粒径は、体積平均粒子径を意味し、サブミクロン粒子アナライザ(ベックマン・コールター株式会社製、商品名:N5)を用いて、国際標準規格ISO 13321に準拠して、屈折率1.38で、溶剤中に分散した粒子を測定し、粒度分布における積算値50%(体積基準)に相当する粒子径として求めることができる。

【0095】

10

20

30

40

50

本実施形態の感光性樹脂組成物が (G) 無機充填材を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、感光性樹脂組成物の固形分全量基準で、好ましくは 10 ~ 80 質量%、より好ましくは 20 ~ 65 質量%、さらに好ましくは 30 ~ 55 質量%、特に好ましくは 40 ~ 50 質量%である。(G) 無機充填材の含有量が上記下限値以上であると、より低い誘電正接及び熱膨張係数が得られる傾向にあり、上記上限値以下であると、より優れたためっき銅との接着性及びビアの解像性が得られる傾向にある。

【 0 0 9 6 】

< (H) 硬化促進剤 >

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(H) 成分として、硬化促進剤を含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は、(H) 硬化促進剤を含有することで、得られる硬化物の耐熱性、誘電特性等をより向上できる傾向にある。

(H) 硬化促進剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 0 9 7 】

(H) 硬化促進剤としては、例えば、2 - メチルイミダゾール、2 - エチル - 4 - メチルイミダゾール、1 - ベンジル - 2 - メチルイミダゾール、2 - フェニルイミダゾール、2 - フェニル - 4 - メチル - 5 - ヒドロキシメチルイミダゾール、イソシアネートマスクイミダゾール (ヘキサメチレンジイソシアネート樹脂と 2 - エチル - 4 - メチルイミダゾールの付加反応物) 等のイミダゾール及びその誘導体；トリメチルアミン、N, N - ジメチルオクチルアミン、N - ベンジルジメチルアミン、ピリジン、N - メチルモルホリン、ヘキサ (N - メチル) メラミン、2, 4, 6 - トリス (ジメチルアミノフェノール)、テトラメチルグアニジン、m - アミノフェノール等の第三級アミン類；トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、トリス - 2 - シアノエチルホスフィン等の有機ホスフィン類；トリ - n - ブチル (2, 5 - ジヒドロキシフェニル) ホスホニウムプロマイド、ヘキサデシルトリブチルホスホニウムクロライド等のホスホニウム塩類；ベンジルトリメチルアンモニウムクロライド、フェニルトリブチルアンモニウムクロライド等の第四級アンモニウム塩類；上記の多塩基酸無水物；ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、2, 4, 6 - トリフェニルチオピリリウムヘキサフルオロホスフェートなどが挙げられる。

これらの中でも、優れた硬化作用を得るという観点から、イミダゾール、イミダゾール誘導体が好ましい。

【 0 0 9 8 】

本実施形態の感光性樹脂組成物が (H) 硬化促進剤を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び誘電特性をより向上させるという観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは 0.01 ~ 10 質量%、より好ましくは 0.05 ~ 5 質量%、さらに好ましくは 0.1 ~ 1 質量%である。

【 0 0 9 9 】

< (I) エポキシ樹脂硬化剤 >

本実施形態の感光性樹脂組成物は、さらに、(I) 成分として、エポキシ樹脂硬化剤を含有することが好ましい。本実施形態の感光性樹脂組成物は、(I) エポキシ樹脂硬化剤を含有することで、得られる硬化物の耐熱性、誘電特性等をより向上できる傾向にある。

(I) エポキシ樹脂硬化剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【 0 1 0 0 】

(I) エポキシ樹脂硬化剤としては、例えば、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等のグアナミン類；ジアミノジフェニルメタン、m - フェニレンジアミン、m - キシレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン、ジシアンジアミド、尿素、尿素誘導体、メラミン、多塩基ヒドラジド等のポリアミン類；これらの有機酸塩及び/又はエポキシアダクト；三フッ化ホウ素のアミン錯体；エチルジアミノ - S - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - S - トリアジン、2, 4 - ジアミノ - 6 - キシリル - S - トリアジン等のトリアジン誘導体類；ポリビニルフェノール、ポリビニルフェノール臭素化物、フェノールノボラック、アルキルフェノールノボラック、トリアジン環含有フェノールノボラック樹脂等のポリフ

10

20

30

40

50

エノール類などが挙げられる。

【0101】

本実施形態の感光性樹脂組成物が（I）エポキシ樹脂硬化剤を含有する場合、その含有量は、特に限定されないが、耐熱性及び誘電特性をより向上させるという観点から、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは0.01～10質量%、より好ましくは0.05～5質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%である。

【0102】

<（J）添加剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、フタロシアニンプルー、フタロシアニングリーン、アイオディングリーン、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、ナフタレンブラック等の顔料；メラミン等の接着助剤；4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン等の増感剤；シリコン化合物等の整泡剤；重合禁止剤、増粘剤、難燃剤等の公知慣用の各種添加剤を含有させてもよい。

これらの（J）添加剤の含有量は、各々の目的に応じて適宜調整すればよいが、各々について、感光性樹脂組成物の樹脂成分全量基準で、好ましくは0.01～5質量%、より好ましくは0.05～3質量%、さらに好ましくは0.1～1質量%である。

【0103】

<希釈剤>

本実施形態の感光性樹脂組成物には、必要に応じて希釈剤を使用することができる。希釈剤としては、例えば、有機溶剤等が使用できる。有機溶剤としては、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類；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類；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類；酢酸エチル、酢酸ブチル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、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類；オクタン、デカン等の脂肪族炭化水素類；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などが挙げられる。希釈剤は、1種を単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0104】

希釈剤の含有量は、感光性樹脂組成物中の固形分全量の濃度が、好ましくは30～90質量%、より好ましくは40～80質量%、さらに好ましくは50～70質量%となるように適宜選択すればよい。希釈剤の使用量を上記範囲に調整することで、感光性樹脂組成物の塗布性が向上し、より高精細なパターンの形成が可能となる。

【0105】

本実施形態の感光性樹脂組成物は、各成分をロールミル、ビーズミル等で混練及び混合することにより得ることができる。

ここで、本実施形態の感光性樹脂組成物は、液状として使用してもよいし、フィルム状として使用してもよい。

液状として使用する場合、本実施形態の感光性樹脂組成物の塗布方法は特に制限はないが、例えば、印刷法、スピンコート法、スプレーコート法、ジェットディスペンス法、インクジェット法、浸漬塗布法等の各種塗布方法が挙げられる。これらの中でも、感光層をより容易に形成する観点から、印刷法、スピンコート法が好ましい。

また、フィルム状として用いる場合は、例えば、後述する感光性樹脂フィルムの形態で用いることができ、この場合はラミネーター等を用いてキャリアフィルム上に積層することで所望の厚さの感光層を形成することができる。なお、フィルム状として使用する方が、多層プリント配線板の製造効率が高くなるために好ましい。

【0106】

[感光性樹脂フィルム]

本実施形態の感光性樹脂フィルムは、本実施形態の感光性樹脂組成物からなるものであ

10

20

30

40

50

り、後に層間絶縁層となる感光層を形成する用途に好適である。

本実施形態の感光性樹脂フィルムは、キャリアフィルム上に設けられている態様であってもよい。

感光性樹脂フィルム（感光層）の厚さ（乾燥後の厚さ）は、特に限定されないが、多層プリント配線板の薄型化の観点から、好ましくは1～100μm、より好ましくは3～50μm、さらに好ましくは5～40μmである。

【0107】

本実施形態の感光性樹脂フィルムは、例えば、キャリアフィルム上に、本実施形態の感光性樹脂組成物を、コンマコーター、パーコーター、キスコーター、ロールコーター、グラビアコーター、ダイコーター等の公知の塗工装置で塗布及び乾燥することにより形成することができる。

10

キャリアフィルムとしては、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；ポリプロピレン、ポリエチレン等のポリオレフィンなどが挙げられる。キャリアフィルムの厚さは、好ましくは5～100μm、より好ましくは10～60μm、さらに好ましくは15～45μmである。

【0108】

また、本実施形態の感光性樹脂フィルムは、キャリアフィルムと接する面とは反対側の面に保護フィルムを設けることもできる。保護フィルムとしては、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などを用いることができる。また、上述するキャリアフィルムと同様の重合体フィルムを用いてもよく、異なる重合体フィルムを用いてもよい。

20

【0109】

感光性樹脂組成物を塗布して形成される塗膜の乾燥は、熱風乾燥、遠赤外線、又は、近赤外線を用いた乾燥機等を用いることができる。乾燥温度としては、好ましくは60～150、より好ましくは70～120、さらに好ましくは80～100である。また、乾燥時間としては、好ましくは1～60分間、より好ましくは2～30分間、さらに好ましくは5～20分間である。乾燥後における感光性樹脂フィルム中の残存希釈剤の含有量は、多層プリント配線板の製造工程において希釈剤が拡散するのを避ける観点から、好ましくは3質量%以下、より好ましくは2質量%以下、さらに好ましくは1質量%以下である。

30

【0110】

本実施形態の感光性樹脂フィルムは、ビアの解像性、めっき銅との接着性及び絶縁信頼性に優れているため、多層プリント配線板の層間絶縁層として適している。つまり、本発明は、本実施形態の感光性樹脂組成物からなる層間絶縁層用感光性樹脂フィルムも提供する。

【0111】

[多層プリント配線板及びその製造方法]

本実施形態の多層プリント配線板は、上記の本実施形態の感光性樹脂組成物又は本実施形態の感光性樹脂フィルムを用いて形成される層間絶縁層を含有してなるものである。本実施形態の多層プリント配線板は、本実施形態の感光性樹脂組成物を用いた層間絶縁層を形成する工程を有していればその製造方法には特に制限はなく、例えば、以下の本実施形態の多層プリント配線板の製造方法により容易に製造することができる。

40

【0112】

本実施形態の感光性樹脂フィルムを用いて、多層プリント配線板を製造する方法について、適宜図1を参照しながら説明する。

多層プリント配線板100Aは、例えば、下記工程(1)～(4)を含む製造方法により製造することができる。

工程(1)：本実施形態の感光性樹脂フィルムを、回路基板の片面又は両面にラミネートする工程[以下、ラミネート工程(1)と称する]。

工程(2)：工程(1)でラミネートされた感光性樹脂フィルムに対して露光及び現像す

50

ることによって、ビアを有する層間絶縁層を形成する工程〔以下、フォトビア形成工程（2）と称する〕。

工程（3）：前記ビア及び前記層間絶縁層を粗化处理する工程〔以下、粗化处理工程（3）と称する〕。

工程（4）：前記層間絶縁層上に回路パターンを形成する工程〔以下、回路パターン形成工程（4）と称する〕。

【0113】

（ラミネート工程（1））

ラミネート工程（1）は、真空ラミネーターを用いて、本実施形態の感光性樹脂フィルム（層間絶縁層用感光性樹脂フィルム）を回路基板（回路パターン102を有する基板101）の片面又は両面にラミネートする工程である。真空ラミネーターとしては、例えば、ニチゴー・モートン株式会社製のパキュムアップリケーター、株式会社名機製作所製の真空加圧式ラミネーター、株式会社日立製作所製のロール式ドライコーター、日立化成エレクトロニクス株式会社製の真空ラミネーター等が挙げられる。

10

【0114】

感光性樹脂フィルムに保護フィルムが設けられている場合には、保護フィルムを剥離又は除去した後、感光性樹脂フィルムが回路基板と接するように、加圧及び加熱しながら回路基板に圧着してラミネートすることができる。

該ラミネートは、例えば、感光性樹脂フィルム及び回路基板を必要に応じて予備加熱してから、圧着温度70～130、圧着圧力0.1～1.0MPa、空気圧20mmHg（26.7hPa）以下の減圧下で実施することができるが、特にこの条件に制限されるものではない。また、ラミネートの方法は、バッチ式であっても、ロールでの連続式であってもよい。

20

最後に、回路基板にラミネートされた感光性樹脂フィルムを室温付近に冷却し、層間絶縁層103とする。感光性樹脂フィルムがキャリアフィルムを有する場合、キャリアフィルムはここで剥離してもよいし、後述するように露光後に剥離してもよい。

【0115】

（フォトビア形成工程（2））

フォトビア形成工程（2）では、回路基板にラミネートされた感光性樹脂フィルムの少なくとも一部に対して露光し、次いで現像を行う。露光によって、活性光線が照射された部分が光硬化してパターンが形成される。露光方法に特に制限はなく、例えば、アークワークと呼ばれるネガ又はポジマスクパターンを介して活性光線を画像状に照射する方法（マスク露光法）を採用してもよいし、LDI（Laser Direct Imaging）露光法、DLP（Digital Light Processing）露光法等の直接描画露光法により、活性光線を画像状に照射する方法を採用してもよい。

30

活性光線の光源としては、公知の光源を用いることができる。光源としては、具体的には、カーボンアーク灯、水銀蒸気アーク灯、高圧水銀灯、キセノンランプ、アルゴンレーザ等のガスレーザ；YAGレーザ等の固体レーザ；半導体レーザ等の紫外線又は可視光線を有効に放射するものなどが挙げられる。露光量は、使用する光源及び感光層の厚さ等によって適宜選定されるが、例えば高圧水銀灯からの紫外線照射の場合、感光層の厚さ1～100μmでは、通常、10～1,000mJ/cm²程度が好ましく、15～500mJ/cm²がより好ましい。

40

【0116】

現像においては、感光層の未硬化部分が基板上から除去されることで、光硬化した硬化物からなる層間絶縁層が基板上に形成される。

感光層上にキャリアフィルムが存在している場合には、該キャリアフィルムを除去してから、未露光部分の除去（現像）を行う。現像方法には、ウェット現像とドライ現像があり、いずれを採用してもよいが、ウェット現像が広く用いられており、本実施形態においてもウェット現像を採用できる。

ウェット現像の場合、感光性樹脂組成物に対応した現像液を用いて、公知の現像方法に

50

より現像する。現像方法としては、例えば、ディップ方式、パトル方式、スプレー方式、ブラッシング、スラッピング、スクラッピング、揺動浸漬等を用いた方法が挙げられる。これらの中でも、解像性向上の観点からは、スプレー方式が好ましく、スプレー方式の中でも高圧スプレー方式がより好ましい。現像は、1種の方法で実施すればよいが、2種以上の方法を組み合わせて実施してもよい。

現像液の構成は、感光性樹脂組成物の構成に応じて適宜選択される。例えば、アルカリ性水溶液、水系現像液、有機溶剤系現像液等が挙げられ、これらの中でもアルカリ性水溶液が好ましい。

【0117】

フォトビア形成工程(2)では、露光及び現像をした後、 $0.2 \sim 10 \text{ J/cm}^2$ 程度(好ましくは $0.5 \sim 5 \text{ J/cm}^2$)の露光量のポストUVキュア、及び $60 \sim 250$ 程度(好ましくは $120 \sim 200$)の温度のポスト熱キュアを必要に応じて行うことにより、層間絶縁層をさらに硬化させてもよく、また、そうすることが好ましい。

以上のようにして、ビア104を有する層間絶縁層が形成される。ビアの形状に特に制限はなく、断面形状で説明すると、例えば、四角形、逆台形(上辺が下辺より長い)等が挙げられ、正面(ビア底が見える方向)から見た形状で説明すると、円形、四角形等が挙げられる。本実施形態におけるフォトリソ法によるビアの形成では、断面形状が逆台形(上辺が下辺より長い)のビアを形成することができ、この場合、めっき銅のビア壁面への付き回り性が高くなるために好ましい。

【0118】

本工程によって形成されるビアのサイズ(直径)は、 $40 \mu\text{m}$ 未満にすることができ、さらには、 $35 \mu\text{m}$ 以下又は $30 \mu\text{m}$ 以下にすることも可能であり、レーザ加工によって作製するビアのサイズよりも小径化することができる。本工程によって形成されるビアのサイズ(直径)の下限値に特に制限はないが、 $15 \mu\text{m}$ 以上であってもよいし、 $20 \mu\text{m}$ 以上であってもよい。

但し、本工程によって形成されるビアのサイズ(直径)は $40 \mu\text{m}$ 未満に限定されるものではなく、例えば、 $15 \sim 300 \mu\text{m}$ の範囲で任意に選択してもよい。

【0119】

(粗化处理工程(3))

粗化处理工程(3)では、ビア及び層間絶縁層の表面を粗化液により粗化处理を行う。なお、上記フォトビア形成工程(2)においてスミアが発生した場合には、該スミアを上記粗化液によって除去してもよい。粗化处理と、スミアの除去は同時に行うことができる。

上記粗化液としては、例えば、クロム/硫酸粗化液、アルカリ過マンガン酸粗化液(例えば、過マンガン酸ナトリウム粗化液等)、フッ化ナトリウム/クロム/硫酸粗化液等が挙げられる。

粗化处理により、ビア及び層間絶縁層の表面に凹凸のアンカーが形成される。

【0120】

(回路パターン形成工程(4))

回路パターン形成工程(4)は、上記粗化处理工程(3)の後に、上記層間絶縁層上に回路パターンを形成する工程である。

回路パターンの形成は微細配線形成の観点から、セミアディティブプロセスにより実施することが好ましい。セミアディティブプロセスにより回路パターンの形成と共にビアの導通が行われる。

セミアディティブプロセスにおいては、まず、上記粗化处理工程(3)後のビア底、ビア壁面及び層間絶縁層の表面全体にパラジウム触媒等を用いた上で無電解銅めっき処理を施してシード層105を形成する。該シード層は電気銅めっきを施すための給電層を形成するためのものであり、好ましくは $0.1 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 程度の厚さで形成される。該シード層の厚さが $0.1 \mu\text{m}$ 以上であれば、電気銅めっき時の接続信頼性が低下するのを抑制できる傾向にあり、 $2.0 \mu\text{m}$ 以下であれば、配線間のシード層をフラッシュエッチングする際のエッチング量を大きくする必要がなく、エッチングの際に配線に与えるダメージ

10

20

30

40

50

を抑えられる傾向にある。

【0121】

上記無電解銅めっき処理は、銅イオンと還元剤の反応により、ビア及び層間絶縁層の表面に金属銅を析出させて行う。

上記無電解めっき処理方法及び上記電解めっき処理方法は公知の方法を適用すればよく、特に限定されるものではない。

無電解銅めっき液としては市販品を使用することができ、市販品としては、例えば、アトテックジャパン株式会社製の「MSK-DK」、上村工業株式会社製の「スルカップ（登録商標）PEAシリーズ」等が挙げられる。

【0122】

上記無電解銅めっき処理を施した後、無電解銅めっき上に、ロールラミネーターによってドライフィルムレジストを熱圧着する。ドライフィルムレジストの厚さは電気銅めっき後の配線高さよりも高くしなければならず、この観点から、5～30 μ mの厚さのドライフィルムレジストが好ましい。ドライフィルムレジストとしては、日立化成株式会社製の「フォテック」シリーズ等が用いられる。

ドライフィルムレジストの熱圧着後、例えば、所望の配線パターンが描画されたマスクを通してドライフィルムレジストの露光を行う。露光は、上記感光性樹脂フィルムにビアを形成する際に使用し得るものと同様の装置及び光源で行うことができる。露光後、アルカリ水溶液を用いてドライフィルムレジストの現像を行い、未露光部分を除去し、レジストパターン106を形成する。この後、必要に応じてプラズマ等を用いてドライフィルムレジストの現像残渣を除去する作業を行ってもよい。

現像後、電気銅めっきを行うことにより、銅の回路層107の形成及びビアフィリングを行う。

【0123】

電気銅めっき後、アルカリ水溶液又はアミン系剥離剤を用いてドライフィルムレジストの剥離を行う。ドライフィルムレジストの剥離後、配線間のシード層の除去（フラッシュエッチング）を行う。フラッシュエッチングは、硫酸と過酸化水素等の酸性溶液と酸化性溶液とを用いて行われる。フラッシュエッチング後、必要に応じて配線間の部分に付着したパラジウム等の除去を行う。パラジウムの除去は、好ましくは、硝酸、塩酸等の酸性溶液を用いて行うことができる。

【0124】

上記ドライフィルムレジストの剥離後又はフラッシュエッチング工程の後、好ましくはポストバーク処理を行う。ポストバーク処理は、未反応の熱硬化成分を十分に熱硬化し、さらにそれによって絶縁信頼性、硬化特性及びめっき銅との接着性を向上させる。熱硬化条件は樹脂組成物の種類等によっても異なるが、硬化温度が150～240、硬化時間が15～100分間であることが好ましい。ポストバーク処理により、一通りのフォトリソ法による多層プリント配線板の製造工程が完成するが、必要な層間絶縁層の数に応じて、本プロセスを繰り返して基板を製造する。そして、最外層には好ましくはソルダーレジスト層108を形成する。

【0125】

以上、本実施形態の感光性樹脂組成物を用いてビアを形成する多層プリント配線板の製造方法について説明したが、本実施形態の感光性樹脂組成物は、パターン解像性に優れるものであるため、例えば、チップ又は受動素子等を内蔵するためのキャビティーを形成するのにも好適である。キャビティーは、例えば、上記した多層プリント配線板の説明において、感光性樹脂フィルムに露光してパターン形成する際の描画パターンを、所望するキャビティーを形成できるものとするすることで好適に形成することができる。

【0126】

[半導体パッケージ]

本発明は、本実施形態の多層プリント配線板に半導体素子を搭載してなる半導体パッケージも提供する。本実施形態の半導体パッケージは、本実施形態の多層プリント配線板の

10

20

30

40

50

所定の位置に半導体チップ、メモリ等の半導体素子を搭載し、封止樹脂等によって半導体素子を封止することによって製造できる。

【実施例】

【0127】

以下、実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。なお、各例で得られた感光性樹脂組成物は、以下に示す方法により特性を評価した。

【0128】

[酸価の測定方法]

酸価は各合成例で得られた樹脂を中和するのに要した水酸化カリウム水溶液の量から算出した。

【0129】

[1.ビアの解像性の評価]

厚さ1.0mmの銅張積層基板(日立化成株式会社製、商品名「MCL-E-67」)を準備し、各例で製造したキャリアフィルム及び保護フィルム付き感光性樹脂フィルムから保護フィルムを剥離除去し、露出した感光性樹脂フィルムを、上記の銅張積層基板上に、プレス式真空ラミネーター(株式会社名機製作所製、商品名「MVLP-500」)を用いて、所定のラミネート条件(圧着圧力:0.4MPa、プレス熱板温度:80、真空引き時間:25秒間、ラミネートプレス時間:25秒間、気圧:4kPa以下)でラミネートして、感光層を有する積層体を得た。

次に、所定サイズの開口径を有するビアパターンが形成されたマスク(開口マスク径サイズ:5、8、10、15、20、30、40、50、60、70、80、90、及び100 μm)を有するネガマスクを介して、i線露光装置(ウシオ株式会社製、品番「UX-2240SM XJ-01」)を用いて、ステップタブレット段数(ST)が7となる露光量で露光した。

その後、1質量%の炭酸ナトリウム水溶液を用いて、30での最短現像時間(感光層の未露光部が除去される最短時間)の4倍に相当する時間、 $1.765 \times 10^5 \text{ Pa}$ の圧力でスプレー現像し、未露光部を溶解現像した。

次に、紫外線露光装置を用いて、 $2,000 \text{ mJ/cm}^2$ の露光量で露光した後、170で1時間加熱して、銅張積層基板上に、所定サイズのビアパターンを有する感光性樹脂組成物の硬化物を有する試験片を作製した。

上記試験片を、金属顕微鏡または走査型電子顕微鏡を用いて観察し、開口が確認されたビアパターンのうち、最も小さいビアパターンの開口マスク径を最小開口マスク径とした。最小開口マスク径が小さいほど、ビアの解像性に優れる。

【0130】

[2.誘電正接の評価]

保護フィルムを剥がした感光性樹脂フィルム2枚を貼り合せ、両面のキャリアフィルムを有したまま、平面露光機で 400 mJ/cm^2 (365nm)、UVコンベア式露光機にて 2 J/cm^2 (365nm)照射した。これを温風循環式乾燥機にて170で1時間、さらに180で1時間加熱処理したものを、 $7 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ のサイズに切断して評価サンプルとした。

得られた評価サンプルを温風循環式乾燥機にて105で10分間乾燥し、スプリットポスト誘電体共振器法(SPDR法)にて誘電正接を測定した。

【0131】

合成例1

(酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂A-1の合成)

ビスフェノールF型エポキシ樹脂(DIC株式会社製、商品名「EXA-7376」)500質量部、アクリル酸72質量部、ハイドロキノン0.5質量部、カルビトールアセテート150質量部を反応容器に仕込み、90に加熱して攪拌することにより混合物を溶解した。次に、得られた溶液を60に冷却し、塩化ベンジルトリメチルアンモニウム

10

20

30

40

50

2質量部を仕込み、100 に加熱して、溶液の酸価が1mg KOH/gになるまで反応させた。反応後の溶液に、テトラヒドロ無水フタル酸230質量部とカルビトールアセテート85質量部とを加え、80 に加熱して、6時間反応させた。その後、室温まで冷却し、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で希釈して、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂A-1を得た。

【0132】

合成例2

(酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂A-2の合成)

ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂(日本化薬株式会社製、商品名「XD-1000」、上記一般式(A-2)で表される構造を有するエポキシ樹脂)250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、カルビトールアセテート120質量部を反応容器に仕込み、90 に加熱して攪拌することにより混合物を溶解した。次に、得られた溶液を60 に冷却し、トリフェニルホスフィン2質量部を加え、100 に加熱して、溶液の酸価が1mg KOH/gになるまで反応させた。反応後の溶液に、テトラヒドロ無水フタル酸98質量部とカルビトールアセテート850質量部とを加え、80 に加熱して、6時間反応させた。その後、室温まで冷却し、固形分濃度が65質量%になるように溶剤を留去して、酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂A-2を得た。

【0133】

[感光性樹脂組成物の調製]

実施例1~5、参考例1、比較例1

(1)感光性樹脂組成物の製造

表1及び表2に示す配合組成(表中の数値の単位は質量部であり、溶液の場合は固形分換算量である。)に従って組成物を配合し、3本ロールミルで混練した。その後、固形分濃度が65質量%になるようにメチルエチルケトンを加えて、感光性樹脂組成物を得た。

(2)感光性樹脂フィルムの製造

厚さ16μmのポリエチレンテレフタレートフィルム(帝人株式会社製、商品名「G2-16」)をキャリアフィルムとし、該キャリアフィルム上に、各例で調製した感光性樹脂組成物を、乾燥後の膜厚が25μmとなるように塗布し、熱風対流式乾燥機を用いて75 で30分間乾燥し、感光性樹脂フィルム(感光層)を形成した。続いて、該感光性樹脂フィルム(感光層)のキャリアフィルムと接している側とは反対側の表面上に、ポリエチレンフィルム(タマポリ株式会社製、商品名「NF-15」)を保護フィルムとして貼り合わせ、キャリアフィルム及び保護フィルムを貼り合わせた感光性樹脂フィルムを作製した。

【0134】

作製した感光性樹脂フィルムを用いて、上記方法に従って各評価を行った。結果を表1及び表2に示す。

【0135】

10

20

30

40

50

【表 1】

表1

			単位	実施例		比較例
				1	2	1
感光性樹脂組成物	(A) 光重合性化合物	酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂A-1	質量部	31.1	31.1	31.1
	(B) エポキシ樹脂	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	質量部	11.6	11.6	11.6
		ナフトールノボラック型エポキシ樹脂	質量部	5.3	5.3	5.3
	(C) 活性エステル化合物	活性エステル化合物C-1	質量部	3.0	6.0	
	(D) 架橋剤	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	質量部	9.7	9.7	9.7
	(E) エラストマ	ポリエステル系エラストマ	質量部	1.2	1.2	1.2
		エポキシ化ポリブタジエン	質量部	2.3	2.3	2.3
	(F) 光重合開始剤	光重合開始剤1	質量部	0.05	0.05	0.05
		光重合開始剤2	質量部	0.66	0.66	0.66
	(G) 無機充填材	シリカ1	質量部	31.4	31.4	31.4
		シリカ2	質量部	5.3	5.3	5.3
	(I) エポキシ樹脂硬化剤	トリアジン環含有フェノールノボラック樹脂	質量部	0.38	0.38	0.38
	(J) 添加剤	4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン	質量部	0.07	0.07	0.07
		1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリアミン	質量部	0.39	0.39	0.39
シリコーン系整泡剤		質量部	0.16	0.16	0.16	
顔料		質量部	0.33	0.33	0.33	
	(G) 無機充填材の含有量(感光性樹脂組成物の固形分全量基準)		質量%	36	35	37
結 評 果 価	(1) 最小開口マスク径		μm	40	40	40
	(2) 誘電正接		-	0.0183	0.0177	0.0200

10

20

【 0 1 3 6 】

30

40

50

【表 2】

表2

		単位	実施例			参考例	
			3	4	5	1	
感光性樹脂組成物	(A) 光重合性化合物	酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂A-2	質量部	31.1	31.1	31.1	31.1
	(B) エポキシ樹脂	ビスフェノールF型エポキシ樹脂	質量部	8.1	8.1	8.1	8.1
		ビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂	質量部	3.7	3.7	3.7	3.7
	(C) 活性エステル化合物	活性エステル化合物C-2	質量部	2.3			
		活性エステル化合物C-3	質量部		2.4		
		活性エステル化合物C-4	質量部			2.3	
	(D) 架橋剤	トリシクロデカンジメタノールジアクリレート	質量部	15.2	15.2	15.2	15.2
	(E) エラストマ	無水マレイン酸変性ポリブタジエン	質量部	3.5	3.5	3.5	3.5
	(F) 光重合開始剤	光重合開始剤1	質量部	0.05	0.05	0.05	0.05
		光重合開始剤2	質量部	0.66	0.66	0.66	0.66
	(G) 無機充填材	シリカ1	質量部	56.1	58.4	58.3	55.8
		シリカ2	質量部	9.4	9.8	9.8	9.4
	(H) 硬化促進剤	インシアネートマスクイミダゾール	質量部	0.43	0.43	0.43	
	(I) エポキシ樹脂硬化剤	トリアジン環含有フェノールノボラック樹脂	質量部	0.25	0.25	0.25	0.25
(J) 添加剤	4, 4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン	質量部	0.07	0.07	0.07	0.07	
	シリコーン系整泡剤	質量部	0.16	0.16	0.16	0.16	
	顔料	質量部	0.33	0.33	0.33	0.33	
	(G) 無機充填材の含有量(感光性樹脂組成物の固形分全量基準)	質量%	50	51	51	51	
結 評 果 価	(1) 最小開口マスク径	μm	40	40	40	40	
	(2) 誘電正接	-	0.0101	0.0098	0.0092	0.0104	

【 0 1 3 7 】

表 1 及び表 2 で使用した各成分は以下の通りである。

[(A) 光重合性化合物]

- ・酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 A - 1 : 合成例 1 で調製した酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 A - 1
- ・酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 A - 2 : 合成例 2 で調製した酸変性ビニル基含有エポキシ樹脂 A - 2

【 0 1 3 8 】

[(B) エポキシ樹脂]

- ・ビスフェノール F 型エポキシ樹脂 (ビスフェノール型エポキシ樹脂、エポキシ当量 1 9 2 / e q)
- ・ナフトールノボラック型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製、商品名「 N C - 7 0 0 0 - L 」、エポキシ当量 2 3 1 g / e q)
- ・ビスフェニルアラルキル型エポキシ樹脂 (日本化薬株式会社製、商品名「 N C - 3 0 0 0 - L 」、エポキシ当量 2 7 2 g / e q)

【 0 1 3 9 】

[(C) 活性エステル化合物]

- ・活性エステル化合物 C - 1 : ジシクロペンタジエン型ジフェノール構造を有する活性エステル化合物 (D I C 株式会社製、商品名「 H P C - 8 0 0 0 - 6 5 T 」、エステル基当量 2 2 3 g / e q)
- ・活性エステル化合物 C - 2 : ポリアリレート樹脂 (ユニチカ株式会社製、商品名「 V - 5 7 5 」、エステル基当量 : 2 1 0 g / e q、ジカルボキシベンゼンとビスフェノール類とから形成される活性エステル基を有するポリアリレート樹脂)
- ・活性エステル化合物 C - 3 : ポリアリレート樹脂 (ユニチカ株式会社製、商品名「 W -

575」、エステル基当量：220 g / eq、ジカルボキシベンゼンとビスフェノール類とから形成される活性エステル基を有するポリアリレート樹脂)

・活性エステル化合物 C - 4 : DIC 株式会社製、商品名「EXB - 8」

【0140】

〔(D) 架橋剤〕

・ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート

・トリシクロデカンジメタノールジアクリレート

【0141】

〔(E) エラストマ〕

・ポリエステル系エラストマ(日立化成株式会社製、商品名「SP1108」)

10

・エポキシ化ポリブタジエン(ダイセル化学株式会社製、商品名「PB3600」)

・無水マレイン酸変性ポリブタジエン(クレイバレー社製、商品名「Ricon(登録商標)130MA8」、無水マレイン酸変性基数：2個、1,4-トランス体+1,4-シス体：72%)

【0142】

〔(F) 光重合開始剤〕

・光重合開始剤 1 : 2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]モルフォリノ-1-プロパノン(アセトフェノン類)

・光重合開始剤 2 : 2,4-ジエチルチオキサントン(チオキサントン類)

【0143】

20

〔(G) 無機充填材〕

・シリカ 1 : 平均粒子径 0.5 μm の溶融球状シリカ(カップリング剤処理品)

・シリカ 2 : 平均粒子径 0.18 μm の溶融球状シリカ(カップリング剤処理品)

【0144】

〔(H) 硬化促進剤〕

・イソシアネートマスキイミダゾール(第一工業製薬株式会社製、商品名「G8009L」)

【0145】

〔(I) エポキシ樹脂硬化剤〕

・トリアジン環含有フェノールノボラック樹脂(DIC 株式会社製、商品名「LA7052」)

30

【0146】

〔(J) 添加剤〕

・4,4'-ビスジエチルアミノベンゾフェノン

・1,3,5-トリアジン-2,4,6-トリアミン

・シリコーン系整泡剤

・顔料

【0147】

表1から、本実施形態の実施例1及び2の感光性樹脂組成物は、(C)成分を含有しない比較例1の感光性樹脂組成物と比べると、解像性(最小開口径)を良好に維持しながら、誘電正接を低減できていることが分かる。

40

さらに、表2の参考例1及び実施例3~5の感光性樹脂組成物は、いずれも低い誘電正接を有しているが、その中でも、実施例3~5の感光性樹脂組成物は、顕著に低い誘電正接を達成できていることが分かる。

【符号の説明】

【0148】

100A 多層プリント配線板

101 基板

102 回路パターン

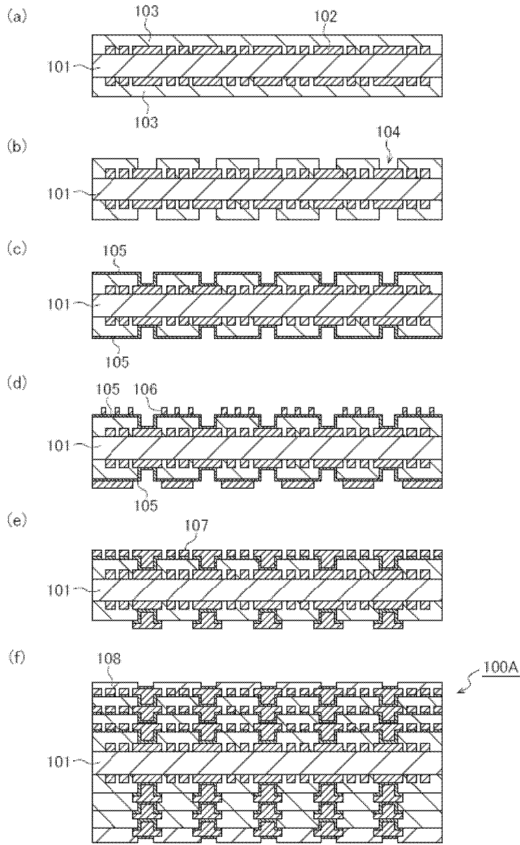
103 層間絶縁層

50

- 104 ビア（ビアホール）
- 105 シード層
- 106 レジストパターン
- 107 銅の回路層
- 108 ソルダーレジスト層

【図面】

【図1】



10

20

30

40

50

フロントページの続き

(51)国際特許分類

F I

H 0 5 K	1/03	6 3 0 H
H 0 5 K	1/03	6 1 0 S

(56)参考文献

特開 2 0 1 7 - 0 9 7 3 8 1 (J P , A)

特開 2 0 1 8 - 0 2 1 9 7 8 (J P , A)

特開 2 0 1 9 - 0 5 6 9 4 0 (J P , A)

特開 2 0 1 8 - 0 8 7 8 3 5 (J P , A)

(58)調査した分野 (Int.Cl. , D B 名)

G 0 3 F 7 / 0 2 7

G 0 3 F 7 / 0 0 4

H 0 5 K 1 / 0 3