

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

H05K 1/00 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610090384.6

[43] 公开日 2007年1月10日

[11] 公开号 CN 1892427A

[22] 申请日 2006.7.5

[21] 申请号 200610090384.6

[30] 优先权

[32] 2005.7.6 [33] JP [31] 2005-198167

[71] 申请人 株式会社有泽制作所

地址 日本新潟

[72] 发明人 长谷川慎一 植木徹

[74] 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限责任
公司

代理人 章社杲

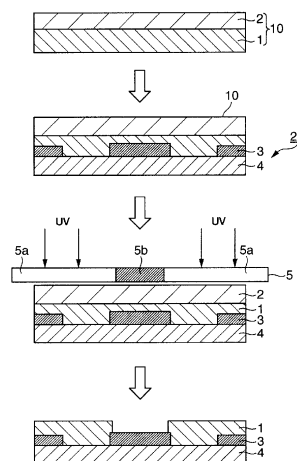
权利要求书 3 页 说明书 21 页 附图 1 页

[54] 发明名称

光敏热固性树脂组合物、感光性覆盖层和柔性印刷线路板

[57] 摘要

本发明提供一种光敏热固性树脂组合物，其储存期长，常温保存稳定性优良，固化后具有焊锡耐热性，且可保持强粘附力。本发明提供的光敏热固性树脂组合物含有感光性预聚物、感光性单体、热固性树脂、固化剂以及聚合引发剂，作为所述感光性预聚物含有(A)羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯。



1. 一种光敏热固性树脂组合物,含有感光性预聚物、感光性单体、热固性树脂、固化剂以及聚合引发剂,作为所述感光性预聚物含有(A)羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯。
2. 根据权利要求1所述的光敏热固性树脂组合物,其中,作为所述(A)成分的羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量为5000~20000。
3. 根据权利要求1或2所述的光敏热固性树脂组合物,其中,作为所述(A)成分的羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯的羧酸当量为大于等于300g/eq且小于1500g/eq。
4. 根据权利要求1至3中任一项所述的光敏热固性树脂组合物,其中,所述感光性预聚物除所述(A)成分外,还含有(B)羧酸改性酚醛环氧(甲基)丙烯酸酯和羧酸改性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯中的至少一种。
5. 根据权利要求4所述的光敏热固性树脂组合物,其中,所述(B)成分中的所述羧酸改性酚醛环氧(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量为5000~15000,羧酸改性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量为2000~15000。
6. 根据权利要求4或5所述的光敏热固性树脂组合物,其中,所述(B)成分中的所述羧酸改性酚醛环氧(甲基)丙烯酸酯的羧酸当量为大于等于300g/eq且小于1500g/eq,所述羧酸改性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的羧酸当量为大于等于500g/eq且小于2000g/eq。

7. 根据权利要求4至6中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中，作为所述感光性预聚物的所述(A)成分和所述(B)成分的重量比为80:20~20:80。
8. 根据权利要求1至7中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述热固性树脂的环氧基当量为大于等于100g/eq且小于600g/eq，并且所述热固性树脂为含有两个以上环氧基的环氧树脂。
9. 根据权利要求1至8中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述热固性树脂的环氧当量与所述感光性预聚物的羧酸当量之比为1:1~1:2。
10. 根据权利要求1至9中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述固化剂含有从路易斯酸胺络合物中选择的至少一种。
11. 根据权利要求1至10中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述固化剂的混合量相对于所述热固性树脂100重量份为大于等于0.1重量份且小于1.0重量份。
12. 根据权利要求1至11中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述聚合引发剂包括不含有氮原子的光聚合引发剂和光敏剂。
13. 根据权利要求12所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述光聚合引发剂的混合量相对于所述感光性预聚物100重量份为大于等于5重量份且小于15重量份。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述光敏剂的混合量相对于所述感光性预聚物 100 重量份为大于等于 0.5 重量份且小于 5 重量份。
15. 根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述感光性单体的重量平均分子量为 150 ~ 3000，并且所述感光性单体具有两个以上（甲基）丙烯酸基。
16. 根据权利要求 1 至 15 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述感光性单体的混合量相对于所述感光性预聚物 100 重量份为大于等于 5 重量份且小于 50 重量份。
17. 根据权利要求 1 至 16 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其还含有聚氨酯（甲基）丙烯酸酯。
18. 根据权利要求 17 所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述聚氨酯（甲基）丙烯酸酯的重量平均分子量为 2000 ~ 10000，并且基于 JIS K-7127 的伸缩率大于等于 80%。
19. 根据权利要求 17 或 18 所述的光敏热固性树脂组合物，其中，所述聚氨酯（甲基）丙烯酸酯的混合量相对于所述感光性预聚物 100 重量份为 5 ~ 50 重量份。
20. 一种感光性覆盖层，所述感光性覆盖层是将权利要求 1 至 19 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物成型为片状而成。
21. 一种柔性印刷线路板，在形成为电路的金属箔上设置有权利要求 20 所述的感光性覆盖层。

光敏热固性树脂组合物、感光性覆盖层 和柔性印刷线路板

技术领域

本发明涉及储存期（可使用期间）长、常温保存稳定性优良、固化后具有焊锡耐热性、可保持强粘附力的光敏热固性树脂组合物、以及使用该组合物的感光性覆盖层和柔性印刷线路板。

背景技术

现有技术中，提出了各种涉及感光性覆盖层（感光性干薄膜）、用于形成该感光性覆盖层的光敏热固性树脂组合物等的技术。

例如，在日本特开 2005-62450 号公报中公开了一种固化物的耐折弯性（弯曲性）等优良的抗蚀油墨用光敏热固性树脂组合物（专利文献 1）。具体而言，是一种在含有（A）特定的羧基改性环氧（甲基）丙烯酸树脂、（B）联苯型环氧树脂、（C）光聚合引发剂、以及（D）稀释剂的光敏热固性树脂组合物中，所述（A）羧基改性环氧（甲基）丙烯酸树脂的酸价处于特定范围内的光敏热固性树脂组合物。

另外，在日本特开平 10-20493 号公报中公开了一种焊接抗蚀油墨用光敏热固性树脂组合物（专利文献 2）。具体而言，是一种在包括（A）活性能量线固化性树脂（a）、（B）稀释剂、（C）光聚合引发剂、（D）固化粘附剂以及（E）具有环氧基的化合物的组合物中，

所述活性能量线固化性树脂(a)选自特定的不饱和树脂的光聚合性热固性树脂组合物。

另外,在日本特开2003-241369号公报中,公开了一种以提高保护膜和感光层的剥离性为目的的干膜抗蚀剂(专利文献3)。并且,在该文献3中,记载了可使用于干膜抗蚀剂的感光性预聚物、裂纹提高剂、光聚合引发剂(也包括增感剂)、阻燃剂、填充剂等。

另外,在日本特开2003-195486号公报中,公开了一种以提高光敏度或显影性、储存期等涉及到感光性包膜的形成的性能等为目的的感光性组合物(专利文献4)。具体而言,是一种含有具有乙基性不饱和基的化合物(A)、环氧树脂(B)、光聚合引发剂(C)、在无机层状化合物中插入有特定的热聚合催化剂的层间化合物(D)的感光性组合物。

在用现有的光敏热固性树脂组合物形成的感光性覆盖层中,难以实现储存期长、常温保存稳定性优良、固化后具有焊锡耐热性、以及可保持强粘附力。另外,即使满足了上述特性,有时固化后柔软性不充分,或者处理困难。

专利文献1: 日本特开2005-62450号公报

专利文献2: 日本特开平10-20493号公报

专利文献3: 日本特开2003-241369号公报

专利文献4: 日本特开2003-195486号公报

发明内容

本发明所要解决的一个问题在于克服现有技术中的问题。

因此，本发明的一个目的在于提供一种光敏热固性树脂组合物，其储存期长，常温保存稳定性优良，固化后具有焊锡耐热性，可保持强粘附力，且容易处理。

另外，本发明的另一目的在于提供一种使用上述光敏热固性树脂组合物的感光性覆盖层和柔性印刷线路板。

本发明 1.通过提供一种光敏热固性树脂组合物而达成上述目的：其含有感光性预聚物、感光性单体、热固性树脂、固化剂以及聚合引发剂，作为所述感光性预聚物含有(A)羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯。

另外，本发明提供下列 2.~21.的发明。

2. 在上述发明 1 记载的光敏热固性树脂组合物中，作为所述(A)成分的羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量为 5000~20000。

3. 在上述发明 1 或 2 记载的光敏热固性树脂组合物中，作为所述(A)成分的羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯的羧酸当量为大于等于 300g/eq 且小于 1500g/eq。

4. 根据上述发明 1 至 3 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物，其中：所述感光性预聚物除所述(A)成分外，还含有(B)羧酸改性酚醛环氧(甲基)丙烯酸酯和羧酸改性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯中的至少一个。

5. 根据上述发明 4 所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述 (B) 成分中的所述羧酸改性酚醛环氧 (甲基) 丙烯酸酯的重量平均分子量为 5000 ~ 15000, 羧酸改性聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯的重量平均分子量为 2000 ~ 15000。

6. 根据上述发明 4 或 5 所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述 (B) 成分中的所述羧酸改性酚醛环氧 (甲基) 丙烯酸酯的羧酸当量为大于等于 300g/eq 且小于 1500g/eq, 所述羧酸改性聚氨酯 (甲基) 丙烯酸酯的羧酸当量为大于等于 500g/eq 且小于 2000g/eq。

7. 根据上述发明 4 至 6 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 作为所述感光性预聚物的所述 (A) 成分和所述 (B) 成分的重量比为 80:20 ~ 20:80。

8. 根据上述发明 1 至 7 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述热固性树脂的环氧基当量为大于等于 100g/eq 且小于 600g/eq, 并且所述热固性树脂为含有两个以上环氧基的环氧树脂。

9. 根据上述发明 1 至 8 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述热固性树脂的环氧当量与所述感光性预聚物的羧酸当量之比为 1:1 ~ 1:2。

10. 根据上述发明 1 至 9 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述固化剂含有从路易斯酸胺络合物中选择的至少一种。

11. 根据上述发明 1 至 10 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述固化剂的混合量相对于所述热固性树脂 100 重量份为大于等于 0.1 重量份且小于 1.0 重量份。

12. 根据上述发明 1 至 11 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述聚合引发剂包括光聚合引发剂和光敏剂。

13. 根据上述发明 12 所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述光聚合引发剂的混合量相对于所述感光性预聚物 100 重量份为大于等于 5 重量份且小于 15 重量份。

14. 根据上述发明 12 或 13 所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述光敏剂的混合量相对于所述感光性预聚物 100 重量份为大于等于 0.5 重量份且小于 5 重量份。

15. 根据上述发明 1 至 14 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述感光性单体的重量平均分子量为 150 ~ 3000, 并且所述感光性单体具有两个以上(甲基)丙烯基。

16. 根据上述发明 1 至 15 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述感光性单体的混合量相对于所述感光性预聚物 100 重量份为大于等于 5 重量份且小于 50 重量份。

17. 根据上述发明 1 至 16 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 还含有聚氨酯(甲基)丙烯酸酯。

18. 根据上述发明 17 所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量为 2000 ~ 10000, 并且基于 JIS K-7127 的伸缩率大于等于 80%。

19. 根据上述发明 17 或 18 所述的光敏热固性树脂组合物, 其中: 所述聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的混合量相对于所述感光性预聚物 100 重量份为 5 ~ 50 重量份。

20. 一种感光性覆盖层，该感光性覆盖层是通过将上述 1 至 19 中任一项所述的光敏热固性树脂组合物成型为片状而成。

21. 一种柔性印刷线路板，在形成为电路的金属箔上设置有上述 20 所述的感光性覆盖层。

根据本发明，可分别提供储存期长、常温保存稳定性优良、固化后具有焊锡耐热性、可保持强粘附力的光敏热固性树脂组合物以及使用该组合物的感光性覆盖层和柔性印刷线路板。

附图说明

图 1 是表示根据本发明的感光性覆盖层的一个实施方式的示意剖面图。

图 2 表示根据本发明的柔性印刷线路板的一个实施方式的制造、使用工序的示意剖面图。

具体实施方式

(光敏热固性树脂组合物)

如上所述，本发明的光敏热固性树脂组合物含有：感光性预聚物、感光性单体、热固（化）性树脂、固化剂、聚合引发剂，作为所述感光性预聚物，含有（A）羧酸改性双酚（双酚 A）型环氧（甲基）丙烯酸酯。本发明的光敏热固性树脂组合物因为包括这种构成，所以储存期长，常温保存稳定性优良，固化后具有焊锡耐热性，可保持强粘附力，且容易处理。

作为本发明所使用的感光性预聚物，使用（A）羧酸改性双酚型环氧（甲基）丙烯酸酯。

对于(A)成分的羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量,从得到良好粘附性、焊锡耐热性、显影性的观点来看,优选5000~20000,更优选8000~13000。

对于(A)成分的羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯的羧酸当量,从得到良好粘附力、焊锡耐热性、显影性观点来看,优选大于等于300g/eq且小于1500g/eq,更优选460~940g/eq。

作为(A)成分的羧酸改性双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯,例如可列举:使双酚型环氧树脂和(甲基)丙烯酸反应后,再使酸酐反应得到的化合物等。在此,作为用作上述化合物的原料的双酚型环氧树脂,例如可列举:主骨架为双酚F型环氧树脂、双酚A型环氧树脂等,在使用时也可以使用市售品。作为同样用作原料的酸酐,可列举:邻苯二甲酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、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、甲基四氢邻苯二甲酸酐、衣康酸酐、甲基内次甲基四氢邻苯二甲酸酐等。

对于感光性预聚物,除了焊锡耐热性、粘附性外,从延长储存期方面来看,优选与上述(A)组分一起还含有(B)羧酸改性酚醛环氧(甲基)丙烯酸酯(酚醛环氧(甲基)丙烯酸酯)和羧酸改性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯中的一种。

(B)成分的羧酸改性酚醛环氧(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量优选5000~150000,更优选8000~13000。羧酸改性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的重量平均分子量优选2000~15000,更优选2000~10000。当这些重量平均分子量分别在优选范围内时,可进一步延长储存期,且可得到良好的粘附性、焊锡耐热性、显影性。

(B)成分中的羧酸改性酚醛环氧(甲基)丙烯酸酯的羧酸当量,从进一步延长储存期、可得到良好的粘附性、焊锡耐热性、显

影性的观点出发, 优选大于等于 300g/eq 且小于 1500g/eq, 更优选 460 ~ 940g/eq。

(B) 成分中的羧酸改性聚氨酯(甲基)丙烯酸酯的羧酸当量, 从进一步延长储存期、可得到良好的粘附性、焊锡耐热性、显影性、以及柔软性的观点出发, 优选大于等于 500g/eq 且小于 2000g/eq, 更优选 900 ~ 1900g/eq。

作为感光性预聚物使用(B)成分时, 所述(A)成分和所述(B)成分的重量比(前者:后者)优选为 80:20 ~ 20:80。当(A)成分超出上述范围时, 储存期有可能变短; 当(A)成分小于上述范围时, 焊锡耐热性、粘附性有可能降低。

作为本发明使用的感光性单体, 例如列举: 聚 1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化 2-甲基-1,3-丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-甲基-1,8-辛二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化异氰尿酸三(甲基)丙烯酸酯、乙氧化丙三醇三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、丙氧化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

作为感光性单体, 特别是从得到良好的 UV 感度、得到微细的图案(精密图案)的观点出发, 重量分子量优选 150 ~ 3000, 更优选 150 ~ 2000, 并且, 优选具有 2 个以上(甲基)丙烯基, 更优选具有四个以上(甲基)丙烯基。

感光性单体的混合量相对于所述感光性预聚物优选大于等于 10 重量份且小于 50 重量份。

作为本发明所使用的热固性树脂，例如列举环氧树脂等。

对于热固性树脂，从得到粘附性、焊锡耐热性、显影性的观点出发，环氧基当量优选大于等于 100g/eq 且小于 600g/eq，更优选 100 ~ 300 g/eq，并且，最好是一个分子中具有 2 个以上环氧基的环氧树脂。

作为环氧树脂的具体例，列举有：联苯型环氧树脂、双苯酚型环氧树脂（例如，双苯酚 A 型、双苯酚 F 型、双苯酚 S 型等）、酚醛型环氧树脂（例如，苯酚醛型型、酚醛型）、含有萘环的环氧树脂、脂环式环氧树脂等。其中，双苯酚型环氧树脂因为可得到良好的粘附性、焊锡耐热性，所以优选。

优选热固性树脂最好以环氧基当量和所述感光性预聚物的羧酸基当量之比（前者:后者）为 1:1 ~ 1:2 的范围的量进行混合。当该比值在合适范围内时，可得到良好的粘附性、焊锡耐热性。

作为本发明所使用的固化剂，从进一步延长储存期、提高常温保存性、得到良好粘附性、焊锡耐热性的观点出发，最好是选自路易斯酸络合物中的至少一种。作为路易斯酸络合物，例如列举： BF_3 、 BCl_3 、 TiCl_4 、 SnCl_4 、 SnCl_3 、 ZnBr_2 、 ZnCl_2 、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 SiCl_4 、 FeCl_3 等路易斯酸和一乙胺、n-己胺、苄胺、三乙胺、苯胺、哌胺等胺化合物的络合物等。其中，优选 BF_3 和一乙胺的络合物等 BF_3 络合物。

固化剂的混合量相对于热固性树脂 100 重量份优选大于等于 0.1 重量份且小于 1.0 重量份。该混合量在这种优选范围内时，可得到良好的粘附性、焊锡耐热性、移动特性。

本发明使用的聚合引发剂从得到良好的 UV 感度方面出发，优选光聚合引发剂和光敏剂。

光聚合引发剂的混合量相对于感光性预聚物 100 重量份优选大于等于 5 重量份且小于 15 重量份。

而且，光敏剂的混合量相对于感光性预聚物优选大于等于 0.5 重量份且小于 5 重量份。

作为光聚合引发剂，从进一步延长储存期、提高常温保存稳定性方面来看，尤其优选不含有 N 元素（氮元素）的光聚合引发剂，例如不含有伯、仲、叔胺结构的光聚合引发剂。作为不含有 N 元素的光聚合引发剂，具体列举有：2,2-二甲氧基-1,2 二苯乙基-1-酮、1-羟基-环己基-苯基-酮、2-羟基-2-甲基-1-苯基-丙基-1-酮、1-[4-(2-羟基)-苯基]-2-羟基-2-甲基-1-丙基-1-酮、2,4,6-三甲基苯甲酰-二苯基-氧化膦等。

作为光敏剂，从进一步延长储存期、提高常温保存稳定性方面来看，尤其优选不含有 N 元素（氮元素）的光敏剂，例如优选不含有伯、仲、叔胺结构的光敏剂。作为不含有 N 元素的光敏剂，具体列举有：2,4-乙二酸二乙酯、双(2,6-二甲氧基苯甲酰)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯氧化膦等。

对于本发明的光敏热固性树脂组合物，为了得到良好的阻燃性，可以混合阻燃剂。作为阻燃剂，例如列举有：氢氧化铝、二氧化硅、硫酸钡等无机填充物、或者磷酸酯等有机磷化合物。无机填充物的混合量相对于感光性预聚物 100 重量份优选 30~70 重量份。而且，通过混合无机填充物，除了阻燃性外，也可以提高粘附性。有机磷化合物的混合量相对于感光性预聚物 100 重量份通常是 20~70 重量份。例如，相对于有机磷化合物的总重量，磷含量为 8~9

重量%时，该有机磷化合物的混合量相对于感光性预聚物 100 重量份优选 20 ~ 50 重量份。这些可以单独或者同时使用。

另外，对于本发明的光敏热固性树脂组合物，为了进一步提高固化后的柔软性，可以混合聚氨酯（甲基）丙烯酸酯。作为聚氨酯（甲基）丙烯酸酯，例如可列举具有 1 个或 2 个（甲基）丙烯酸基等官能基的物质。而且，作为聚氨酯（甲基）丙烯酸酯，可以使用市售品，具体列举：UX-0937、UX-2201、UX-3204（均为日本化药制造）等。

聚氨酯（甲基）丙烯酸酯的重量平均分子量（Mw）优选 2000 ~ 10000，更优选 2000 ~ 8000。

聚氨酯（甲基）丙烯酸酯的混合量相对于感光性预聚物 100 重量份优选 5 ~ 50 重量份，更优选 10 ~ 40 重量份。

另外，聚氨酯（甲基）丙烯酸酯的伸缩率优选大于等于 80%。这里所说的伸缩率是根据 JIS K-7127 的评价方法所得的比率。具体地，通过使用由下述制膜方法得到的实验样本求取伸缩率。

（制膜方法）

混合聚氨酯（甲基）丙烯酸酯 80 重量份、2-羟基丙基丙烯酸酯 20 重量份、1-羟基-环己基-苯基-酮 3 重量份，在 PET 薄膜上涂布 20 ~ 100 μm 厚度后，进行 500 ~ 1000 mj/cm^2 的 UV 曝光后，从 PET 上剥离，制作实验样本（制膜）。

另外，根据需要，在本发明的感光性热固化型组合物中，通常可以适当混合在感光性热固化型组合物中使用的添加剂。

本发明的感光性热固化型组合物主要适用于感光性覆盖层、柔性印刷线路板等用途。除此以外，本发明的感光性热固化型组合物也可以使用于多层印刷线路板、刚性印刷线路板等。

(感光性覆盖层)

本发明的感光性覆盖层是上述光敏热固性树脂组合物成型为片状而成的。本发明的感光性覆盖层因为是包括这种树脂组合物的构成，所以可成型为片状，且储存期（可使用期间）长，常温保存稳定性良好，固化后具有焊锡耐热性，可保持强粘附性，容易处理。

另外，本发明的感光性覆盖层可以在包括上述光敏热固性树脂组合物的薄片的至少单面设置有脱膜薄膜，加工时适当剥离该脱膜薄膜后再使用。

本发明的感光性覆盖层是为了保护设置有电路（导体图案）的柔性印刷线路板上的金属箔的该电路而设置的，例如，在将单层或多层上述树脂组合物层压在具有电气绝缘性的合成树脂薄膜等上的状态下，通过光蚀刻法等方式进行设置。而且，本发明的感光性覆盖层上的脱膜薄膜在使用时剥离。

作为本发明的感光性覆盖层的一个实施方式，可列举感光性覆盖层 **10**，如图 1 所示，其是在上述光敏热固性树脂组合物成型为薄片状的薄片 **1** 的单面上，设置有由具有电气绝缘性的合成树脂薄膜（例如，PET（聚对苯二甲酸乙二酯）薄膜、PP（聚丙烯）薄膜、PE（聚乙烯）薄膜等）等构成的脱膜薄膜 **2**。另外，图 1 是表示根据本发明的感光性覆盖层的一个实施方式的示意剖面图。

在图 1 所示实施方式的感光性覆盖层 **10** 上，薄片 **1** 的厚度优选为 20 ~ 60 μm ，脱膜薄膜 **2** 的厚度优选为 10 ~ 50 μm 。

(柔性印刷线路板)

本发明的柔性印刷线路板在形成有电路的金属箔上设置有上述感光性覆盖层。

本发明的柔性印刷线路板列举例如：在设置有电路的柔性印刷线路板用镀金属层压板等的金属箔的部分上设置有上述感光性覆盖层。这里所说的柔性印刷线路板用镀金属层压板是根据需要通过粘合剂层压薄膜和金属箔而成的，相当于使用于柔性印刷线路板时的基板。

作为在这里使用的薄膜，例如采用聚酰亚胺薄膜、聚酯薄膜、聚酰胺薄膜等，其中，从阻燃性、电气绝缘性、耐热性、弹性率等观点出发，优选聚酰亚胺薄膜。而且，也可以采用其他材料的薄膜。

另外，作为金属箔，例如采用铜箔、铝箔等导电材料。

例如图2所示，本发明的柔性印刷线路板可使用感光性覆盖层**10**和基板**4**层压而制成，其中感光性覆盖层**10**在由光敏热固性树脂组合物构成的薄片**1**的单面设置有由PET薄膜构成的脱膜薄膜**2**，其中基板**4**包括形成有图案的铜箔**3**。

即，在层压工序中进行如下步骤：将感光性覆盖层**10**利用辊层压等层压到设置有铜箔**3**的基板上，使薄片**1**的表面接合于基板**4**的铜箔**3**的表面。此时，对压辊温度、压辊线压、压辊速度等进行适当调整。这样一来，可形成柔性印刷线路板**20**。

如图2所示，本发明的柔性印刷线路板在经过上述层压工序后，例如，还经过UV（紫外线）曝光、以及显影、热固化的各工序后再使用。

在 UV 曝光工序中，使用超高压水银灯光源 UV 照射机等，隔着包括透光部 5a 和不透光部 5b 且形成规定图案的光掩模 5，从脱膜薄膜 2 的上侧对具有铜箔 3 的基板 4 上的感光性覆盖层 10 照射 UV。并且，在显影、热固化工序中，剥离脱膜薄膜 2，使用调整为适当温度的碱水溶液，以适当的压力进行喷涂等，在未曝光后部显影后，进行适当温度的加热处理，形成图案。由此，利用 UV 可以使薄片 1 的感光部分固化，非感光部分用碱水溶液显影。

另外，在层压、UV 曝光、显影和热固化的工序中，可实现自动化。

而且，通过使用上述感光性覆盖层，与使用在聚酰亚胺薄膜上设置有粘合剂层的覆盖层（现有的覆盖层）的情况相比，有以下优点。

（1）可形成精密图案。

（2）在制造工序中不需要利用模具的冲孔加工或定位作业，可实现光蚀刻的自动化。

（3）不会向凸台部发展。

（4）尺寸变化小。

本发明的柔性印刷线路板的厚度（整体）可根据用途任意设置。

本发明的柔性印刷线路板例如作为 IC 芯片安装用的所谓的柔性板上芯片用的柔性印刷线路板非常适用。

另外，本发明的柔性印刷线路板不限于这种实施方式，也可以是层压有几层上述构成的层的多层印刷线路板。

以下列举本发明的实施例和实验例更详细地说明本发明，但是该实施例对本发明没有任何限制。

(实施例 1 ~ 18 和比较例 1 ~ 10)

配制含有表 1 和表 2 所示混合比(组成量单位为重量份)的各成分的光敏热固性树脂组合物。并且，在该光敏热固性树脂组合物成型为薄片状而成的薄片的至少单面上制作设置有脱膜薄膜的感光性覆盖层。

1) 焊锡耐热性实验方法

将感光性覆盖层(厚度为 25 ~ 50 μm)层压在铜箔板上，进行 UV 照射、显影、加热固化。然后，分别将焊液设定为 160 $^{\circ}\text{C}$ 、288 $^{\circ}\text{C}$ ，各自浸泡 30 秒。通过目视观察有无剥落、膨胀等。并且，按照下列基准评价焊锡耐热性。

- ◎ 以 288 $^{\circ}\text{C}$ \times 30sec 浸泡，没有剥落、膨胀
- 以 260 $^{\circ}\text{C}$ \times 30sec 浸泡，没有剥落、膨胀，以 288 $^{\circ}\text{C}$ \times 30sec 浸泡，有剥落、膨胀
- × 以 260 $^{\circ}\text{C}$ \times 30sec 浸泡，有剥落、膨胀

2) 粘附性实验方法

将感光性覆盖层层压在铜箔板上，进行 UV 照射、加热固化。然后，用刀具在感光性覆盖层上划分小块，制作 100 个(10 个 \times 10 个) 1mm 或 2mm 四边形的棋盘格。在制作的棋盘格形状上粘合玻璃纸胶粘带，使带的一端保持为垂直于覆盖层表面，瞬间揭下。计算剩余的棋盘格的数目，按照下列基准，当剩余 100 个时为合格。

另外，上述实验方法是以 JIS D 0202（1988）汽车部件的涂膜通则 4.15 为基准的。

- 100/100 清楚
- × 0/100 ~ 99/100 清楚

以上结果如表 1 和表 2 所示。

表 1:

成分名 (混合量单位: 重量份)	实施例																	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
感光性预聚物 (A)	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	10 0	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
感光性预聚物 (B-1)							50	50	50	50	50							
感光性预聚物 (B-2)													50	50	50	50	50	50
感光性单体	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
热固性树脂	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	25	25	25	25	25	25
固化剂①	0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2	0.2			0.2	0.2	0.2	0.2		
固化剂②					0.2	0.2					0.2	0.2					0.2	0.2
光聚合引发剂①	9	9		9	9		9	9		9	9		9	9		9	9	
光聚合引发剂②			9						9			9			9			9
光敏剂①	2	2	2		2	2	2	2	2		2	2	2	2	2		2	2
光敏剂②				2						2						2		
聚氨酯丙烯酸酯	30						30						30					
焊锡耐热性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
粘附性 (棋盘格实验)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
弯曲性	○	x	x	x	x	x	○	x	x	x	x	x	○	○	○	○	○	○

注释:

(A) 羧酸改性双酚型环氧丙烯酸酯 $M_w = 10000$, 羧酸当量 560g /eq

(B-1) 羧酸改性酚醛环氧丙烯酸酯 $M_w = 10000$, 羧酸当量 560 g /eq

(B-2) 羧酸改性聚氨酯丙烯酸酯 $M_w = 3000$, 羧酸当量 1400 g /eq

感光性单体: 含有4个以上(甲基)丙烯基的分子量为150~2000的单体

热固性树脂: 环氧当量为270 g /eq, 双酚骨架型环氧树脂

固化剂①: BF₃MEA(三氟化硼一乙胺)(路易斯酸胺络合物)

固化剂②: 2-甲基咪唑

光聚合引发剂①: 2,2-二甲氧基-1,2-二苯乙基-1-酮

光聚合引发剂②: 2-甲基-1-[4(甲硫)苯基]-2-吗啉丙基-1-酮

光敏剂① 双(2,4,6-三甲基苯甲酰)-苯氧化膦

光敏剂② p-二甲基胺安息香酸乙酯

聚氨酯丙烯酸酯：日本化药制造“UX-0937”（商品名）[分子量 2000 ~ 8000，伸缩率大于等于 80%，官能基（丙烯酸基）数为 2 个]

表 2

成分名 (混合量单位： 重量份)	比较例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
感光性预聚物 (A)										
感光性预聚物 (B-1)	100	100	100	100	100					
感光性预聚物 (B-2)						100	100	100	100	100
感光性单体	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
热固性树脂	40	40	40	40	40	18	18	18	18	18
固化剂①	0.2	0.2	0.2			0.1	0.1	0.1		
固化剂②				0.2	0.2				0.1	0.1
光聚合引发剂 ①	9		9	9		9		9	9	
光聚合引发剂 ②		9			9		9			9
光敏剂①	2	2		2	2	2	2		2	2
光敏剂②			2					2		
焊锡耐热性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
粘附性(棋盘 格实验)	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×

各成分的详细情况与表 1 相同

3) 弯曲性实验方法

在厚度为 25 μm 的 PI 薄膜的单面层压 25 μm 的感光性覆盖层后,进行 UV 曝光(250 ~ 500 mJ/cm^2), 然后进行 150 $^{\circ}\text{C}$ \times (30 ~ 60min) 的热固化, 制作实验样本。将感光性覆盖层表面作为外侧折痕向外折叠 180 度。此时, 用橡胶辊施加 300 gf/cm 的负荷。

以目视确认感光性覆盖层面是否产生裂纹。

有裂纹 ×

无裂纹 ○

另外，对实施例 1、7、13 的各光敏热固性树脂组合物还进行以下的使用寿命评价。

4) 使用寿命（显影性）评价

在铜箔板上辊层压感光性覆盖层（厚度为 25 ~ 50 μm ）（压辊温度为 50 ~ 120 $^{\circ}\text{C}$ ，压辊线压为 1.0 ~ 2.0 kgf/cm ，压辊速度为 0.3 ~ 2.0 m/min ），隔着形成有规定图案（L/S=100/100 μm ）的光掩模，使超高压水银灯光源 UV 照射机（ウオシ电机制造，型号 ML-251 D/B（照射光学单元 PM25C-200））照射曝光量（250 ~ 500 mj/cm^2 ）。

然后，用 1wt%的碳酸钠水溶液（药液温度为 30 $^{\circ}\text{C}$ ）进行喷射（压力为 0.18 Mpa ），在显影未曝光后部后，进行 150 $^{\circ}\text{C}$ ×（30 ~ 60 min ）的加热处理，形成图案。作为图案的观察方法，用光学显微镜确认图案形状、显影残渣。作为使用寿命的评价标准，是以 23 $^{\circ}\text{C}$ 在黑暗场所保管一定时间，进行上述处理后，若没有未曝光部的显影残渣，而且形成有矩形的图案，则合格。作为光学显微镜使用（オリンパス制造 品种为 BX51TRF），用测定倍率（×50 ~ 200）进行测定。

◎ 保管 14 天后，在上述使用寿命评价中没有未曝光后部的显影残渣，形成矩形图案。

○ 保管 10 天后，在上述使用使命评价中没有未曝光后部的显影残渣，形成矩形图案。

× 保管 3 天后，在上述使用使命评价中产生了未曝光后部的显影残渣，或者未形成矩形图案。

其评价结果是：实施例 1：○；实施例 7：◎；实施例 13：◎
产业上的利用可能性

本发明作为储存期长、常温保存稳定性优良、固化后具有焊锡耐热性、可保持强粘附力的光敏热固性树脂组合物以及使用该组合物的感光性覆盖层和柔性印刷线路板，具有产业上的利用可能性。

附图标记说明

- | | | | |
|----|-----------------|----|----------|
| 1 | 包括光敏热固性树脂组合物的薄片 | | |
| 2 | 脱膜薄膜 | 3 | 金属箔 |
| 4 | 基板 | 5 | 光掩模 |
| 10 | 感光性覆盖层 | 20 | 柔性印刷线路板。 |

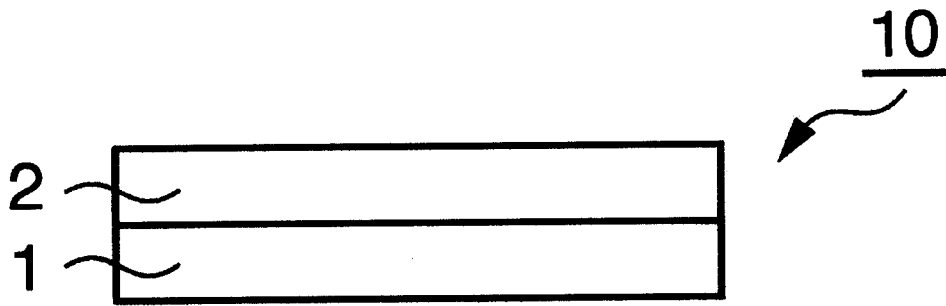


图 1

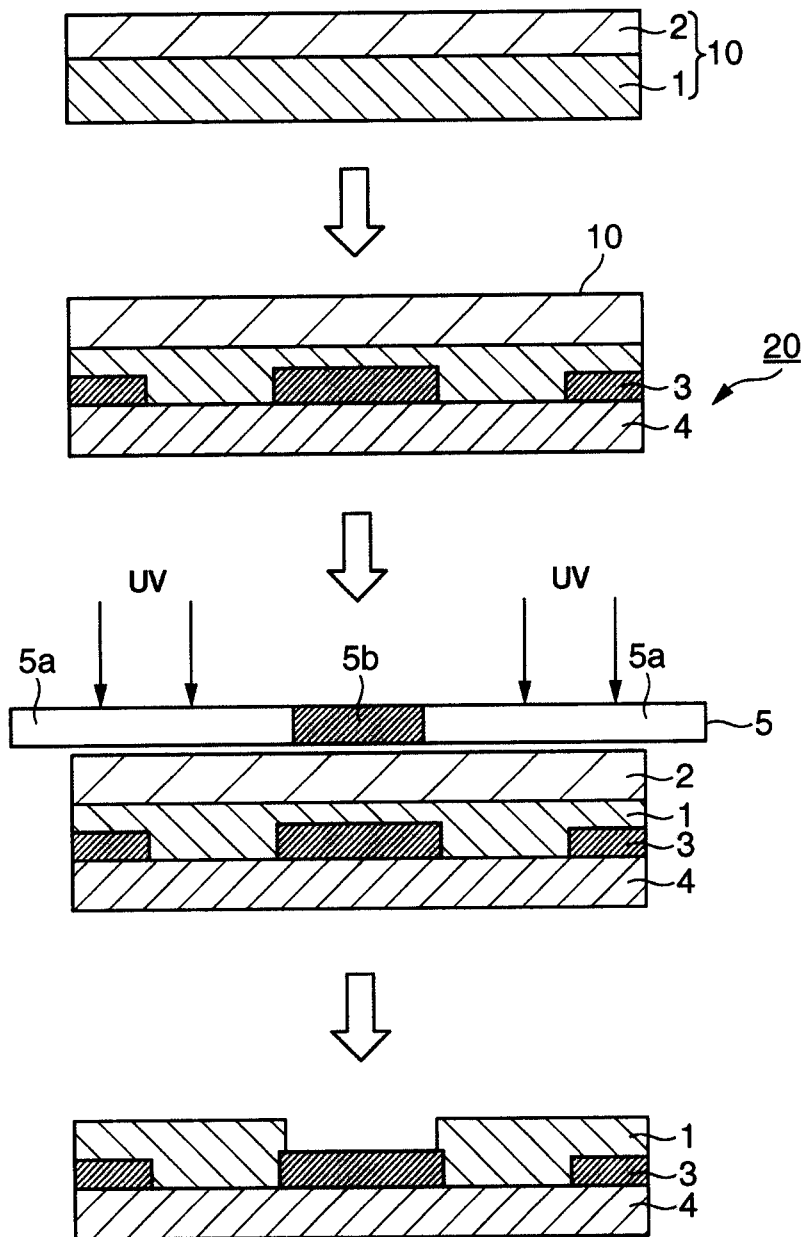


图 2