



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101192001 B

(45) 授权公告日 2012. 01. 11

(21) 申请号 200710187254. 9

(22) 申请日 2007. 11. 15

(30) 优先权数据

2006-309098 2006. 11. 15 JP

(73) 专利权人 太阳控股株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 柴崎阳子 加藤贤治 有马圣夫

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

G03F 7/00(2006. 01)

G03F 7/32(2006. 01)

G03F 7/20(2006. 01)

G03F 7/004(2006. 01)

G03F 7/26(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1717428 A, 2006. 01. 04, 全文.

CN 1360685 A, 2002. 07. 24, 全文.

JP 2006-259150 A, 2006. 09. 28, 全文.

JP 2003-280193 A, 2003. 10. 02, 全文.

JP 2005-182004 A, 2005. 07. 07, 全文.

审查员 王碧琛

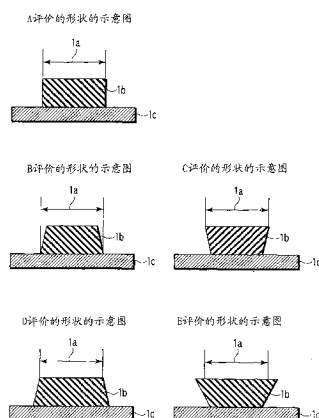
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 1 页

(54) 发明名称

阻焊膜形成方法和感光性组合物

(57) 摘要

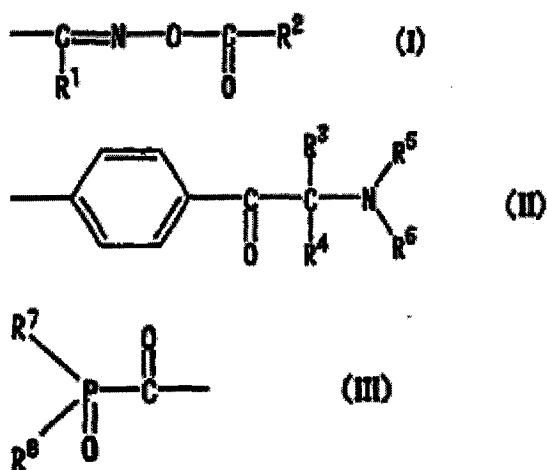
本发明的阻焊膜的形成方法如下,将感光性组合物涂布到基材上使其干燥后,对该干燥涂膜照射第 1 激光和与所述第 1 激光波长不同的第 2 激光,形成所述第 1 激光和第 2 激光双方照射得到的图案潜影,然后,通过碱性水溶液进行显影。另外,用于本发明的阻焊膜形成方法的感光性组合物如下,其曝光前的干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355 ~ 380nm 的波长范围显示 0.6 ~ 1.2 的吸光度,并且,在 405nm 的波长下显示 0.3 ~ 0.6 的吸光度。



1. 印刷电路板的阻焊图案的形成方法,其特征在于,将感光性组合物涂布到印刷电路板上,挥发干燥后,对该干燥涂膜照射具有 355nm 的波长的激光和具有 405nm 的波长的激光,形成所述具有 355nm 的波长的激光和具有 405nm 的波长的激光分别照射得到的图案潜影,然后,通过碱性水溶液进行显影,

所述感光性组合物包含 (A) 含羧酸树脂、(B) 光聚合引发剂、以及 (C) 颜料,所述 (B) 光聚合引发剂的混合量相对于 100 质量份 (A) 所述含羧酸树脂为 0.01 ~ 30 质量份,所述 (C) 颜料的混合量相对于 100 质量份所述 (A) 含羧酸树脂为 0.01 ~ 5 质量份,在所述各个范围内分别调节所述 (B) 光聚合引发剂的混合量和所述 (C) 颜料的混合量,所述感光性组合物曝光前的干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355 ~ 380nm 的波长范围显示 0.6 ~ 1.2 的吸光度,并且,在 405nm 的波长下显示 0.3 ~ 0.6 的吸光度,

其中,所述光聚合引发剂 (B) 是选自具有式 (I) 所示的基团的肟酯系光聚合引发剂、具有式 (II) 所示的基团的 α -氨基苯乙酮系光聚合引发剂、以及具有式 (III) 所示的基团的酰基氧化膦系光聚合引发剂所组成的组中的 1 种以上光聚合引发剂,



式中, R^1 表示氢原子,可被碳原子数 1 ~ 6 的烷基、苯基或卤原子取代的苯基,可被 1 个以上羟基取代且也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子的碳原子数 1 ~ 20 的烷基,碳原子数 5 ~ 8 的环烷基,可被碳原子数 1 ~ 6 的烷基或苯基取代的碳原子数 2 ~ 20 的烷酰基或苯甲酰基,

R^2 表示可被碳原子数 1 ~ 6 的烷基、苯基或卤原子取代的苯基,可被 1 个以上羟基取代且也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子的碳原子数 1 ~ 20 的烷基,碳原子数 5 ~ 8 的环烷基,可被碳原子数 1 ~ 6 的烷基或苯基取代的碳原子数 2 ~ 20 的烷酰基或苯甲酰基,

R^3 和 R^4 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 12 的烷基或芳烷基,

R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1 ~ 6 的烷基、或两者结合而成的环状烷基醚基,

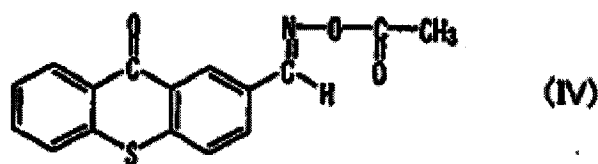
R^7 和 R^8 各自独立地表示碳原子数 1 ~ 10 的直链状或支链状烷基、环己基、环戊基、芳基、或者可被卤原子、烷基或烷氧基取代的芳基,其中, R^7 和 R^8 中的一方也可表示 R-C(=O)- 基,这里, R 是碳原子数 1 ~ 20 的烃基。

2. 根据权利要求 1 所述的印刷电路板的阻焊图案的形成方法,其特征在于,所述具有 355nm 的波长的激光和具有 405nm 的波长的激光中的一方是蓝紫激光。

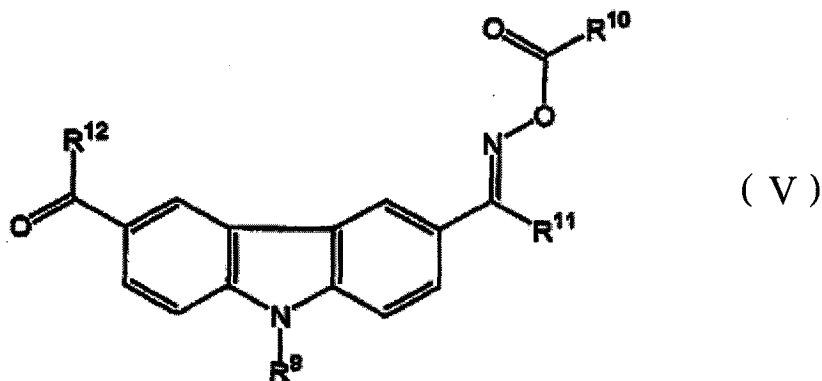
3. 根据权利要求 1 所述的印刷电路板的阻焊图案的形成方法,其特征在于,所述感光性组合物曝光前的所述干燥涂膜每 $25\mu\text{m}$ 厚度,在 $355\sim 380\text{nm}$ 的波长范围的最大吸光度与在 405nm 的波长下的吸光度之差为 0.3 以上且不足 0.6。

4. 根据权利要求 1 所述的印刷电路板的阻焊图案的形成方法,其特征在于,所述感光性组合物曝光前的所述干燥涂膜每 $25\mu\text{m}$ 厚度,在 355nm 的波长下显示 $0.6\sim 1.0$ 的吸光度,以及在 405nm 的波长下显示 $0.3\sim 0.5$ 的吸光度,并且,在 355nm 的波长下的吸光度与在 405nm 的波长下的吸光度之差为 0.3 以上且不足 0.5。

5. 根据权利要求 1 所述的印刷电路板的阻焊图案的形成方法,其特征在于,所述具有式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂包含式 (IV) 的化合物



6. 根据权利要求 1 所述的印刷电路板的阻焊图案的形成方法,其特征在于,所述具有式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂包含式 (V) 的化合物,



式中, R⁹ 表示氢原子、卤原子、碳原子数 1~12 的烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基、苯甲酰基、碳原子数 2~12 的烷酰基、碳原子数 2~12 的烷氧羰基、或苯氧羰基,其中,构成烷氧基的烷基的碳原子数为 2 个以上时,烷基可被 1 个以上羟基取代,也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子,

R¹⁰ 和 R¹² 各自独立地表示可被碳原子数 1~6 的烷基、苯基或卤原子取代的苯基,可被 1 个以上羟基取代且也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子的碳原子数 1~20 的烷基,碳原子数 5~8 的环烷基,可被碳原子数 1~6 的烷基或苯基取代的碳原子数 2~20 的烷酰基或苯甲酰基,

R¹¹ 表示氢原子,可被碳原子数 1~6 的烷基、苯基或卤原子取代的苯基,可被 1 个以上羟基取代且也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子的碳原子数 1~20 的烷基,碳原子数 5~8 的环烷基,可被碳原子数 1~6 的烷基或苯基取代的碳原子数 2~20 的烷酰基或苯甲酰基。

阻焊膜形成方法和感光性组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及如下阻焊膜的形成方法,将感光性组合物涂布到基材上使其干燥后,对该干燥涂膜照射激光后,通过碱性水溶液进行显影而形成阻焊膜;还涉及用于本方法的感光性组合物、以及将该组合物涂布到载膜上后进行干燥而得到的干膜。

背景技术

[0002] 印刷电路板的最外层设有称为阻焊膜的永久保护膜。为了形成该阻焊膜,广泛采用可准确形成微细图案的光刻法。其中,从环境方面考虑等,主流是碱显影型的光刻法。

[0003] 作为光刻法中的一个方法,广为人知的是使用从产生紫外线的灯发出的光的一次性曝光法,公开于例如日本特开平 01-141904 号。该一次性曝光法是在将感光性组合物涂布到基材上并使之干燥后,隔着光掩模使从产生紫外线的灯发出的光对该干燥涂膜进行全面曝光。因此,可在非常短的时间形成图案潜影。然而,该一次性曝光法需要使光掩模与基材的位置对齐,该位置对齐花费时间。另外,基材因其电路形成时的热历程而尺寸发生变化,容易产生偏离设计值的偏差。相对于此,光掩模不产生上述那样的尺寸变化,因此不能进行与该基材的偏差对应的位置修正。越是微细的图案,越较大受到偏差的影响,准确的图案潜影形成变得困难。为了形成准确的图案潜影,分别测定各个基材在电路形成后的尺寸,相应地需要对每个基材制作掩模,非常繁杂。

[0004] 相对于此,使用激光的直接描绘法基于来自电脑的数据,使用激光光源发出的单一波长的光,对干燥阻焊涂膜直接描绘图案潜影(国际公开 W002/096969 号)。该直接描绘法中,对于上述那样偏离基材尺寸的设计值的偏差,通过测定电路形成后的基材的尺寸,用计算机修正偏离设计值的偏差,可形成期望的准确的图案潜影。因此,直接描绘法相比于一次性曝光法,可更准确且容易地形成微细的图案潜影。

[0005] 然而,直接描绘法在基材上扫描激光而描绘图案潜影。因此,用于通过直接描绘法在 1 张基材上形成图案潜影的时间相比于一次性曝光法更长,生产率也处于变差倾向。因此,为了提高生产率,要求可用于高速直接描绘的高感光度的感光性组合物。感光性组合物的感光度低的话,则不能以高速直接描绘、即用短时间的激光照射充分形成图案潜影。通常的紫外线固化型感光性组合物具有 200mJ ~ 600mJ 的感光度。对于用直接描绘法曝光厚膜干燥阻焊涂膜并使其充分固化来说,该感光度范围是较低的。

[0006] 另外,激光直接描绘法使用单一波长。通常,使用更短的短波长的激光时,光线的能量高,因而,具有可以迅速进行固化的优点,另一方面,由于存在光难以透过到深部的倾向,因而,具有阻焊膜的固化深度降低的倾向。使用更长的长波长的激光时,具有光到达感光性组合物干燥涂膜的深部,固化深度变高的优点,另一方面,由于光线的能量变低,因而效率变差且固化花费时间。另外,在这期间,涂膜表面容易受到氧气的固化阻碍,因而,具有不能获得充分的表面固化的倾向。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于,提供阻焊膜的形成方法,该方法具有更短的短波长激光和更长的长波长激光各自的优点,并且,弥补各自的不足,可使由感光性组合物形成的涂膜从表面到深部充分地固化;以及可适用于该方法的高感光度的感光性组合物。

[0008] 为了解决上述目的,根据本发明的第一方面,提供阻焊膜的形成方法,其特征在于,将感光性组合物涂布到基材上使其干燥后,对该干燥涂膜照射彼此波长不同的 2 种以上激光,形成所述 2 种以上激光分别照射得到的图案潜影,然后,通过碱性水溶液进行显影。

[0009] 根据本发明的其他方面,提供阻焊膜的形成方法,其特征在于,将感光性组合物涂布到基材上使其干燥后,对该干燥涂膜照射第 1 激光和与所述第 1 激光波长不同的第 2 激光,形成所述第 1 激光和第 2 激光双方照射得到的图案潜影,然后,通过碱性水溶液进行显影。

[0010] 根据本发明的其他方面,提供感光性组合物,其特征在于,该感光性组合物用于权利要求 2 所述的阻焊膜的形成方法,其中,其曝光前的干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355 ~ 380nm 的波长范围显示 0.6 ~ 1.2 的吸光度,并且,在 405nm 的波长下显示 0.3 ~ 0.6 的吸光度。

[0011] 另外,根据本发明的其他方面,提供干膜,其是将上述感光性组合物涂布到载膜上进行干燥而得到的。

附图说明

[0012] 图 1 是对感光性组合物的干燥涂膜进行曝光,对其显影后得到的阻焊膜的截面形状的示意图。

具体实施方式

[0013] 下面,进一步详细地说明本发明。

[0014] 本发明的阻焊膜的形成方法是将感光性组合物涂布到基材上使其干燥后,对该干燥涂膜照射彼此波长不同的 2 种以上激光,形成所述 2 种以上激光分别照射得到的图案潜影,然后,通过碱性水溶液进行显影。

[0015] 尤其是,本发明的阻焊膜的形成方法是将感光性组合物涂布到基材上使其干燥后,对该干燥涂膜照射第 1 激光和与所述第 1 激光波长不同的第 2 激光,形成所述第 1 激光和第 2 激光双方照射得到的图案潜影,然后,通过碱性水溶液进行显影。

[0016] 通过对感光性组合物的干燥涂膜照射彼此波长不同的 2 种以上激光,例如,照射第 1 激光和与第 1 激光波长不同的第 2 激光,两激光照射得到的干燥涂膜部分可充分固化,并准确形成图案潜影(两激光照射的部分)。2 种以上波长不同的激光照射中,先照射哪个激光都可以,不论顺序。另外,也可同时照射 2 种以上的波长不同的激光。

[0017] 以下,对于使用第 1 激光和第 2 激光的形态进行说明。

[0018] 用于本发明的阻焊膜的形成方法的第 1 激光和第 2 激光可使用半导体激光和固体激光。特别是第 1 激光和第 2 激光中的一方优选蓝紫激光(例如 405nm)。另一激光通常是紫外激光。该第 1 激光和第 2 激光的光源可设置在 1 台激光照射装置内。

[0019] 上述本发明的阻焊膜的形成方法中,可适宜使用如下所述的本发明的感光性组合

物,该感光性组合物其曝光前的干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355 ~ 380nm 的波长范围显示 0.6 ~ 1.2 的吸光度,并且在 405nm 的波长下显示 0.3 ~ 0.6 的吸光度。更详细地说,通过曝光前的干燥涂膜在短波长侧的 355 ~ 380nm 的波长范围显示 0.6 ~ 1.2 的吸光度,在干燥涂膜的表层部大量吸收入射的光,使表面发生固化,并且,通过在 405nm 的波长下显示 0.3 ~ 0.6 的吸光度,使光透过到干燥涂膜的底部,得到充分的固化深度,由此,实现高感光度。

[0020] 在此,在本发明中,所谓的“曝光前的干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355 ~ 380nm 的波长范围显示 0.6 ~ 1.2 的吸光度,并且在 405nm 的波长下显示 0.3 ~ 0.6 的吸光度”是指:对于涂布并干燥感光性组合物糊剂而得到的干燥涂膜,制作 4 个不同的厚度与各干燥涂膜厚度时在波长 355 ~ 380nm 下的吸光度的图表,从其近似式算出膜厚 25 μm 的干燥涂膜的吸光度,所得到的吸光度在 0.6 ~ 1.2 的范围,并且,对于涂布并干燥感光性组合物糊剂而得到的干燥涂膜,制作 4 个不同的厚度与各干燥涂膜厚度时在波长 405nm 下的吸光度的图表,从其近似式算出膜厚 25 μm 的干燥涂膜的吸光度,所得到的吸光度在 0.3 ~ 0.6 的范围。这将在后述的实施例中详细描述。

[0021] 另外,本发明中,所谓的“曝光前的干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355 ~ 380nm 的波长范围的最大吸光度与在 405nm 的波长下的吸光度之差为 0.3 以上且不足 0.6”是指:对于涂布并干燥感光性组合物糊剂而得到的干燥涂膜,制作 4 个不同的厚度与各干燥涂膜厚度时在波长 355 ~ 380nm 下的吸光度的图表,从其近似式算出膜厚 25 μm 的干燥涂膜的吸光度而得到最大吸光度,对于涂布并干燥感光性组合物糊剂而得到的干燥涂膜,制作 4 个不同的厚度与各干燥涂膜厚度时在波长 405nm 下的吸光度的图表,从其近似式算出膜厚 25 μm 的干燥涂膜的吸光度,由上述两个吸光度得到的吸光度之差为 0.3 以上且不足 0.6。这将在后述的实施例中详细描述。

[0022] 另外,本发明中,所谓的“曝光前的干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355nm 的波长下显示 0.6 ~ 1.0 的吸光度,以及在 405nm 的波长下显示 0.3 ~ 0.5 的吸光度,并且在 355nm 的波长下的吸光度与在 405nm 的波长下的吸光度之差为 0.3 以上且不足 0.5”是指:对于涂布并干燥感光性组合物糊剂而得到的干燥涂膜,制作 4 个不同的厚度与各干燥涂膜厚度时在波长 355nm 下的吸光度的图表,从其近似式算出膜厚 25 μm 的干燥涂膜的吸光度,所得到的吸光度在 0.6 ~ 1.0 的范围,以及对于涂布并干燥感光性组合物糊剂而得到的干燥涂膜,制作 4 个不同的厚度与各干燥涂膜厚度时在波长 405nm 下的吸光度的图表,从其近似式算出膜厚 25 μm 的干燥涂膜的吸光度,所得到的吸光度在 0.3 ~ 0.5 的范围,并且,算出与上述同样得到的波长 355nm 和 405nm 下的膜厚 25 μm 的干燥涂膜的吸光度而得到的吸光度之差为 0.3 以上且不足 0.5。这将在后述的实施例中详细描述。

[0023] 本发明的感光性组合物的曝光前的干燥涂膜在 355 ~ 380nm 的波长范围显示不足 0.6 的吸光度的情况下,具有在表层部的光吸收不充分、表面固化不充分的倾向。显示超过 1.2 的吸光度的情况下,具有表面固化过度进行,阻碍光向底部透过的倾向,故不优选。另外,曝光前的干燥涂膜在 405nm 的波长下显示不足 0.3 的吸光度的情况下,具有不被干燥涂膜吸收的光由例如基板上的铜箔反射,阻焊剂形状变化的倾向,故不优选。另外,在显示超过 0.6 的吸光度的情况下,具有不能使光充分透过到干燥涂膜的底部的倾向,这是不优选的。

[0024] 另外,本发明的感光性组合物优选曝光前的其干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355 ~ 380nm 的波长范围的最大吸光度与在 405nm 的波长下的吸光度之差为 0.3 以上且不足 0.6。通过吸光度之差在该范围,可有效得到上述表面固化和固化深度,可使本发明的感光性组合物的感光度更高。该吸光度之差不足 0.3 时,具有为了得到充分的表面固化和固化深度,需要更长的曝光时间的倾向。另外,当超过 0.6 时,具有难以同时得到充分的表面固化和固化深度的倾向,这是不优选的。

[0025] 另外,本发明的感光性组合物优选曝光前的其干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355nm 的波长下显示 0.6 ~ 1.0 的吸光度,以及在 405nm 的波长下显示 0.3 ~ 0.5 的吸光度,并且在 355nm 的波长下的吸光度与在 405nm 的波长下的吸光度之差为 0.3 以上且不足 0.5。

[0026] 作为本发明的感光性组合物,可使用包含 (A) 含羧酸树脂、(B) 光聚合引发剂、以及 (C) 颜料的感光性组合物。

[0027] 作为含羧酸树脂 (A),可使用分子中含有羧基的公知常用的树脂化合物。另外,从光固化性、耐显影性方面出发,更优选在分子中具有烯属不饱和双键的含羧酸感光性树脂。

[0028] 具体来说,可列举出下面列举的树脂。

[0029] (1) 通过共聚 (甲基) 丙烯酸等不饱和羧酸和除此之外的 1 种以上具有不饱和双键的化合物,从而得到含羧酸树脂;

[0030] (2) 通过使 (甲基) 丙烯酸等不饱和羧酸和除此之外的 1 种以上具有不饱和双键的化合物的共聚物与 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯等具有环氧基和不饱和双键的化合物、(甲基) 烯丙酰氯等反应,对该共聚物加成烯属不饱和基团作为侧基,从而得到的含羧酸感光性树脂;

[0031] (3) 使 (甲基) 丙烯酸缩水甘油酯、(甲基) 丙烯酸 3,4- 环氧环己基甲酯等具有环氧基和不饱和双键的化合物与除此之外的具有不饱和双键的化合物的共聚物与 (甲基) 丙烯酸等不饱和羧酸反应,使所生成的仲羟基与多元酸酐反应,从而得到的含羧酸感光性树脂;

[0032] (4) 使马来酸酐等具有不饱和双键的酸酐与除此之外的具有不饱和双键的化合物的共聚物与 (甲基) 丙烯酸 2- 羟乙酯等具有羟基和不饱和双键的化合物反应,从而得到的含羧酸感光性树脂;

[0033] (5) 使多官能环氧化合物与 (甲基) 丙烯酸等不饱和单羧酸反应,将所生成的羟基与饱和或不饱和多元酸酐反应,从而得到的含羧酸感光性树脂;

[0034] (6) 使聚乙烯醇衍生物等含羟基聚合物与饱和或不饱和多元酸酐反应后,将所生成的羧酸与一分子中具有环氧基和不饱和双键的化合物反应,从而得到含有羟基的含羧酸感光性树脂;

[0035] (7) 使多官能环氧化合物、(甲基) 丙烯酸等不饱和单羧酸、一分子中具有至少 1 个醇性羟基和 1 个除醇性羟基以外的与环氧基反应的反应性基团的化合物 (例如,二羟甲基丙酸等) 反应,使反应产物与饱和或不饱和多元酸酐反应,从而得到含羧酸感光性树脂;

[0036] (8) 使一分子中具有至少 2 个氧杂环丁烷环的多官能氧杂环丁烷化合物与 (甲基) 丙烯酸等不饱和单羧酸反应,将所得到的改性氧杂环丁烷树脂中的伯羟基与饱和或不饱和多元酸酐反应,从而得到的含羧酸感光性树脂;以及

[0037] (9) 使多官能环氧树脂 (例如,甲醛酚醛清漆型环氧树脂等) 与不饱和单羧酸 (例

如, (甲基)丙烯酸等) 反应后, 再与多元酸酐 (例如, 四氢邻苯二甲酸酐) 反应, 将由此得到的含羧酸树脂进一步与分子中具有 1 个环氧乙烷环和 1 个以上烯属不饱和基团的化合物 (例如, (甲基)丙烯酸缩水甘油酯等) 反应, 从而得到含羧酸感光性树脂等, 但并不限于这些。

[0038] 作为这些树脂中优选的是上述 (2)、(5)、(7)、(9) 的含羧酸感光性树脂,特别是从光固化性、固化涂膜性的方面出发,优选上述 (9) 的含羧酸感光性树脂。

[0039] 另外,在本说明书中,(甲基)丙烯酸酯是指总称丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯的术语,其它类似的表达也同样。这些丙烯酸酯化合物和甲基丙烯酸酯化合物可单独使用也可混合2种以上使用。

[0040] 上述那样的含羧酸树脂(A)由于在主链聚合物的侧链上具有羧基,因而可通过碱性水溶液显影。

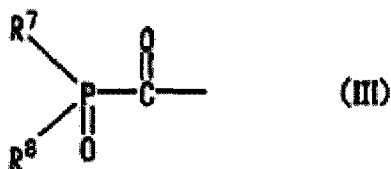
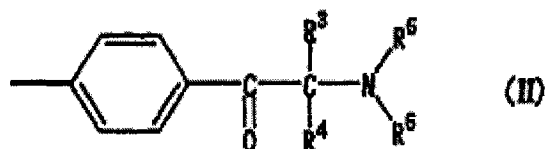
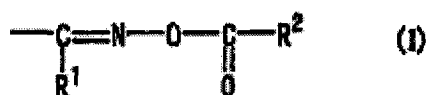
[0041] 另外,上述含羧酸树脂(A)的酸价优选在40~200mgKOH/g的范围,更优选在45~120mgKOH/g的范围。含羧酸树脂的酸价不足40mgKOH/g时,碱显影变得困难,这是不优选的。另一方面,当超过200mgKOH/g时,显影液对曝光部的溶解过度进行,因而使线比所需的宽度更细,有时曝光部与未曝光部没有区别地被显影液溶解剥离,难以进行正常的抗蚀剂图案的描绘,故不优选。

[0042] 另外,上述含羧酸树脂(A)的重均分子量因树脂骨架而不同,但通常优选在2000~150000的范围、更优选在5000~100000的范围。重均分子量不足2000时,指触干燥性能会变差,另外,曝光后的涂膜的耐湿性变差,显影时产生膜减少,分辨率大大变差。另一方面,当重均分子量超过150000时,显影性会显著变差,另外,贮藏稳定性变差。

[0043] 这样的含羧酸树脂(A)的混合量可基于本发明的感光性组合物的总质量,从20~60质量%、优选从30~50质量%的范围中选择。当混合量不足20质量%时,具有涂膜强度降低的倾向,故不优选。另一方面,当混合量超过60质量%时,粘性变高,涂布性等降低,故不优选。

[0044] 作为光聚合引发剂 (B), 优选使用选自具有下述通式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂、具有下述通式 (II) 所示的基团的 α -氨基苯乙酮系光聚合引发剂、以及具有下述式 (III) 所示的基团的酰基氧化膦系光聚合引发剂所组成的组中的 1 种以上光聚合引发剂。

[0045]



[0046] 式中, R^1 表示氢原子, 可被碳原子数 1~6 的烷基、苯基或卤原子取代的苯基, 可被 1 个以上羟基取代且也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子的碳原子数 1~20 的烷基, 碳原子数 5~8 的环烷基, 可被碳原子数 1~6 的烷基或苯基取代的碳原子数 2~20 的烷酰基或苯甲酰基,

[0047] R^2 表示可被碳原子数 1~6 的烷基、苯基或卤原子取代的苯基, 可被 1 个以上羟基取代且也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子的碳原子数 1~20 的烷基, 碳原子数 5~8 的环烷基, 可被碳原子数 1~6 的烷基或苯基取代的碳原子数 2~20 的烷酰基或苯甲酰基,

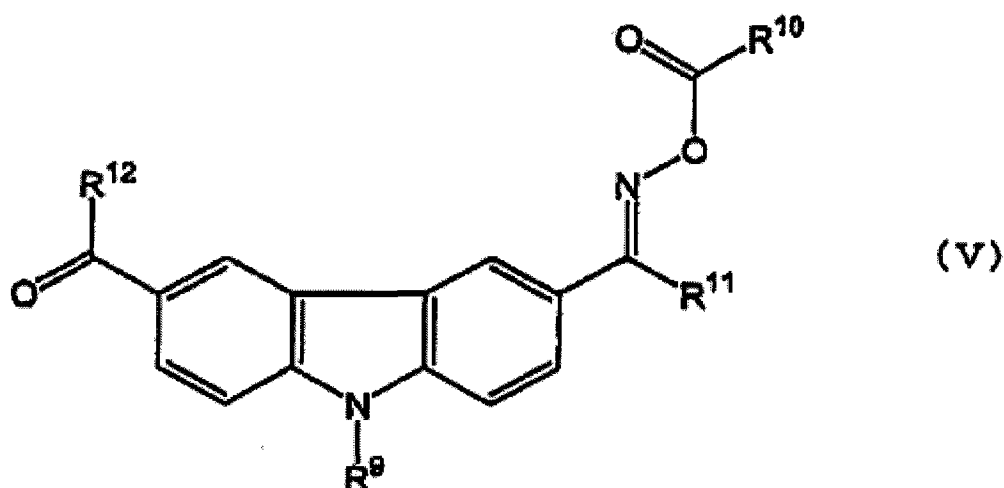
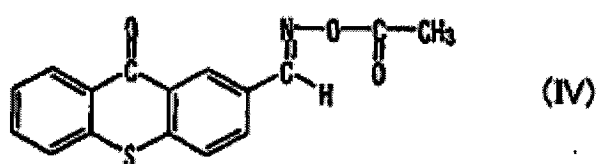
[0048] R^3 和 R^4 各自独立地表示碳原子数 1~12 的烷基或芳烷基,

[0049] R^5 和 R^6 各自独立地表示氢原子、碳原子数 1~6 的烷基、或两者结合而成的环状烷基醚基,

[0050] R^7 和 R^8 各自独立地表示碳原子数 1~10 的直链状或支链状烷基、环己基、环戊基、芳基、或者可被卤原子、烷基或烷氧基取代的芳基, 其中, R^7 和 R^8 中的一方也可表示 $R-C(=O)-$ 基, 这里, R 是碳原子数 1~20 的烃基。

[0051] 作为具有通式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂, 优选可列举出下述式 (IV) 所示的 2-(乙酰氧基亚氨基甲基) 噻吨-9-酮、下述通式 (V) 所示的化合物、以及下述通式 (VI) 所示的化合物。

[0052]



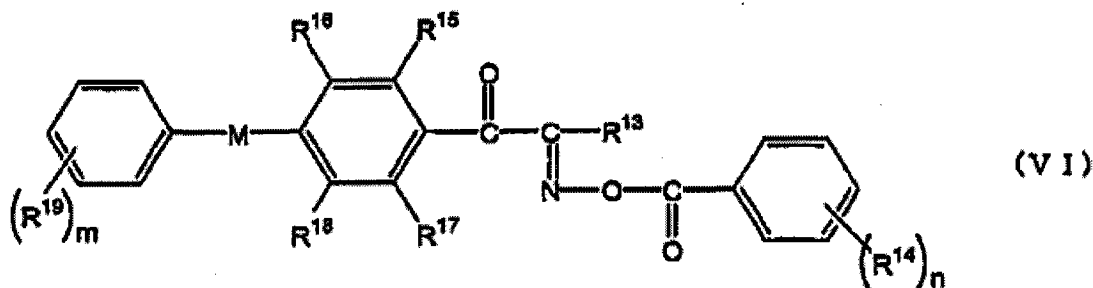
[0053] 式中, R^9 表示氢原子、卤原子、碳原子数 1~12 的烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基、苯甲酰基、碳原子数 2~12 的烷酰基、碳原子数 2~12 的烷氧羰基、或苯氧羰基, 其中, 构成烷氧基的烷基的碳原子数为 2 个以上时, 烷基可被 1 个以上羟基取代, 也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子,

[0054] R^{10} 和 R^{12} 各自独立地表示可被碳原子数 1~6 的烷基、苯基或卤原子取代的苯基, 可被 1 个以上羟基取代且也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子的碳原子数 1~20 的

烷基,碳原子数 5~8 的环烷基,可被碳原子数 1~6 的烷基或苯基取代的碳原子数 2~20 的烷酰基或苯甲酰基,

[0055] R^{11} 表示氢原子,可被碳原子数 1~6 的烷基、苯基或卤原子取代的苯基,可被 1 个以上羟基取代且也可在烷基链的中间具有 1 个以上氧原子的碳原子数 1~20 的烷基,碳原子数 5~8 的环烷基,可被碳原子数 1~6 的烷基或苯基取代的碳原子数 2~20 的烷酰基或苯甲酰基。

[0056]



[0057] 式中, R^{13} 和 R^{14} 各自独立地表示碳原子数 1~12 的烷基,

[0058] R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 和 R^{19} 各自独立地表示氢原子或碳原子数 1~6 的烷基,

[0059] M 表示 O、S、NH, 并且

[0060] m 和 n 表示 0~5 的整数。

[0061] 这些当中,更优选式 (IV) 所示的 2-(乙酰氧基亚氨甲基)噻吨-9-酮和式 (V) 所示的化合物。作为市售品有 Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 CGI-325、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02 等。这些酯系光聚合引发剂可单独或组合 2 种以上使用。

[0062] 作为前述具有通式 (II) 所示的基团的 α -氨基苯乙酮系光聚合引发剂,可列举出 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-酮、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、N,N-二甲基氨基苯乙酮等。作为市售品,可列举出 Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 379 等。

[0063] 作为具有通式 (III) 所示的基团的酰基氧化膦系光聚合引发剂,可列举出 2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、双(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦等。作为市售品,可列举出 BASF 公司制造的 Lucirin TP0、Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 IRGACURE 819 等。

[0064] 这样的光聚合引发剂 (B) 的混合量可以相对于 100 质量份前述含羧酸树脂 (A) 从 0.01~30 质量份的范围、优选 0.5~15 质量份的范围中选择。当不足 0.01 质量份时,铜上的光固化性不足,涂膜剥离,或者耐化学药品性等涂膜特性降低,故不优选。另一方面,当超过 30 质量份时,具有光聚合引发剂 (B) 在阻焊涂膜表面的光吸收变剧烈,深部固化性降低的倾向,故不优选。

[0065] 另外,前述具有式 (I) 所示的基团的酯系光聚合引发剂的情况下,其混合量期望相对于 100 质量份前述含羧酸树脂 (A) 优选从 0.01~20 质量份的范围、更优选 0.01~5 的范围中选择。这样的酯系光聚合引发剂 (I) 由于在和铜箔的界面与铜原子反应,有时光聚合引发剂的功能失活,因而,优选与 α -氨基苯乙酮系光聚合引发剂 (II) 等组合使用。

[0066] 作为本发明的感光性组合物所含的颜料 (C),优选酞菁蓝系颜料。本发明人等发

现,对于 405nm 的单一波长的光(激光),添加酞菁蓝系颜料的感光性组合物时,以更低的低曝光量得到表面固化性。该酞菁蓝系颜料的敏化效果的理由并不明确,但例如,向每膜厚 25 μm 的吸光度不足 0.3 的感光性组合物中添加酞菁蓝而使吸光度在 0.3 以上,这样就可以以低曝光量同时得到充分的表面固化性和固化深度。另外,该敏化效果,对表面的反应性(光泽改善)有效果,而固化深度反而变差。即,起到反射曝光的光的作用。该作用也对阻焊膜形状的稳定化有效。作为酞菁蓝系颜料,可列举出 α 型铜酞菁蓝、 α 型单氯铜酞菁蓝、 β 型铜酞菁蓝、 ϵ 型铜酞菁蓝、钴酞菁蓝、无金属酞菁蓝等。

[0067] 这样的颜料(C)的适合的添加量是,只要感光性组合物的干燥涂膜在 405nm 的波长下的吸光度是每 25 μm 为 0.3 ~ 0.6 的范围,就可任意添加,例如,相对于 100 质量份含羧酸树脂(A)为 0.01 ~ 5 质量份的范围。

[0068] 另外,作为其他可适用于本发明的感光性组合物的光聚合引发剂、光引发助剂和敏化剂,可列举出苯偶姻化合物、苯乙酮化合物、蒽醌化合物、噻吨酮化合物、缩酮化合物、二苯甲酮化合物、咕吨酮、以及叔胺化合物等。

[0069] 列举苯偶姻化合物的具体例子的话,有例如,苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻异丙基醚。

[0070] 列举苯乙酮化合物的具体例子的话,有例如,苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮。

[0071] 列举蒽醌化合物的具体例子的话,有例如,2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌。

[0072] 列举噻吨酮化合物的具体例子的话,有例如,2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮。

[0073] 列举缩酮化合物的具体例子的话,有例如,苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮。

[0074] 列举二苯甲酮化合物的具体例子的话,有例如,二苯甲酮、4-苯甲酰基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-乙基二苯硫醚、4-苯甲酰基-4'-丙基二苯硫醚。

[0075] 列举叔胺化合物的具体例子的话,有例如,乙醇胺化合物、具有二烷基氨基苯结构的化合物,例如,4,4'-二甲基氨基二苯甲酮(日本曹达公司制 NISSOCURE MABP)、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮(Hodogaya Chemical Co., LTD. 制 EAB)等二烷基氨基二苯甲酮、7-(二乙基氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮(7-(二乙基氨基)-4-甲基香豆素)等含二烷基氨基的香豆素化合物、4-二甲基氨基安息香酸乙酯(日本化药公司 KAYACURE EPA)、2-二甲基氨基安息香酸乙酯(International Bio-Synthetics 公司制造的 Quantacure DMB)、4-二甲基氨基安息香酸(正丁氧基)乙酯(International Bio-Synthetics 公司制造的 Quantacure BEA)、对二甲基氨基安息香酸异戊基乙酯(日本化药公司制 KAYACURE DMBI)、4-二甲基氨基安息香酸-2-乙基己酯(Van Dyk 公司制 Esolo1 507)、4,4'-二乙基氨基二苯甲酮(Hodogaya Chemical Co., LTD. 制 EAB)等。

[0076] 上述当中,优选噻吨酮化合物和叔胺化合物。从深部固化性的方面出发,本发明的组合物中优选包含噻吨酮化合物,其中,优选 2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮化合物。

[0077] 作为这样的噻吨酮化合物的混合量,相对于 100 质量份上述含羧酸树脂 (A),优选为 20 质量份以下,更优选为 10 质量份以下的比例。当噻吨酮化合物的混合量过多时,厚膜固化性降低,以致产品的成本提高,故不优选。

[0078] 作为叔胺化合物,优选具有二烷基氨基苯结构的化合物,其中,特别优选二烷基氨基二苯甲酮化合物、最大吸收波长在 350nm ~ 410nm 的含二烷基氨基的香豆素化合物。作为二烷基氨基二苯甲酮化合物,优选毒性低的 4,4'-二乙基氨基二苯甲酮。最大吸收波长在 350nm ~ 410nm 的含二烷基氨基的香豆素化合物由于最大吸收波长在紫外线区域,因而除了可提供着色少且无色透明的阻焊剂感光性组合物,还可以使用着色颜料,提供反映出着色颜料本身的颜色着色阻焊膜。特别是 7-(二乙基氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮对于波长 400 ~ 410nm 的激光显示出优异的敏化效果,故优选。

[0079] 作为这样的叔胺化合物的混合量,相对于 100 质量份前述含羧酸感光性树脂 (A) 优选为 0.1 ~ 20 质量份、更优选为 0.1 ~ 10 质量份的比例。当叔胺化合物的混合量为 0.1 质量份以下时,处于不能得到充分的敏化效果的倾向。当叔胺化合物的混合量超过 20 质量份时,叔胺化合物导致的在干燥阻焊涂膜表面的光吸收变得剧烈,具有深部固化性降低的倾向。

[0080] 这些光聚合引发剂、光引发助剂和敏化剂可单独或作为 2 种以上的混合物使用。

[0081] 这些光聚合引发剂、光引发助剂、以及敏化剂的总量相对于 100 质量分前述含羧酸树脂 (A) 优选在 35 质量份以下的范围。当超过 35 质量份时,具有它们的光吸收导致深部固化性降低的倾向。

[0082] 为了赋予耐热性,本发明的感光性组合物中可配合分子中具有 2 个以上环状醚基和 / 或环状硫醚基 (下面,简称为环状 (硫) 醚基) 的热固化性成分 (D)。

[0083] 这样的 1 分子中具有 2 个以上环状 (硫) 醚基的热固化性成分 (D) 是分子中具有 2 个以上三元环、四元环或五元环的环状醚基或环状硫醚基中的任意一种或者两种基团的化合物,可以列举例如分子内具有至少 2 个以上环氧基的化合物即多官能团环氧化合物 (D-1)、1 分子内具有至少 2 个以上氧杂环丁烷基的化合物即多官能团氧杂环丁烷化合物 (D-2)、1 分子内具有 2 个以上硫醚基的化合物即环硫化物树脂 (D-3) 等。

[0084] 作为上述多官能团环氧化合物 (D-1),可以列举出例如,双酚 A 型环氧树脂,如日本环氧树脂公司制造的 EPIKOTE 828、EPIKOTE 834、EPIKOTE 1001、EPIKOTE 1004,大日本油墨化学工业公司制造的 EPICLON 840、EPICLON 850、EPICLON 1050、EPICLON 2055,东都化成公司制造的 EP OTOTE YD-011、YD-013、YD-127、YD-128,陶氏化学公司制造的 D. E. R. 317、D. E. R. 331、D. E. R. 661、D. E. R. 664,西巴特殊化学品公司制造的 Araldite 6071、Araldite 6084、Araldite GY250、Araldite GY260,住友化学工业公司制造的 Sumi-Epoxy ESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128,旭化成工业公司制造的 A. E. R. 330、A. E. R. 331、A. E. R. 661、A. E. R. 664 等 (全部是商品名);溴化环氧树脂,如日本环氧树脂公司制造的 EPIKOTE YL903,大日本油墨化学工业公司制造的 EPICLON 152、EPICLON 165,东都化成公司制造的 EPOTOTE YDB-400、YDB-500,陶氏化学公司制造的 D. E. R. 542,西巴特殊化学品公司制造的 Araldite 8011,住友化学工业公司制造的 Sumi-Epoxy ESB-400、ESB-700,旭化成工业公司制造的 A. E. R. 711、A. E. R. 714 等 (全部是商品名);酚醛清漆型环氧树脂,如日本环氧树脂公司制造的 EPIKOTE 152、EPIKOTE 154,陶氏化学公司制

造的 D. E. N. 431、D. E. N. 438, 大日本油墨化学工业公司制造的 EPICLON N-730、EPICLON N-770、EPICLON N-865, 东都化成公司制造的 EPOTOTE YDCN-701、YDCN-704, 西巴特殊化学品公司制造的 Araldite ECN1235、Araldite ECN1273、Araldite ECN1299、Araldite XPY307, 日本化药公司制造的 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306, 住友化学工业公司制造的 Sumi-Epoxy ES CN-195X、ESCN-220, 旭化成工业公司制造的 A. E. R. ECN-235、ECN-299 等 (全部是商品名); 双酚 F 型环氧树脂, 如大日本油墨化学工业公司制造的 EPICLON 830, 日本环氧树脂公司制造的 EPIKOTE 807, 东都化成公司制造的 EPOTOTE YDF-170、YDF-175、YDF-2004, 西巴特殊化学品公司制造的 Araldite XPY306 等 (全部是商品名); 氢化双酚 A 型环氧树脂, 如东都化成公司制造的 EPOTOTEST-2004、ST-2007、ST-3000 (商品名) 等; 缩水甘油胺型环氧树脂, 如日本环氧树脂公司制造的 EPIKOTE 604, 东都化成公司制造的 EPOTOTE YH-434, 西巴特殊化学品公司制造的 Araldite MY720, 住友化学工业公司制造的 Sumi-Epoxy ELM-120 等 (全部是商品名); 西巴特殊化学品公司制造的 Araldite CY-350 (商品名) 等乙内酰脲型环氧树脂; 大赛璐化学工业公司制造的 Celloxide 2021, 西巴特殊化学品公司制造的 AralditeCY 175、CY 179 等 (全部是商品名) 脂环式环氧树脂; 日本环氧树脂公司制造的 YL-933, 陶氏化学公司制造的 T. E. N. EPPN-501、EPPN502 等 (全部是商品名) 三羟苯基甲烷型环氧树脂; 日本环氧树脂公司制造的 YL-6056、YX-4000、YL-6121 等 (全部是商品名) 联二甲苯酚型或联苯酚型环氧树脂或者它们的混合物; 日本化药公司制造的 EBPS-200, 旭电化工业公司制造的 EPX-30、大日本油墨化学工业公司制造的 EXA-1514 (商品名) 等双酚 S 型环氧树脂; 日本环氧树脂公司制造的 EPIKOTE 157S (商品名) 等双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂; 日本环氧树脂公司制造的 EPIKOTE YL-931、西巴特殊化学品公司制造的 Araldite 163 等 (全部是商品名) 四酚羟基乙烷型环氧树脂; 西巴特殊化学品公司制造的 Araldite PT810、日产化学工业公司制造的 TEPIC 等 (全部是商品名) 杂环式环氧树脂; 日本油脂公司制造的 BLEMMER DGT 等邻苯二甲酸二缩水甘油酯树脂; 东都化成公司制造的 ZX-1063 等四缩水甘油基二甲苯酚乙烷树脂; 新日铁化学公司制造的 ESN-190、ESN-360, 大日本油墨化学工业公司制造的 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等含萘基的环氧树脂; 大日本油墨化学工业公司制造的 HP-7200、HP-7200H 等具有二环戊二烯骨架的环氧树脂; 日本油脂公司制造的 CP-50S、CP-50M 等甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚系环氧树脂; 进一步可以列举环己基马来酰亚胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚环氧树脂; 环氧改性的聚丁二烯橡胶衍生物 (例如大赛璐化学工业制造的 PB-3600 等)、CTBN 改性的环氧树脂 (例如东都化成公司制造的 YR-102、YR-450 等) 等, 但并不限于这些物质。这些环氧树脂可以单独使用或组合 2 种以上使用。这些当中特别优选酚醛清漆型环氧树脂、杂环式环氧树脂、双酚 A 型环氧树脂或它们的混合物。

[0085] 作为前述多官能团氧杂环丁烷化合物 (D-2), 可列举出双 [(3-甲基-3-氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基] 醚、双 [(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基] 醚、1,4-双 [(3-甲基-3-氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基] 苯、1,4-双 [(3-乙基-3-氧杂环丁烷基甲氧基) 甲基] 苯、丙烯酸 (3-甲基-3-氧杂环丁烷基) 甲酯、丙烯酸 (3-乙基-3-氧杂环丁烷基) 甲酯、甲基丙烯酸 (3-甲基-3-氧杂环丁烷基) 甲酯、甲基丙烯酸 (3-乙基-3-氧杂环丁烷基) 甲酯、它们的低聚物或共聚物等多官能团氧杂环丁烷类, 除此之外, 还有氧杂环丁烷与酚醛清漆树脂、聚 (对羟基苯乙烯)、cardo 型双酚类、杯芳烃类、间苯二酚杯芳烃

(calixresorcinarene) 类、或倍半硅氧烷 (silsesquioxane) 等具有羟基的树脂形成的醚化物等。其它的例子还可以列举具有氧杂环丁烷环的不饱和单体与 (甲基) 丙烯酸烷基酯的共聚物等。

[0086] 作为前述分子中具有 2 个以上环状硫醚基的化合物 (D-3), 可以列举例如, 日本环氧树脂公司制造的双酚 A 型环硫化物树脂 YL 7000 等。另外, 也可以使用以同样的合成方法将酚醛清漆型环氧树脂中的环氧基的氧原子代替成硫原子的环硫化物树脂等。

[0087] 前述分子中具有 2 个以上环状 (硫) 醚基的热固化性成分 (D) 的混合量, 相对于前述含羧酸树脂的 1 当量羧基优选为 0.6 ~ 2.0 当量、更优选为 0.8 ~ 1.5 当量的范围。分子中具有 2 个以上环状 (硫) 醚基的热固化性成分 (D) 的混合量不足 0.6 当量的情况下, 在阻焊膜中会残留羧基, 使耐热性、耐碱性、电绝缘性等下降, 故不优选。另一方面, 在超过 2.0 当量的情况下, 由于低分子量的环状 (硫) 醚基会残留在干燥涂膜中, 导致涂膜的强度等降低, 故不优选。

[0088] 使用上述分子中具有 2 个以上环状 (硫) 醚基的热固化性成分 (D) 的情况下, 优选含有热固化催化剂。作为这样的热固化催化剂, 例如有咪唑、2- 甲基咪唑、2- 乙基咪唑、2- 乙基 -4- 甲基咪唑、2- 苯基咪唑、4- 苯基咪唑、1- 氰乙基 -2- 苯基咪唑、1-(2- 氰乙基) -2- 乙基 -4- 甲基咪唑等咪唑衍生物; 双氰胺、苄基二甲基胺、4-(二甲基氨基)-N,N-二甲基苄基胺、4- 甲氧基 -N,N-二甲基苄基胺、4- 甲基 -N,N-二甲基苄基胺等胺化合物; 己二酸酐、癸二酸酐等酐化合物; 三苯基膦等磷化合物等; 以及市售的热固化催化剂有例如四国化成工业公司制造的 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ (全部都是咪唑系化合物的商品名), SAN-APRO 公司制造的 U-CAT3503N、U-CAT3502T (全部都是二甲基胺的嵌段异氰酸酯化合物的商品名), DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002 (全部都是二环式脒化合物及其盐) 等。并不特别限定于上述化合物, 只要是环氧树脂或氧杂环丁烷化合物的热固化催化剂、或可以促进环氧基和 / 或氧杂环丁烷基与羧基的反应的物质就可以, 可以单独使用或混合 2 种以上使用。另外, 也可以使用三聚氰二胺、乙酰三聚氰二胺、苯并三聚氰二胺、三聚氰胺、2,4- 二氨基 -6- 甲基丙烯酰氧基乙基均三嗪、2- 乙烯基 -2,4- 二氨基均三嗪、2- 乙烯基 -4,6- 二氨基均三嗪·异氰脲酸加成物、2,4- 二氨基 -6- 甲基丙烯酰氧基乙基均三嗪·异氰脲酸加成物等均三嗪衍生物, 优选将这些还起到赋粘剂作用的化合物与前述热固化催化剂结合使用。

[0089] 这些热固化催化剂的混合量以通常的量的比例就足够, 例如相对于 100 质量份含羧酸树脂 (A) 或分子中具有 2 个以上环状 (硫) 醚基的热固化性成分 (D) 优选为 0.1 ~ 20 质量份、更优选为 0.5 ~ 15.0 质量份。

[0090] 本发明的感光性组合物为了提高其涂膜的物理强度等, 还可根据需要配合无机填充材料。作为这样的填料可使用公知常用的无机或有机填充剂, 特别优选使用硫酸钡、球状硅石和滑石。另外, 还可使用在具有 1 个以上烯属不饱和基团的化合物、前述多官能环氧树脂 (D-1) 中分散有纳米硅石的 Hanse-Chemie 公司制造的 NANOCRYL (商品名) XP 0396、XP 0596、XP 0733、XP 0746、XP 0765、XP 0768、XP 0953、XP 0954、XP 1045 (均是商品型号名)、Hanse-Chemie 公司制造的 NANOPOX (商品名) XP 0516、XP 0525、XP 0314 (均是商品型号名)。这些可单独或者组合两种以上使用。

[0091] 这些填料的混合量相对于 100 质量份前述含羧酸树脂 (A) 优选为 300 质量份以

下,更优选为 0.1 ~ 300 质量份,特别优选为 0.1 ~ 150 质量份。前述填料的混合量超过 300 质量份时,感光性组合物的粘度变高,印刷性降低,或者固化物变脆,故不优选。

[0092] 另外,本发明的感光性组合物为了合成前述含羧酸树脂(A)、调制组合物,或者为了调整用于涂布到基板或载体膜上的粘度,可使用有机溶剂。

[0093] 作为这样的有机溶剂,可列举出酮类、芳香族烃类、二醇醚类、二醇醚醋酸酯类、酯类、醇类、脂肪族烃、石油系溶剂等。具体来说,可列举出甲乙酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烃类;溶纤剂、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丁醚乙酸酯等醚类;乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类;辛烷、癸烷等脂肪族烃;石油醚、石脑油、加氢石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂。这些有机溶剂可单独或组合使用 2 种以上。

[0094] 本发明的感光性组合物还可根据需要混合氢醌、氢醌单甲醚、叔丁基邻苯二酚、连苯三酚、吩噻嗪等公知常用的热阻聚剂,微粉二氧化硅、有机膨润土、蒙脱石等公知常用的增稠剂,硅酮系、氟系、高分子系等的消泡剂和 / 或流平剂,咪唑系、噻唑系、三唑系等的硅烷偶联剂,抗氧化剂,防锈剂等这样的公知常用的添加剂类。

[0095] 例如用前述有机溶剂将本发明的感光性组合物调整到适合于涂布方法的粘度,通过浸涂法、流涂法、辊涂法、棒涂法、丝网印刷法、幕式淋涂法等方法涂布到形成有电路的基板上,在约 60 ~ 100℃ 的温度下使组合物中所含的有机溶剂挥发干燥(暂时干燥),由此可以形成不粘手的涂膜。该本发明的感光性组合物的干燥涂膜优选具有 15 ~ 100 μm 的厚度。另外,通过将本发明的感光性组合物涂布到载体膜上,使其干燥,可得到干膜。将作为薄膜卷绕得到的物质贴合到基板上,剥离载体膜,由此,可在形成有电路的基板上形成阻焊膜。然后,用直接描绘装置(激光直接成像装置),描绘图案潜影后,通过碱性水溶液(例如,0.3 ~ 3% 碳酸钠水溶液),对未曝光部进行显影,形成阻焊图案。进而,在含有热固化性成分的情况下,通过加热到例如约 140 ~ 180℃ 的温度而使其热固化,从而前述含羧酸树脂(A)的羧基与分子中具有 2 个以上环状(硫)醚基的热固化性成分(D)的环状(硫)醚基反应,可得到耐热性、耐化学药品性、耐吸湿性、密合性、电特性等各个特性优异的固化涂膜。

[0096] 作为用于上述基板的基材,可以列举使用纸酚醛树脂、纸环氧树脂、玻璃布环氧树脂、玻璃聚酰亚胺、玻璃布 / 无纺布环氧树脂、玻璃布 / 纸环氧树脂、合成纤维环氧树脂、氟-聚乙烯-PP0-氰酸酯等的高频电路用覆铜层压板等材质的所有型号(FR-4 等)的覆铜层压板,以及聚酰亚胺膜、PET 膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圆板等。

[0097] 在涂布本发明的感光性组合物后进行的挥发干燥,可使用热风循环式干燥炉、IR 炉、热板、对流加热炉等(使用具有利用蒸气的空气加热方式的热源的装置并使干燥机内的热风对流接触的方法,和通过喷嘴将干燥机内的热风喷出到支撑体的方式)进行。

[0098] 作为用于本发明的感光性组合物的曝光装置中的光源,可使用半导体激光、固体激光。另外,其曝光量因本发明的感光性组合物的干燥涂膜厚等不同,通常为 5 ~ 100 mJ/cm^2 、优选为 5 ~ 60 mJ/cm^2 、进一步优选在为 5 ~ 30 mJ/cm^2 的范围。作为直接描绘装置,可使用 PENTAX Company 制造、Hitachi ViaMechanics, Ltd. 制造、Ball Semiconductor Inc. 制造的装置。

[0099] 作为前述显影方法,可利用浸渍法、喷淋法、喷射法、涂刷法等,作为显影液,可使用氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、磷酸钠、硅酸钠、氨、四甲基氢氧化铵等的碱性水溶液。

[0100] 实施例

[0101] 下面,例示实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于下述实施例。

[0102] <含羧酸树脂的合成>

[0103] 在具有搅拌机、温度计、回流冷凝器、滴液漏斗和氮气导入管的 2 升的可拆分式烧瓶中加入 660g 甲醛酚醛清漆型环氧树脂(日本化药(株)制造、EOCN-104S、软化点 92℃、环氧当量=220g/当量)、421.3g 作为溶剂的卡必醇乙酸酯和 180.6g 溶剂石脑油,加热到 90℃并搅拌,溶解。接着,暂时冷却到 60℃,加入 216g 丙烯酸、4.0g 作为反应催化剂的三苯基膦、1.3g 作为阻聚剂的甲基氢醌,在 100℃下使其反应 12 小时,得到酸值为 0.2mgKOH/g 的反应产物。向其中加入 241.7g 四氢邻苯二甲酸酐,加热到 90℃并使其反应 6 小时。由此,得到不挥发成分=65 质量%、固体成分酸值=77mgKOH/g、双键当量(每 1 摩尔不饱和基团的树脂的 g 重量)=400g/当量、重均分子量=7000 的含羧酸树脂的溶液。下面,将该含羧酸树脂的溶液称为 A-1 清漆。

[0104] <感光性组合物 1~7 的调制>

[0105] 用表 1 所示的量(质量份)配合表 1 所示的成分,并搅拌,用三辊磨磨机使其分散,分别得到感光性组合物。

[0106] 表 1

	感光性组合物						
	1	2	3	4	5	6	7
A-1 清漆	154	154	154	154	154	154	154
光聚合引发剂(B-1) ^{*1}	1	1	1	1	0.8	0.9	2
[0107] 光聚合引发剂(B-2) ^{*2}	0.45	0.45	0.45	0.45	0.2		0.2
光聚合引发剂(B-3) ^{*3}	6	6	6	6	6	6	
光聚合引发剂(B-4) ^{*4}	5	5	5	5	1	1	5
敏化剂(C-1) ^{*5}		1					0.5
敏化剂(C-2) ^{*6}			0.1				0.2

[0108]	敏化剂 (C-3) *7				0.5	0.5		
	化合物 (D-2) *8	20	20	20	20	20	20	20
	填料 (E-1) *9	130	130	130	130	130	130	120
	热固化性成分 (F-1-1) *10	15	15	15	15	15	15	15
	热固化性成分 (F-1-2) *11	30	30	30	30	30	30	30
	酞菁蓝	0.40	0.40	0.40	0.40		0.34	0.8
	黄色颜料 *12	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.3
	微粉密胺	3	3	3	3	3	3	3
	硅酮系消泡剂	3	3	3	3	3	3	3
	DPM *13	5	5	5	5	5	5	5
	#150 *14	5	5	5	5	5	5	5
	*1: 2-(乙酰氧基亚氨基甲基)噻吨-9-酮(脞酯系光聚合引发剂(I))							
	*2: 1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-吡唑-3-基]-1-(O-乙酰脞)乙酮 (Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 IRGACURE OXE 02) (脞酯系光聚合引发剂(I))							
	*3: 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮 (氨基苯乙酮系光聚合引发剂(II))							
	*4: (2,4,6-三甲基苯甲酰基)二苯基氧化膦 (酰基氧化膦系光聚合引发剂(III))							
	*5: 2,4-二乙基噻吨酮							
	*6: 4,4'-二乙基氨基二苯甲酮							
	*7: 7-(二乙基氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮							
	*8: 六丙烯酸二季戊四醇酯							
	*9: 硫酸钡(堺化学工业公司制造的 B-30)							
	*10: 苯酚酚醛清漆型环氧树脂(日本化药公司制造的 EPPN-201)							
	*11: 联二甲苯酚型环氧树脂(Japan Epoxy Resins Co.,Ltd.制造的 YX-4000)							
	*12: 蒽醌系黄色颜料							
	*13: 二丙二醇甲醚乙酸酯							
	*14: 出光石油化学公司制造 芳香族系有机溶剂 商品名 Ipsol#150							

[0109] 调查使用感光性组合物 1~7 形成的阻焊膜的吸光度。即,将各个感光性组合物用涂布机涂布到玻璃板上后,使用热风循环式干燥炉,在 80℃ 下干燥 30 分钟,在玻璃板上制作其干燥涂膜。对于该玻璃板上的各个感光性组合物的干燥涂膜,使用紫外可见分光光度计(日本分光株式会社制造、Ubest-V-570DS)和积分球装置(日本分光株式会社制造、ISN-470),测定吸光度。另外,对于与涂布有各个感光性组合物的玻璃板同样的玻璃板,测定 300~500nm 的波长范围的吸光度基线。从所制作的带干燥涂膜的玻璃板的吸光度减去基线,从而算出干燥涂膜的吸光度。将涂布机涂布的涂膜厚度分 4 个阶段改变而进行该操作,从该图表,求出干燥阻焊膜厚为 25 μm 时的吸光度。结果示于表 2。

[0110] 表 2

		感光性组合物							
		1	2	3	4	5	6	7	
[0111]	吸光度 (25μm)	355 - 375nm 的最大吸光度 A	0.81	0.86	0.94	0.86	0.60	0.56	1.21
		405nm 的最大吸光度 B	0.32	0.35	0.43	0.41	0.42	0.26	0.42
		A 与 B 之差	0.49	0.51	0.51	0.45	0.18	0.2	0.79

[0112] 接着,对于感光性组合物 1,通过表 3 所示的实施例 1 和实施例 2、以及比较例 1 ~ 4 的曝光方法,对该干燥涂膜进行曝光。

[0113] 表 3

曝光方法	
实施例 1	用具有发出 355nm 的波长的紫外激光的光源的直接描绘机进行曝光,形成图案潜影后,用具有发出 405nm 的蓝紫激光的蓝紫光源的直接描绘机在该图案潜影上进行曝光。
实施例 2	用具有发出 405nm 的波长的蓝紫激光的蓝紫光源的直接描绘机进行曝光,形成图案潜影后,用具有发出 355nm 的波长的紫外激光的光源的直接描绘机在该图案潜影上进行曝光。
比较例 1	用具有发出 355nm 的波长的蓝紫激光的蓝紫光源的直接描绘机进行曝光,形成图案潜影
比较例 2	用具有发出 355nm 的波长的紫外激光的光源的直接描绘机进行曝光,形成图案潜影后,用具有同样光源的直接描绘机在该图案潜影上进行曝光
比较例 3	用具有发出 405nm 的波长的蓝紫激光的光源的直接描绘机进行曝光,形成图案潜影
比较例 4	用具有发出 405nm 的波长的蓝紫激光的蓝紫激光光源的直接描绘机进行曝光,形成图案潜影后,用具有同样光源的直接描绘机在该图案潜影上进行曝光

[0115] 在此,为了调查所形成的阻焊膜的诸性质,进行如下试验,进行评价。

[0116] (1) 表面固化性

[0117] 对铜厚 355 μ m 的覆铜基板进行抛光辊研磨后,水洗,使其干燥。然后,通过丝网印刷法将感光性组合物 1 涂布到该基板上,用 80℃ 的热风循环式干燥炉干燥 60 分钟。干燥后,通过实施例 1 和 2、以及比较例 1 ~ 4 的曝光方法,对该干燥阻焊涂膜进行曝光。曝光图案使用全面曝光图案。曝光后,使用 1 质量%碳酸钠水溶液作为显影液,在 30℃、0.2MPa 下进行 60 秒钟显影,接着,在 150℃ 下进行 60 分钟热固化。

[0118] 使用光泽度计 micro-tri-gloss (BYK Gardher 公司制造) 对这样得到的固化涂膜的表面固化性进行入射角 60° 时的光泽度的评价。以光泽度 50 作为评价标准,该数值以上为良好,不足该数值为不良。该评价结果示于表 4。

[0119] (2) 固化深度和截面形状

[0120] 将线/间隔 = 300 μm /300 μm 的宽度且铜厚为 70 μm 的电路图案基板分别进行抛光辊研磨后,进行水洗,干燥。通过丝网印刷法将感光性组合物 1 涂布到该电路图案基板上,用 80°C 的热风循环式干燥炉干燥 30 分钟。干燥后,通过实施例 1 和 2、以及比较例 1 ~ 4 的曝光方法,对该干燥涂膜进行曝光。曝光图案使用在上述间隔部分别依次描绘 30/40/50/60/70/80/90/100 μm 的宽度的线的图案。曝光后,使用 1.0 质量%碳酸钠水溶液进行显影,从而得到阻焊图案。接着,用高压汞灯以 1000 mJ/cm^2 的曝光量照射紫外光后,使其热固化 60 分钟。此时,将残留的最小线宽作为固化深度的评价。

[0121] 另外,通过观察固化涂膜的线宽的设计值为 100 μm 的线部的截面,进行截面形状的评价。在此,铜厚为 70 μm 时的阻焊膜的厚度为 65 μm 。根据图 1 的示意图,以 A ~ E 五个等级对截面形状进行评价。图中,1a 表示线宽的设计值,1b 表示曝光显影后的阻焊膜的形状,1c 表示基板。各个评价的状态如下,即,

[0122] A 评价:按设计宽度的理想状态

[0123] B 评价:产生耐显影性不足等导致的表面层的腐蚀

[0124] C 评价:底切状态

[0125] D 评价:产生晕影等导致的线变粗

[0126] E 评价:产生表面层的线变粗和底切

[0127] 在此,底切和晕影都是表示偏离设计值的偏差的术语。底切特别是表示下部比设计值更细,晕影表示上部、下部中的任一个或两者比设计值粗。

[0128] 特别是在 A 评价中,偏离设计值的偏差在线的上部和下部都在 5 μm 以内。

[0129] 不光是 A 评价,C 评价、D 评价都是可用作阻焊剂的水平。相对于此,B 评价、E 评价中,线、底切部容易剥离,是难以用作阻焊剂的水平,特别是 E 评价为不可使用的水平。

[0130] 评价结果一并示于表 4。

[0131] 表 4

曝光方法	实施例		比较例			
	1	2	1	2	3	4
曝光量 (mJ/cm^2) (第一台/第二台)	20/20	20/20	70/-	30/30	60/-	30/30
曝光时间 (秒) (第一台/第二台)	20/20	20/20	70/-	30/30	60/-	30/30
截面形状	A	A	C	C	B	B
固化深度 最小线宽	60	50	90	90	50	60
表面固化性 60° 光泽	良好	良好	良好	良好	不良	不良

[0133] 从表 4 可清楚知道,使用本发明的曝光方法的实施例 1 和 2 的曝光方法的情况下,以低曝光量和短曝光时间,得到优异的截面形状、固化深度和表面固化性。另一方面,在使用比较例 1 ~ 4 的曝光方法的情况下,为了使组合物固化,需要更高曝光量和更长的曝光时间,另外,所得到的阻焊膜的截面形状、固化深度和表面固化性不充分。

[0134] 另外,对于感光性组合物 2 ~ 7 也对其干燥涂膜进行曝光,形成阻焊膜。为了调查所形成的阻焊膜的诸性质,作为曝光方法,使用实施例 1 和 2 的方法与上述同样地试验,进

行评价。将对于这些试验的评价结果和表 4 中对于配合例 1 的评价结果一起示于表 5。

[0135] 表 5

[0136]

实施例 1							
感光性组合物	1	2	3	4	5	6	7
曝光量 (mJ/cm ²) (第一台/第二台)	20/20	20/20	20/20	20/20	15/15	20/20	20/20
曝光时间 (秒) (第一台/第二台)	20/20	20/20	20/20	20/20	15/15	20/20	20/20
截面形状	A	A	A	A	A or D	C	E
固化深度 最小线宽	60	60	60	60	60	70	100
表面固化性 60° 光泽	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

[0137]

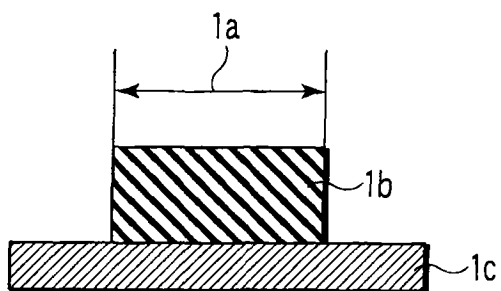
实施例 2							
感光性组合物	1	2	3	4	5	6	7
曝光量 (mJ/cm ²) (第一台/第二台)	20/20	20/20	20/20	20/20	15/15	20/20	20/20
曝光时间 (秒) (第一台/第二台)	20/20	20/20	20/20	20/20	15/15	20/20	20/20
截面形状	A	A	A	A	A or D	C	E
固化深度 最小线宽	50	50	50	50	50	70	90
表面固化性 60° 光泽	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好

[0138] 从表 5 的结果可知,在本发明的阻焊膜的形成方法中,更优选使用显示如下吸光度的感光性组合物 (1 ~ 5):其曝光前的干燥涂膜每 25 μm 厚度,在 355 ~ 380nm 的波长范围下显示出 0.6 ~ 1.2 的范围的吸光度,且在 405nm 下显示出 0.3 ~ 0.6 的范围的吸光度。

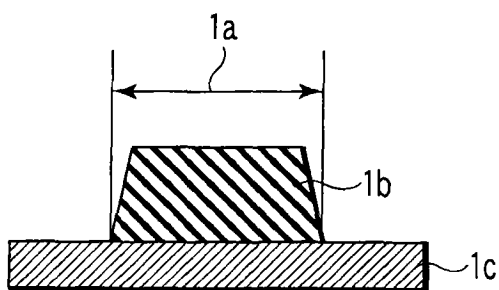
[0139] 实施例 3

[0140] 用甲乙酮稀释表 1 所示的感光性组合物 1,涂布到载体膜上,用 80℃ 的热风循环式干燥炉干燥 30 分钟,形成厚度为 25 μm 的光固化性热固化性树脂组合物层,在其上贴合上膜 (cover film) 而得到干膜。然后,剥离上膜,在形成有图案的铜箔基板上热层压所得干膜。然后,在表 3 所示的实施例 1 和 2 的条件下实施曝光,除去载体膜后,用 1wt% 的碳酸钠水溶液显影 60 秒钟,得到图像。再用 150℃ 的热风循环式干燥炉进行 60 分钟的热固化,制作试验基板。对于所得到的具有固化覆膜的试验基板,以前述试验方法和评价方法,对各个特性进行评价试验。结果与表 5 的感光性组合物 1 的结果相同。

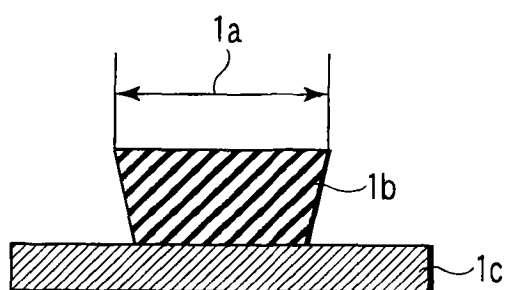
A评价的形状的示意图



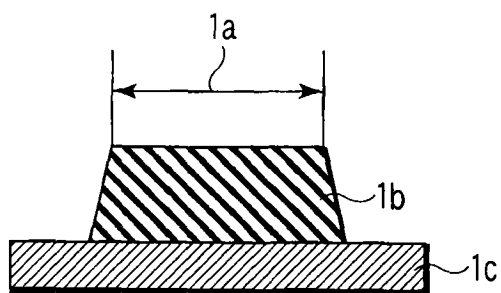
B评价的形状的示意图



C评价的形状的示意图



D评价的形状的示意图



E评价的形状的示意图

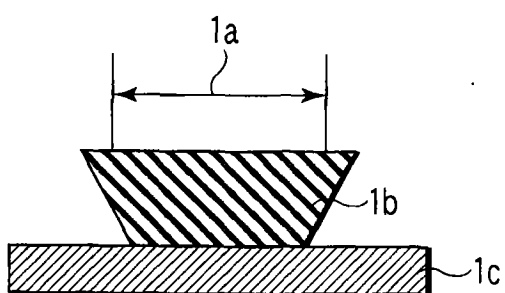


图 1