(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 115135496 B
(45)授权公告日 2025.04.15

(21)申请号 202180015814.0
(22)申请日 2021.03.24
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115135496 A
(43)申请公布日 2022.09.30
(30)优先权数据
2020-063383 2020.03.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.08.19
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/012128 2021.03.24
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2021/200429 JA 2021.10.07
(73)专利权人 太阳控股株式会社
地址 日本埼玉县
(72)发明人 管众 金泽康代 中居弘进
小山尚人 仲田和贵
(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127
专利代理师 王博 褚瑶杨
(51)Int.Cl.
B32B 27/00(2006.01)
C09J 7/35(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)
(56)对比文件
CN 110050514 A,2019.07.23
US 2016224140 A1,2016.08.04
审查员 肖锦春

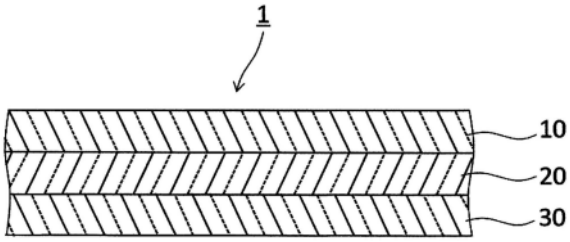
权利要求书1页 说明书25页 附图1页

(54)发明名称

结构体

(57)摘要

[课题]提供一种结构体,其易于区分多层结构的结构体的正面与反面,在剥离第二膜时树脂层不易带有膜痕。[解决手段]本发明的结构体依次具备第一膜、树脂层和第二膜,其特征在于,上述第一膜的裤形撕裂力与上述第二膜的裤形撕裂力之差为-0.05N以下或+0.05N以上,上述第一膜与上述第二膜的雾度之差为-5%以下或+5%以上,或者,从上述结构体的上述第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值与从上述结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值之差满足特定的条件。



CN 115135496 B

1.一种结构体,其为依次具备第一膜、树脂层和第二膜的结构体,其特征在于,

所述第一膜的裤形撕裂力与所述第二膜的裤形撕裂力之差为+0.05N以上,

所述第一膜与所述第二膜的雾度之差为-5%以下或+5%以上,

所述树脂层为固化性树脂层,

所述第一膜选自聚酯膜和聚烯烃膜,

所述第二膜选自聚酯膜和聚烯烃膜。

2.一种结构体,其为依次具备第一膜、树脂层和第二膜的结构体,其特征在于,

所述第一膜的裤形撕裂力与所述第二膜的裤形撕裂力之差为+0.05N以上,

从所述结构体的所述第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值与从所述结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值之差满足下述条件(i)~(iii)中的至少一个,

(i)L*值之差为-0.1以下或+0.1以上;

(ii)a*值之差为-0.1以下或+0.1以上;

(iii)b*值之差为-1以下或+1以上,

所述树脂层为固化性树脂层,

所述第一膜选自聚酯膜和聚烯烃膜,

所述第二膜选自聚酯膜和聚烯烃膜。

结构体

技术领域

[0001] 本发明涉及结构体,更详细而言,涉及具备第一膜和树脂层的结构体、或者依次具备第一膜、树脂层和第二膜的结构体。

背景技术

[0002] 作为印刷电路板的制造方法,广泛使用基于将绝缘层和导体层交替堆叠的增层(build-up)法的印刷电路板制造方法。在基于增层法的制造方法中,通常绝缘层通过使作为固化性树脂层的固化性树脂组合物热固化而形成。

[0003] 近年来,还提出了通过干膜型来形成上述基于增层法的制造方法中使用的绝缘层。干膜是具有在另行准备的第一膜的面上的区域涂布调整成规定粘度的液态的固化性树脂组合物后进行干燥而得到的固化性树脂层的结构体。另外,干膜通常进一步层积有第二膜,以保护固化性树脂层的与第一膜相反一侧的面。

[0004] 对于上述结构体而言,在工序方面按照先剥离第二膜后、与基材层压后或者固化后将第一膜剥离的方式具有顺序,因此需要区分从第一膜和第二膜中的哪个膜剥离的方法。但是,在上述结构体中,第一膜和第二膜两者透明的情况下,难以辨别膜,有可能弄错第一膜与第二膜的剥离顺序。特别是,若第一膜和第二膜使用相同规格的膜,则该倾向显著,进而在这种情况下,从结构体剥离第二膜时,由于与第一膜的关系,还存在树脂层产生线状痕迹(下文中称为“膜痕”)的课题。因此,作为易于区分结构体的表里的方法,例如,提出了在一个面设置成为可通过目视识别表里的色差的着色层(参见专利文献1)。

[0005] 另外,以往,半导体元件、电子部件等芯片型器件(芯片部件)的密封通过使用粉末状环氧树脂组合物的传递模塑法、使用液态环氧树脂组合物或有机硅树脂等的灌封法、点胶法、印刷法等来进行。但是,目前,为了适合搭载于高集成度的器件,并且高效地制造表面声波(SAW)器件或晶体器件等在密封后需要使内部为中空的器件,需要在具有多个芯片型器件的基板上一并密封进行封装化。

[0006] 例如,在专利文献2中,作为能够一并密封的组合物,提出了一种热固性树脂组合物,其特征在于,包含(A)交联性弹性体、(B)环氧树脂、(C)环氧树脂固化剂和(D)无机填充材料。另外,近年来,还提出了通过干膜型进行一并密封。

[0007] 干膜通常是在第一膜上具有固化性树脂层的结构体。一般来说,在施加张力的第一膜上涂布液态的固化性树脂组合物后,进行干燥,形成固化性树脂层,由此可以制造上述的结构体。

[0008] 顺便提及,用于结构体的第一膜通过将卷取到辊上的膜放卷来使用,但此时存在膜产生褶皱或松弛的问题。针对这样的问题,提出了以下方案:将膜卷沿宽度方向14等分时的各部位的卷圆周长D1～D14满足特定的条件,并且,在14等分的膜卷的宽度方向上笔直地测定的各部位的膜厚T1～T14中的最大厚度之差(Tm)满足特定的条件(参见专利文献3)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2010-069760号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2015-166403号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2016-44035号公报

发明内容

[0014] 发明所要解决的课题

[0015] 〈第一方式的课题〉

[0016] 但是,在专利文献1的方法中,作为与贴合在芯材两面的热塑性塑料膜不同的层设有着色层,因此存在工序数增加、制造成本增加的问题。

[0017] 因此,本发明的第一方式的目的在于提供一种结构体,其易于区分多层结构的结构体的第一膜与第二膜,在剥离第二膜时树脂层不易带有膜痕。

[0018] 〈第二方式的课题〉

[0019] 另外,在专利文献2、3这样的结构体中,发现了下述课题:在第一膜薄的情况下,对第一膜施加张力时会产生纵向褶皱。另一方面,在树脂层的厚度薄的情况下,即便第一膜产生了褶皱,也能追随褶皱形成厚度偏差小的树脂层。但是,在树脂层的厚度厚至例如50μm以上的情况下,在第一膜上形成树脂层时,涂布到第一膜的褶皱谷部的液态的固化性树脂组合物存积,其结果,发现在干燥后形成了厚度偏差大的树脂层的课题。

[0020] 因此,本发明的第二方式的目的在于提供一种结构体,其在第一膜上具备厚度为50μm以上且厚度的偏差小的树脂层。

[0021] 用于解决课题的手段

[0022] 〈第一方式的手段〉

[0023] 本发明人为了达到上述第一方式的目的进行了深入研究,结果发现,通过调节第一膜和第二膜本身的雾度、或者从结构体的第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值和从结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值,对各雾度或者各L*值、a*值或b*值赋予一定以上的差异,由此容易辨别结构体的表里。

[0024] 另外,本发明人为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过调节第一膜和第二膜的裤形撕裂力,对各裤形撕裂力赋予一定以上的差异,能够抑制膜痕的产生。

[0025] 即,针对本发明的第一方式的目的的第一方式的结构体的特征在于,依次具备第一膜、树脂层和第二膜,

[0026] 上述第一膜的裤形撕裂力与上述第二膜的裤形撕裂力之差为-0.05N以下或+0.05N以上,

[0027] 上述第一膜与上述第二膜的雾度之差为-5%以下或+5%以上。

[0028] 针对本发明的第一方式的目的的第二方式的结构体的特征在于,依次具备第一膜、树脂层和第二膜,

[0029] 上述第一膜的裤形撕裂力与上述第二膜的裤形撕裂力之差为-0.05N以下或+0.05N以上,

[0030] 从上述结构体的上述第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值与从上述结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值之差满足下述条件(i)~(iii)中的至少一个,

[0031] (i)L*值之差为-0.1以下或+0.1以上；

[0032] (ii)a*值之差为-0.1以下或+0.1以上；

[0033] (iii)b*值之差为-1以下或+1以上。

[0034] 针对本发明的第一方式的目的的第一和第二方式中，上述第二膜的裤形撕裂力优选小于上述第一膜的裤形撕裂力。

[0035] 针对本发明的第一方式的目的的第一和第二方式中，上述树脂层优选为固化性树脂层。

[0036] 针对本发明的第一方式的目的的第一和第二方式中，上述第一膜优选选自聚酯膜和聚烯烃膜。

[0037] 针对本发明的第一方式的目的的第一和第二方式中，上述第二膜优选选自聚酯膜和聚烯烃膜。

[0038] 〈第二方式的手段〉

[0039] 本发明人为了达到上述第二方式的目的进行了深入研究，结果发现，在形成厚度为50μm以上的树脂层时，通过调节第一膜的裤形撕裂力并且调节第一膜的厚度，能够形成厚度的偏差小的树脂层。本发明基于上述技术思想。

[0040] 本发明的方式的结构体的特征在于，具备第一膜和树脂层，

[0041] 上述第一膜的厚度为30μm以上，

[0042] 上述第一膜的裤形撕裂力为0.1N以上，

[0043] 上述树脂层的厚度为50μm以上，

[0044] 上述树脂层为固化性树脂层。

[0045] 针对本发明的第二方式的目的的方式中，上述固化性树脂层优选包含热固性树脂和固化剂。

[0046] 针对本发明的第二方式的目的的方式中，上述热固性树脂优选为环氧化合物。

[0047] 针对本发明的第二方式的目的的方式中，上述树脂层优选为固化性树脂层。

[0048] 针对本发明的第二方式的目的的方式中，上述第一膜优选选自由聚酯膜、聚烯烃膜和聚酰亚胺膜组成的组中。

[0049] 针对本发明的第二方式的目的的方式中，上述第一膜的厚度的偏差优选为±10％以下。

[0050] 发明的效果

[0051] 〈第一方式的效果〉

[0052] 根据本发明，可以提供一种结构体，其易于区分多层结构的结构体的正面与反面，在剥离第二膜时树脂层不易带有膜痕。

[0053] 通过调节第一膜和第二膜的裤形撕裂力，对各裤形撕裂力赋予一定以上的差异，从而能够抑制膜痕产生的理由未必明确，但可以推测如下。即，若赋予裤形撕裂力的差异，在剥离膜时对树脂层施加的负荷与没有上述撕裂力的差异时相比不同，这是适当的。其结果，认为在树脂层上形成膜痕的容易程度也存在差异。但是，终究只是推测，并不限定于此。

[0054] 〈第二方式的效果〉

[0055] 另外，根据本发明，可以提供一种结构体，其在第一膜上具备厚度为50μm以上且厚度的偏差小的树脂层。

[0056] 通过调节第一膜的裤形撕裂力并且调节第一膜的厚度而能够形成厚度的偏差小的树脂层的理由未必明确,但可以推测如下。即,推测:通过上述调节,第一膜的表面状态变得适当,即使在对上述第一膜施加张力时也能承受该力,因此难以产生褶皱,其结果,容易形成在第一膜上形成的树脂层,还能抑制上述树脂层的厚度的偏差。但是,终究只是推测,并不限定于此。

附图说明

[0057] 图1是示出本发明的结构体的一个实施方式的示意性截面图。

[0058] 图2是示出本发明的结构体的一个实施方式的示意性截面图。

具体实施方式

[0059] 〈第一方式的具体说明〉

[0060] 〈结构体〉

[0061] 本发明的结构体依次具备第一膜、树脂层和第二膜,第一膜和第二膜满足后述的特定条件。本发明中,通过使第一膜和第二膜满足后述的特定条件,可以提供一种结构体,其易于区分多层结构的结构体的正面与反面,在剥离第二膜时树脂层不易带有膜痕。

[0062] 参照附图对本发明的结构体进行说明。图1是示出本发明的结构体的一个实施方式的示意性截面图。如图1所示,结构体1具备第一膜10、设置在第一膜10的一个面的树脂层20、和设置在树脂层20的与设有第一膜10的面相反的面的第二膜30。以下,对构成本发明的结构体的各构成要素进行说明。

[0063] [第一膜和第二膜]

[0064] 本发明中,第一膜与第二膜的裤形撕裂力之差、以及雾度之差或Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值之差只要在后述范围即可。

[0065] 本发明中的第一膜具有支撑结构体的树脂层的作用,是在形成该树脂层时涂布树脂组合物的膜。本发明中,是指按照结构体的树脂层侧与基板等基材上相接的方式通过加热等进行层压并一体成型时,至少与树脂层粘接的膜,优选在将树脂层固化后从结构体剥离。作为第一膜,例如,可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯等的聚酯膜、聚乙烯膜和聚丙烯膜等聚烯烃膜、聚四氟乙烯膜等氟树脂膜、聚酰亚胺膜、聚酰胺酰亚胺膜、聚苯乙烯膜等由热塑性树脂构成的膜。这些之中,从耐热性、机械强度、操作性等方面出发,可以适合使用聚酯膜和聚烯烃膜。第一膜的设置树脂层的面可以实施脱模处理或粗糙化处理,也可以形成溅射或者极薄铜箔及粘合层。

[0066] 第一膜的厚度没有特别限定,可以根据用途适宜选择。从机械强度、操作性等方面出发,第一膜的厚度优选为12μm以上125μm以下、更优选为15μm以上75μm以下。

[0067] 本发明中的第二膜是指,出于防止灰尘等附着在结构体的树脂层的表面且提高操作性的目的,而设置在树脂层的与第一膜相反的面的膜。特别是,本发明中,是指按照结构体的树脂层侧与基板等基材上相接的方式通过加热等进行层压并一体成型时,在层压前从结构体剥离的膜。作为第二膜,例如,可以使用上述第一膜中示例出的由热塑性树脂构成的膜。这些之中,从耐热性、机械强度、操作性等方面出发,优选聚酯膜和聚烯烃膜。第二膜的设置树脂层的面可以实施脱模处理。

[0068] 第二膜的厚度没有特别限定,可以根据用途适宜选择。从机械强度、操作性等方面出发,第二膜的厚度优选为10μm以上100μm以下、更优选为15μm以上50μm以下。

[0069] 本发明的结构体中,第一膜的裤形撕裂力与第二膜的裤形撕裂力之差(=“第一膜的裤形撕裂力”—“第二膜的裤形撕裂力”)为-0.05N以下或+0.05N以上、优选为-0.1N以下或+0.1N以上、更优选为-0.3N以上-0.1N以下或+0.1N以上+0.3N以下、进一步优选为+0.1N以上+0.3N以下。从更不易带有膜痕的方面出发,优选第二膜的裤形撕裂力小于上述第一膜的裤形撕裂力。

[0070] 需要说明的是,本发明中,第一膜和第二膜的裤形撕裂力是依据JIS K 7128-1:1998“塑料-膜和片的撕裂强度试验方法-第一部分:裤形撕裂法”使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制造、EZ-SX)在下述测定条件下测定的值。但是,本发明中,关于测定方向,无论有无基于方向的各向异性,仅测定纵向(MD方向)。

[0071] (测定条件)

[0072] •试验室的温湿度:23±2℃、50±15%

[0073] •试验片尺寸:150mm×50mm

[0074] •试验片中央的切口长度:75±1mm

[0075] •试验速度:200mm/min

[0076] •试验片的夹具间距离:75mm

[0077] 第一膜和第二膜的裤形撕裂力可以通过调节第一膜和第二膜的热塑性树脂的种类、膜制造时的拉伸倍率、膜的厚度、膜的断裂强度、表面的粗糙度等而调节到所期望的范围内。

[0078] 本发明的结构体中,第一膜的雾度与第二膜的雾度之差(=“第一膜的雾度”—“第二膜的雾度”)为-5%以下或+5%以上,从更易于区分多层结构的结构体的正面与反面的方面出发,优选为-8%以下或+8%以上、更优选为-85%以上-8%以下或+8%以上+85%以下。第一膜和第二膜的雾度可以通过调节第一膜和第二膜的表面的粗糙度、着色剂的添加及种类、热塑性树脂的种类、膜制造时的拉伸倍率、膜的厚度等而调节到所期望的范围内。通过使第一膜与第二膜的雾度之差满足上述条件,易于区分多层结构的结构体的正面与反面。

[0079] 需要说明的是,本发明中,第一膜和第二膜的雾度是依据ASTM D 1003使用雾度计对膜本身所测定的值。

[0080] 或者,本发明的结构体中,从结构体的第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值与从结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值之差(=“从结构体的第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值”—“从结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值”)满足下述条件(i)~(iii)中的至少一个。

[0081] (i)L*值之差为-0.1以下或+0.1以上,从更易于区分多层结构的结构体的正面与反面的方面出发,优选为-10以下或+10以上、更优选为-30以上-15以下或+15以上+30以下。

[0082] (ii)a*值之差为-0.1以下或+0.1以上,从更易于区分多层结构的结构体的正面与反面的方面出发,优选为-0.3以下或+0.3以上、更优选为-30以上-0.3以下或+0.3以上+30以下。

[0083] (iii)b*值之差为-1以下或+1以上,从更易于区分多层结构的结构体的正面与反面的方面出发,优选为-2以下或+2以上、更优选为-10以上-2以下或+2以上+10以下。

[0084] 从结构体的第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值和从结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值可以通过调节第一膜和第二膜的表面的粗糙度、着色剂的添加量及种类、热塑性树脂的种类、膜制造时的拉伸倍率、膜的厚度等而调节到所期望的范围内。通过使从结构体的第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值和从结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值之差满足上述条件,易于区分多层结构的结构体的正面与反面。其中,从更易于区分的方面出发,特别优选(i)中记载的差、即L*值之差满足上述条件。

[0085] 需要说明的是,本发明中,从结构体的第二膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值和从结构体的第一膜侧测定的Lab颜色空间中的L*值、a*值、b*值是使用分光测色计在下述测定条件下测定的值。

[0086] (测定条件)

[0087] • 反射模式

[0088] • 镜面反射光处理

[0089] • 测定直径:SAV(3mm)

[0090] • UV条件:100%满

[0091] • 视野:10°

[0092] • 入射光65°

[0093] • 测定方式:SCE(镜面反射分量除外)

[0094] • 基底:黑色的衬纸(L*值:27.3、a*值0.7、b*值2.0)

[0095] [树脂层]

[0096] 树脂层是位于结构体的第一膜和第二膜之间的层,优选为固化性树脂层。固化性树脂层是将固化性树脂组合物干燥而得到的干燥涂膜,可以是通过加热而固化的热固性树脂层,可以是通过光照射而固化的光固化性树脂层,也可以是通过加热而固化且通过光照射而固化的热固性/光固化性树脂层。

[0097] (固化性树脂组合物)

[0098] 固化性树脂组合物优选包含热固性树脂和光固化性树脂中的至少任一种,也可以进一步包含其他成分。

[0099] (热固性树脂)

[0100] 固化性树脂组合物包含热固性树脂的情况下,固化物的耐热性提高,另外与基底的密合性提高。作为热固性树脂,可以使用例如三聚氰胺树脂、苯胍胺树脂、三聚氰胺衍生物、苯胍胺衍生物等氨基树脂、异氰酸酯化合物、封端异氰酸酯化合物、环碳酸酯化合物、环氧化合物、氧杂环丁烷化合物、环硫树脂、双马来酰亚胺、碳化二亚胺树脂等。这些之中,优选分子中具有多个环状醚基或环状硫醚基(以下简称为环状(硫)醚基)的物质。热固性树脂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0101] 这种在分子中具有环状(硫)醚基的热固性树脂是分子中具有3、4或5元环的环状醚基或环状硫醚基中的任意一者或两者的化合物,可以举出例如环氧化合物、多官能氧杂环丁烷化合物、环硫树脂等。这些之中,优选环氧化合物。

[0102] 作为环氧化合物,可以举出例如双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、双酚E型环氧树脂、双酚M型环氧树脂、双酚P型环氧树脂、双酚Z型环氧树脂等双酚

型环氧树脂、双酚A酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂、联苯型环氧树脂、联苯芳烷基型环氧树脂、芳基亚烷基型环氧树脂、四苯酚基乙烷型环氧树脂、萘型环氧树脂、蒽型环氧树脂、苯氧基型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂、降冰片烯型环氧树脂、金刚烷型环氧树脂、芴型环氧树脂、甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚系环氧树脂、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、CTBN改性环氧树脂、三羟甲基丙烷聚缩水甘油醚、苯基-1,3-二缩水甘油醚、联苯-4,4'-二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、乙二醇或丙二醇的二缩水甘油醚、山梨糖醇聚缩水甘油醚、三(2,3-环氧丙基)异氰脲酸酯、三缩水甘油基三(2-羟乙基)异氰脲酸酯等。

[0103] 作为市售的环氧树脂,可以举出例如三菱化学株式会社制造的jER 828、806、807、YX8000、YX8034、834、Nippon Steel Chemical&Material Co.,Ltd.制造的YD-128、YDF-170、ZX-1059、ST-3000、DIC株式会社制造的EPICLON 830、835、840、850、N-730A、N-695、和日本化药株式会社制造的RE-306等。

[0104] 作为多官能氧杂环丁烷化合物,可以举出例如双[(3-甲基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]醚、双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]醚、1,4-双[(3-甲基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、1,4-双[(3-乙基-3-氧杂环丁基甲氧基)甲基]苯、丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁基)甲酯、丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲酯、甲基丙烯酸(3-甲基-3-氧杂环丁基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧杂环丁基)甲酯、它们的低聚物或共聚物等多官能氧杂环丁烷类;以及氧杂环丁烷醇与酚醛清漆树脂、聚(对羟基苯乙烯)、Cardo型双酚类、杯芳烃类、间苯二酚杯芳烃类或倍半硅氧烷等具有羟基的树脂的醚化物等。此外还可以举出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。

[0105] 作为分子中具有多个环状硫醚基的化合物,可以举出双酚A型环硫树脂等。另外,也可以使用利用同样的合成方法将酚醛清漆型环氧树脂的环氧基的氧原子置换成硫原子的环硫树脂等。

[0106] 作为三聚氰胺衍生物、苯胍胺衍生物等氨基树脂,可以举出羟甲基三聚氰胺化合物、羟甲基苯胍胺化合物、羟甲基甘脲化合物和羟甲基脲化合物等。

[0107] 作为异氰酸酯化合物,可以混配多异氰酸酯化合物。作为多异氰酸酯化合物,可以举出4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、萘-1,5-二异氰酸酯、邻苯二甲基二异氰酸酯、间苯二甲基二异氰酸酯和2,4-甲苯二聚物等芳香族多异氰酸酯;四亚甲基二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯、亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯、4,4-亚甲基双(环己基异氰酸酯)和异佛尔酮二异氰酸酯等脂肪族多异氰酸酯;双环庚烷三异氰酸酯等脂环式多异氰酸酯;以及之前举出的异氰酸酯化合物的加成体、缩二脲体和异氰脲酸酯体等。

[0108] 作为封端异氰酸酯化合物,可以使用异氰酸酯化合物与异氰酸酯封端剂的加成反应产物。作为能够与异氰酸酯封端剂反应的异氰酸酯化合物,可以举出例如上述的多异氰酸酯化合物等。作为异氰酸酯封端剂,可以举出例如:酚系封端剂;内酰胺系封端剂;活性亚甲基系封端剂;醇系封端剂;肟系封端剂;硫醇系封端剂;酰胺系封端剂;酰亚胺系封端剂;胺系封端剂;咪唑系封端剂;亚胺系封端剂等。

[0109] (光固化性树脂(自由基聚合))

[0110] 作为光固化性树脂,特别优选使用在分子中具有1个以上的烯键式不饱和键的化合物。作为具有烯键式不饱和键的化合物,使用公知惯用的光聚合性低聚物和光聚合性乙烯基单体等。

[0111] 作为光聚合性低聚物,可以举出不饱和聚酯系低聚物、(甲基)丙烯酸酯系低聚物等。作为(甲基)丙烯酸酯系低聚物,可以举出苯酚酚醛清漆环氧(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛清漆环氧(甲基)丙烯酸酯、双酚型环氧(甲基)丙烯酸酯等环氧(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯改性(甲基)丙烯酸酯等。需要说明的是,本说明书中,(甲基)丙烯酸酯是指对丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的混合物进行统称的术语,关于其他类似的表述也相同。

[0112] 作为光聚合性乙烯基单体,可以举出公知惯用的物质、例如苯乙烯、氯苯乙烯、α-甲基苯乙烯等苯乙烯衍生物;乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯或苯甲酸乙烯酯等乙烯基酯类;乙烯基异丁醚、乙烯基正丁醚、乙烯基叔丁醚、乙烯基正戊醚、乙烯基异戊醚、乙烯基正十八烷基醚、乙烯基环已醚、乙二醇单丁基乙烯基醚、三乙二醇单甲基乙烯基醚等乙烯基醚类;丙烯酰胺、甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基丙烯酰胺、N-羟基甲基甲基丙烯酰胺、N-甲氧基甲基丙烯酰胺、N-乙氧基甲基丙烯酰胺、N-丁氧基甲基丙烯酰胺等(甲基)丙烯酰胺类;异氰脲酸三烯丙酯、邻苯二甲酸二烯丙酯、间苯二甲酸二烯丙酯等烯丙基化合物;(甲基)丙烯酸-2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等(甲基)丙烯酸的酯类;(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸羟烷基酯类;(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等烷氧基烷撑二醇单(甲基)丙烯酸酯类;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯类、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等亚烷基多元醇聚(甲基)丙烯酸酯;二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等聚氧亚烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯类;羟基特戊酸新戊二醇酯二(甲基)丙烯酸酯等聚(甲基)丙烯酸酯类;三[(甲基)丙烯酰氧基乙基]异氰脲酸酯等异氰脲酸酯型聚(甲基)丙烯酸酯类等。

[0113] (光固化性树脂(阳离子聚合))

[0114] 作为光固化性树脂,可以适合使用脂环环氧化合物和乙烯基醚化合物等。其中,作为脂环环氧化合物,可以举出3,4,3',4'-二环氧双环已烷、2,2-双(3,4-环氧环已基)丙烷、2,2-双(3,4-环氧环已基)-1,3-六氟丙烷、双(3,4-环氧环已基)甲烷、1-[1,1-双(3,4-环氧环已基)]乙苯、双(3,4-环氧环已基)己二酸酯、3,4-环氧环已基甲基(3,4-环氧)环已烷羧酸酯、(3,4-环氧-6-甲基环已基)甲基-3',4'-环氧-6-甲基环已烷羧酸酯、乙烯-1,2-双(3,4-环氧环已烷羧酸)酯、环氧环已烷、3,4-环氧环已基甲基醇、3,4-环氧环已基乙基三甲氧基硅烷等具有环氧基的脂环环氧化合物等。

[0115] 作为乙烯基醚化合物,可以举出异山梨醇二乙烯基醚、氧杂降冰片烯二乙烯基醚等环状醚型乙烯基醚(具有环氧乙烷环、氧杂环丁烷环、氧杂环戊烷环等环状醚基的乙烯基醚);苯基乙烯基醚等芳基乙烯基醚;正丁基乙烯基醚、辛基乙烯基醚等烷基乙烯基醚;环已

基乙烯基醚等环烷基乙烯基醚;对苯二酚二乙烯基醚、1,4-丁二醇二乙烯基醚、环已烷二乙烯基醚、环已烷二甲醇二乙烯基醚等多官能乙烯基醚、在α位和/或β位具有烷基、烯丙基等取代基的乙烯基醚化合物等。

[0116] (碱溶性树脂)

[0117] 固化性树脂组合物可以含有碱溶性树脂。作为碱溶性树脂,优选使用含羧基树脂或酚醛树脂。不仅提高与基底的密合性,特别是,若使用含羧基树脂,从显影性的方面出发更加优选。含羧基树脂可以是具有烯键式不饱和双键的含羧基的感光性树脂。

[0118] (1)使(甲基)丙烯酸与环氧树脂反应,在存在于侧链的羟基上加成邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐等2元酸酐而得到的含羧基的感光性树脂。

[0119] (2)将环氧树脂的羟基进一步用环氧氯丙烷环氧化,使所得到的多官能环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应,在生成的羟基上加成2元酸酐而得到的含羧基的感光性树脂。

[0120] (3)使1分子中具有至少1个醇羟基和1个酚羟基的化合物和(甲基)丙烯酸等含不饱和基团的一元羧酸与环氧化合物反应,对于所得到的反应产物的醇羟基,使马来酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐、已二酸等多元酸酐反应而得到的含羧基的感光性树脂。

[0121] (4)使双酚A、双酚F、双酚S、酚醛清漆型酚醛树脂、聚对羟基苯乙烯、萘酚和醛类的缩合物、二羟基萘和醛类的缩合物等1分子中具有2个以上酚羟基的化合物与环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷反应,使所得到的反应产物与(甲基)丙烯酸等含不饱和基团的一元羧酸反应,使所得到的反应产物与多元酸酐反应而得到的含羧基的感光性树脂。

[0122] (5)使1分子中具有2个以上酚羟基的化合物与碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯等环状碳酸酯化合物反应,使所得到的反应产物与含不饱和基团的一元羧酸反应,使所得到的反应产物与多元酸酐反应而得到的含羧基的感光性树脂。

[0123] (6)在由脂肪族二异氰酸酯、支链脂肪族二异氰酸酯、脂环式二异氰酸酯、芳香族二异氰酸酯等二异氰酸酯化合物与聚碳酸酯系多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚烯烃系多元醇、丙烯酸系多元醇、双酚A系环氧烷加成体二醇、具有酚羟基和醇羟基的化合物等二醇化合物的聚加成反应得到的氨基甲酸酯树脂的末端,使酸酐反应而成的含末端羧基的氨基甲酸酯树脂。

[0124] (7)在基于二异氰酸酯、二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等含羧基的二醇化合物、与二醇化合物的聚加成反应的含羧基的氨基甲酸酯树脂的合成中,加入(甲基)丙烯酸羟烷基酯等分子中具有1个羟基和1个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物,进行了末端(甲基)丙烯酰化的含羧基的氨基甲酸酯树脂。

[0125] (8)在基于二异氰酸酯、含羧基的二醇化合物与二醇化合物的聚加成反应的含羧基的氨基甲酸酯树脂的合成中,加入异佛尔酮二异氰酸酯与季戊四醇三丙烯酸酯的等摩尔反应物等在分子中具有1个异氰酸酯基和1个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物,进行了末端(甲基)丙烯酰化的含羧基的氨基甲酸酯树脂。

[0126] (9)通过(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸与苯乙烯、α-甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸低级烷基酯、异丁烯等含不饱和基团的化合物的共聚得到的含羧基树脂。

[0127] (10)使已二酸、邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸等二羧酸与氧杂环丁烷树脂反应,在所生成的伯羟基上加成2元酸酐,在所得到的含羧基的聚酯树脂上进一步加成(甲基)丙烯

酸缩水甘油酯、(甲基)丙烯酸α-甲基缩水甘油酯等在1分子中具有1个环氧基和1个以上的(甲基)丙烯酰基的化合物而成的含羧基的感光性树脂。

[0128] (11)在上述(1)～(10)的含羧基树脂上加成在1分子中具有环状醚基和(甲基)丙烯酰基的化合物而成的含羧基的感光性树脂。

[0129] 上述含羧基树脂由于在聚合物主链的侧链具有多个羧基,因此能够利用稀碱水溶液进行显影。

[0130] 另外,含羧基树脂的酸值优选为40～200mgKOH/g的范围、更优选为45～120mgKOH/g的范围。若含羧基树脂的酸值为40mgKOH/g以上则碱显影容易,另一方面,若为200mgKOH/g以下则容易描绘正常的抗蚀剂图案。

[0131] 另外,上述含羧基树脂的重均分子量因树脂骨架而不同,通常优选为2,000～150,000、进一步优选为5,000～100,000的范围。若重均分子量为2,000以上,则无粘性性能、曝光后的涂膜的耐显影性、分辨率变得良好。另一方面,若重均分子量为150,000以下,则显影性优异。

[0132] 含羧基树脂也可以使用上述以外的物质,分别可以单独使用一种,也可以混合使用两种以上。

[0133] 作为酚醛树脂,可以使用利用具有酚羟基的化合物、例如具有联苯骨架或亚苯基骨架或这两种骨架的化合物、或含酚羟基的化合物、例如苯酚、邻甲酚、对甲酚、间甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、甲基对苯二酚、2,6-二甲基对苯二酚、三甲基对苯二酚、连苯三酚、间苯三酚等合成的具有各种骨架的酚醛树脂。

[0134] 例如,可以使用苯酚酚醛清漆树脂、烷基苯酚酚醛清漆树脂、双酚A酚醛清漆树脂、双环戊二烯型酚醛树脂、Xylok型酚醛树脂、萜烯改性酚醛树脂、聚乙烯基酚类、双酚F、双酚S型酚醛树脂、聚对羟基苯乙烯、萘酚和醛类的缩合物、二羟基萘和醛类的缩合物等公知惯用的酚醛树脂。它们可以单独使用或将2种以上组合使用。

[0135] 本发明中,作为碱溶性树脂,可以使用含羧基树脂和酚醛树脂中的任一者或它们的混合物。

[0136] 需要说明的是,在使用不含烯属不饱和基团的材料作为碱溶性树脂的情况下,优选合用上述光固化性树脂。光固化性树脂通过活性能量射线照射而发生光固化,并且促进碱溶性树脂在碱水溶液中的溶解。无论哪种情况,均可以使用一种或多种光固化性树脂。

[0137] (热塑性树脂)

[0138] 为了提高所得到的固化覆膜的机械强度,固化性树脂组合物可以进一步包含热塑性树脂。热塑性树脂优选可溶于溶剂。在可溶于溶剂的情况下,干膜的柔软性提高,能够抑制裂纹的产生和脱粉。作为热塑性树脂,可以举出热塑性多羟基聚醚树脂、作为环氧氯丙烷与各种2官能酚类化合物的缩合物的苯氧基树脂或将存在于其骨架的羟基醚部的羟基用各种酸酐或酰氯进行了酯化的苯氧基树脂、聚乙烯醇缩醛树脂、聚酰胺树脂、聚酰胺酰亚胺树脂、嵌段共聚物、玻璃化转变温度为20℃以下且重均分子量为1万以上的高分子树脂等。作为上述高分子树脂,优选为丙烯酸酯共聚物。热塑性树脂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0139] (固化剂)

[0140] 固化性树脂组合物可以包含固化剂。作为固化剂,可以举出酚醛树脂、多元羧酸及其酸酐、氰酸酯树脂、活性酯树脂、马来酰亚胺化合物、脂环式烯烃聚合物等。固化剂可以单独使用1种或将2种以上组合使用。

[0141] 固化剂优选按照热固性树脂的环氧基等能够进行热固化反应的官能团和与该官能团反应的固化剂中的官能团的比例为固化剂的官能团/能够进行热固化反应的官能团(当量比)=0.2~2的比例进行混配。通过使固化剂的官能团/能够进行热固化反应的官能团(当量比)为上述范围内,能够防止除污工序中的膜表面的粗糙化。更优选固化剂的官能团/能够进行热固化反应的官能团(当量比)=0.2~1.5。

[0142] (固化促进剂)

[0143] 固化性树脂层可以含有固化促进剂。固化促进剂促进热固化反应,用于进一步提高密合性、耐化学药品性、耐热性等特性。作为这种固化促进剂的具体例,可以举出:咪唑及其衍生物;2,4-二氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪、苯胍胺等胍胺类;二氨基二苯基甲烷、间苯二胺、间苯二甲胺、二氨基二苯基砜、双氰胺、脲、脲衍生物、三聚氰胺、多元酰肼等多元胺类;它们的有机酸盐和/或环氧加成物;三氟化硼的胺络合物;乙基二氨基-均三嗪、2,4-二氨基-均三嗪、2,4-二氨基-6-二甲苯基-均三嗪等三嗪衍生物类;三甲胺、三乙醇胺、N,N-二甲基辛胺、N-苄基二甲胺、吡啶、N-甲基吗啉、六(N-甲基)三聚氰胺、2,4,6-三(二甲氨基苯酚)、四甲基胍、间氨基苯酚等胺类;聚乙烯基苯酚、聚乙烯基苯酚溴化物、苯酚酚醛清漆、烷基苯酚酚醛清漆等多酚类;三丁基膦、三苯基膦、三-2-氰乙基膦等有机膦类;三正丁基(2,5-二羟基苯基)溴化鏻、十六烷基三丁基氯化鏻等鏻盐类;苄基三甲基氯化铵、苯基三丁基氯化铵等季铵盐类;上述多元酸酐;二苯基碘鎓四氟硼酸盐、三苯基锍六氟锑酸盐、2,4,6-三苯基噻喃鎓六氟磷酸盐等光阳离子聚合催化剂;苯乙烯-马来酸酐树脂;苯基异氰酸酯与二甲胺的等摩尔反应物、甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯等有机多异氰酸酯与二甲胺的等摩尔反应物、金属催化剂等现有公知的固化促进剂。在固化促进剂中,由于可得到BHAST耐性,优选鏻盐类。固化促进剂可以单独使用1种或将2种以上混合使用。

[0144] (光反应引发剂)

[0145] 固化性树脂组合物可以含有光反应引发剂。作为光反应引发剂,只要通过光照射能够产生自由基、碱、酸等而使固化性树脂固化就可以为任一种。作为光反应引发剂,可以举出二苯甲酮系、苯乙酮系、氨基苯乙酮系、苯偶姻醚系、苄基缩酮系、酰基氧化膦系、肟醚系、肟酯系、二茂钛系等公知惯用的化合物。作为光反应引发剂,优选含有选自由肟酯系、α-氨基苯乙酮系酰基氧化膦系和二茂钛系组成的组中的1种或2种以上。

[0146] 作为肟酯系光反应引发剂,可以举出1,2-辛二酮-1-[4-(苯硫基)-2-(O-苯甲酰基肟)]、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲酰基)-9H-咔唑-3-基]-,1-(O-乙酰基肟)、2-(乙酰氧基亚氨基甲基)噻吨-9-酮等。肟酯系光反应引发剂可以是具有多个肟酯基的化合物。

[0147] 作为α-氨基苯乙酮系光反应引发剂,可以举出2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代-1-丙酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-1-丁酮、2-(二甲氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基)-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、N,N-二甲氨基苯乙酮等。

[0148] 作为酰基氧化膦系光反应引发剂,可以举出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。

[0149] 作为二茂钛系光反应引发剂,可以举出双(η5-2,4-环戊二烯-1-基)-双(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)-苯基)钛。

[0150] 此外,固化性树脂组合物可以包含上述化合物以外的光反应引发剂、光引发助剂和敏化剂,可以举出例如苯偶姻化合物、蒽醌化合物、噻吨酮化合物、缩酮化合物、氧杂蒽酮化合物和叔胺化合物等。

[0151] (无机填充剂)

[0152] 固化性树脂组合物可以包含无机填充材料。无机填充材料优选提高固化物的密合性、机械强度、线膨胀系数等特性。作为无机填充材料,可以使用例如硫酸钡、钛酸钡、氧化硅粉、微粉状氧化硅、无定形二氧化硅、滑石、粘土、碳酸镁、碳酸钙、氧化铝、氢氧化铝、磷酸锆、云母粉等公知惯用的无机填充剂。此处,无机填充剂优选包含硫酸钡和二氧化硅中的至少任一种。

[0153] 无机填充剂的平均粒径优选为0.1μm～20μm。需要说明的是,平均粒径可以利用激光衍射式粒径分布测定装置求出。作为利用激光衍射法的测定装置,可以举出Microtrac BEL株式会社(Nanotrac wave)等。此处,平均粒径是指包括平均一次粒径和平均二次粒径的概念。

[0154] (有机溶剂)

[0155] 固化性树脂组合物可以包含用于组合物制备及粘度调整的有机溶剂。作为有机溶剂,可以使用例如:甲基乙基酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲苯等芳香族烃类;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(DPM)、二丙二醇二乙醚、三丙二醇单甲醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、乙酸溶纤剂、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二丙二醇单甲醚乙酸酯、碳酸亚丙酯等酯类;辛烷、癸烷等脂肪族烃类;石油醚、石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂等。这些有机溶剂可以单独使用或将两种以上组合使用。

[0156] (着色剂)

[0157] 固化性组合物可以包含着色剂。作为着色剂,没有特别限定,可以使用红、蓝、绿、黄等公知的着色剂,可以为颜料、染料、色素中的任一种。其中,从减小环境负担及对人体的影响的方面出发,着色剂优选不含有卤素。

[0158] 作为红色着色剂,有单偶氮系、双偶氮系、偶氮色淀系、苯并咪唑酮系、苝系、二酮吡咯并吡咯系、缩合偶氮系、蒽醌系、喹吖啶酮系等,具体而言,可以举出下述带有颜色指数(C.I.;The Society of Dyersand Colourists发行)序号的物质。

[0159] 作为单偶氮系红色着色剂,可以举出颜料红1、2、3、4、5、6、8、9、12、14、15、16、17、21、22、23、31、32、112、114、146、147、151、170、184、187、188、193、210、245、253、258、266、267、268、269等。另外,作为二偶氮系红色着色剂,可以举出颜料红37、38、41等。另外,作为单偶氮色淀系红色着色剂,可以举出颜料红48:1、48:2、48:3、48:4、49:1、49:2、50:1、52:1、52:2、53:1、53:2、57:1、58:4、63:1、63:2、64:1、68等。另外,作为苯并咪唑酮系红色着色剂,可以举出颜料红171、175、176、185、208等。另外,作为苝系红色着色剂,可以举出溶剂红135、179、颜料红123、149、166、178、179、190、194、224等。另外,作为二酮吡咯并吡咯系红色着色剂,可以举出颜料红254、255、264、270、272等。另外,作为缩合偶氮系红色着色剂,可以举出颜料红220、144、166、214、220、221、242等。另外,作为蒽醌系红色着色剂,可以举出颜

料红168、177、216、溶剂红149、150、52、207等。另外,作为喹吖啶酮系红色着色剂,可以举出颜料红122、202、206、207、209等。

[0160] 作为蓝色着色剂,有酞菁系、蒽醌系,颜料系可以举出被分类为颜料(Pigment)的化合物,可以使用例如颜料蓝15、15:1、15:2、15:3、15:4、15:6、16、60,作为染料系,可以使用溶剂蓝35、63、68、70、83、87、94、97、122、136、67、70等。除了上述以外,还可以使用金属取代或未取代的酞菁化合物。

[0161] 作为黄色着色剂,可以举出单偶氮系、双偶氮系、缩合偶氮系、苯并咪唑酮系、异吲哚啉酮系、蒽醌系等,例如,作为蒽醌系黄色着色剂,可以举出溶剂黄163、颜料黄24、108、193、147、199、202等。作为异吲哚啉酮系黄色着色剂,可以举出颜料黄110、109、139、179、185等。作为缩合偶氮系黄色着色剂,可以举出颜料黄93、94、95、128、155、166、180等。作为苯并咪唑酮系黄色着色剂,可以举出颜料黄120、151、154、156、175、181等。另外,作为单偶氮系黄色着色剂,可以举出颜料黄1、2、3、4、5、6、9、10、12、61、62、62:1、65、73、74、75、97、100、104、105、111、116、167、168、169、182、183等。另外,作为双偶氮系黄色着色剂,可以举出颜料黄12、13、14、16、17、55、63、81、83、87、126、127、152、170、172、174、176、188、198等。

[0162] 除此以外,也可以加入紫、橙、棕、黑等的着色剂。具体而言,可以举出颜料黑1、6、7、8、9、10、11、12、13、18、20、25、26、28、29、30、31、32、颜料紫19、23、29、32、36、38、42、溶剂紫13、36、C.I.颜料橙1、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、61、63、64、71、73、颜料棕23、25、炭黑、氧化钛等。

[0163] [用途]

[0164] 本发明的结构体优选用于印刷电路板的固化膜的形成,更优选用于永久保护膜的形成,特别优选用于层间绝缘层、覆盖层、阻焊剂或填孔填充(材料)的形成。另外,本发明的结构体能够形成即使是薄膜而膜强度也优异的固化物,因此,也能够适当地用于形成要求薄膜化的印刷电路板、例如封装基板(半导体封装体中使用的印刷电路板)中的图案层。此外,本发明的结构体还能够适当地用于柔性印刷电路板。

[0165] <第二方式的具体说明>

[0166] <结构体>

[0167] 本发明的结构体具备第一膜和树脂层,第一膜和树脂层满足后述的特定条件。本发明中,通过使第一膜和树脂层满足后述的特定条件,能够得到在第一膜上形成有厚度的偏差小的树脂层的结构体。

[0168] 参照附图对本发明的结构体进行说明。图2是示出本发明的结构体的一个实施方式的示意性截面图。如图2所示,结构体1具备第一膜10和设置在第一膜10的一个面的树脂层20。以下,对构成本发明的结构体的各构成要素进行说明。

[0169] [第一膜]

[0170] 第一膜具有支撑结构体的树脂层的作用,是在形成该树脂层时涂布树脂组合物的膜。第一膜只要在将树脂层固化后能够从结构体剥离即可。作为第一膜,例如,可以使用聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚萘二甲酸乙二醇酯等的聚酯膜、聚乙烯膜和聚丙烯膜等聚烯烃膜、聚四氟乙烯膜等氟树脂膜、聚酰亚胺膜、聚酰胺酰亚胺膜、聚苯乙烯膜等由热塑性树脂构成的膜。这些之中,从耐热性、机械强度、操作性等方面出发,可以适合使用聚酯膜和聚烯烃膜。第一膜的设置树脂层的面可以实施脱模处理或粗糙化处理,也可以形成溅射或者极

薄铜箔及粘合层。

[0171] 第一膜的厚度为30μm以上、优选为35μm以上125μm以下。若第一膜的厚度为上述数值范围内,能够抑制在对第一膜施加张力时产生纵向褶皱。

[0172] 第一膜的裤形撕裂力为0.1N以上、优选为0.15N以上2N以下、更优选为0.2N以上1.5N以下。若第一膜的裤形撕裂力为上述数值范围内,则难以产生褶皱,能够抑制形成于第一膜上的树脂层的厚度的偏差。

[0173] 需要说明的是,本发明中,第一膜的裤形撕裂力是依据JIS K 7128-1:1998使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制造、EZ-SX)在下述测定条件下测定的值。

[0174] (测定条件)

[0175] •试验室的温湿度:23±2℃、50±15%

[0176] •试验片尺寸:150mm×50mm

[0177] •试验片中央的切口长度:75±1mm

[0178] •试验速度:200mm/min

[0179] •试验片的夹具间距离:75mm

[0180] 第一膜的裤形撕裂力可以通过调节第一膜的原料的种类、膜制造时的拉伸倍率、膜的厚度、膜的断裂强度、膜的热收缩率等而调节到所期望的范围内。

[0181] 对于本发明的结构体中的第一膜来说,通过无偏差地涂布树脂层,容易控制膜厚,从这方面出发,优选上述第一膜的厚度的偏差为±10%以下。更优选为±5%以下。

[0182] 需要说明的是,第一膜的厚度的偏差如下测定。即,从距离第一膜的膜端部在MD方向上1m的位置起,沿MD方向切割40mm,作为测定样品。关于测定样品,使用自动测定式膜厚计(山文电气公司制造、TOF-J),从距离膜端部15mm的位置起沿TD方向以20mm间隔测定25个点。由25个点的测定结果计算出最大值、最小值和平均值,根据下式由最大值与最小值之差计算出厚度的偏差。

[0183] •厚度的偏差(%)=(最大值-最小值)/平均值×100

[0184] [树脂层]

[0185] 树脂层是形成于结构体的第一膜上的固化性树脂层。固化性树脂层是将液态的固化性树脂组合物干燥而得到的干燥涂膜,可以是通过加热而固化的热固性树脂层,可以是通过光照射而固化的光固化性树脂层,也可以是通过加热而固化且通过光照射而固化的热固性光固化性树脂层。

[0186] 树脂层的厚度为50μm以上、优选为50μm以上200μm以下。若树脂层的厚度为上述数值范围内,则能够对大尺寸的部件进行密封。

[0187] 需要说明的是,本发明中,树脂层的厚度利用下述方法进行测定。

[0188] 从距离结构体的涂膜(树脂层)端部在MD方向上10m的位置起,沿MD方向切割40mm,作为测定样品。关于测定样品,使用自动测定式膜厚计(山文电气公司制造、TOF-J),从距离涂膜(树脂层)端部15mm的位置起沿TD方向以20mm间隔测定25个点。将由25个点的测定结果计算出的平均值作为树脂层的厚度。

[0189] (固化性树脂组合物)

[0190] 固化性树脂组合物优选包含固化性树脂和固化剂,也可以进一步包含其他成分。固化性树脂组合物优选包含热固性树脂和光固化性树脂中的至少任一种作为固化性树脂。

[0191] (热固性树脂)

[0192] 关于热固性树脂,如第一方式的具体说明那样。需要说明的是,在环氧化合物中,从固化涂膜的断裂点强度、热膨胀系数和储能模量的各最佳化的方面出发,优选使用双酚A型环氧树脂、双环戊二烯型环氧树脂和苯酚酚醛清漆型环氧树脂,更优选合用它们中的2种以上,进一步优选合用它们中的3种。

[0193] (光固化性树脂(自由基聚合))

[0194] 关于光固化性树脂(自由基聚合),如第一方式的具体说明那样。

[0195] (光固化性树脂(阳离子聚合))

[0196] 关于光固化性树脂(阳离子聚合),如第一方式的具体说明那样。

[0197] (碱溶性树脂)

[0198] 固化性树脂组合物可以含有碱溶性树脂。关于碱溶性树脂,如第一方式的具体说明那样。

[0199] (热塑性树脂)

[0200] 为了提高所得到的固化覆膜的机械强度,固化性树脂组合物可以进一步包含热塑性树脂。关于热塑性树脂,如第一方式的具体说明那样。

[0201] (固化剂)

[0202] 固化性树脂组合物可以包含固化剂。关于固化剂,如第一方式的具体说明那样。

[0203] (固化促进剂)

[0204] 固化性树脂层可以含有固化促进剂。关于固化促进剂,如第一方式的具体说明那样。

[0205] (光反应引发剂)

[0206] 固化性树脂组合物可以含有光反应引发剂。关于光反应引发剂,如第一方式的具体说明那样。

[0207] (无机填充剂)

[0208] 固化性树脂组合物可以包含无机填充材料。关于无机填充材料,如第一方式的具体说明那样。

[0209] (有机溶剂)

[0210] 固化性树脂组合物可以包含用于组合物制备及粘度调整的有机溶剂。关于有机溶剂,如第一方式的具体说明那样。

[0211] (着色剂)

[0212] 固化性组合物可以包含着色剂。关于着色剂,如第一方式的具体说明那样。

[0213] (第二膜)

[0214] 本发明的结构体可以包含第二膜。第二膜是指,出于防止灰尘等附着在结构体的树脂层的表面且提高操作性的目的,而设置在树脂层的与第一膜相反的面的膜。第二膜只要在使用时粘贴到基板前能够从树脂层剥离即可。作为第二膜,例如,可以使用上述第一膜中示例出的由热塑性树脂构成的膜。这些之中,从耐热性、机械强度、操作性等方面出发,优选聚酯膜和聚烯烃膜。第二膜的设置树脂层的面可以实施脱模处理。

[0215] 第二膜的厚度没有特别限定,可以根据用途适宜选择。从机械强度、操作性等方面出发,第二膜的厚度优选为10μm以上100μm以下、更优选为15μm以上50μm以下。

[0216] [用途]

[0217] 本发明的结构体可以优选用作SAW滤波器用的密封及保护用途。另外,除了上述用途以外,优选用于印刷电路板的固化膜的形成,更优选用于永久保护膜的形成,特别优选用于层间绝缘层、覆盖层、阻焊剂或填孔填充(材料)的形成。另外,本发明的结构体能够形成即使是薄膜而膜强度也优异的固化物,因此,也能够适当地用于形成要求薄膜化的印刷电路板、例如封装基板(半导体封装体中使用的印刷电路板)中的图案层。此外,本发明的结构体还能够适当地用于柔性印刷电路板。

[0218] [电气电子部件]

[0219] 本发明的电气电子部件具备上述印刷电路板。本发明的电气电子部件能够用于现有公知的各种电气设备。其中,优选SAW滤波器。

[0220] 作为上述基材,可以举出例如印刷电路基板、LTCC(低温共烧陶瓷)基板(以下也称为低温共烧陶瓷基板)、陶瓷基板、硅基板、金属基板等。作为电气电子部件,可以举出传感器、MEMS、SAW芯片等。其中,可以适当地使用压力传感器、振动传感器、SAW芯片,特别优选SAW芯片。

[0221] 在将热固性树脂组合物干膜化的情况下,在基材上的贴合优选使用真空层压机等在加压和加热下进行。通过使用这样的真空层压机,在利用安装有部件的基板的情况下,即使有凹凸,也与基板密合,因此没有气泡混入,并且电气电子部件的密封性提高。加压条件优选为0.1MPa～2.0MPa左右,另外,加热条件优选为40℃～120℃。

[0222] 涂布热固性树脂组合物后进行的固化可以利用热风循环式干燥炉、IR炉、热板、对流烘箱等(使用具备利用蒸汽的空气加热方式的热源的装置,使干燥机内的热风对流接触的方法和利用喷嘴吹送到支撑体的方式)来进行。其中,从固化性的方面出发,优选使用热风循环干燥炉。例如,在80℃～120℃、优选在90℃～110℃以10分钟～60分钟、优选20分钟～40分钟进行第1阶段的加热后,进而在180℃～220℃、优选在190℃～210℃以30分钟～120分钟、优选50分钟～70分钟进行第2阶段的加热固化,能够形成固化物。通过进行2阶段固化,能够抑制固化时的气泡产生,从这方面出发是优选的。具体而言,在第1阶段使残留溶剂成分挥发,由此能够抑制正式固化时的气泡产生。接着,在第2阶段以更高温度固化,由此能够完成固化。

[0223] 实施例

[0224] 下面使用实施例更详细地说明本发明,但本发明并不限于下述实施例。需要说明的是,以下,只要不特别声明则“份”和“%”均为质量基准。

[0225] <第一方式的实施例>

[0226] <固化性树脂组合物的制备例A>

[0227] (混配例A1)

[0228] 将下述表1的混配例A1中所示的溶剂装入容器,为了使溶剂不挥发而加热到50℃,加入各环氧树脂,充分搅拌使其溶解。之后,加入添加剂和填料,利用三辊磨机进行混炼,进而加入固化剂、固化促进剂和其他树脂,利用搅拌机充分搅拌,得到固化性树脂组合物。

[0229] (混配例A2)

[0230] 以下述表1的混配例A2中所示的配方混配各成分,利用三辊磨机进行分散,得到固化性树脂组合物。

[0231] (混配例A3)

[0232] 变更成下述表1中所示的混配例A3中所示的配方,除此以外按照与混配例1同样的过程得到固化性树脂组合物。

[0233] [表1]

[0234]

组成	固化性树脂组合物		
	混配例A1	混配例A2	混配例A3
双酚A型环氧树脂*1	20	10	15
双环戊二烯型环氧树脂*2	20	0	30
苯酚酚醛清漆型环氧树脂*3	0	0	20
氢化双酚A型环氧树脂*4	10	90	0
萘型环氧树脂*5	40	0	20
苯酚酚醛清漆树脂*6	30	10	30
丙烯酸酯共聚树脂*7	500	0	0
苯氧基树脂*8	0	0	35
咪唑系固化促进剂*9	1	1	1
硅烷偶联剂*10	2	0	0
二氧化硅1*11	1000	0	0
二氧化硅2*12	0	0	200
黑色颜料*13	30	0	0
黄色颜料*14	0	0	1.5
蓝色颜料*15	0	0	1.5
有机溶剂1*16	100	0	0
有机溶剂2*17	0	50	150
合计	1753	161	504

[0235] 表1中,各成分的混配量为质量份基准。

[0236] *1:三菱化学株式会社制造、jER828

[0237] *2:DIC株式会社制造、HP-7200L

[0238] *3:DIC株式会社制造、EPICLON N-740

[0239] *4:三菱化学株式会社制造、ST-6100

[0240] *5:DIC株式会社制造、HP-4032

[0241] *6:明和化成株式会社制造、HF-4M

[0242] *7:Nagase chemteX株式会社制造、Teisan Resin SG-P3*8:三菱化学株式会社制造、YX6954BH30

[0243] *9:四国化成工业株式会社制造、2E4MZ

[0244] *10:信越化学工业株式会社制造、KBM-403

[0245] *11:Denka株式会社制造、FB-7SDX

[0246] *12:Admatechs株式会社制造、SO-C2

[0247] *13:炭黑

[0248] *14:C.I.颜料黄147

[0249] *15:酞菁蓝、DIC株式会社制造、Fastogen Blue 5380

[0250] *16:二乙二醇单乙醚乙酸酯

[0251] *17:环己酮

[0252] [实施例A1～7、比较例A1～4]

[0253] <结构体的制造>

[0254] 为了制造结构体,准备了以下的膜。

[0255] • 膜A:外观:无光泽、材质:PET、厚度38μm、TD方向的拉伸强度215MPa、MD方向的拉伸强度243MPa

[0256] • 膜B:外观:有光泽、材质:PET、厚度50μm、TD方向的拉伸强度235MPa、MD方向的拉伸强度185MPa

[0257] • 膜C:外观:无光泽、材质:PP、厚度16μm、TD方向的拉伸强度250MPa、MD方向的拉伸强度120MPa

[0258] • 膜D:外观:有光泽、材质:PET、厚度38μm、TD方向的拉伸强度260MPa、MD方向的拉伸强度270MPa

[0259] • 膜E:外观:有光泽、材质:PET、厚度38μm、TD方向的拉伸强度225MPa、MD方向的拉伸强度205MPa

[0260] 接着,在各实施例和比较例中,以表2中记载的第一膜、使用了上述固化性树脂组合物的树脂层(热固性树脂层)和第二膜的组合得到3层结构的结构体。具体而言,按照树脂层的膜厚在干燥后为100μm的方式,使用棒涂机将上述得到的固化性树脂组合物涂布到第一膜上。接着,利用热风循环式干燥炉按照残留溶剂量为1.0%～4.0%的方式以85℃进行5分钟～15分钟干燥,在第一膜上形成树脂层。接着,利用辊式层压机以设定温度90℃、压力0.15MPa的条件将第二膜粘贴到干燥涂膜面上,得到3层结构的结构体。

[0261] <裤形撕裂力的测定>

[0262] 对于上述准备的膜,依据JIS K 7128-1:1998“塑料-膜和片的撕裂强度试验方法-第一部分:裤形撕裂法”,在下述条件下使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制造、EZ-SX)测定裤形撕裂力。但是,关于测定方向,无论有无基于方向的各向异性,仅测定纵向(MD方向)。除去撕裂开始20mm和撕裂结束前5mm以外,求出剩余50mm的撕裂强度的近似的平均值。测定结果示于表2。

[0263] (测定条件)

[0264] • 试验室的温湿度:23±2℃、50±15%

[0265] • 试验片尺寸:150mm×50mm

[0266] • 试验片中央的切口长度:75±1mm

[0267] • 样品数:5

[0268] • 试验速度:200mm/min

[0269] • 试验片的夹具间距离:75mm

[0270] <雾度的测定>

[0271] 对于上述准备的膜,依据ASTM D 1003,使用雾度计(日本电色工业株式会社制造、NDH7000II)测定雾度。测定结果示于表2。

[0272] <L*a*b*的测定>

[0273] 对于上述得到的结构体的第一膜和第二膜,在下述条件下使用分光测色计(CM-

2600d;柯尼卡美能达公司制造)进行L*、a*、b*的测定。需要说明的是,第一膜的L*、a*、b*从结构体的第一膜侧测定。另外,第二膜的L*、a*、b*从结构体的第二膜侧测定。测定结果示于表2。

[0274] (测定条件)

[0275] • 样品数:n=3

[0276] • 反射模式

[0277] • 镜面反射光处理

[0278] • 测定直径:SAV(3mm)

[0279] • UV条件:100%满

[0280] • 视野:10°

[0281] • 入射光65°

[0282] • 测定方式:SCE(镜面反射分量除外)

[0283] • 基底:黑色的衬纸(L*值:27.3、a*值0.7、b*值2.0)

[0284]

[表 2]

		实施例							比较例			
		A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A1	A2	A3	A4
第二膜		膜A	膜C	膜A	膜B	膜A	膜A	膜A	膜B	膜A	膜B	膜E
树脂层		混配例1	混配例1	混配例1	混配例1	混配例2	混配例3	混配例1	混配例1	混配例1	混配例1	混配例1
第一膜		膜B	膜D	膜B	膜A	膜B	膜B	膜D	膜B	膜E	膜E	膜B
厚度(μm)	第二膜	38	16	38	50	38	38	38	50	38	50	38
	树脂层	100	100	40	100	100	40	100	100	100	40	40
	第一膜	50	38	50	38	50	50	38	50	38	38	50
裤形撕裂力(N)	第二膜	0.15	0.03	0.15	0.30	0.15	0.15	0.15	0.30	0.15	0.30	0.17
	第一膜	0.30	0.25	0.30	0.15	0.30	0.30	0.25	0.30	0.17	0.17	0.30
	差	+0.15	+0.22	+0.15	-0.15	+0.15	+0.15	+0.1	0	+0.02	-0.13	-0.13
雾度(%)	第二膜	87.2	16.2	87.2	6.7	87.2	87.2	87.2	6.7	87.2	6.7	5.4
	第一膜	6.7	7.3	6.7	87.2	6.7	6.7	7.3	6.7	5.4	5.4	6.7
	差	-80.5	-8.9	-80.5	+80.5	-80.5	-80.5	-79.9	0	-81.8	-1.3	+1.3
L＊值	第二膜侧	42.7	16.9	42.7	13.2	57.4	49.7	42.7	13.2	42.7	13.2	13.2
	第一膜侧	13.2	17.2	13.2	42.7	36.6	31.9	17.2	13.2	13.2	13.2	13.2
	差	-29.5	+0.3	-29.5	+29.5	-20.8	-17.8	-25.5	0	-29.5	0	0
a＊值	第二膜侧	-0.4	-0.6	-0.4	-0.8	-0.3	-15.1	-0.4	-0.8	-0.4	-0.8	-0.8
	第一膜侧	-0.8	-0.5	-0.8	-0.4	0.2	-36.5	-0.5	-0.8	-0.8	-0.8	-0.8
	差	-0.4	+0.1	-0.4	-0.4	+0.5	-21.4	-0.1	0	-0.4	0	0
b＊值	第二膜侧	-2.6	2.3	-2.6	2.6	-2.3	-0.8	-2.6	2.6	-2.6	2.6	2.6
	第一膜侧	2.6	0.8	2.6	-2.6	0.6	4.9	0.8	2.6	2.6	2.6	2.6
	差	+5.2	-1.5	+5.2	-5.2	+2.9	+5.7	+1.8	0	+5.2	0	0

[0285] <膜痕的有无>

[0286] 以角度180度、速度2cm/秒从上述得到的结构体的第二膜侧进行剥离，目视确认此时的树脂层的外观。按照下述基准评价树脂层的膜痕，评价结果示于表3。

[0287] (评价基准)

[0288] ◎：树脂层没有膜痕。

[0289] ○:树脂层具有使用上没有影响的膜痕。

[0290] ×:树脂层具有使用上影响较大的膜痕。

[0291] <结构体的外观的可见性>

[0292] 从上述得到的结构体的第二膜侧(正面)至第一膜侧(反面),目视确认外观的可见性。按照下述基准评价结构体的外观的可见性,评价结果示于表3。

[0293] (评价基准)

[0294] ◎:容易区分结构体的正面与反面。

[0295] ○:能够区分结构体的正面与反面。

[0296] ×:不能区分结构体的正面与反面。

[0297] [表 3]

	实施例							比较例			
	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A1	A2	A3	A4
膜痕的有无	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	×	×	○	◎
外观的可见性	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	×	◎	×	×

[0298] 由表3可知,本申请的第一方式的实施例的结构体易于区分正面与反面,在剥离第

二膜时能够使树脂层不易带有膜痕。

[0299] <第二方式的实施例>

[0300] <固化性树脂组合物的制备例B>

[0301] (混配例B1)

[0302] 将下述表4的混配例B1中所示的溶剂装入容器,为了使溶剂不挥发而加热到50℃,加入各环氧树脂,充分搅拌使其溶解。之后,加入添加剂和填料,利用三辊磨机进行混炼,进而加入固化剂、固化促进剂和其他树脂,利用搅拌机充分搅拌,得到固化性树脂组合物。

[0303] (混配例B2)

[0304] 以下述表4的混配例B2中所示的配方混配各成分,利用三辊磨机进行分散,得到固化性树脂组合物。

[0305] [表4]

[0306]

组成	固化性树脂组合物	
	混配例B1	混配例B2
双酚A型环氧树脂*18	20	10
双环戊二烯型环氧树脂*19	20	70
苯酚酚醛清漆型环氧树脂*20	0	20
氢化双酚A型环氧树脂*21	10	0
萘型环氧树脂*22	40	0
苯酚酚醛清漆树脂*23	30	20
丙烯酸酯共聚树脂*24	500	0
苯氧基树脂*25	0	250
咪唑系固化促进剂*26	1	1
硅烷偶联剂*27	2	0
二氧化硅1*28	1000	0
黑色颜料*29	30	0
有机溶剂1*30	100	0
有机溶剂2*31	0	50
合计	1753	403

[0307] 表4中,各成分的混配量为质量份基准。

[0308] *18:三菱化学株式会社制造、jER828

[0309] *19:DIC株式会社制造、HP-7200L

[0310] *20:DIC株式会社制造、EPICLON N-740

[0311] *21:三菱化学株式会社制造、ST-6100

[0312] *22:DIC株式会社制造、HP-4032

[0313] *23:明和化成株式会社制造、HF-4M

[0314] *24:Nagase chemteX株式会社制造、Teisan Resin SG-P3(固体成分:15质量%)

[0315] *25:三菱化学株式会社制造、YX6954BH30(固体成分:30质量%)

[0316] *26:四国化成工业株式会社制造、2E4MZ

[0317] *27:信越化学工业株式会社制造、KBM-403

[0318] *28:Denka株式会社制造、FB-7SDX

[0319] *29:炭黑

[0320] *30:二乙二醇单乙醚乙酸酯

[0321] *31:环已酮

[0322] [实施例B1～7、比较例B1～4]

[0323] <结构体的制造>

[0324] 为了制造结构体,准备了以下的第一膜。

[0325] •膜A:材质:PET、厚度50μm、单面带有脱模剂MD方向的拉伸强度186MPa、MD方向的伸长率130%

[0326] •膜B:材质:PET、厚度38μm、单面带有脱模剂MD方向的拉伸强度206MPa、MD方向的伸长率120%

[0327] •膜C:材质:PI(聚酰亚胺)、厚度50μm、MD方向的拉伸强度300MPa、MD方向的伸长率85%

[0328] •膜D:材质:PP、厚度30μm、单面有粘合层、MD方向的拉伸强度M80Pa、MD方向的伸长率225%

[0329] •膜E:材质:PP、厚度15μm、MD方向的拉伸强度100MPa、MD方向的伸长率150%

[0330] •膜G:材质:PET、厚度125μm、MD方向的拉伸强度225MPa、MD方向的伸长率125%

[0331] •膜H:材质:PET、厚度25μm、MD方向的拉伸强度186MPa、MD方向的伸长率130%

[0332] 接着,在各实施例和比较例中,以表5中记载的第一膜和使用了上述固化性树脂组合物的树脂层(固化性树脂层)的组合得到结构体。具体而言,利用模涂机将上述得到的固化性树脂组合物涂布到沿MD方向施加了100N/m张力的第一膜上后,以100℃干燥3.5分钟,形成固化性树脂层,得到结构体。

[0333] <第一膜的厚度及其偏差的测定>

[0334] 从距离上述准备的第一膜的膜端部在MD方向上1m的位置起,沿MD方向切割40mm,作为测定样品。关于测定样品,使用自动测定式膜厚计(山文电气公司制造、TOF-J),从距离膜端部15mm的位置起沿TD方向以20mm间隔测定25个点。由25个点的测定结果计算出最大值、最小值和平均值,根据下式由最大值与最小值之差计算出厚度的偏差。计算结果示于表5。

[0335] •厚度的偏差(%)=(最大值—最小值)/平均值×100

[0336] <裤形撕裂力的测定>

[0337] 对于上述准备的膜,依据JIS K 7128-1:1998,在下述条件下使用拉伸试验机(株式会社岛津制作所制造、EZ-SX)测定裤形撕裂力。除去撕裂开始20mm和撕裂结束前5mm以外,求出剩余50mm的撕裂强度的近似的平均值。测定结果示于表5。

[0338] (测定条件)

[0339] •试验室的温湿度:23±2℃、50±15%

[0340] •试验片尺寸:150mm×50mm

[0341] •试验片中央的切口长度:75±1mm

[0342] •样品数:5

[0343] •试验速度:200mm/min

[0344] •试验片的夹具间距离:75mm

[0345] <树脂层的厚度及其偏差的测定>

[0346] 从距离上述得到的结构体的干燥涂膜(树脂层)端部在MD方向上10m的位置起,沿MD方向切割40mm,作为测定样品。关于测定样品,使用自动测定式膜厚计(山文电气公司制造、TOF-J),从距离干燥涂膜(树脂层)端部15mm的位置起沿TD方向以20mm间隔测定25个点。由25个点的测定结果计算出最大值、最小值和平均值。平均值示于表5。

[0347] 另外,根据下式由最大值与最小值之差计算出厚度的偏差,按照以下基准进行评价。

[0348] •厚度的偏差(%)=(最大值-最小值)/平均值×100

[0349] (评价基准)

[0350] ◎:25个点的最大值与最小值之差相对于平均值为5%以下。

[0351] ○:25个点的最大值与最小值之差相对于平均值超过5%且为10%以下。

[0352] ×:25个点的最大值与最小值之差相对于平均值超过10%。

[0353] [表5]

	实施例							比较例			
	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B1	B2	B3	B4
第一膜	膜A	膜B	膜C	膜A	膜A	膜A	膜G	膜D	膜E	膜F	膜H
材质	PET	PET	PI	PET	PET	PET	PET	PP	PP	PET	PET
第一膜的厚度(μm)	50	38	50	50	50	50	125	30	15	16	25
树脂层的混配例	B1	B1	B1	B1	B1	B2	B1	B1	B1	B1	B1
裤形撕裂力(N)	0.30	0.20	0.20	0.30	0.30	0.30	1.18	0.06	0.03	0.03	0.10
树脂层的厚度的平均值(μm)	50	50	50	100	200	50	50	50	50	50	50
第一膜的厚度的偏差(%)	3.2	2.1	1.0	3.2	3.2	3.2	2.2	1.6	13.3	3.1	2.9
树脂层的厚度的偏差	◎	○	◎	○	○	◎	◎	×	×	×	×

[0354] 由表5也可知,本申请的第二方式的实施例的结构体的树脂层虽然厚度为50μm以上,但厚度的偏差小。

[0355] 符号说明

[0356] 1 结构体

[0357] 10 第一膜

[0358] 20 树脂层

[0359] 30 第二膜

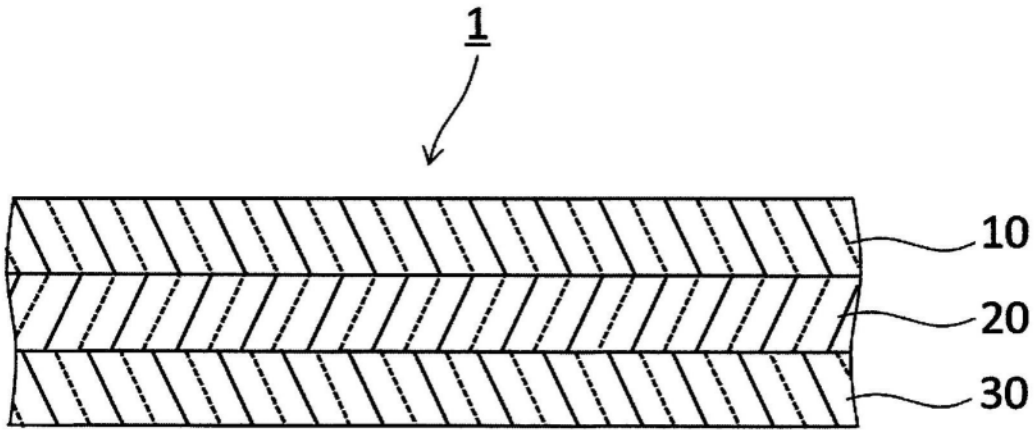


图1

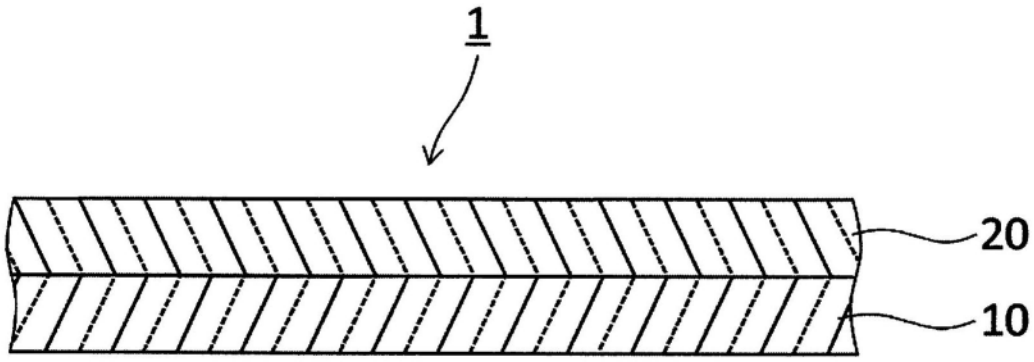


图2