(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119053916 A
(43)申请公布日 2024.11.29

(21)申请号 202380034954.1
(22)申请日 2023.04.27
(30)优先权数据
2022-075241 2022.04.28 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.18
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/016685 2023.04.27
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/210756 JA 2023.11.02
(71)申请人 太阳控股株式会社
地址 日本
(72)发明人 小田桐悠斗 中岛孝典 小山尚人 松村正美 高岛脩平
(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
专利代理师 刘新宇 韩平
(51)Int.Cl.
G03F 7/035(2006.01)
C08G 18/65(2006.01)
C08G 59/46(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
G03F 7/027(2006.01)
H05K 1/03(2006.01)

权利要求书1页 说明书18页

(54)发明名称

感光性树脂组合物、干膜、固化物和电子部件

(57)摘要

提供:能兼顾低翘曲与回流焊工序后的高反射率的感光性树脂组合物等。其特征在于,含有:(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂、(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯、(C)光聚合引发剂、(D)环氧树脂和(E)呈白色的着色剂。

CN 119053916 A

1.一种感光性树脂组合物,其特征在于,含有:

(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂、

(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯、

(C)光聚合引发剂、

(D)环氧树脂、

(E)呈白色的着色剂、和

(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂。

2.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述具有芳香环的二醇进而为双酚A系环氧烷加成物二醇。

3.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述(E)呈白色的着色剂为氧化钛。

4.一种干膜,其特征在于,其是使权利要求1所述的感光性树脂组合物干燥而成的。

5.一种固化物,其特征在于,是由权利要求1所述的感光性树脂组合物或权利要求4所述的干膜得到的。

6.一种电子部件,其特征在于,具有权利要求5所述的固化物。

感光性树脂组合物、干膜、固化物和电子部件

技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、干膜、固化物和电子部件。

背景技术

[0002] 近年来,印刷电路板中,便携式终端、个人电脑、电视等的液晶显示器的背光、以及照明器具的光源等以低电力发光的发光二极管(LED)上直接安装而使用的用途逐渐增加。对于该用途中使用的印刷电路板,寻求为了效率良好地利用LED的光,为高反射率、将LED安装于印刷电路板时作为整体能提高亮度的阻焊膜。专利文献1～4中公开了,该阻焊膜中能使用的白色固化性树脂组合物。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2009-149878号公报

[0006] 专利文献2:日本专利第4538521号公报

[0007] 专利文献3:日本专利第4538484号公报

[0008] 专利文献4:日本专利第4340272号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的问题

[0010] 液晶显示器由组合通过施加电压从而偏振状态发生改变的液晶与偏光滤波器而构成的光衰减器、以及设置于其后方的背光单元所构成。现有的液晶显示器中,背光单元长久以来使用的是整面均匀地发光的类型,但通过根据背景的明暗而分割发光区域的分割驱动方式,进行了与仅在需要亮度的部位使LED开灯的区域调光技术组合来改善对比度的改善的技术开发。分割驱动方式中,通过用导光板使在屏幕一端排列的LED的光遍及屏幕整体那样的侧光型LED背光、在屏幕的直下安装LED从而实现,分割数为几十至100左右者已经制品化。

[0011] 分割数小的情况下,光泄露直至原本应较暗显示的区域而明亮的区域的轮廓模糊的光晕效应(halo effect)变得醒目,无法得到足够的图像美感。因此,近年来,从改善对比度的观点出发,提出了将LED的尺寸缩小直至1mm左右以下的小型LED以覆盖在基板上的方式排列的直下型小型LED背光。

[0012] 将安装于背光单元的小型LED的个数的增大、布线密度的扩大、薄型的背光的实现等作为目标,除以往已经使用的FR4等PCB基板之外,预计今后使用容易将TFT构成为平面而容易实现有源矩阵构成的玻璃基板、能贡献于曲面的实现、薄型化的柔性基板(FPC)的机会也扩大。

[0013] 制造这样的直下型LED背光单元时,将具备绝缘性和高反射率的白色感光性树脂组合物涂布于上述玻璃基板的整面,经曝光、显影、热固化的各工序,形成设置小型LED的图案。之后,为了通过回流焊工序将小型LED软钎焊在所形成的图案的开口部上,而进一步经

过热工序。

[0014] 另外,对于上述那样的直下型LED背光单元,例如,为了制造面向大型液晶显示器或面向小型显示器的多倒角,背光用的玻璃基板也成为例如第8代(2160mm×2460mm)那样的大小。因此,使用具备绝缘性和高反射率的白色感光性树脂组合物形成上述小型LED设置用的图案的情况下,将白色感光性树脂组合物涂布于玻璃基板的面积也变大。另外,为了显示器的薄型化、轻量化,玻璃基板本身也从现有的3mm左右减薄至1mm以下的0.7mm、0.5mm。为了实现该涂布面积的增加与玻璃的薄型化,由于图案形成时的各工序、之后的回流焊工序中的基于加热的白色感光性树脂组合物的收缩而有玻璃基板变得容易翘曲的问题。

[0015] 如此,对于现有的白色感光性树脂组合物,用于显示器的背光单元时,由于回流焊工序后的翘曲而基板会弯曲,因此,存在无法应对显示器的薄型化、轻量化等问题。另外,显示器的背光用途中,也要求维持回流焊工序后的高反射率,但对于现有的白色感光性树脂组成,存在难以兼顾低翘曲与回流焊工序后的高反射率的问题。

[0016] 本发明是鉴于这样的现有技术的问题而做出的,其目的在于,提供:能兼顾低翘曲与回流焊工序后的高反射率的感光性树脂组合物、使用了其的干膜、固化物和电子部件。

[0017] 用于解决问题的方案

[0018] 本发明人等面对上实现述目的而进行了深入研究。其结果发现:通过使用包含由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂和二官能的(甲基)丙烯酸酯的组合物,从而可以兼顾回流焊工序后的高反射率与低翘曲,可以解决上述课题,至此完成了本发明。

[0019] 即,本发明的感光性树脂组合物的特征在于,含有:(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂、(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯、(C)光聚合引发剂、(D)环氧树脂、(E)呈白色的着色剂和(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂。此处,本发明中,(甲基)丙烯酸酯是统称丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和它们的混合物的术语,对于其他类似的表述也同样。

[0020] 本发明的感光性树脂组合物优选的是具有芳香环的二醇为双酚A系环氧烷加成物二醇,另外,优选(E)呈白色的着色剂为氧化钛。

[0021] 本发明的干膜的特征在于,其是使本发明的感光性树脂组合物干燥而成的。另外,本发明的固化物的特征在于,是由本发明的感光性树脂组合物或本发明的干膜得到的。进一步另外,本发明的电子部件的特征在于,具有固化物。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明,可以提供:能兼顾低翘曲与回流焊工序后的高反射率的感光性树脂组合物、使用了其的干膜、固化物和电子部件。

具体实施方式

[0024] 如前述,本发明的感光性树脂组合物含有:(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂、(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯和(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂,由此,可以兼顾回流焊工序后的高反射率与低翘曲。这是由于,通过包含不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂,从而实现高反射率,通过包含(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂和(B)二官能的

(甲基)丙烯酸酯,从而可以实现低翘曲。以下,对构成本发明的感光性树脂组合物的各构成要素进行详述。

[0025] [(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂]

[0026] 本发明的感光性树脂组合物含有(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂作为对应力缓和有效果的含羧基的氨基甲酸酯树脂。(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂优选具有由脂肪族二异氰酸酯的多异氰酸酯(a)与具有芳香环的二醇(b)的反应形成的氨基甲酸酯键,还具有由包含聚碳酸酯多元醇(c)与二羟甲基烷酸(d)的反应形成的氨基甲酸酯键,且具有由上述二羟甲基烷酸(d)而导入的羧基。反应时,也可以加入单羟基化合物(e)作为反应终止剂(封端剂)。

[0027] (A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂例如可以将脂肪族二异氰酸酯的多异氰酸酯(a)与具有芳香环的二醇(b)与聚碳酸酯多元醇(c)与二羟甲基烷酸(d)与单羟基化合物(e)同时混合而进行反应,或者也可以使脂肪族二异氰酸酯的多异氰酸酯(a)与具有芳香环的二醇(b)与聚碳酸酯多元醇(c)与二羟甲基烷酸(d)反应,然后,使作为反应终止剂发挥功能的单羟基化合物(e)反应。

[0028] 另外,例如,也可以将聚碳酸酯多元醇(c)与具有芳香环的二醇(b)与二羟甲基烷酸(d)与作为反应终止剂发挥功能的单羟基化合物(e)同时混合,与脂肪族二异氰酸酯的多异氰酸酯(a)反应。

[0029] 反应通过在室温~100℃下进行搅拌/混合从而以无催化剂进行,但为了提高反应速度,优选加热至70~100℃。另外,作为上述(a)~(d)成分的反应比率(摩尔比),适合的是(b):(c)=1:9~9:1、优选2:8~8:2、(b+c):(d)=95:5~5:95、优选80:20~15:85、(a):(b+c+d)=1:1~2:1、优选1:1~1.5:1、(a+b+c+d):(e)=1:0.01~0.5、优选1:0.02~0.3的比例。

[0030] 作为脂肪族二异氰酸酯的多异氰酸酯(a),可以使用以往公知的各种多异氰酸酯,不限定于特定的化合物。作为脂肪族二异氰酸酯的多异氰酸酯(a)的具体例,例如可以举出六亚甲基二异氰酸酯、三甲基六亚甲基二异氰酸酯等二异氰酸酯。这些多异氰酸酯可以使用1种或组合2种以上而使用。这些中,优选三甲基六亚甲基二异氰酸酯。使用这些二异氰酸酯的情况下,可以得到耐焊接热性能优异的固化物。

[0031] 作为具有芳香环的二醇(b),优选双酚A型环氧烷加成物二醇。具体而言,可以举出双酚A的环氧乙烷加成物、环氧丙烷加成物、环氧丁烷加成物等,这些中,从改善耐焊接热性能的观点出发,优选双酚A的环氧丙烷加成物。

[0032] 作为聚碳酸酯多元醇(c),优选聚碳酸酯二醇。作为聚碳酸酯二醇,可以举出包含源自1种或2种以上的直链状脂肪族二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-1)、包含源自1种或2种以上的脂环式二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-2)、或包含源自这两者的二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-3)。

[0033] 作为包含源自直链状脂肪族二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-1)的具体例,例如可以举出由1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇、由1,5-戊二醇和1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇、由1,4-丁二醇和1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇、由3-甲基-1,5-戊二醇和1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇。

[0034] 作为包含源自脂环式二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-2)的具体例,例如可以举出由1,4-环己烷二甲醇衍生的聚碳酸酯二醇。

[0035] 作为包含源自直链状脂肪族二醇和脂环式二醇这两者的二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-3)的具体例,例如可以举出由1,6-己二醇和1,4-环己烷二甲醇衍生的聚碳酸酯二醇。

[0036] 包含源自直链状脂肪族二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇有低翘曲性、挠性优异的倾向。另外,包含源自脂环式二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇的结晶性变高,有耐镀锡性、耐焊接热性能优异的倾向。从以上的观点出发,这些聚碳酸酯二醇可以组合2种以上而使用,或者可以使用包含源自直链状脂肪族二醇和脂环式二醇这两者的二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇。为了均衡性良好地体现低翘曲性、挠性与耐焊接热性能、耐镀锡性,优选使用直链状脂肪族二醇与脂环式二醇的共聚比例以质量比计为3:7~7:3的聚碳酸酯二醇。

[0037] 聚碳酸酯二醇优选数均分子量200~5000者,聚碳酸酯二醇包含源自直链状脂肪族二醇和脂环式二醇的重复单元作为结构单元,直链状脂肪族二醇与脂环式二醇的共聚比例以质量比计为3:7~7:3的情况下,优选数均分子量为400~2000者。

[0038] 二羟甲基烷酸(d)为具有羧基的二羟基脂肪族羧酸,作为其具体例,可以举出二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等。通过使用二羟甲基烷酸(d),从而可以向氨基甲酸酯树脂中容易地导入羧基。

[0039] 作为单羟基化合物(e),其成为聚氨酯的封端剂,只要为在分子中具有1个羟基的化合物即可,可以举出脂肪族醇(e-1)、单(甲基)丙烯酸单羟基酯化合物(e-2)等。

[0040] 作为脂肪族醇(e-1)的具体例,可以举出甲醇、乙醇、丙醇、异丁醇等,作为单(甲基)丙烯酸单羟基酯化合物(e-2)的具体例,可以举出丙烯酸2-羟基乙酯等。

[0041] 如上述,使用(A)使(a)多异氰酸酯与(b)双酚A系环氧烷加成物二醇与(c)聚碳酸酯二醇与(d)二羟甲基烷酸反应而得到的含羧基的氨基甲酸酯树脂作为(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂的情况下,通过与二官能的(甲基)丙烯酸酯并用,由此,有进一步抑制翘曲(低翘曲)的效果,故优选。

[0042] (A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂的重均分子量优选500~100000、进一步优选8000~50000。此处,重均分子量为用凝胶渗透色谱法测得的聚苯乙烯换算的值。(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂的重均分子量低于500时,有时固化膜的伸长率、挠性以及强度受损,另一方面,如果超过100000,则变硬,有降低挠性的担心。

[0043] (A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂的酸值优选处于5~150mgKOH/g的范围,进一步优选10~100mgKOH/g。酸值低于5mgKOH/g时,与热固性成分的反应性降低,有时耐热性受损。另一方面,酸值如果超过150mgKOH/g,则固化膜的耐碱性、电特性等作为抗蚀剂的特性有时降低。需要说明的是,树脂的酸值是依据JIS K5407而测得的值。

[0044] 对于(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂的配混量,相对于包含(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂和(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的

感光性树脂组合物包含后述的(G)其他含羧基树脂的情况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),优选3质量份~50质量份、更优选5质量份~30质量份、进一步优选5质量份~15质量份。

[0045] (A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的配混量的比率(F)/(A)优选1.0~32.3、更优选2.3~20.0。

[0046] [(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯]

[0047] 本发明的感光性树脂组合物包含二官能的(甲基)丙烯酸酯。(甲基)丙烯酸酯具有烯属不饱和基团,因此,通过照射活性能量射线,进行光固化,有助于本发明的感光性树脂组合物对碱水溶液的不可溶解。本发明的(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯为二官能,因此,形成交联结构,特别是通过与(A)成分并用,从而满足固化涂膜的柔软性与硬度的改善这样相反的物性。需要说明的是,如三官能以上的(甲基)丙烯酸酯那样每单元分子量的官能团数变多时,聚合收缩率变得更大,因此,必须使配混量为规定的范围。

[0048] 具体而言,将本发明的感光性树脂组合物中所含的(甲基)丙烯酸酯整体设为100质量份时,(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯的配混量优选15质量份~100质量份、更优选30质量份~100质量份。对于三官能以上的(甲基)丙烯酸酯的配混量,将本发明的感光性树脂组合物中所含的(甲基)丙烯酸酯整体设为100质量份时如果为40质量份~80质量份,则即使包含也能够抑制翘曲。将本发明的感光性树脂组合物中所含的(甲基)丙烯酸酯整体设为100质量份时,四官能以上的(甲基)丙烯酸酯如果为5质量份以下,则能够抑制翘曲。

[0049] 特别是六官能以上的(甲基)丙烯酸酯的情况下,每单元分子量的官能团数变多,从而聚合收缩率变大,翘曲恶化,因此,本发明的感光性树脂组合物中,将本发明的感光性树脂组合物中所含的(甲基)丙烯酸酯整体设为100质量份时,优选低于1质量份。

[0050] 作为(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯,具体而言,可以举出乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等二醇的二丙烯酸酯类;己二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羟乙基异氰脲酸酯等多元醇或它们的环氧乙烷加成物、环氧丙烷加成物、或ε-己内酯加成物等二丙烯酸酯类;丙烯酸苯氧酯、双酚A二丙烯酸酯、和这些酚类的环氧乙烷加成物或环氧丙烷加成物等二丙烯酸酯类;甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、异氰脲酸三缩水甘油酯等缩水甘油醚的二丙烯酸酯类;不限定于上述,将聚醚多元醇、聚碳酸酯二醇、羟基末端聚丁二烯、聚酯多元醇等多元醇直接丙烯酸酯化、或借助二异氰酸酯进行了氨基甲酸酯丙烯酸酯化而得到的二丙烯酸酯类和三聚氰胺二丙烯酸酯、和/或对应于上述二丙烯酸酯的各二甲基丙烯酸酯类等。

[0051] 进而,可以举出使甲酚酚醛清漆型环氧树脂等多官能环氧树脂与二丙烯酸反应而得到的环氧二丙烯酸酯树脂;进一步使该环氧二丙烯酸酯树脂的羟基跟季戊四醇三丙烯酸酯等丙烯酸羟基酯与异佛尔酮二异氰酸酯等二异氰酸酯的半氨基甲酸酯化合物反应而得到的环氧氨基甲酸酯二丙烯酸酯化合物等。这样的环氧二丙烯酸酯系树脂可以改善光固化性而不指降低触干燥性。

[0052] 对于(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯的配混量,相对于(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的感光性树脂组合物包含后述的(G)其他含羧基树脂的情

况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),适合的是5～100质量份、更优选5～70质量份的比例。前述配混量为5质量份以上的情况下,光固化性改善,通过活性能量射线照射后的碱显影而图案形成变得良好,故优选。另一方面,100质量份以下的情况下,对碱水溶液的溶解性良好,涂膜不易变脆,故优选。

[0053] [(C)光聚合引发剂]

[0054] 本发明的感光性树脂组合物可以使用公知常用的(C)光聚合引发剂。(C)光聚合引发剂可以单独使用,或可以并用2种以上,但优选具有光漂白效果者。光漂白效果是指,光聚合引发剂吸收光而产生自由基时,发生裂解而分子的共轭键被切断,由此,紫外线区域的吸光度降低,变得不再阻碍紫外线透射至内部。作为具有光漂白效果的(C)光聚合引发剂的优选例,可以举出单酰基氧化膦系光聚合引发剂、双酰基氧化膦系光聚合引发剂。作为单酰基氧化膦系光聚合引发剂,可以举出2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二甲氧基苯甲酰基二苯基氧化膦、2,6-二氯苯甲酰基二苯基氧化膦、2,4,6-三甲基苯甲酰基苯基次膦酸甲酯、2-甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、新戊酰基苯基次膦酸异丙酯等。其中,2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦容易获得。

[0055] 作为双酰基氧化膦系光聚合引发剂,可以举出双-(2,6-二氯苯甲酰基)苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-4-丙基苯基氧化膦、双-(2,6-二氯苯甲酰基)-1-萘基氧化膦、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)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、双-(2,6-二甲氧基苯甲酰基)-2,5-二甲基苯基氧化膦、双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦、(2,5,6-三甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基戊基氧化膦等。其中,双-(2,4,6-三甲基苯甲酰基)苯基氧化膦(IGM Resins B.V.制、商品名;Omnirad 819)容易获得。

[0056] 另外,对于光聚合引发剂的配混量,相对于(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的感光性树脂组合物包含后述的(G)其他含羧基树脂的情况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),优选1～30质量份、更优选2～25质量份。配混量如果为上述范围内,则涂膜的光固化性良好,曝光/显影后的图案形成也变得良好。

[0057] [(D)环氧树脂]

[0058] 本发明的感光性树脂组合物中,为了改善固化物的耐热性,可以使用公知常用的(D)环氧树脂。(D)环氧树脂可以单独使用或作为2种以上的混合物使用。

[0059] 作为环氧树脂的具体例,例如可以举出双酚A型环氧树脂、氢化双酚A型环氧树脂、溴化双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、酚醛清漆型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、N-缩水甘油基型环氧树脂、双酚A的酚醛清漆型环氧树脂、联二甲苯酚型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂、螯合型环氧树脂、乙二醛型环氧树脂、氨基含有环氧树脂、橡胶改性环氧树脂、二环戊二烯酚型环氧树脂、邻苯二甲酸二缩水甘油酯树脂、杂环环氧树脂、四缩水甘油基二甲苯酰基乙烷树脂、有机硅改性环氧树脂、ε-己内酯改性环氧树脂等。另外,为了赋予阻燃性,也可以使用在其结构中导入有氯、溴等卤素、磷等原子而成者。

[0060] 对于本发明的感光性树脂组合物中的(D)环氧树脂的配混量,相对于(A)由具有芳

香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的感光性树脂组合物包含后述的(G)其他含羧基树脂的情况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),期望5～150质量份、优选10～80质量份的比例。配混量如果为上述范围内,则感光性树脂组合物的固化涂膜的耐焊接热性能良好,另外,作为印刷电路板的绝缘保护膜使用时的各特性、特别是电绝缘性也变得良好。

[0061] [(E)呈白色的着色剂]

[0062] 本发明的感光性树脂组合物中,(E)呈白色的着色剂是为了使固化涂膜白色化而使用的,可以举出氧化钛、氧化锌、钛酸钾、氧化锆、氧化锑、铅白、硫化锌、钛酸铅、钛酸钡等。作为本发明的(E)呈白色的着色剂,出于热所导致的变色的抑制效果高的方面,优选使用氧化钛。作为氧化钛,可以使用:通过硫酸法、氯法而制造者、金红石型氧化钛、锐钛矿型氧化钛、或者实施了基于含水金属氧化物的表面处理、基于有机化合物的表面处理而得到的氧化钛。这些氧化钛中,优选金红石型氧化钛。锐钛矿型氧化钛与金红石型相比,白色度高,故经常使用。然而,锐钛矿型氧化钛具有光催化活性,因此,有时引起固化性树脂组合物中的树脂的变色。与此相对,金红石型氧化钛的白色度与锐钛矿型相比稍差,但基本不具有光活性,因此,可以得到稳定的阻焊膜。作为金红石型氧化钛,可以使用公知的金红石型氧化钛。具体而言,可以使用富士钛工业株式会社制TR-600、TR-700、TR-750、TR-840、石原产业株式会社制R-550、R-580、R-630、R-820、CR-50、CR-60、CR-90、钛工业株式会社制KR-270、KR-310、KR-380等。这些金红石型氧化钛中,从组合物中的分散性、保存稳定性的观点出发,特别优选使用表面用含水氧化铝或氢氧化铝进行了处理的氧化钛。

[0063] 对于本发明的感光性树脂组合物中的(E)呈白色的着色剂的配混量,相对于(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的感光性树脂组合物包含后述的(G)其他含羧基树脂的情况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),期望50～500质量份的范围、优选100～450质量份、更优选150～450质量份。(E)呈白色的着色剂的配混量如果为上述范围内,则可以形成良好的白色固化涂膜,组合物的粘度也不过度变高,涂布、成型性良好,固化物也不变脆。

[0064] [(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂]

[0065] 本发明的感光性树脂组合物通过包含(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂,从而能够抑制热所导致的变色,可以得到高反射率的涂膜。

[0066] (F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂优选可以举出:使不是芳香族系的具有异氰酸酯基的化合物与1分子中具有2个以上醇性羟基的化合物与1分子中具有1个醇性羟基的化合物反应而得到的含羧基的氨基甲酸酯树脂。(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂在其材料中不含:具有芳香环的二醇(b)、包含源自脂环式二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-2)、包含源自直链状脂肪族二醇和脂环式二醇这两者的二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-3),但除此之外,可以利用与(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂同样的方法合成。

[0067] 作为不是芳香族系的具有异氰酸酯基的化合物,可以举出不具有芳香环的多异氰酸酯,具体而言,可以举出上述脂肪族二异氰酸酯的多异氰酸酯(a)。

[0068] 另外,多异氰酸酯只要不具有芳香环即可,不限定于脂肪族二异氰酸酯的多异氰酸酯(a),例如也可以使用异佛尔酮二异氰酸酯、环己烷-1,3-二亚甲基二异氰酸酯、环己烷-1,4-二亚甲基二异氰酸酯的多异氰酸酯。

[0069] 作为1分子中具有2个以上醇性羟基的化合物,优选聚碳酸酯二醇、具有羧基和2个以上醇性羟基的化合物。作为聚碳酸酯二醇,优选包含1种或2种以上的源自直链状脂肪族二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-1),作为具体例,如上述。作为具有羧基和2个以上醇性羟基的化合物,优选二羟甲基烷酸(d),作为具体例,如上述。

[0070] 作为1分子中具有1个醇性羟基的化合物,优选上述单羟基化合物(e),具体例如上述。

[0071] 使用使不具有芳香环的多异氰酸酯与包含1种或2种以上的源自直链状脂肪族二醇的重复单元作为结构单元的聚碳酸酯二醇(c-1)与二羟甲基烷酸(d)与单羟基化合物(e)反应而得到的含羧基的氨基甲酸酯树脂作为(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的情况下,能够抑制热所导致的变色,有得到更高反射率的涂膜的效果,故优选。

[0072] 对于本发明的感光性树脂组合物中的(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的配混量,相对于(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的感光性树脂组合物包含后述的(G)其他含羧基树脂的情况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),优选50质量份~97质量份、更优选60质量份~95质量份。

[0073] [(G)其他含羧基树脂(排除(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂和(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂)]

[0074] 本发明的感光性树脂组合物可以包含除(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂和(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂之外的含羧基树脂作为(G)其他含羧基树脂。

[0075] 对于本发明的感光性树脂组合物中的(G)其他含羧基树脂的配混量,在包含(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂和(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂以及(G)其他含羧基树脂的总量100质量份中,为50质量份以下、优选20质量份以下。如果为该范围的配混量,则不破坏本发明的感光性树脂组合物的效果,还可以得到源自(G)其他含羧基树脂的效果。

[0076] 作为(G)其他含羧基树脂,可以使用公知常用的含羧基树脂,出于通过与(A)成分和(F)成分的含羧基的氨基甲酸酯树脂并用从而能够进一步抑制热所导致的变色、得到高反射率的固化涂膜的方面,优选以下列举的含羧基树脂。

[0077] (1)通过(a)含羧基的(甲基)丙烯酸类共聚树脂与(b)1分子中具有环氧乙烷环和烯属不饱和基团的化合物的反应而得到的具有羧基的共聚系树脂。

[0078] (2)通过(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸与选自苯乙烯、α-甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸低级烷基酯、异丁烯等中的含不饱和基团的化合物的共聚而得到的具有苯乙烯骨架的含羧基树脂(低聚物和聚合物均可)。需要说明的是,低级烷基是指碳原子数1~5的烷基。

[0079] 本发明的感光性树脂组合物中,为了促进热固化反应、更进一步改善密合性、耐化学药品性、耐热性等特性,可以配混热固化催化剂。作为这样的热固化催化剂,例如可以举出咪唑、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-氰基乙

基-2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑衍生物;双氰胺、苄基二甲胺、4-(二甲基氨基)-N,N-二甲基苄胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苄胺、4-甲基-N,N-二甲基苄胺等胺化合物、己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼等肼化合物;三苯基膦等磷化合物等。另外,作为市售的产品,例如可以举出四国化成工业株式会社制的2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(均为咪唑系化合物的商品名)、San-Apro Ltd.制的U-CAT(注册商标)3503N、U-CAT3502T(均为二甲胺的封端异氰酸酯化合物的商品名)、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002(均为二环式脒化合物和其盐)等。不特别限定于这些,只要为环氧树脂、氧杂环丁烷化合物的热固化催化剂、或促进环氧基和/或氧杂环丁烷基与羧基的反应者即可,可以单独使用或混合2种以上而使用。另外,也可以使用胍胺、甲基胍胺、苯并胍胺、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,优选这些还作为密合性赋予剂发挥功能的化合物与热固化催化剂并用。

[0080] 这些热固化催化剂可以单独使用或混合2种以上而使用,其配混量以通常的量的比例就是充分的,例如,相对于(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的感光性树脂组合物包含(G)其他含羧基树脂的情况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),优选0.1～20质量份、更优选0.5～15.0质量份。

[0081] 本发明的感光性树脂组合物中,为了使(A)～(F)和(G)的各成分容易地溶解或分散、或者为了调整成适于涂覆的粘度,可以使用有机溶剂。作为有机溶剂,例如可以举出甲苯、二甲苯、乙基苯、硝基苯、环己烷、异佛尔酮、二乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、卡必醇乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、甲氧基丙酸甲酯、甲氧基丙酸乙酯、乙氧基丙酸甲酯、乙氧基丙酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸正丁酯、乙酸异戊酯、乳酸乙酯、丙酮、甲乙酮、环己酮、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、γ-丁内酯、二甲基甲酰胺、氯仿和二氯甲烷等。有机溶剂的配混量可以根据期望的粘度而适宜设定。

[0082] 本发明的感光性树脂组合物根据需要可以含有公知常用的巯基化合物、密合促进剂以改善与聚酰亚胺等基材的密合性。作为巯基化合物,可以举出2-巯基丙酸、三羟甲基丙烷三(2-硫代丙酸酯)、2-巯基乙醇、2-氨基硫代苯酚、3-巯基-1,2,4-三唑、3-巯基-丙基三甲氧基硅烷等含巯基硅烷偶联剂等。作为密合促进剂,例如有:苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并噻唑、3-吗啉代甲基-1-苯基-三唑-2-硫酮、5-氨基-3-吗啉代甲基-噻唑-2-硫酮、2-巯基-5-甲硫基-噻二唑、三唑、四唑、苯并三唑、羧基苯并三唑、含氨基苯并三唑、乙烯基三嗪等。它们可以分别单独使用,也可以组合2种以上而使用。其配混量相对于(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的感光性树脂组合物包含(G)其他含羧基树脂的情况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),适合的是10质量份以下的范围。这些化合物的配混量为上述范围内的情况下,这些化合物与交联反应所需的(D)环氧树脂的环氧基不反应至所需以上,交联密度不下降。

[0083] 高分子材料大多如下:如果氧化一旦开始,则接连地引起氧化劣化,导致高分子原

料的功能降低,因此,为了防止氧化,本发明的固化性树脂组合物中可以添加(1)使所产生的自由基无效化的自由基捕捉剂或/和(2)及拿过所产生的过氧化物分解为无害的物质、使其不产生新的自由基的过氧化物分解剂等抗氧化剂。

[0084] 作为以自由基捕捉剂发挥作用的抗氧化剂,例如可以举出4-叔丁基邻苯二酚、2-叔丁基氢醌、氢醌单甲醚、2,6-二叔丁基-对甲酚、2,2-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羟基-5-叔丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二叔丁基-4-羟基苄基)苯、1,3,5-三(3',5'-二叔丁基-4-羟基苄基)-均三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮等酚系、甲萘醌、苯醌等醌系化合物、双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯等胺系化合物等。

[0085] 自由基捕捉剂可以为市售的产品,例如可以举出ADK STAB(注册商标)AO-30、ADK STAB AO-330、ADK STAB AO-20、ADK STAB LA-77、ADK STAB LA-57、ADK STAB LA-67、ADK STAB LA-68、ADK STAB LA-87(均为株式会社ADEKA制)、Irganox(注册商标)1010、Irganox 1035、Irganox 1076、Irganox 1135、Tinuvin(注册商标)111FDL、Tinuvin 123、Tinuvin 144、Tinuvin152、Tinuvin 292、Tinuvin 5100(均为BASF Japan株式会社制)等。

[0086] 作为以过氧化物分解剂发挥作用的抗氧化剂,例如可以举出亚磷酸三苯酯等磷系化合物、季戊四醇四月桂基硫代丙酸酯、硫代二丙酸二月桂酯、二硬脂基3,3'-硫代二丙酸酯等硫系化合物等。过氧化物分解剂可以为市售的产品,例如可以举出ADK STAB TPP(株式会社ADEKA制)、ADK STAB AO-412S(株式会社ADEKA制)、SUMILIZER(注册商标)TPS(住友化学株式会社制)等。抗氧化剂可以单独使用1种,或组合2种以上而使用。

[0087] 本发明的感光性树脂组合物除抗氧化剂之外还可以使用紫外线吸收剂。作为这样的紫外线吸收剂,可以举出二苯甲酮衍生物、苯甲酸酯衍生物、苯并三唑衍生物、三嗪衍生物、苯并噻唑衍生物、肉桂酸酯衍生物、邻氨基苯甲酸衍生物、二苯甲酰基甲烷衍生物等。

[0088] 作为二苯甲酮衍生物,例如可以举出2-羟基-4-甲氧基-二苯甲酮、2-羟基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羟基-4-正辛氧基二苯甲酮、2,2'-二羟基-4-甲氧基二苯甲酮和2,4-二羟基二苯甲酮等。

[0089] 作为苯甲酸酯衍生物,例如可以举出水杨酸2-乙基己酯、水杨酸苯酯、水杨酸对叔丁基苯酯、3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸2,4-二叔丁基苯酯和3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸十六烷酯等。

[0090] 作为苯并三唑衍生物,例如可以举出2-(2'-羟基-5'-叔丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羟基-3'-叔丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-3',5'-二叔丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羟基-5'-甲基苯基)苯并三唑和2-(2'-羟基-3,5'-二叔戊基苯基)苯并三唑等。

[0091] 作为三嗪衍生物,例如可以举出羟基苯基三嗪、双乙基己氧基苯酚甲氧基苯基三嗪等。

[0092] 紫外线吸收剂可以为市售的产品,例如可以举出Tinuvin PS、Tinuvin 99-2、Tinuvin 109、Tinuvin 384-2、Tinuvin 900、Tinuvin 928、Tinuvin 1130、Tinuvin400、Tinuvin 405、Tinuvin 460、Tinuvin 479(均为BASF Japan株式会社制)等。

[0093] 本发明的感光性树脂组合物中,根据需要,出于提高密合性、硬度、耐热性等特性的目的,可以进一步含有选自由无机填料和有机填料组成的组中的至少1种填料。作为无机

填料,可以举出硫酸钡、碳酸钙、氧化硅、无定形二氧化硅、滑石、粘土、水滑石、云母粉等,作为有机填料,可以举出硅粉末、尼龙粉末、氟粉末等。上述填料中,低吸湿性、低体积膨胀性特别优异的是二氧化硅。二氧化硅无论熔融、结晶性均可以为它们的混合物,特别是用偶联剂等进行了表面处理的二氧化硅的情况下,可以改善电绝缘性,故优选。填料的平均粒径期望25μm以下、更优选10μm以下、进一步优选3μm以下。这些无机和/或有机填料的配混量相对于(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂与(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的总量100质量份(本发明的感光性树脂组合物包含(G)其他含羧基树脂的情况下,还加入了(A)成分、(F)成分和(G)成分的总量100质量份),适合的是150质量份以下,优选50质量份以下的比例。填料的配混量如果为上述比例,则固化涂膜的耐折性良好。

[0094] 进一步本发明的感光性树脂组合物中,只要不有损本发明的效果就可以添加前述成分以外的其他添加剂。作为添加剂,可以举出有机膨润土、蒙脱土等公知常用的增稠剂、有机硅系、氟系、高分子系等的消泡剂和/或流平剂、玻璃纤维、碳纤维、氮化硼纤维等纤维增强材料等。进而,根据需要,可以添加公知常用的热阻聚剂、咪唑系、噻唑系、三唑系等的硅烷偶联剂、分散剂、消泡剂、增塑剂、发泡剂、阻燃剂、抗静电剂、防老剂、抗菌/防霉剂等。

[0095] 为了防止聚合性化合物的热聚合或经时聚合而可以使用热阻聚剂。作为热阻聚剂,例如可以举出4-甲氧基苯酚、氢醌、烷基或芳基取代氢醌、叔丁基邻苯二酚、连苯三酚、2-羟基二苯甲酮、4-甲氧基-2-羟基二苯甲酮、氯化亚铜、四氯苯醌、萘胺、β-萘酚、2,6-二叔丁基-4-甲酚、2,2’-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、吡啶、硝基苯、二硝基苯、苦味酸、4-甲苯胺、亚甲基蓝、铜与有机螯合剂反应物、水杨酸甲酯、和酚噻嗪、亚硝基化合物、亚硝基化合物与Al的螯合物等。

[0096] (感光性树脂组合物的调整、使用方法)

[0097] 具有以上的组成的感光性树脂组合物通过用混合机、例如分散器、捏合机、三辊磨、球磨机等将前述各成分或者进一步根据需要的后述的成分进行溶解或分散而得到。此时,也可以使用对环氧基、酚性羟基为非活性的溶剂。作为这样的非活性溶剂,优选前述有机溶剂。

[0098] 本发明的感光性树脂组合物除可以以幕布涂布法、辊涂布法、喷雾涂布法和浸渍涂布法等以往公知的各种方法涂布于印刷电路板之外,还可以用于干膜或预浸料等各种形态、用途。可以根据其使用方法、用途而使用各种溶剂,根据情况,不仅可以使用良溶剂也可以使用不良溶剂。

[0099] 对于本发明的感光性树脂组合物,例如用前述有机溶剂调整为适于涂布方法的粘度,根据浸涂法、流涂法、辊涂法、棒涂法、丝网印刷法、幕涂法等方法涂布在基材上,在约60～100℃的温度下使组合物中所含的有机溶剂进行挥发干燥(临时干燥),由此,可以形成不粘手的涂膜。之后利用接触式(或非接触方式),通过形成有图案的光掩模,选择性地利用活性能量射线进行曝光或利用激光直接曝光机直接进行图案曝光,利用稀碱水溶液将未曝光部进行显影,形成抗蚀图案。进而,例如在约140～180℃的温度下加热5分钟～60分钟进行热固化(后固化),由此,(A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂、(F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂的羧基(或者进一步为酚性羟基)与热固性成分的(D)环氧树脂(或者含有的情况下,进一步为其他热固性成分的环状

(硫)醚基)发生反应,形成除对基材的密合性、耐折性、低翘曲性、耐化学镀金性、耐焊接热性能、电绝缘性等特性之外、还以高的水平均衡性良地实现柔软性与高反射率、且经时所导致的反射率的降低少的白色固化涂膜。

[0100] 作为上述基材,除玻璃基板、以及预先形成有电路的印刷电路板、柔性印刷电路板之外,还可以利用使用了纸-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、氟树脂/聚乙烯/PPO/氰酸酯等复合材料的全部等级(FR-4等)的覆铜层叠板、聚酰亚胺薄膜、PET薄膜、陶瓷基板、晶圆板等。

[0101] 涂布本发明的感光性树脂组合物后进行的挥发干燥或热固化(后固化)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上的方式)来进行。

[0102] 作为上述活性能量射线照射中使用的曝光机,可以使用直描装置(例如利用来自于计算机的CAD数据直接以激光描绘图像的激光直接成像装置)、搭载有金属卤化物灯的曝光机、搭载有(超)高压汞灯的曝光机、搭载有水银短弧灯的曝光机、或使用了(超)高压汞灯等紫外线灯的直描装置。作为活性能量射线,只要使用最大波长处于350~450nm的范围的激光束即可,可以为气体激光、固体激光,均可。另外,其曝光量根据膜厚等而不同,通常可以设为5~800mJ/cm^2、优选可以设为5~500mJ/cm^{2}的范围内。作为上述直描装置,可以使用例如日本ORBOTECH株式会社制等的产品,只要为振荡最大波长为350~450nm的激光束的装置就可以使用任意装置。

[0103] 作为上述显影方法,可以利用浸渍法、喷淋法、喷雾法、刷涂法等,作为显影液,可以使用氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、磷酸钠、硅酸钠、氨、胺类等的碱水溶液。

[0104] 本发明的感光性树脂组合物除以液态直接涂布于基材的方法以外还可以以具有预先在聚对苯二甲酸乙二醇酯等薄膜(第1薄膜)上涂布感光性树脂组合物并干燥而形成的树脂层的干膜的形态使用。以下示出将本发明的感光性树脂组合物作为干膜使用的情况。

[0105] 干膜具有依次层叠有第1薄膜与树脂层与根据需要使用的能剥离的第2薄膜的结构。该树脂层例如为将感光性树脂组合物涂布于第1薄膜或第2薄膜并干燥而得到的层。在第1薄膜上形成树脂层后,在其上层叠第2薄膜,或在第2薄膜上形成树脂层,将其层叠体层叠在第1薄膜上就可以得到干膜。

[0106] 作为第1薄膜,使用厚度2~150μm的聚酯薄膜等热塑性薄膜。

[0107] 树脂层如下形成:用刮板涂布机、唇口涂布机、逗点涂布机、薄膜涂布机等,将感光性树脂组合物以10~150μm的厚度均匀地涂布于第1薄膜或第2薄膜上并干燥,从而形成。

[0108] 作为第2薄膜,可以使用聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等,但最好为与树脂层的粘接力小于第1薄膜者。

[0109] 使用干膜在基板上制作保护膜(永久保护膜)时,剥离第2薄膜,使树脂层与形成有电路的基材重叠,用层压机等贴合,在形成有电路的基材上形成树脂层。对所形成的树脂层,与前述同样地如果进行曝光、显影、加热固化则可以形成固化涂膜。第1薄膜可以在曝光前或曝光后的任意情况下剥离。

[0110] 实施例

[0111] 以下,示出实施例和比较例对本发明具体进行说明,但本发明不限定于下述实施

例。

[0112] (清漆A-1((A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂)的合成)

[0113] 在具备搅拌装置、温度计、冷凝器的反应容器中,投入作为多元醇成分的由1,5-戊二醇和1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇(数均分子量800)288g(0.36mol)、双酚A型环氧丙烷加成物二醇(株式会社ADEKA制、BPX33、数均分子量500)45g(0.09mol)、作为二羟甲基烷酸的二羟甲基丁酸81.4g(0.55mol)、作为分子量调节剂(反应终止剂)的正丁醇11.8g(0.16mol)、和作为溶剂的卡必醇乙酸酯(Daicel Corporation制)250g,在60℃下使全部原料溶解。边搅拌多元醇成分,边利用滴液漏斗,滴加作为多异氰酸酯的三甲基六亚甲基二异氰酸酯200.9g(1.08mol)。滴加结束后,边在80℃下搅拌边持续反应,在红外线吸收光谱中确认异氰酸酯基的吸收光谱(2280cm^{-1})消失,使反应结束。以固体成分成为50质量%的方式添加卡必醇乙酸酯,得到含有稀释剂的粘稠液体的聚氨酯树脂、清漆A-1。得到的聚氨酯树脂的重均分子量为18300、固体成分的酸值为50.3mgKOH/g。需要说明的是,平均分子量用凝胶载体液相色谱法(HLC-8120GPC东曹株式会社制)、以换算为聚苯乙烯的值求出。

[0114] (清漆A-2((A)由具有芳香环的二醇和脂肪族二异氰酸酯衍生的含羧基的氨基甲酸酯树脂)的合成)

[0115] 在具备搅拌装置、温度计、冷凝器的反应容器中,投入作为多元醇成分的由1,5-戊二醇和1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇(数均分子量800)180g(0.225mol)、双酚A型环氧丙烷加成物二醇(株式会社ADEKA制、BPX33、数均分子量500)112.5g(0.225mol)、作为二羟甲基烷酸的二羟甲基丁酸81.4g(0.55mol)、作为分子量调节剂(反应终止剂)的正丁醇11.8g(0.16mol)、和作为溶剂的卡必醇乙酸酯(Daicel Corporation制)250g,在60℃下使全部原料溶解。边搅拌多元醇成分,边利用滴液漏斗,滴加作为多异氰酸酯的三甲基六亚甲基二异氰酸酯200.9g(1.08mol)。滴加结束后,边在80℃下搅拌边持续反应,在红外线吸收光谱中确认异氰酸酯基的吸收光谱(2280cm^{-1})消失,使反应结束。以固体成分成为50质量%的方式添加卡必醇乙酸酯,得到含有稀释剂的粘稠液体的聚氨酯树脂、清漆A-2。得到的聚氨酯树脂的重均分子量为18000、固体成分的酸值为50.0mgKOH/g。需要说明的是,平均分子量用凝胶载体液相色谱法(HLC-8120GPC东曹株式会社制)、以换算为聚苯乙烯的值求出。

[0116] (清漆B-1((F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂)的合成)

[0117] 在具备搅拌装置、温度计、冷凝器的反应容器中,投入由1,5-戊二醇和1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇(旭化成株式会社制、TJ5650J、数均分子量800)2400g(3摩尔)、二羟甲基丙酸603g(4.5摩尔)、和作为单羟基化合物的丙烯酸2-羟基乙酯238g(2.6摩尔)。接着,投入作为多异氰酸酯的异佛尔酮二异氰酸酯1887g(8.5摩尔),边搅拌边加热至60℃并停止,在反应容器内的温度开始降低的时刻再次加热,在80℃下持续搅拌,在红外线吸收光谱中确认异氰酸酯基的吸收光谱(2280cm^{-1})消失,使反应结束。以固体成分成为50质量%的方式添加卡必醇乙酸酯,得到固体成分酸值50mgKOH/g的清漆B-1。

[0118] (清漆B-2((F)不具有芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂)的合成)

[0119] 在具备搅拌装置、温度计、冷凝器的反应容器中,投入由作为具有2个以上醇性羟基的化合物的1,5-戊二醇和1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇(旭化成株式会社T5650J、数均分子量800)2400g(3.0摩尔)、二羟甲基丁酸603g(4.5摩尔)、和作为单羟基化合物的丙烯

酸2-羟基乙酯238g(2.6摩尔)。接着,投入作为不是芳香族系的具有异氰酸酯基的化合物的六亚甲基二异氰酸酯1512g(6.5摩尔),边搅拌边加热至60℃并停止,在反应容器内的温度开始降低的时刻再次加热,在80℃下持续搅拌,在红外线吸收光谱中确认异氰酸酯基的吸收光谱(2280cm^{-1})消失,使反应结束。接着,以固体成分成为50质量%的方式添加卡必醇乙酸酯,得到含有稀释剂的粘稠液体的含羧基的氨基甲酸酯树脂、清漆B-2。得到的含羧基的氨基甲酸酯树脂的固体成分的酸值为49.8mgKOH/g。

[0120] (清漆C-1((A)'具有不是源自二醇的芳香环的含羧基的氨基甲酸酯树脂)的合成)

[0121] 在具备搅拌装置、温度计、冷凝器的反应容器中,投入由作为具有2个以上醇性羟基的化合物的1,5-戊二醇和1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇(数均分子量800)360g(0.45mol)、二羟甲基丁酸81.4g(0.55mol)、和作为分子量调节剂(反应终止剂)的正丁醇11.8g(0.16mol)。接着,投入作为芳香族异氰酸酯的甲苯二异氰酸酯187.9g(1.08mol),边搅拌边加热至60℃并停止,在反应容器内的温度开始降低的时刻再次加热,在80℃下持续搅拌,在红外线吸收光谱中确认异氰酸酯基的吸收光谱(2280cm^{-1})消失,使反应结束。接着,以固体成分成为50质量%的方式添加卡必醇乙酸酯,得到含有稀释剂的粘稠液体的含羧基的氨基甲酸酯树脂、清漆C-1。得到的含羧基的氨基甲酸酯树脂的固体成分的酸值为49.5mgKOH/g。

[0122] (清漆D-1((G)其他含羧基树脂)的合成)

[0123] 在具备温度计、搅拌机、滴液漏斗和回流冷凝器的烧瓶中,将作为溶剂的二丙二醇单甲醚325.0质量份加热至110℃,用3小时滴加甲基丙烯酸174.0质量份、ε-己内酯改性甲基丙烯酸(平均分子量314)174.0质量份、甲基丙烯酸甲酯77.0质量份、二丙二醇单甲醚222.0质量份、和作为聚合催化剂的过氧化2-乙基己酸叔丁酯(日油株式会社制、Perbutyl O)12.0质量份的混合物,进一步在110℃下搅拌3小时,使聚合催化剂失活,得到树脂溶液。将该树脂溶液冷却后,加入Daicel Corporation制Cyclomer M100 289.0质量份、三苯基膦3.0质量份和氢醌单甲醚1.3质量份,升温至100℃,进行搅拌,由此,进行环氧基的开环加成反应,得到固体成分为45.5质量%、固体成分酸值为79.8mgKOH/g的清漆D-1。

[0124] (清漆D-2((G)其他含羧基树脂)的合成)

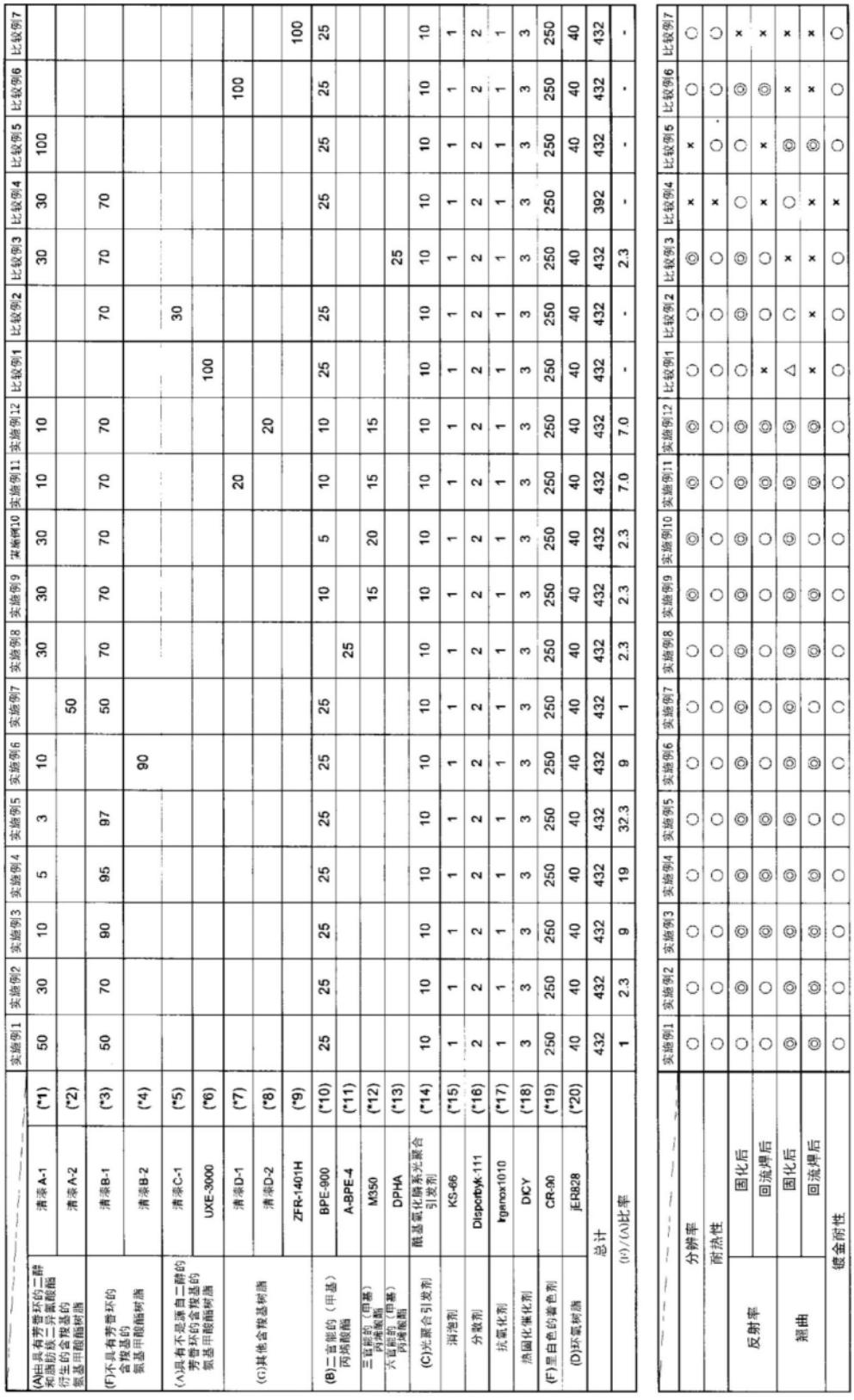
[0125] 在具备搅拌机和冷凝管的2000ml的烧瓶中,放入三丙二醇单甲醚377g,在氮气气流下加热至90℃。用4小时,向烧瓶中滴加混合溶解有苯乙烯104.2g、甲基丙烯酸246.5g、2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸)二甲酯(FUJIFILM Wako Chemicals Corporation制:V-601)20.7g者。如此,得到含羧基树脂溶液。该含羧基树脂溶液如下:固体成分酸值为120mgKOH/g、固体成分为50%、分子量为20000。需要说明的是,得到的含羧基树脂的质均分子量由连接有株式会社岛津制作所制泵LC-6AD与昭和电工株式会社制柱Shodex(注册商标)KF-804、KF-803、KF-802三根的高速液相色谱法来测定。

[0126] (感光性树脂组合物的制备)

[0127] 使用得到的各清漆(A-1)、(A-2)、(B-1)、(B-2)、(C-1)、(D-1)和(D-2),以所述的比例(质量份)配混表1所示的各种成分,在搅拌机中进行预混合后,用三辊磨进行混炼,制备实施例1～12和比较例1～7的感光性树脂组合物。表中的值只要没有特别限定就是质量份。另外,各清漆和其他成分的表中的值为固体成分表示。

[0128] [表1]

[0129]



			实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
(A)由具有苯酉环的二醇和酞酸三异氰酸酯衍生的含羟基的氨基甲酸酯树脂	清漆A-1	(*1)	50	30	10	5	3	10		30	30	30	10	10			30	30	100		
	清漆A-2	(*2)							50												
(F)不具有苯酉环的含羟基的氨基甲酸酯树脂	清漆B-1	(*3)	50	70	90	95	97		50	70	70	70	70	70		70	70	70			
	清漆B-2	(*4)						90													
(A)具有不是源自二醇的苯酉环的含羟基的氨基甲酸酯树脂	清漆C-1	(*5)														30					
	UXE-3000	(*6)													100						
(G)其他含羟基树脂	清漆D-1	(*7)											20						100		
	清漆D-2	(*8)												20							
	ZFR-1401H	(*9)																			100
(B)二官能的(甲基)丙烯酸酯	BPE-900	(*10)	25	25	25	25	25	25	25		10	5	10	10	25	25		25	25	25	25
	A-BPE-4	(*11)								25											
三官能的(甲基)丙烯酸酯	M350	(*12)									15	20	15	15							
六官能的(甲基)丙烯酸酯	DPHA	(*13)															25				
(C)光聚合引发剂	酰基氧化膦系光聚合引发剂	(*14)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
溶油剂	K5-66	(*15)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
分散剂	Disperbyk-111	(*16)	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
抗氧化剂	Irganox1010	(*17)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
热固化催化剂	DCY	(*18)	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
(F)显白色的着色剂	CR-90	(*19)	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
(D)环氧树脂	JER828	(*20)	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40		40	40	40
总计			432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	432	392	432	432	432
(F)/(A)比率			1	2.3	9	19	32.3	9	1	2.3	2.3	2.3	7.0	7.0	-	-	2.3	-	-	-	-

		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6	实施例7	实施例8	实施例9	实施例10	实施例11	实施例12	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7
分辨率		○	○	○	○	○	○	○	○	◎	◎	◎	◎	○	○	◎	×	×	○	○
耐热性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○
反射率	固化后	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎	◎	○	○	◎	×
	回流焊后	○	○	◎	◎	◎	○	○	○	○	○	◎	◎	×	○	○	×	×	◎	×
翘曲	固化后	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	△	○	×	○	◎	×	×
	回流焊后	◎	◎	◎	◎	○	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	×	×	×	×	◎	×	×
镀金耐性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○

[0130] (*1) (A)成分:上述中合成的清漆A-1

[0131] (*2) (A)成分:上述中合成的清漆A-2

[0132] (*3) (F)成分:上述中合成的清漆B-1

[0133] (*4) (F)成分:上述中合成的清漆B-2

[0134] (*5)(A)’成分:上述中合成的清漆C-1

[0135] (*6)(A)’成分:日本化药株式会社制具有双酚A骨架的含羧基的氨基甲酸酯树脂商品名:UXE-3000

[0136] (*7)相当于(G)成分的说明(1)中记载的其他含羧基树脂:上述中合成的清漆D-1

[0137] (*8)相当于(G)成分的说明(2)中记载的其他含羧基树脂:上述中合成的清漆D-2

[0138] (*9)(G)成分:日本化药株式会社制具有双酚B骨架的含羧基树脂商品名:ZFR-1401H

[0139] (*10)(B)成分:新中村化学工业株式会社制双酚A型二官能甲基丙烯酸酯商品名:BPE-900

[0140] (*11)(B)成分:新中村化学工业株式会社制双酚A型二官能丙烯酸酯商品名:A-BPE-4

[0141] (*12)三官能的(甲基)丙烯酸酯:东亚合成株式会社制三羟甲基丙烷EO改性三丙烯酸酯商品名:M-350

[0142] (*13)六官能的(甲基)丙烯酸酯:日本化药株式会社制二季戊四醇六丙烯酸酯商品名:DPHA

[0143] (*14)(C)成分: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

[0144] (*15)信越化学工业株式会社制有机硅系消泡剂商品名:KS-66

[0145] (*16)BYK Japan株式会社制湿润分散剂商品名:Disperbyk-111

[0146] (*17)BASF Japan株式会社制酚系抗氧化剂商品名:Irganox1010

[0147] (*18)三菱化学株式会社制双氰胺商品名:DICY7

[0148] (*19)(E)成分:石原产业株式会社制金红石型氧化钛商品名:CR-90

[0149] (*20)(D)成分:三菱化学株式会社制双酚A型环氧树脂商品名:jER828

[0150] 对于如此得到的实施例1～12和比较例1～7的感光性树脂组合物进行下述评价。将这些结果一并示于表1中。

[0151] (评价用基板的制作)

[0152] 利用丝网印刷以干燥后的膜厚成为30μm的方式将实施例1～12和比较例1～7的感光性树脂组合物整面涂布在通过抛光研磨经前处理的铜实心基板上。之后,在80℃的热风循环式干燥炉中进行30分钟干燥后,用搭载有金属卤化物灯的曝光装置(HMW-680-GW20:ORC MANUFACTURING CO.,LTD.制),以900mJ/cm^2的曝光量进行曝光,进行60秒显影(30℃、0.2MPa、1质量%Na_2CO_3水溶液)。之后,在热风循环式干燥炉中、在150℃、60分钟的条件下进行固化,形成固化涂膜,制作评价用基板。

[0153] (分辨率的评价)

[0154] 制作评价用基板时,使用的是L/S(线宽/线距)＝100/300μm和150/250μm的负型薄膜。显影后,对于100μm和150μm的线进行评价。分辨率的评价基准设为以下所述。

[0155] ◎:在基板上均形成有150μm和100μm的任意线,未见图案的缺陷。

[0156] ○:在基板上形成有150μm的线,在100μm的线中可见图案的缺陷。

[0157] ×:在基板上均未残留150μm和100μm的任意线。

[0158] (耐热性的评价)

[0159] 在上述中得到的各评价用基板上涂布松香系助焊剂,浸渍在预先设定为260℃的焊料槽中10秒。接着,用改性醇清洗助焊剂后,以目视评价固化涂膜的膨胀/剥离。耐热性的评价基准设为以下所述。

[0160] ○:固化涂膜中无膨胀和剥离。

[0161] ×:固化涂膜中有膨胀和剥离。

[0162] (反射率的评价)

[0163] 用分光测色计(Konica Minolta,Inc.制、型号:CM-5)测定形成于上述中得到的各评价用基板上的固化涂膜的450nm下的反射率。将评价结果示于表1中的“固化后”一行。反射率的评价基准设为以下所述。

[0164] ◎:反射率为90%以上。

[0165] ○:反射率为86%以上且低于90%。

[0166] ×:反射率低于86%。

[0167] 另外,对于上述评价用基板,用回流焊装置(EIGHTECH TECTRON CO.,LTD.制NIS-20-82C),在最高温度260℃、10秒的设定下进行1次回流焊工序。之后,以与上述评价同样的基准测定反射率,并进行评价。将评价结果示于表1中的“回流焊后”一行。

[0168] (翘曲的评价)

[0169] 制作上述评价用基板时,将各感光性树脂组合物涂布于18μm的铜箔上,以干燥后的膜厚成为30μm的方式形成涂膜。之后,在80℃的热风循环式干燥炉中进行30分钟干燥后,用搭载有金属卤化物灯的曝光装置(HMW-680-GW20:ORC MANUFACTURING CO.,LTD.制),以900mJ/cm^2的曝光量进行实心曝光,进行60秒显影(30℃、0.2MPa、1wt%Na_2CO_3水溶液)。将得到的形成于铜箔上的涂膜连同铜箔一起切成5cm×5cm片,在热风循环式干燥炉中、以150℃进行60分钟加热固化后,恢复至室温。将切出的5×5cm片的各带铜箔的固化涂膜(以下,称为样品)静置在作业台上1小时后,用尺子测定距离作业台的表面的样品的四端的高度,对于每个样品总计进行3次同样的试验,求出3次试验的平均值。将评价结果示于表1中的“固化后”一行。翘曲的评价基准设为以下所述。

[0170] 需要说明的是,该翘曲的评价中,作为评价用基板的基材,使用铜箔而不是本发明的课题中列举的玻璃。玻璃比铜箔还不易翘曲,因此,以与上述样品相同的尺寸进行同样的试验时,翘曲的值过小而非常难以进行评价的判定。因此,使用翘曲大的铜箔进行试验使得评价的判定变得清楚。该翘曲的评价基准中如果有良好的翘曲减少效果,则认为玻璃的情况下也有充分的翘曲减少效果。

[0171] ◎:高度总计低于20mm。

[0172] ○:高度总计为20mm以上且低于40mm。

[0173] △:高度总计为40mm以上且低于60mm。

[0174] ×:高度总计为60mm以上。

[0175] 另外,对于上述评价用基板,用回流焊装置(EIGHTECH TECTRON CO.,LTD.制NIS-20-82C),在最高温度260℃、10秒的设定下进行1次回流焊工序。之后,以与上述评价同样的基准测定反射率,并进行评价。将评价结果示于表1中的“回流焊后”一行。

[0176] (耐化学镀金性的评价)

[0177] 制作上述评价用基板时,用L/S(线宽/线距)=100/300μm的负型薄膜,在完成硫酸

处理过的铜厚18μm的电路图案基板上形成抗蚀图案(固化涂膜)。在此基础上,对于得到的评价用基板,用市售的化学镀镍浴和化学镀金浴,在镍5μm、金0.03μm的条件下进行镀金,评价抗蚀图案剥离的有无、镀层渗透的有无后,通过胶带剥离,评价抗蚀图案剥离的有无。耐化学镀金性的评价基准设为以下所述。

[0178] ○:未见镀层的渗透、抗蚀图案的剥离。

[0179] △:镀覆后可见一些渗透,胶带剥离后也可见抗蚀图案的剥离。

[0180] ×:镀覆后有抗蚀图案的剥离。

[0181] 如以上可知,根据本发明,可以提供能兼顾低翘曲与回流焊工序后的高反射率的感光性树脂组合物。