

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C08G 59/14 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03821005.3

[45] 授权公告日 2007 年 1 月 24 日

[11] 授权公告号 CN 1296405C

[22] 申请日 2003.6.13 [21] 申请号 03821005.3

[30] 优先权

[32] 2002.8.5 [33] JP [31] 227511/2002

[86] 国际申请 PCT/JP2003/007575 2003.6.13

[87] 国际公布 WO2004/013202 日 2004.2.12

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.4

[73] 专利权人 昭和和高分子株式会社

地址 日本东京都

[72] 发明人 郭 澍 木川卓也 矢田光广

细田喜一

[56] 参考文献

JP200-53746A 2000.2.22 C08G59/17

CN1147868A 1997.4.16 G03F7/027

JP2002-173518A 2002.6.21 C08G59/17

JP11-228689A 1999.8.24 C08G65/48

JP11-228688A 1999.8.24 C08G65/48

审查员 肖 威

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 段承恩 田 欣

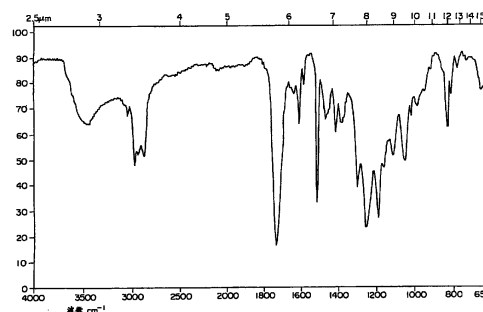
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 4 页

[54] 发明名称

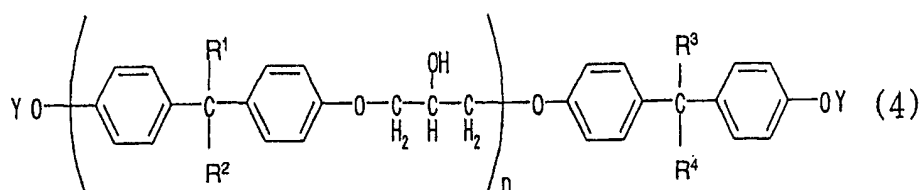
聚羧酸树脂、聚羧酸树脂组合物及其固化物

[57] 摘要

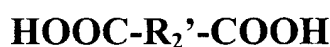
本发明提供一种聚羧酸树脂，其通过使具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂(a)、例如衣康酸(b)和乙烯性不饱和单羧酸(c)反应，获得直链状加成聚合物(A)，使上述直链状加成聚合物(A)与多元酸酐(d)反应而获得。根据本发明，提供这样的聚羧酸树脂、聚羧酸树脂组合物及其固化物，其在预备加热干燥时可容易地干燥，显示出提高的非粘着性，光固化性和采用碱水溶液进行的显影性优异，并且固化后材料的电气特性、机械特性、耐热性、耐溶剂性、粘合性、柔性等的物理性状优异。



1. 一种聚羧酸树脂, 其是通过使 1 种或 1 种以上以下通式 (4) 所示的具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a)、1 种或 1 种以上的碳原子数在 4~10 的以下通式 (1) 所示的二元酸 (b) 和 1 种或 1 种以上丙烯酸和/或甲基丙烯酸 (c) 在 (b):(c) = 1:20~5:1, 不存在上述通式 (1) 以外的二元酸的条件下反应, 获得数均分子量 800~12000 的直链状加成聚合物 (A), 使上述直链状加成聚合物 (A) 与 1 种或 1 种以上的多元酸酐 (d) 反应获得的聚羧酸树脂,



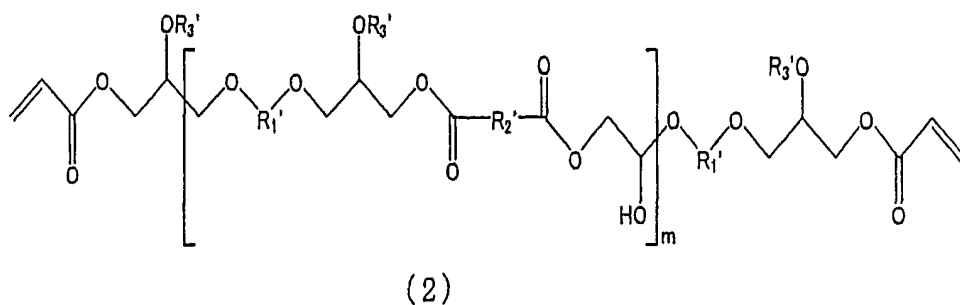
式中，R¹、R²、R³和R⁴分别独立地表示氢原子或甲基，Y表示缩水甘油基、n表示0或1~10的数字，



(1)

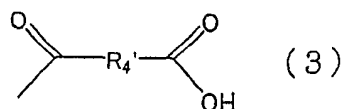
式中 R_2' 表示碳原子数为 2~8 的亚烷基、羟基亚烷基、亚链烯基、亚环烷基或亚环烯基。

2. 如权利要求 1 所述的聚羧酸树脂, 其特征为上述聚羧酸树脂为以下通式 (2) 所示的树脂,



式中 R_1' 表示由上述具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a) 衍生的二价基团, R_2' 表示碳原子数为 2~8 的亚烷基、羟基亚烷基、亚链烯基、亚环

烷基或亚环烯基, R_3' 表示氢原子或以下通式(3)所示的基团, m 表示1~20的数字,



式中 R_4' 表示由上述多元酸酐(d)衍生的碳原子数为2~8的有机基团。

3. 如权利要求1或2所述的聚羧酸树脂, 其中二元酸(b)包含衣康酸作为必须成分。

4. 一种聚羧酸树脂组合物, 包含权利要求1所述的聚羧酸树脂、反应性稀释剂(g)和密封剂(h)。

5. 如权利要求4所述的聚羧酸树脂组合物, 其进一步包含光聚合引发剂(i)。

6. 使如权利要求4或5所述的聚羧酸树脂组合物固化后所得的固化物。

聚羧酸树脂、聚羧酸树脂组合物及其固化物

技术领域

本发明涉及可作为感光性树脂材料使用的聚羧酸树脂、聚羧酸树脂组合物及其固化物，该感光性树脂材料适于例如印刷线路基板制造用阻焊剂、化学镀抗蚀剂、层积法（build-up）印刷线路基板的绝缘层，或印刷板或液晶显示板制造用黑底（black matrix）和彩色滤光器等。

背景技术

近年来，为了节省资源、节省能量、提高操作性、提高生产性，在各种领域中较多地使用光固化型树脂组合物。此外，随着 IC、LSI 的高密度化，印刷线路基板或平板显示器的高精细化等也迅速发展，在该领域中也希望使用具有高分辨率、高尺寸稳定性的感光性树脂材料。

此外，感光性树脂的显影涉及环境问题，采用稀碱液进行显影已代替采用溶剂进行显影成为主流。在碱显影型抗蚀剂中，例如在特开平 7-50473 号公报、特公平 7-17737 号公报等中公开了使用在聚羧酸树脂的末端上导入聚合性不饱和基团的同时与酸酐反应导入了羧基的含羧基的环氧(甲基)丙烯酸酯。但是，这些聚羧酸树脂，由于分子量小，因此在液态抗蚀剂中使用，存在着在预备加热干燥工序中干燥性差、残留粘着性的缺陷，因此不适于接触曝光。

此外，在特开平 6-180501 号公报中公开了通过采用脲胺类树脂，试图提高预固化时的干燥性的方案，但是虽然干燥性提高，但后固化后抗蚀剂膜的韧性差，因此存在着与基板的跟随性不足，不能承受化学镀等处理的问题。

此外，在特开 2000-53746 号公报中提出了一种同时满足分子量增大和

碱显影性这两方面的感光性树脂的制造方法，其在双官能性环氧树脂的聚羧酸化反应中，使 0.5~0.9 化学当量的不饱和单羧酸与每 1 化学当量环氧基反应，并使所获得的残留环氧基状态的化合物与多元酸酐反应。但是在该技术方案中，由于每 1 分子中可导入的感光性基团是有限的，因此存在着感光性灵敏度低的难点。

另外，在特开 2002-121258 号公报中公开了使二元酸酐在环氧树脂与不饱和单羧酸反应所生成的 2 级羟基上一边开环一边依次反应而得到含羟基的环氧丙烯酸酯化合物，使该化合物与酸酐反应获得抗蚀剂用树脂的方案。但是，在该技术方案中，环氧树脂、不饱和单羧酸和二元酸酐的反应是，环氧树脂与不饱和单羧酸的反应生成的羟基以及环氧树脂自身具有的羟基与二元酸酐发生开环加成反应，此后由于开环生成的其中一个羧基与残留的环氧基反应。因此，环氧树脂由于环氧基和羟基与二元酸酐反应，因此环氧树脂变成具有 4 官能或其以上的反应基，在合成物的分子内生成较多分支结构，因此在反应中难以控制分子量。特别是难以进行为获得无粘着性的干燥涂膜的高分子量化，即使获得高分子量结构，由于为分支结构，还存在着难以获得足够的柔性、热稳定性等问题。

另外，在特开 2002-173518 号公报中公开了通过使多元酸酐和具有羟基的（甲基）丙烯酰基化合物预先反应获得的多元酸的部分酯化的二元酸与 2 价环氧树脂反应，以补偿随着乙烯酯的分子量增大，使得单位分子量的感光性基团的减少的技术。但是，为导入感光性基团，在分子结构中导入分子量较大的多元酸酐残基，结果造成在分子主链中羟基的比例降低，使得利用碱性水溶液的显影性降低。此外，由于树脂组合物中酯基浓度增加，因此存在着固化涂膜的耐水性降低等问题。

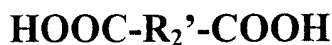
此外，在采用印刷线路基板制造用阻焊剂、化学镀抗蚀剂、层积法（build-up）法印刷线路基板的绝缘层，或印刷板或液晶显示板制造用黑底（black matrix）和彩色滤光器等抗蚀剂用树脂组合物进行图案形成的方法中，存在着干膜法、液态显影型抗蚀剂法等，但该高精细线路基板等的构图中适合液态显影型抗蚀剂法。该方法采用所谓在构图对象上涂布抗

蚀剂用树脂组合物，加热干燥形成涂膜后，在该涂膜上压接图案形成用薄膜，进行曝光、显影的手法。在该工序中，当加热干燥后的涂膜残留粘着性时，在剥离后的图案用薄膜上附着一部分抗蚀剂，将不能再现正确的图案，或者存在着不能剥离图案用薄膜的问题。因此，涂膜形成后的无粘着性是液态显影型抗蚀剂重要的要求特性之一。与此同时，曝光后碱显影性也是重要的特性。即，为了高精细、高可靠性且显影性良好地形成图案，涂膜的未曝光部分在显影时必须快速除去。但是，碱显影性和无粘着性是相反的特性，显影性良好时，无粘着性存在着降低的倾向，因此难以两全。

发明的公开

因此，本发明的目的是提供这样的聚羧酸树脂、聚羧酸树脂组合物及其固化物，其在预备加热干燥时可容易地干燥，显示出提高的非粘着性，采用碱水溶液的显影性优异，并且固化后材料的电气特性、机械特性、耐热性、耐溶剂性、粘结性、柔性等的物理性状优异。

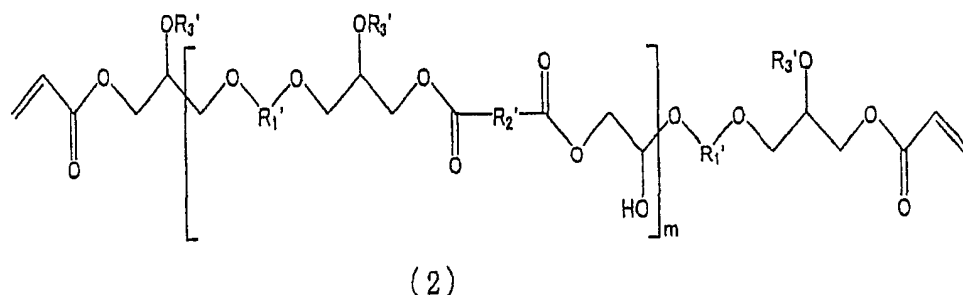
本发明提供这样的聚羧酸树脂，其是通过使1种或其以上具有2个缩水甘油基的环氧树脂(a)、1种或其以上的碳原子数在4~10的以下通式(1)所示的二元酸(b)和1种或其以上乙烯性不饱和单羧酸(c)反应，获得直链状加成聚合物(A)，使上述直链状加成聚合物(A)与1种或其以上的多元酸酐(d)反应而获得的：



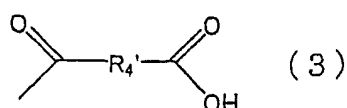
(1)

(式中 R_2' 表示碳原子数为2~8的亚烷基、羟基亚烷基、亚链烯基、亚环烷基或亚环烯基)。

此外，本发明提供一种这样的上述聚羧酸树脂，其特征为上述聚羧酸树脂为以下通式(2)所示的树脂。

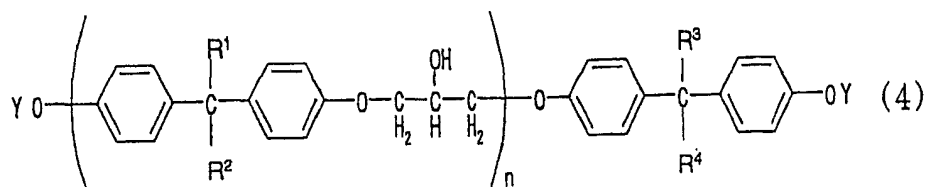


(式中 R_1' 表示由上述具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a) 衍生的二价基团, R_2' 表示碳原子数为 2~8 的亚烷基、羟基亚烷基、亚链烯基、亚环烷基或亚环烯基, R_3' 表示氢原子或以下通式 (3) 所示的基团, m 表示 0 或 1~20 的数字)



(式中 R_4' 表示由上述多元酸酐 (d) 衍生的碳原子数为 2~8 的有机基团)。

此外, 本发明提供这样的上述聚羧酸树脂, 其中具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a) 为以下通式 (4) 所示的环氧树脂。



(式中, R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别独立地表示氢原子或甲基, Y 表示缩水甘油基、 n 表示 0 或 1~10 数字)。

此外, 本发明提供这样的上述聚羧酸树脂, 其中乙烯性的不饱和单羧酸 (c) 为丙烯酸和/或甲基丙烯酸。

此外, 本发明提供这样的上述聚羧酸树脂, 其中二元酸 (b) 包含衣康酸作为必须成分。

此外, 本发明提供包含上述聚羧酸树脂、反应性稀释剂 (g) 和密封剂 (h) 的聚羧酸树脂组合物。

此外, 本发明进一步提供包含光聚合引发剂 (i) 的上述聚羧酸树脂组

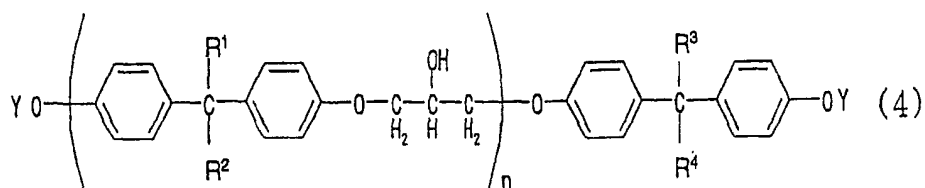
合物。

此外，本发明提供使上述聚羧酸树脂组合物固化后的固化物。

以下对本发明进行详细说明。

本发明的聚羧酸树脂可通过使 1 种或其以上具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a)、1 种或其以上碳原子数在 4~10 的以上通式 (1) 所示的二元酸 (b) 和 1 种或其以上乙烯性不饱和单羧酸 (c) 反应，获得直链状加成聚合物 (A)，使上述直链状加成聚合物 (A) 与 1 种或其以上多元酸酐 (d) 反应而获得。

本发明中使用的具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a)，只要在 1 分子中具有 2 个缩水甘油基，则可以无特别限定地使用。作为具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a) 的具体实例，可举出作为缩水甘油醚型的双酚型环氧树脂，例如双酚 A、双酚 F、双酚 S、四溴代双酚 A 和双酚芴等使双酚类和表氯醇和/或甲基表氯醇反应获得的产物，或者使双酚 A 的缩水甘油醚与上述酚类的缩合物和表氯醇和/或甲基表氯醇反应获得产物，使双酚和表氯醇和/或甲基表氯醇反应获得的产物（例如ジャパンエポキシエジン制造的 Epicoat YX-4000）；使二羟基萘和表氯醇和/或甲基表氯醇反应获得的产物（例如大日本油墨化学工业制造的 EPICLON HP-4032）；使烷基双酚和表氯醇和/或甲基表氯醇反应获得的产物（例如大日本油墨化学工业制造的 EPICLON EXA-7120）等；此外，还可举出缩水甘油酯型的二聚酸二缩水甘油酯、六氢化邻苯二甲酸二缩水甘油酯等、缩水甘油胺型的二缩水甘油基苯胺、二缩水甘油基甲苯胺等、脂环型的脂环式二环氧基缩醛、脂环式二环氧基己二酸酯、脂环式二环氧基羧酸酯，使上述环氧树脂与二异氰酸酯反应所得的具有噁唑烷酮环的产物（例如旭化成エポキシ制造的 アラルダイト AER4152）等，但不限于这些实例。此外，这些具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a) 可以使用 1 种或者将 2 种或其以上混合使用。其中特别优选的具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a) 是具有以下通式 (4) 所示结构的环氧树脂



(式中 R^1 、 R^2 、 R^3 和 R^4 分别独立地表示氢原子或甲基, Y 表示缩水甘油基、 n 表示 0 或 1~10 的数字), 由于其耐热性、耐化学品性优异, 并且在分子内具有 2 个缩水甘油基, 因此为在反应时不发生凝胶化, 以直链状增加分子量的环氧树脂。

在本发明中使用的二元酸 (b) 优选为碳原子数为 4~10 的、由上述通式 (1) 表示的物质 (式中, R_2' 表示碳原子数为 2~8 的亚烷基、羟基亚烷基、亚链烯基、亚环烷基或亚环烯基)。通过采用这种碳原子数和饱和或不饱和的链状或环状结构, 由具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a) 的缩水甘油基与二元酸 (b) 的羧基的反应生成的羟基在分子量化后的直链状加成聚合物 (A) 的重复单元中所占的比例变大, 可发挥快速的碱溶解性。

因此, 在二元酸 (b) 的碳原子数在 11 或其以上时, 不能获得作为本发明的目的的充分溶解于碱的聚羧酸树脂。另一方面, 当碳原子数在 10 或其以下时, 直链状加成聚合物 (A) 中羟基所占比例为足够溶解于碱的量, 因此优选, 进一步优选碳原子数在 8 或其以下, 更优选碳原子数在 6 或其以下。作为二元酸 (b), 可举出例如琥珀酸、富马酸、马来酸、戊二酸、衣康酸、己二酸、四氢邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、乙二醇·2 摩尔马来酸酐加成物等。特别是在采用衣康酸的情况下, 由于在该结构中具有乙烯性不饱和键, 因此使得本发明的聚羧酸树脂的固化性得到改善, 可获得良好的固化物, 因此优选。

此外, 作为与具有 2 个缩水甘油基的环氧树脂 (a) 反应的二元酸 (b), 也可以为具有羟基的羧酸, 由于使得由缩水甘油基和羧基反应生成的以上的直链状加成聚合物 (A) 具有的羟基增加, 因此在用于提高本发明的聚羧酸树脂的显影性、与基板的粘合性是有用的。作为具有羟基的羧酸, 可举出例如苹果酸、酒石酸、粘酸等。这些二元酸 (b) 可单独使用, 或者将

2种或其以上并用。

本发明中所用的乙烯性不饱和单羧酸(c)的作用是在本发明聚羧酸树脂的末端导入作为感光性基团的乙烯性不饱和基团的同时,控制直链状加成聚合物(A)的分子量。作为乙烯性不饱和单羧酸(c),可列举例如(甲基)丙烯酸、巴豆酸、肉桂酸等。此外,还可采用具有1个羟基和2个或其以上(甲基)丙烯酰基的多官能(甲基)丙烯酸酯与多元酸酐的反应物等,但优选(甲基)丙烯酸。

生成直链状加成聚合物(A)的情况下,二元酸(b)和乙烯性不饱和单羧酸(c)的比例,以前者:后者计,优选其摩尔比为1:20~5:1的范围内,更优选在1:5~1:1的范围内。乙烯性不饱和单羧酸(c)的比例低于5:1时,分子量增加得过大,使得本发明的聚羧酸树脂不适于作为感光性树脂材料,而比例超过1:20时,不能获得充分的增加分子量的效果。

此外,在生成直链状加成聚合物(A)的情况下,具有2个缩水甘油基的环氧树脂(a)与二元酸(b)和乙烯性不饱和单羧酸(c)的比例为,相对于每1当量的具有2个缩水甘油基的环氧树脂(a)的环氧基,二元酸(b)和乙烯性不饱和单羧酸(c)的羧基当量的和优选为0.9~1.1当量,更优选为0.95~1.05当量。当羧基当量不足0.9时,与多元酸酐(d)反应时容易发生凝胶化,而当超过1.1时,未反应的酸过多,倾向于使得配合油墨后的稳定性降低。

作为多元酸酐(d),可列举例如,马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、邻苯二甲酸酐、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、桥亚甲基四氢邻苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、苯四酸酐、二苯甲酮四羧酸酐等,这些酸酐可单独使用,也可将2种或其以上并用。多元酸酐(d)的加成量,以聚羧酸树脂的酸价计优选为20~120KOHmg/g,更优选在40~100KOHmg/g的范围内。

直链状加成聚合物(A)的分子量以聚苯乙烯换算的数均分子量计,在800~12000的范围内,优选在1200~8000的范围内。分子量不足800时,在加热干燥后不能获得无粘着性的涂膜,分子量超过12000时,对涂布性

能产生障碍，因此不优选。

聚羧酸树脂在上述通式(2)中， m 优选为0或1~20，更优选为0或1~10。

根据本发明的聚羧酸树脂的合成方法，与通常的聚羧酸的合成方法一样，采用酯化催化剂使各预定量的上述二元酸(b)和乙烯性不饱和单羧酸(c)与上述具有2个缩水甘油基的环氧树脂(a)反应，将反应生成的直链状加成聚合物(A)的1级和/或2级羟基与上述多元酸酐(d)通过采用催化剂进行开环加成反应，可进行合成，但对合成方法没有特别限制。

上述具有2个缩水甘油基的环氧树脂(a)、二元酸(b)和乙烯性不饱和单羧酸(c)的反应终点可通过酸价的降低或由红外分光确定在 910cm^{-1} 的环氧吸收峰的消失进行确认。例如，图1是示出了在实施例1中使用的双酚A型环氧树脂的红外吸收光谱的图。图2是示出了在实施例1所得的反应物(直链状加成聚合物)的红外吸收光谱的图。通过比较两个谱图，可确认 910cm^{-1} 的峰的消失。

此外，由上述反应所得的直链状加成聚合物(A)的1级和/或2级羟基与上述多元酸酐(d)的反应终点，可由红外分光确定在 1770cm^{-1} 和 1850cm^{-1} 的酸酐吸收峰的消失进行确认。例如，图3是示出了在实施例1中使用的四氢邻苯二甲酸酐的红外吸收光谱的图。图4是示出了在实施例1所得的聚羧酸树脂(A-1)的红外吸收光谱的图。通过比较两个谱图，可确认 1770cm^{-1} 和 1850cm^{-1} 的峰的消失。

根据本发明的另一方面，提供包含上述聚羧酸树脂、反应性稀释剂(g)和密封剂(h)的聚羧酸树脂组合物。此外，上述聚羧酸树脂组合物可含有光聚合引发剂(i)，可提供光固化型聚羧酸树脂组合物。此外，本发明还提供使上述聚羧酸树脂组合物和上述光固化型聚羧酸树脂组合物固化后的固化物。

在本发明的聚羧酸树脂组合物中可添加反应性稀释剂(g)。作为可利用的反应性稀释剂(g)，可列举例如：苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、 α -氯代甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、二乙烯基苯、邻苯二甲酸二烯丙酯、二烯丙基

苯腈酸酯等的芳香族乙烯基类单体类；乙酸乙烯酯、己二酸乙烯酯等的聚羧酸单体类；(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 β -羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、二(甲基)丙烯酸(二)乙二醇酯、(甲基)丙烯酸丙二醇(二)乙二醇酯、三羟甲基丙烷二(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、季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三(羟基乙基)异氰脲酸酯的三(甲基)丙烯酸酯等的(甲基)丙烯酸类单体、三烯丙基氰尿酸酯等，这些稀释剂可使用1种，也可以使用2种或以上。

反应性稀释剂(g)的配合量，相对于100重量份本发明的聚羧酸树脂的固体成分，优选在5~100重量份的范围内进行配合。

本发明的聚羧酸树脂组合物还可进行后固化(post-cure)，因此可使用密封剂(h)。密封剂(h)可列举出例如，线型酚醛型环氧树脂、双酚型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、脂环式环氧树脂、三缩水甘油基异氰脲酸酯等的环氧树脂，此外，还可与双氰胺、咪唑化合物等的环氧固化剂共同使用。

密封剂(h)的配合量，相对于1当量本发明的聚羧酸树脂的羧基，以密封剂(h)的环氧当量计，为0.5~2.0当量，优选在1.0~1.5当量的范围内配合。

为使本发明的聚羧酸树脂组合物在紫外线的照射下进行光固化，可添加光聚合引发剂(i)。作为可利用的光聚合引发剂(i)，可列举例如，苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚等的苯偶姻及其烷基醚类；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯代苯乙酮、4-(1-叔丁基二氧-1-甲基乙基)苯乙酮等的苯乙酮类；2-甲基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯代蒽醌等的蒽醌类；2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯代噻吨酮等的噻吨酮类；苯乙酮二甲基缩酮、苄基二甲基缩酮等的缩酮类；二苯甲酮、4-(1-叔丁基二氧-1-甲基乙基)二苯甲酮、3,3',4,4'-四(叔丁基二氧羰基)二苯甲酮等的二苯甲酮类；2-甲基-1-[4-(甲基硫代)苯基]-2-

吗啉代丙烷-1-酮或 2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉代苄基)丁酮-1; 酰基膦氧化物类和咕吨酮类。

光聚合引发剂(i)的配合量,相对于100重量份本发明的聚羧酸树脂的固体成分,优选以0.5~30重量份的比例进行配合。

此外,本发明的组合物还可根据需要含有滑石、粘土、硫酸钡等的填充材料、着色性颜料、消泡剂、偶合剂、流平剂等。

此外,本发明的组合物不仅可作为适于印刷线路基板的感光性抗蚀剂材料,而且可作为广泛的印刷版、液晶显示材料用、等离子显示器用的感光材料使用,其曝光灵敏度高,并且由碱水溶液进行的显影性良好。而且,该感光性树脂材料通过显影后的固化,可形成电特性、机械特性、耐热性、耐化学品性等优异的固化涂膜。

附图的简单说明

图1为示出了实施例1中使用的双酚A型环氧树脂的红外吸收光谱的图。

图2为示出了实施例1所得的反应物(直链状加成聚合物)的红外吸收光谱的图。

图3为示出了在实施例1中使用的四氢邻苯二甲酸酐的红外吸收光谱的图。

图4为示出了实施例1所得的聚羧酸树脂(A-1)的红外吸收光谱的图。

实施发明的最佳形式

以下示出实施例和比较例,对本发明作具体说明。另外,份和“%”没有特别说明的话,全部为重量基准。

[合成例1]

向四口烧瓶上设置有搅拌器、温度计、空气捕集管(air-trapping tub)、回流冷凝器的反应装置中加入186份双酚A型环氧树脂[アラルダイト AER2603、旭化成环氧株式会社制造、环氧当量为186]、32.5份衣康酸、

36 份丙烯酸、220 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.5KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 4000。

此后，加入 76 份四氢邻苯二甲酸酐，在 100℃下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 84.8 KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (A-1)。

[合成例 2]

向与合成例 1 一样的反应装置中，加入 190 份双酚 A 型环氧树脂[エポトクト YD-128、东都化成株式会社制造、环氧当量为 190]、39.0 份衣康酸、34.4 份甲基丙烯酸、236 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.8KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 4800。

此后，加入 91.3 份四氢邻苯二甲酸酐，在 100℃下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 95.0 KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (A-2)。

[合成例 3]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 186 份双酚 A 型环氧树脂[アラルダイト AER2603、旭化成环氧株式会社制造、环氧当量为 186]、40.2 份苹果酸、33.4 份甲基丙烯酸、202.9 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.6 KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 5600。

此后，加入 44.8 份衣康酸酐，在 100℃下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 73.7KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (A-3)。

[合成例 4]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 190 份双酚 A 型环氧树脂[エポトクト YD-128、东都化成株式会社制造、环氧当量为 190]、26.8 份衣康酸、51.7 份甲基丙烯酸、240.6 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份

甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.9 KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 2800。

此后，加入 92.5 份六氢邻苯二甲酸酐，在 100℃下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 93.2KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (A-4)。

[合成例 5]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 186 份双酚 A 型环氧树脂[アラルダイト AER2603、旭化成环氧株式会社制造、环氧当量为 186]、26.0 份衣康酸、51.7 份甲基丙烯酸、202.5 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.4 KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 2200。

此后，加入 40 份琥珀酸酐，在 100℃下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 73.9KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (A-5)。

[合成例 6]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 190 份双酚 A 型环氧树脂[エポト一ト YD-128、东都化成株式会社制造、环氧当量为 190]、46.9 份苹果酸、21.6 份丙烯酸、209.7 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.7 KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 7200。

此后，加入 56 份衣康酸酐，在 100℃下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 89.1KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (A-6)。

[合成例 7]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 170 份双酚 F 型环氧树脂[エポミック R110、三井化学株式会社制造、环氧当量为 170]、19.5 份衣康酸、50.4 份丙烯酸、210.6 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.3

KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 1600。

此后，加入 76 份四氢邻苯二甲酸酐，在 100℃ 下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 88.8KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (A-7)。

[合成例 8]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 170 份双酚 F 型环氧树脂[エポミック R110、三井化学株式会社制造、环氧当量为 170]、33.5 份苹果酸、36 份丙烯酸、211.9 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.7 KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 4400。

此后，加入 78.4 份衣康酸酐，在 100℃ 下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 123.5KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (A-8)。

[比较合成例 1]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 190 份双酚 A 型环氧树脂[エポト一ト YD-128、东都化成株式会社制造、环氧当量为 190]、72 份丙烯酸、225.3 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20 小时，得到酸价为 0.8KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 320。

此后，加入 76 份四氢邻苯二甲酸酐，在 100℃ 下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 83.0KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (B-1)。

[比较合成例 2]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 186 份双酚 A 型环氧树脂[アラルダイト AER2603、旭化成环氧株式会社制造、环氧当量为 186]、38.0 份四氢邻苯二甲酸酐、54 份丙烯酸、241.2 份乙基卡必醇乙酸酯、0.8 份三苯基膦和 0.2 份甲基氢醌，一边吹入空气，一边加热至 120℃，使其反应约 20

小时，得到酸价为 0.5KOHmg/g 的反应物。聚苯乙烯换算的数均分子量为 1600。

此后，加入 83.8 份四氢邻苯二甲酸酐，在 100℃下继续反应 6 小时，获得固体成分酸价为 85.5KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 % 的感光性聚羧酸树脂 (B-2)。

[比较合成例 3]

向与合成例 1 一样的反应装置中加入 153.6 份偏苯三酸酐、92.3 份丙烯酸羟乙酯，加热至 100℃，反应 5 小时，得到酸价为 182KOHmg/g 的半酯化物。此后加入 200 份乙基卡必醇乙酸酯，然后加入 33.2 份间苯二酸，752 份双酚 A 型环氧树脂[アラルダイト AER2603、旭化成环氧株式会社制造、环氧当量为 186]，加入 1 份氢醌后，添加 144 份丙烯酸和 2 份三苯基磷，一边吹入空气，一边在 120℃下进行 12 小时的酯化反应，得到酸价为 0.3KOHmg/g 的反应物。此后，加入 836.4 份乙基卡必醇乙酸酯和 379 份四氢邻苯二甲酸酐，在 100℃下继续反应 5 小时，获得固体成分酸价为 90.2KOHmg/g、固体成分浓度为 60.0 %、聚苯乙烯换算的数均分子量为 1900 的感光性聚羧酸树脂 (B-3)。

[实施例 1~8、比较例 1~比较例 3]

采用合成例 1~8、比较合成例 1~3 所得的感光性聚羧酸树脂 (A-1~A-8，和 B-1~B-3)，按照以下所示的配合比例配合各种成分，采用 3 根辊进行充分混炼，获得各种光固化型聚羧酸树脂组合物。将采用树脂 A-1、A-2、A-3、A-4、A-5、A-6、A-7、A-8、B-1、B-2 和 B-3 的组合物分别作为实施例 1、2、3、4、5、6、7、8 和比较例 1、2、3。

感光性聚羧酸树脂

(A-1~A-8、B-1~B-3) 的固体成分	100 份
丁基溶纤剂	10 份
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	20 份

2, 2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮	5 份
硫酸钡	57 份
二氧化硅微粉	2 份
酞菁绿	1 份
1, 3, 5-三缩水甘油基异氰脲酸酯	10 份
双氰胺	5 份

此后，在预先进行了面处理的印刷线路基板上采用丝网印刷方法涂布该固化型聚羧酸树脂组合物，使其厚度微达到 30 ~ 40 微米，在 80℃ 下进行 20 分钟的预备干燥后，冷却至室温，得到干燥涂膜。采用才一兮社制作所制造的平行超高压汞灯曝光装置对该涂膜进行 60 秒曝光，此后采用热风干燥器，在 150℃ 下进行 30 分钟的热处理，获得固化涂膜。

另外，根据以下所示的评价实验方法，对各种物理性能进行评价。评价结果示于表 1。

<指触干燥性>

在 80℃ 下进行了 20 分钟预备干燥后的干燥涂膜上设置灵敏度测定用梯级片(step tablet) (Kodak 14 级)，采用才一兮社制作所制造的平行超高压汞灯曝光装置对该涂膜进行 60 秒曝光，对剥离梯级片时产生的粘着性按照以下基准进行评价。

○：未感到粘着、梯级片可容易地剥离。

△：感到有一些粘着，梯级片虽然被捕集 (trapped)，但可剥离

×：有粘着性，在梯级片上附着油墨，难以剥离

<灵敏度>

在 80℃ 下进行了 20 分钟预备干燥后的干燥涂膜上设置灵敏度测定用梯级片 (Kodak 14 级)，采用才一兮社制作所制造的平行超高压汞灯曝光装置对该涂膜进行 60 秒曝光，采用 1% 的碳酸钠水溶液，以 2.0kgf/mm² 的喷射压力进行 60 秒显影后，测定曝光部分未除去部分的梯级的级数。数字越大，表示灵敏度越优异。

<显影性>

对 80℃ 下进行了 20 分钟预备干燥后的干燥涂膜采用 1 % 的碳酸钠水溶液, 以 2.0kgf/mm² 的喷射压力进行显影, 测定直至完全显影所需的时间(断点 break point)。数字越小, 表示显影性越优异。

<显影控制宽容度>

对 80℃ 下进行了 20 分钟预备干燥后的干燥涂膜和将预备干燥时间延长至 70 分钟所得的干燥涂膜采用 1 % 的碳酸钠水溶液, 以 2.0kgf/mm² 的喷射压力进行显影, 测定显影后是否存在涂膜。

○: 显影时间为 60 秒后, 目测无涂膜

△: 显影时间为 120 秒后, 目测无涂膜

×: 显影时间为 120 秒后, 目测有残留的涂膜

<焊剂耐热性>

基于 JIS C6481, 使固化涂膜漂浮在 260℃ 的焊剂浴中 10 秒的时间, 反复 3 次使得其整个表面均浸渍在焊剂浴中, 取出后, 观察其膨胀或剥离等的涂膜状态。

○: 外观无变化

×: 外观有变化

<耐溶剂性>

将固化涂膜浸渍在二氯甲烷中 30 分钟后, 评价涂膜状态。

○: 外观无变化

△: 外观有一点变化

×: 涂膜剥离

<压力蒸煮器 (PCT) 耐性>

将固化涂膜在 121℃、2 大气压、饱和蒸汽气氛下放置 100 小时后, 评价涂膜状态。

○: 未膨胀, 也未剥离

△: 有膨胀现象, 但未剥离

×: 有膨胀, 剥离现象

		实施例								比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	1	2	3
指触干燥性		○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	△
灵敏度		8	7	8	7	7	9	8	9	4	5	7
显影性(秒)		40	40	30	20	35	25	30	15	60 以上	50	60
显影控制	20 分	○	○	○	○	○	○	○	△	×	○	△
宽容度	70 分	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×
焊剂耐热性		○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐溶剂性		○	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△
PCT		○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×

本发明的聚羧酸树脂组合物显示出非粘着性，并且可维持感光性，在碱中迅速溶解，显影控制宽容度也良好，可获得耐热性、电绝缘性、耐化学品性优异的图案，适于作为印刷线路基板用的阻焊剂使用。

产业上的可利用性

根据本发明提供这样的聚羧酸树脂、聚羧酸树脂组合物及其固化物，其在预备加热干燥时可容易地干燥，显示出提高的非粘着性，光固化性和采用碱水溶液进行的显影性优异，并且固化后材料的电气特性、机械特性、耐热性、耐溶剂性、粘合性、柔性等的物理性状优异。

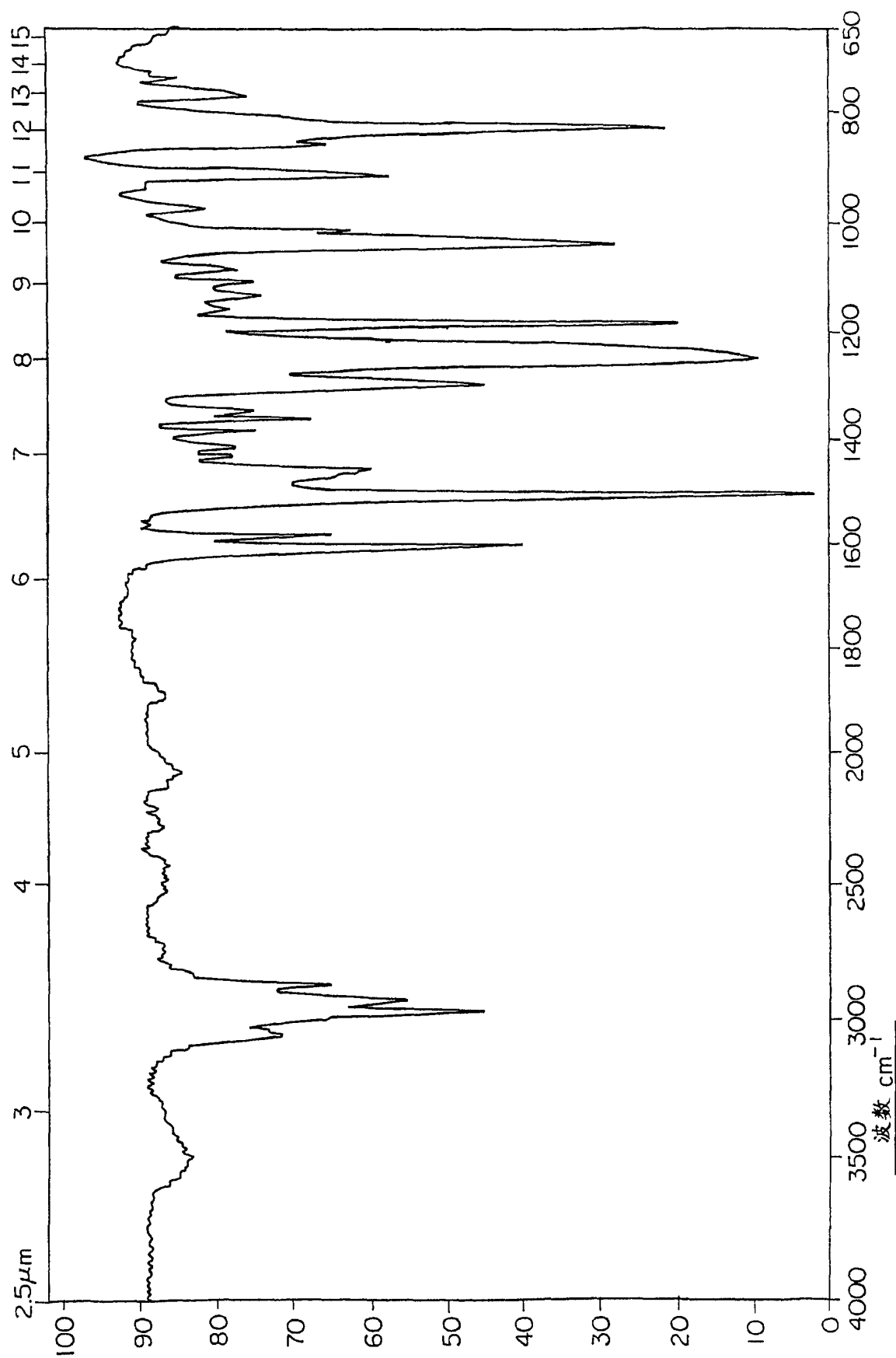


图 1

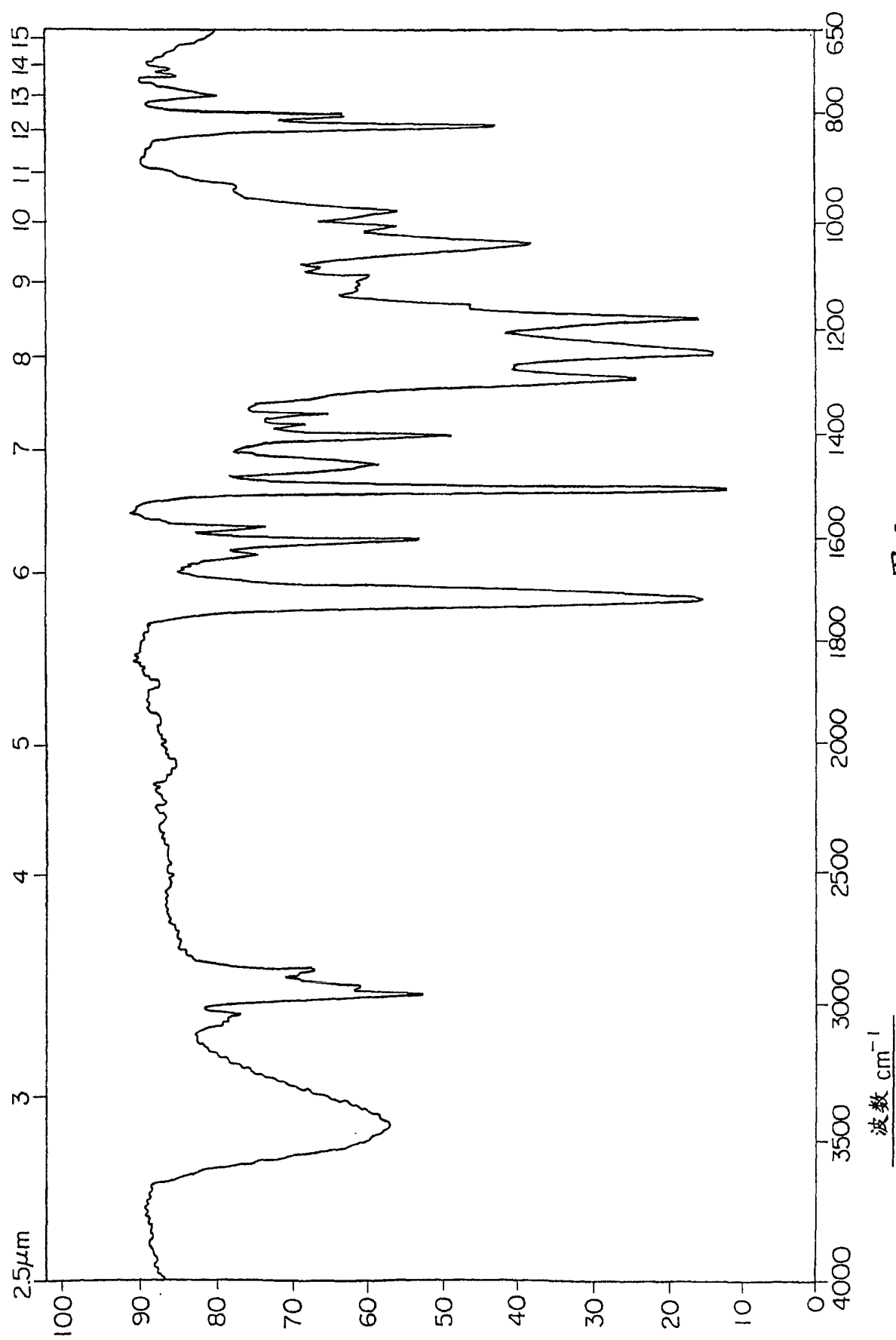


图 2

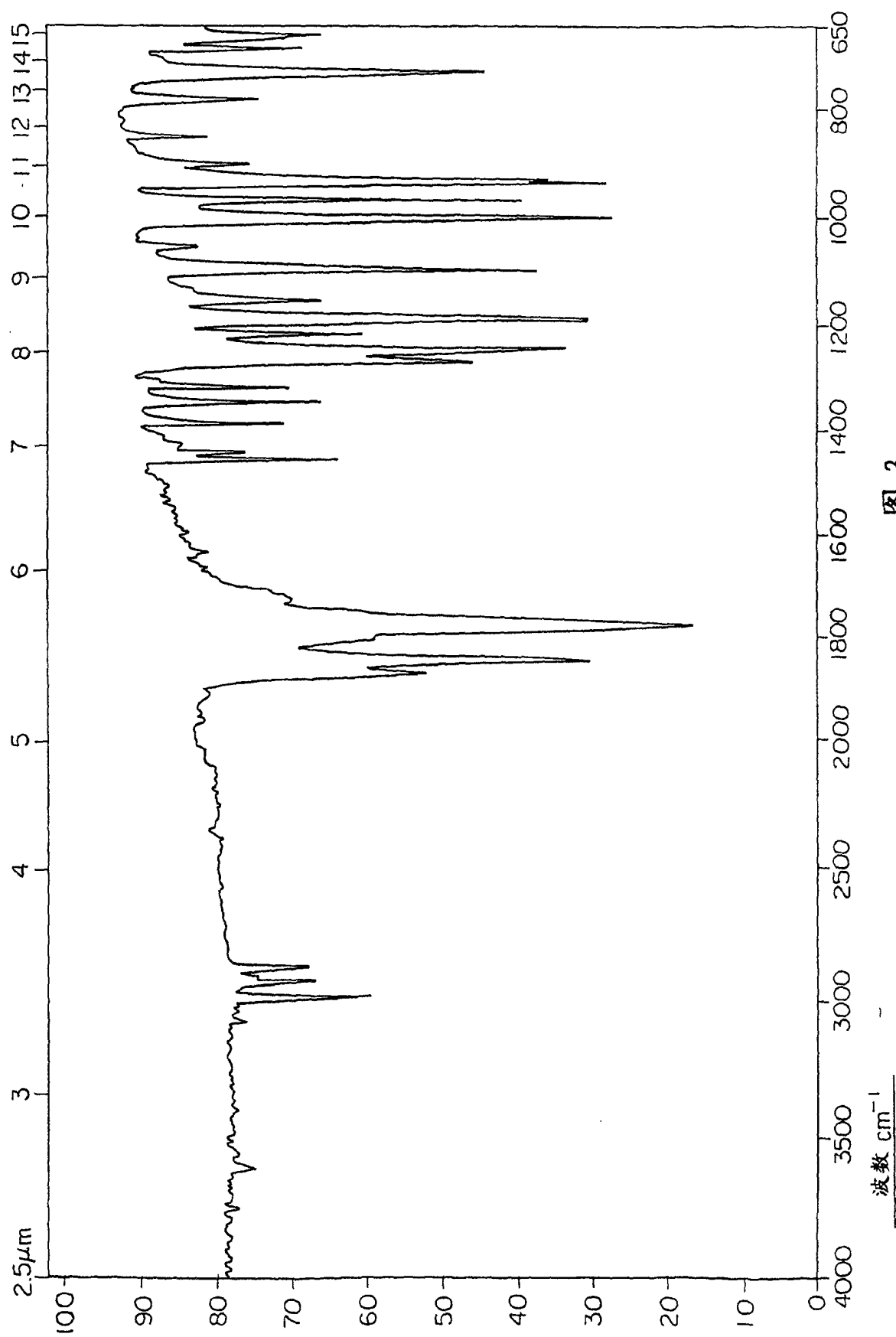


图 3

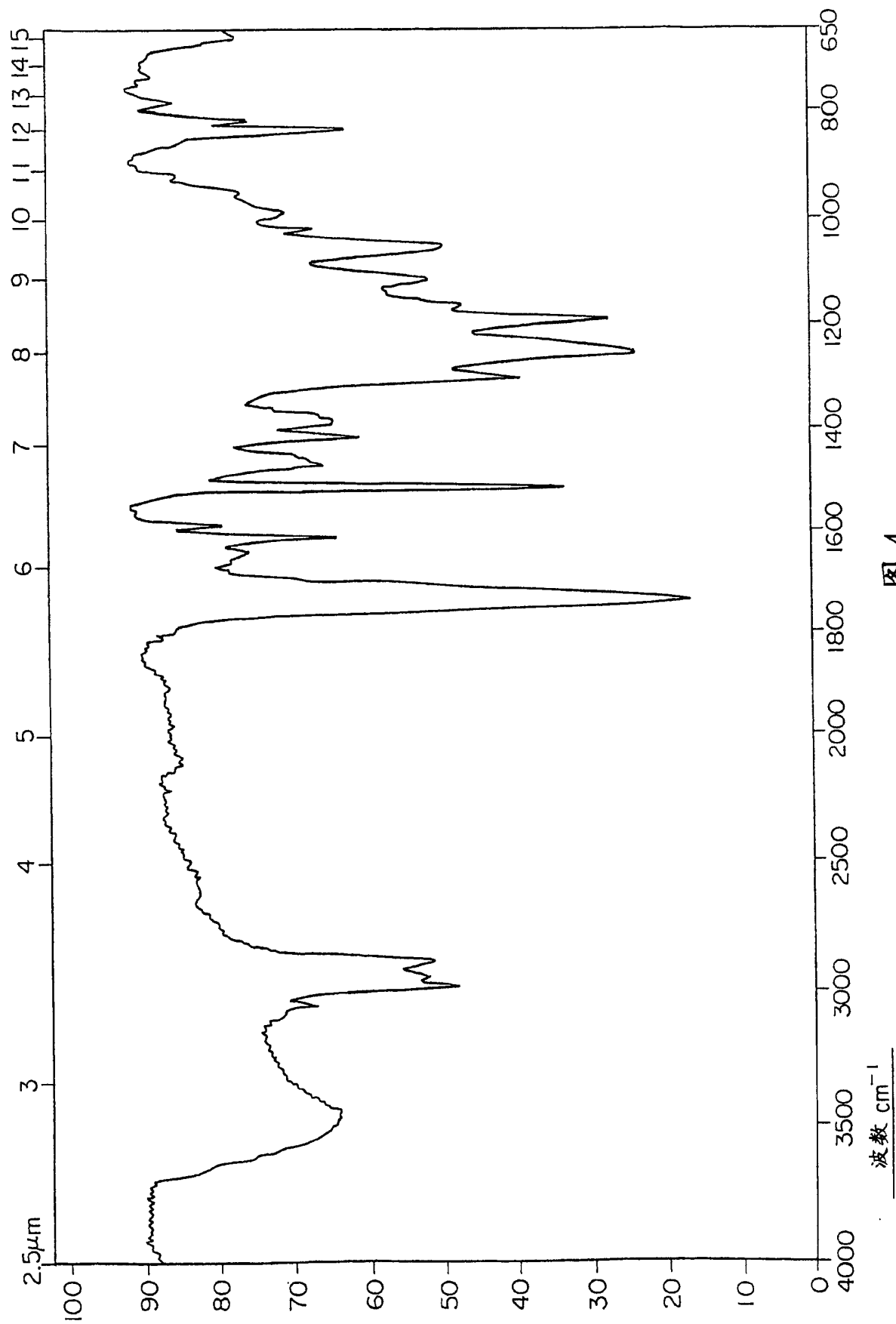


图 4