

(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101403859 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200810168327.4

10 行至第 33 页第 10 行、权利要求 1-18.

(22) 申请日 2008.09.26

CN 1307693 A, 2001.08.08, 全文.

CN 1705646 A, 2005.12.07, 全文.

CN 1927944 A, 2007.03.14, 全文.

(30) 优先权数据

2007-257359 2007.10.01 JP

审查员 刘倩

(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 有马圣夫 米田一善

(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 7/028(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

H05K 1/00(2006.01)

(56) 对比文件

CN 1945434 A, 2007.04.11, 说明书第 3 页第

权利要求书2页 说明书19页

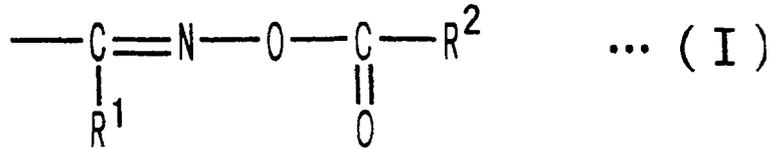
(54) 发明名称

感光性树脂组合物及其固化物

(57) 摘要

本发明提供一种感光性树脂组合物及其固化物以及由该固化物形成阻焊剂等固化覆膜的印刷电路板,其中该感光性树脂组合物可抑制制作挠性基板的工序及其后工序、部件安装工序中的加热引起的翘曲的产生,进一步,即使少量地添加光聚合引发剂也具有高感光度,也可激光直接曝光。感光性树脂组合物含有(A)含羧基树脂、(B)脲酯系光聚合引发剂、以及(C)在分子中具有2个以上烯属不饱和基团的化合物,并且该组合物可通过稀碱性水溶液显影,其中,相对于100质量份上述含羧基树脂(A),含有0.1~1.5质量份的比例的上述脲酯系光聚合引发剂(B)。

1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,该组合物含有 (A) 含羧基树脂、(B) 具有下述通式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂、以及 (C) 在分子中具有 2 个以上烯属不饱和基团的化合物,并且该组合物可通过稀碱性水溶液显影,其中,相对于 100 质量份上述含羧基树脂 (A),含有 0.1 ~ 1.5 质量份的比例的上述脲酯系光聚合引发剂 (B),



式中, R^1 表示氢原子;苯基,可被碳数 1 ~ 6 的烷基、苯基、或卤素原子取代;碳数 1 ~ 20 的烷基,可被 1 个以上羟基取代,在烷基链的中间可具有 1 个以上氧原子;碳数 5 ~ 8 的环烷基;碳数 2 ~ 20 的烷酰基或苯甲酰基,可被碳数 1 ~ 6 的烷基或苯基取代;

R^2 表示苯基,可被碳数 1 ~ 6 的烷基、苯基或卤素原子取代;碳数 1 ~ 20 的烷基,可被 1 个以上羟基取代,在烷基链的中间可具有 1 个以上氧原子;碳数 5 ~ 8 的环烷基;碳数 2 ~ 20 的烷酰基或苯甲酰基,可被碳数 1 ~ 6 的烷基或苯基取代,

所述 (A) 含羧基树脂使用以下列举的化合物:

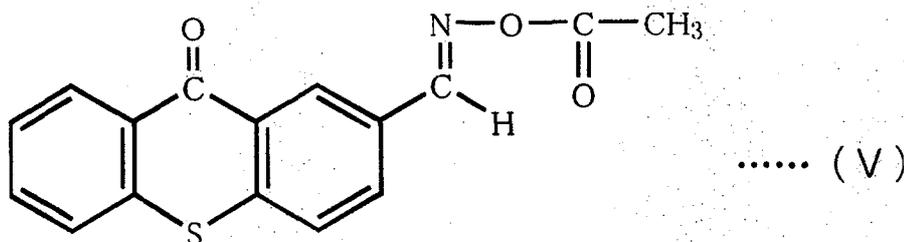
A-2: 二异氰酸酯与包括双酚 A 型环氧树脂、加氢双酚 A 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、联二甲酚型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂在内的 2 官能环氧树脂的 (甲基) 丙烯酸酯或其部分酸酐改性物、含羧基二醇化合物通过加成聚合反应而得到的感光性的含羧基聚氨酯树脂;

A-3: 在前述 A-2 的树脂的合成中,添加包括 (甲基) 丙烯酸羟烷基酯在内的分子内具有 1 个羟基和 1 个以上 (甲基) 丙烯酸酯基的化合物,得到末端 (甲基) 丙烯酸酯化了的含羧基聚氨酯树脂;

A-6: 用环氧氯丙烷将 2 官能的固态环氧树脂的羟基进一步环氧化,使所得到的多官能环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸反应,在所生成的羟基上加成 2 元酸酐而得到的感光性的含羧基树脂,

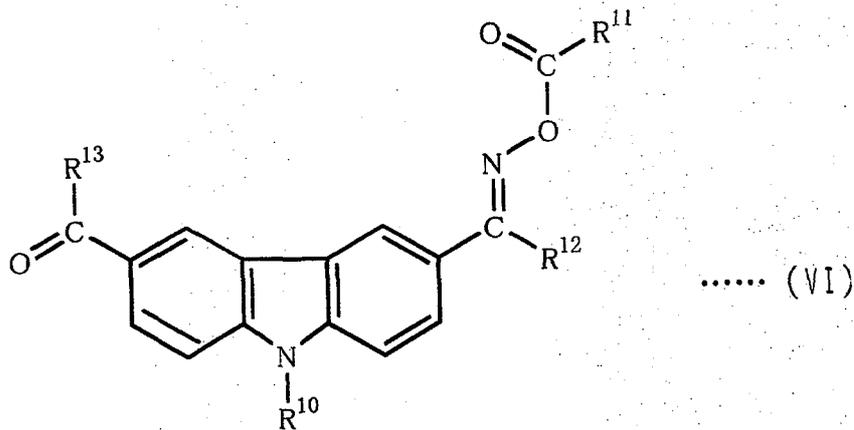
前述 A-2、A-3 的树脂的合成所使用的二异氰酸酯为不具有苯环的二异氰酸酯,前述 A-6 的树脂的合成所使用的多官能以及 2 官能环氧树脂为具有双酚 A 骨架、双酚 F 骨架、联苯骨架、联二甲酚骨架的线状结构的化合物及其加氢化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物,其特征在于,前述脲酯系光聚合引发剂 (B) 为下述式 (V) 所示的脲酯系光聚合引发剂,



3. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物,其特征在于,前述脲酯系光聚合引发剂

(B) 为下述式 (VI) 所示的脲酯系光聚合引发剂,



式中, R^{10} 表示氢原子; 卤素原子; 碳数 1 ~ 12 的烷基; 环戊基; 环己基; 苯基; 苄基; 苯甲酰基; 碳数 2 ~ 12 的烷酰基; 碳数 2 ~ 12 的烷氧羰基, 构成烷氧基的烷基的碳数为 2 以上的情况下, 烷基可被 1 个以上羟基取代, 在烷基链的中间可具有 1 个以上氧原子; 或者苯氧羰基,

R^{11} 、 R^{13} 各自独立地表示苯基, 可被碳数 1 ~ 6 的烷基、苯基或卤素原子取代; 碳数 1 ~ 20 的烷基, 可被 1 个以上羟基取代, 在烷基链的中间可具有 1 个以上氧原子; 碳数 5 ~ 8 的环烷基; 碳数 2 ~ 20 的烷酰基或者苯甲酰基, 可被碳数 1 ~ 6 的烷基或苯基取代,

R^{12} 表示氢原子; 苯基可被碳数 1 ~ 6 的烷基、苯基或卤素原子取代; 碳数 1 ~ 20 的烷基, 可被 1 个以上羟基取代, 在烷基链的中间可具有 1 个以上氧原子; 碳数 5 ~ 8 的环烷基; 碳数 2 ~ 20 的烷酰基或者苯甲酰基, 可被碳数 1 ~ 6 的烷基或苯基取代。

4. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于, 作为光聚合引发剂, 除前述脲酯系光聚合引发剂 (B) 以外, 还包含在 150°C 挥发 50% 以上的光聚合引发剂 (B1a)。

5. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物, 其特征在于, 还含有热固化性成分 (D)。

6. 根据权利要求 1 ~ 5 任一项所述的感光性树脂组合物, 其特征在于, 干燥涂膜在 355nm 下的吸光度在干燥膜厚 25 μm 时为 0.3 ~ 1.2 的范围内。

7. 一种感光性的干膜, 其通过在载体膜上涂布并干燥前述权利要求 1 ~ 5 任一项所述的感光性树脂组合物而得到。

8. 一种固化物, 其通过在铜上对前述权利要求 1 ~ 5 任一项所述的感光性树脂组合物、或者前述权利要求 7 所述的干膜进行光固化而得到。

9. 一种固化物, 其通过激光振荡光源对前述权利要求 1 ~ 5 任一项所述的感光性树脂组合物、或者前述权利要求 7 所述的干膜进行光固化而得到。

10. 一种具有固化覆膜的印刷电路板, 该固化覆膜是通过最大波长为 350 ~ 410nm 的激光对前述权利要求 1 ~ 5 任一项所述的感光性树脂组合物、或者前述权利要求 7 所述的干膜进行光固化, 然后进行热固化而得到的。

感光性树脂组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于形成低翘曲性所要求的薄的印刷电路板、尤其挠性电路板的阻焊剂、树脂绝缘层等的挠性固化覆膜的感光性树脂组合物、其固化物以及具有其固化覆膜的印刷电路板。

背景技术

[0002] 以往，挠性电路板使用在被称为覆盖膜 (coverlay) 的聚酰亚胺薄膜上涂布了粘接剂的绝缘薄膜，并将此绝缘薄膜加压冲裁加工后进行层压、再在用压力机加压的条件下进行热固化，由此制成形成有电路的挠性基板的表面的覆盖层。该覆盖膜由作为基底的聚酰亚胺薄膜和作为粘结剂层的低收缩热固化性树脂构成，因此可以使层压后和加压固化后的翘曲非常小、而且此后的增强板的贴合、热固化后和部件安装的再流焊 (Reflowsoldering) 时的翘曲也非常少，被大量使用到挠性基板用途中。

[0003] 然而，由于加压进行冲裁加工，因此存在如下缺点，即，难以微细加工，并且，在与形成有电路的电路板层压时，位置对准精度不好。

[0004] 对此，提出了将碱显影性感光性树脂组合物或其干膜作为感光性覆盖膜，例如在专利文献 1 (日本特开 2000-131836 号公报) 中提出了含有具有羧基的尿烷丙烯酸酯、光聚合引发剂、稀释剂以及 2 官能以上环氧树脂的感光性树脂组合物，其中具有羧基的尿烷丙烯酸酯是通过使 (a) 具有 2 个以上羟基和 1 个以上羧基的化合物、(b) 具有 6 元环结构的 2 官能以上的多异氰酸酯和 (c) 具有羟基的 (甲基) 丙烯酸酯进行反应而获得的。

[0005] 可是，由于是光固化性、热固化性的组合物，因此交联导致固化收缩，在光固化后和热固化后产生翘曲。

[0006] 进一步，作为低翘曲性的组合物，专利文献 2 (日本特开 2005-10318 号公报) 中提出了在电路基板的阻焊剂中使用的感光性树脂组合物，该感光树脂组合物含有：活性能量射线固化性树脂，其包含含羧基的尿烷改性环氧 (甲基) 丙烯酸酯；活性能量射线固化性不饱和化合物，其在 1 分子中具有 1 个或 2 个烯属不饱和键；光聚合引发剂；稀释剂和热固化性环氧化合物，在专利文献 3 (WO 2004/079452 号公报) 中提出了一种感光性树脂组合物，该感光性树脂组合物含有碱性水溶液可溶性聚氨酯树脂、光聚合引发剂和反应性交联剂。进一步，在专利文献 4 (日本特开 2002-229201 号公报) 中提出了一种感光性组合物，该感光性组合物含有：光固化成分，其包含具有羧基的尿烷 (甲基) 丙烯酸酯化合物和除此以外的具有烯属不饱和基团的化合物；热固化性树脂；光聚合引发剂；热聚合催化剂。

[0007] 这些组合物固化后的翘曲为充分小的值，但实际使用于挠性电路板时具有以下缺点：由增强板贴合工序引起的后加热以及部件安装时的加热而导致产生翘曲。

[0008] 进一步，近年来，以提高位置对准精度为目的的激光直接曝光引起关注，但使用前述这样的现有的感光性树脂组合物时，存在需要大量曝光量、曝光需要时间的问题。

[0009] 专利文献 1：日本特开 2000-131836 号公报 (权利要求书)

[0010] 专利文献 2：日本特开 2005-10318 号公报 (权利要求书)

[0011] 专利文献 3 :W02004/079452 号公报 (权利要求书)

[0012] 专利文献 4 :日本特开 2002-229201 号公报 (权利要求书)

发明内容

[0013] 发明要解决的问题

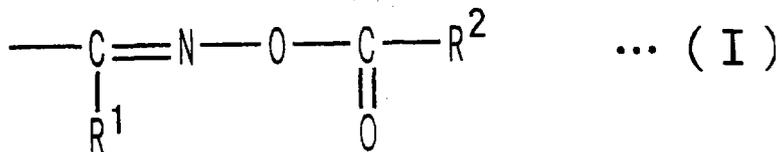
[0014] 本发明是为了解决前述现有技术的问题而进行的,其主要目的在于提供一种感光性树脂组合物,其可抑制由制作挠性基板的工序及其后工序、部件安装工序中的加热引起翘曲的产生,进一步,光聚合引发剂即使少量的添加也具有高感光度,也可激光直接曝光,而且可形成与现有的阻焊剂组合物同样的对于各种基材的密合性、焊料耐热性、耐湿性、耐化学药品性、电绝缘性等诸特性优异的固化覆膜的图案。

[0015] 进一步本发明的目的在于提供一种固化物,其为通过使用这样的感光性树脂组合物而获得的上述诸特性优异的固化物;还提供一种印刷电路板、尤其是挠性印刷电路板,其由该固化物形成阻焊剂等的固化覆膜而成。

[0016] 解决问题的方法

[0017] 为了实现前述目的,根据本发明可提供一种感光性树脂组合物,其特征在于,该组合物含有:(A)含羧基树脂、(B)具有下述通式(I)所示的基团的脲酯系光聚合引发剂、以及(C)在分子中具有2个以上烯属不饱和基团的化合物,并且该组合物可通过稀碱性水溶液显影,其中相对于100质量份上述含羧基树脂(A),含有0.1~1.5质量份的比例的上述脲酯系光聚合引发剂(B)。

[0018]



[0019] 式中,R¹表示氢原子、苯基(可被碳数1~6的烷基、苯基或卤素原子取代)、碳数1~20的烷基(可被1个以上羟基取代,在烷基链的中间可具有1个以上氧原子)、碳数5~8的环烷基、碳数2~20的烷酰基或苯甲酰基(可被碳数1~6的烷基或苯基取代);R²表示苯基(可被碳数1~6的烷基、苯基或卤素原子取代)、碳数1~20的烷基(可被1个以上羟基取代,在烷基链的中间可具有1个以上氧原子)、碳数5~8的环烷基、碳数2~20的烷酰基或苯甲酰基(可被碳数1~6的烷基或苯基取代)。

[0020] 优选的实施方式中,从低翘曲性的观点出发,前述含羧基树脂(A)为具有双酚A、双酚F、联苯、联二甲酚骨架或其加氢骨架结构的树脂,或者为具有尿烷结构的树脂。此外,从光固化性的观点出发,前述含羧基树脂(A)优选为具有2个以上自由基聚合性不饱和双键的感光性树脂。再者,前述感光性树脂组合物其干燥涂膜在355nm下的吸光度优选在干燥膜厚25μm时为0.3~1.2的范围内。此外,从提高固化覆膜的耐热性等特性的观点出发,本发明的感光性树脂组合物优选含有热固化性成分(D)。

[0021] 前述感光性树脂组合物可以为液体形态和干膜形态的任一种。

[0022] 再者,根据本发明可提供在铜上对前述感光性树脂组合物或者其干膜进行光固化

而得到的固化物、尤其是通过激光振荡光源进行光固化而得到的固化物,以及用最大波长为 350 ~ 410nm 的激光进行光固化后进行热固化而得到的具有固化覆膜的印刷电路板。

[0023] 发明效果

[0024] 本发明的感光性树脂组合物中,作为与含羧基树脂 (A) 和在分子中具有 2 个以上烯属不饱和基团的化合物 (C) 共同配合的光聚合引发剂,含有具有前述通式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂 (B),所以可抑制由制作挠性基板的工序及其后工序、部件安装工序中的加热引起的翘曲的产生,此外,相对于 100 质量份上述含羧基树脂 (A),即使含有 0.1 ~ 1.5 质量份的比例少量的上述脲酯系光聚合引发剂 (B),也具有高感光度,也可激光直接曝光。另外,本发明的感光性树脂组合物为可通过稀碱性水溶液显影的组合物,且可以形成不但具有低翘曲性,而且与现有的阻焊剂组合物同样的对于各种基材的密合性、焊料耐热性、耐湿性、耐化学药品性、耐化学镀金性、电绝缘性等诸特性优异的固化覆膜的图案。因而,本发明的感光性树脂组合物利于在印刷电路板、尤其是挠性印刷电路板的阻焊剂、树脂绝缘层等固化覆膜的形成上使用。

具体实施方式

[0025] 本发明人等发现,后加热工序以及部件安装时的翘曲是由光聚合性引发剂的挥发引起的,而且组合物的吸光度对翘曲有很大的影响。本发明人等针对这些现象进行了深入研究,结果发现,作为与含羧基树脂 (A) 以及在分子中具有 2 个以上烯属不饱和基团的化合物 (C) 共同配合的光聚合引发剂,使用具有前述通式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂 (B) 时,可以得到即使少量的添加也具有充分的光特性、也可激光直接曝光的感光性树脂组合物,从而完成了本发明。

[0026] 下面对本发明的感光性树脂组合物的各成分进行说明。

[0027] 首先,作为含羧基树脂 (A),可使用其本身不具有烯属不饱和双键的含羧基树脂、具有烯属不饱和双键的感光性的含羧基树脂中的任一个,不限于于特定的物质,但特别适于使用以下列举的化合物(可以为低聚物和聚合物中的任一个)。

[0028] (1) (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、异丁烯等具有不饱和双键的化合物通过共聚而得到的含羧基树脂。

[0029] (2) 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与二羟甲基丙酸、二羟甲基丁酸等含羧基二醇化合物、以及聚碳酸酯系多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚烯烃系多元醇、丙烯酸酯系多元醇、双酚 A 系烯化氧加成物二醇、具有酚羟基和醇羟基的化合物等二醇化合物通过加成聚合反应而得到的含羧基聚氨酯树脂。

[0030] (3) 二异氰酸酯与双酚 A 型环氧树脂、加氢双酚 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、联二甲酚型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂等 2 官能环氧树脂的 (甲基)丙烯酸酯或其部分酸酐改性物、含羧基二醇化合物以及二醇化合物通过加成聚合反应而得到的感光性的含羧基聚氨酯树脂。

[0031] (4) 在前述 (2) 或 (3) 的树脂的合成中,添加 (甲基)丙烯酸羟烷基酯等分子内具有 1 个羟基和 1 个以上 (甲基)丙烯酸酯基的化合物,得到末端 (甲基)丙烯酸酯化了的含羧基聚氨酯树脂。

[0032] (5) 在前述 (2) 或 (3) 的树脂的合成中, 添加异佛尔酮二异氰酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯的等摩尔反应物等分子内具有 1 个异氰酸酯基和 1 个以上 (甲基) 丙烯酸酯基的化合物, 得到末端 (甲基) 丙烯酸酯化了的含羧基聚氨酯树脂。

[0033] (6) 使后述的多官能 (固体) 环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸反应, 在生成的羟基上加成 2 元酸酐而得到的感光性的含羧基树脂。

[0034] (7) 用环氧氯丙烷将 2 官能 (固态) 环氧树脂的羟基进一步环氧化, 使所得到的多官能环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸反应, 在所生成的羟基上加成 2 元酸酐而得到的感光性的含羧基树脂。

[0035] (8) 使后述 2 官能氧杂环丁烷树脂与二羧酸反应, 对所生成的伯羟基加成 2 元酸酐而得到的含羧基聚酯树脂。

[0036] (9) 对上述树脂 (1) ~ (8) 进一步加成 1 分子内具有 1 个环氧基和 1 个以上 (甲基) 丙烯酸酯基的化合物而得到感光性的含羧基树脂。

[0037] 这些含羧基树脂中优选的树脂, 在前述 (2) ~ (5) 的树脂的合成所使用的具有异氰酸酯基的化合物 (也包括二异氰酸酯) 为不具有苯环的二异氰酸酯的情况下、以及前述 (6)、(7) 的树脂的合成所使用的多官能以及 2 官能环氧树脂为具有双酚 A 骨架、双酚 F 骨架、联苯骨架、联二甲酚骨架的线状结构的化合物及其加氢化合物的情况下, 从挠性等观点出发优选。另外, 在其它方面, 前述 (2) ~ (5) 的树脂以及它们的如前述 (9) 那样的改性物在主链上具有尿烷键, 对翘曲而言是优选的。另外, 前述 (1)、(2)、(8) 以外的树脂由于在分子内具有感光性基团 (自由基聚合性不饱和双键), 故从光固化性方面出发是优选的。

[0038] 另外, 在本说明书中, (甲基) 丙烯酸酯是统称丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯以及它们的混合物的术语, 其它类似表达也一样。

[0039] 前述那样的含羧基树脂 (A) 由于主链聚合物的侧链上具有多个游离的羧基, 因此可利用稀碱性水溶液进行显影。

[0040] 另外, 前述含羧基树脂 (A) 的酸值期望为 40 ~ 200mgKOH/g 的范围, 更优选为 45 ~ 120mgKOH/g 的范围。含羧基树脂 (A) 的酸值不足 40mgKOH/g 时, 难以碱显影, 另一方面, 超过 200mgKOH/g 时, 显影液使得曝光部的溶解加重, 因此线变得过细, 根据情况, 有时曝光部和未曝光部无区别地被显影液溶解剥离, 难以形成正常的抗蚀图案, 故不优选。

[0041] 另外, 前述含羧基树脂 (A) 的重均分子量根据树脂骨架而异, 通常期望为 2000 ~ 150000 的范围、更优选为 5000 ~ 100000 的范围。重均分子量不足 2000 时, 涂膜的不粘性能差, 曝光后的涂膜的耐湿性不好, 显影时产生膜减少, 分辨率很差。另一方面, 重均分子量超过 150000 时, 显影性非常差, 贮存稳定性恶化。

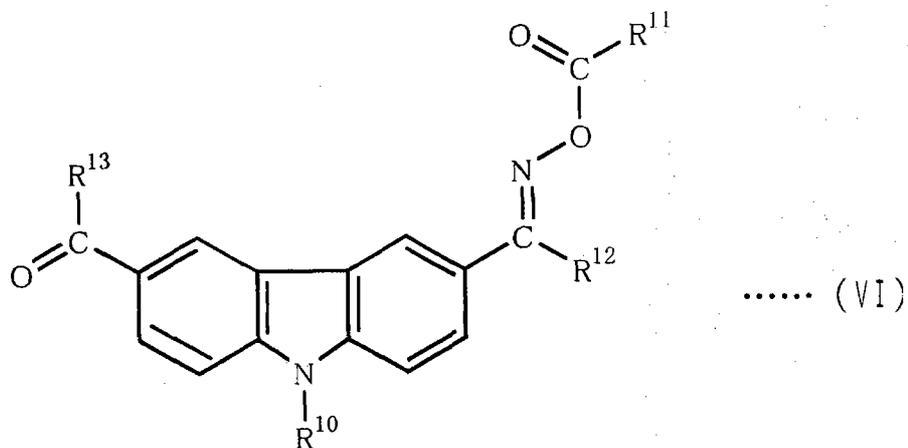
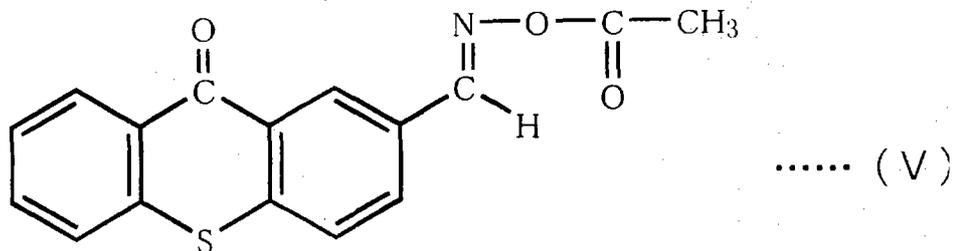
[0042] 这样的含羧基树脂 (A) 的配合量期望在全部组合物中为 20 ~ 60 质量% 的范围、优选为 30 ~ 50 质量% 的范围。比上述范围少时, 涂膜强度降低, 故不优选。另一方面, 比上述范围多时, 组合物的粘性变高, 或者涂布性等降低, 故不优选。

[0043] 接着, 本发明使用的具有前述通式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂 (B) 具有如下效果: 即使少量也具有充分的感光度; 防止由后加热以及部件安装时引发剂挥发导致的翘曲。通常, 感光性覆盖膜和阻焊剂所使用的感光性组合物中, 相对于 100 质量份含羧基树脂, 含有光聚合引发剂为 5 ~ 20 质量份。可是, 相对于 100 质量份含羧基树脂 (A), 具有前述通式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂 (B) 为 0.1 ~ 1.5 质量份是足够的, 进一

步提供部件安装后的翘曲少的固化物。这个是考虑到如下的情况：大量含有光聚合引发剂的组合物的情况下，后加热或者部件安装的再流焊时可能光聚合引发剂会挥发，因体积收缩而导致翘曲的产生。这些从其它的方面看，组合物的热固化时光聚合引发剂大部分挥发的情况下，即使比较多地添加也没有问题。也就是说，挠性基板的制作工序为光固化→热固化→后加热→部件安装（再流焊），若列举一般的例子，其温度历程为光固化（20～30℃、数秒）→热固化（140～160℃、30～60分钟）→后加热（150～170℃、2小时）→部件安装（240～260℃、数秒～数十秒）。在此，热固化时大部分挥发的光聚合引发剂在主固化后再挥发的成分几乎没有残留，被认为不会导致后加热和部件安装时体积收缩。作为那样的光聚合引发剂，可列举出在150℃加热时减少50%以上的化合物，后述的(B1a)合适。

[0044] 作为具有前述通式(I)所示的基团的脲酯系光聚合引发剂(B)，优选列举出下述式(V)所示的2-(乙酰氧基亚氨基甲基)噻吨-9-酮、下述通式(VI)和(VII)所示的化合物。

[0045]

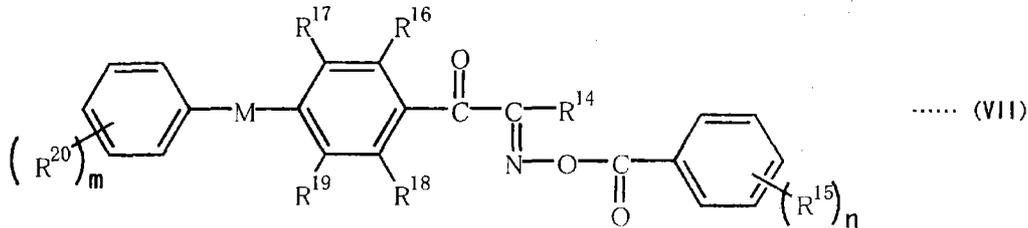


[0046] 式中， R^{10} 表示氢原子、卤素原子、碳数1～12的烷基、环戊基、环己基、苯基、苄基、苯甲酰基、碳数2～12的烷酰基、碳数2～12的烷氧羰基（构成烷氧基的烷基的碳数为2以上的情况下，烷基可被1个以上羟基取代，在烷基链的中间可具有1个以上氧原子）、或者苯氧羰基。

[0047] R^{11} 、 R^{13} 各自独立地表示苯基（可被碳数1～6的烷基、苯基或卤素原子取代）、碳数1～20的烷基（可被1个以上羟基取代，在烷基链的中间可具有1个以上氧原子）、碳数5～8的环烷基、碳数2～20的烷酰基或者苯甲酰基（可被碳数1～6的烷基或苯基取代）。

[0048] R^{12} 表示氢原子、苯基（可被碳数 1～6 的烷基、苯基或卤素原子取代）、碳数 1～20 的烷基（可被 1 个以上羟基取代，在烷基链的中间可具有 1 个以上氧原子）、碳数 5～8 的环烷基、碳数 2～20 的烷酰基或者苯甲酰基（可被碳数 1～6 的烷基或苯基取代）。

[0049]



[0050] 式中， R^{14} 和 R^{15} 各自独立地表示碳数 1～12 的烷基，M 表示 S、O 或 NH， R^{16} 、 R^{17} 、 R^{18} 、 R^{19} 和 R^{20} 各自独立地表示氢原子或者碳数 1～6 的烷基，m 和 n 表示 0～5 的整数。

[0051] 在前述的脲酯系光聚合引发剂 (B) 中，更优选前述式 (V) 所示的 2-(乙酰氧基亚氨基甲基) 噻吨-9-酮、以及式 (VI) 所示的化合物。作为市售品，可列举出 Ciba Specialty Chemicals 公司生产的 CGI-325、IRGACURE OXE01、IRGACURE OXE02 等。

[0052] 前述这些脲酯系光聚合引发剂可以单独使用或组合 2 种以上使用。

[0053] 如前述，相对于 100 质量份前述含羧基树脂 (A)，前述的脲酯系光聚合引发剂 (B) 的最适量为 0.1～1.5 质量份是足够的，但为了进一步确保光反应，可添加前述脲酯系以外的光聚合引发剂 (B1) 或光聚合助剂 (B2)。从降低由后加热导致的翘曲这样的目的出发，相对于 100 质量份前述含羧基树脂 (A)，添加的其它引发剂的配合量的总量优选为 6 质量份以下，更优选为 5 质量份以下。进一步，作为例外，在热固化工序 (150℃ 左右的加热) 中挥发的光聚合引发剂 (B1a) 即使添加地比上述范围多，后加热工序时对挥发也无影响，可按照目的地实现低翘曲。这样的加热挥发性的光聚合引发剂 (B1a) 可用热重分析和顶空 GC-MS 等简单地分析来选择，在 150℃ 的热固化前后，挥发的光聚合引发剂的量急剧地 (50% 以上) 变化的化合物是合适的。作为具体的例子，可列举出 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙酮-1，作为市售品，可列举出 Ciba Specialty Chemicals 公司生产的 IRGACURE907。

[0054] 另外，作为在 150℃ 不挥发但可少量添加的光聚合引发剂，可列举出 2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁烷-1-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。作为市售品可列举出 Ciba Specialty Chemicals 公司生产的 IRGACURE369、IRGACURE379 等。

[0055] 另外，作为酰基氧化膦系引发剂，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 公司生产的 Lucirin TPO、Ciba Specialty Chemicals 公司生产的 IRGACURE819 等。

[0056] 另外，作为可用于本发明的感光性树脂组合物的引发助剂和敏化剂，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、咕吨酮化合物以及叔胺化合物等。

[0057] 若列举出苯偶姻化合物的具体例子，则例如是苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、

苯偶姻异丙醚。

[0058] 若列举出苯乙酮化合物的具体例子,则例如是苯乙酮、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。

[0059] 若列举出蒽醌化合物的具体例子,则例如是2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌。

[0060] 若列举出噻吨酮化合物的具体例子,则例如是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。

[0061] 若列举出缩酮化合物的具体例子,则例如是苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮。

[0062] 若列举出二苯甲酮化合物的具体例子,则例如是二苯甲酮、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。

[0063] 若列举出叔胺化合物的具体例子,则例如是乙醇胺化合物、具有二烷基氨基苯结构的化合物,例如4,4'-二甲氨基二苯甲酮(日本曹达公司制造的NISSOCURE MABP)、4,4'-二乙氨基二苯甲酮(Hodogaya Chemical Co., LTD. 制EAB)等二烷基氨基二苯甲酮、7-(二乙氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮(7-(二乙氨基)-4-甲基香豆素)等含二烷基氨基的香豆素化合物、4-二甲氨基安息香酸乙酯(日本化药公司KAYACURE EPA)、2-二甲氨基安息香酸乙酯(International Bio-Synthetics公司制造的Quantacure DMB)、4-二甲氨基安息香酸(正丁氧基)乙酯(International Bio-Synthetics公司制造的Quantacure BEA)、对二甲氨基安息香酸异戊基乙酯(日本化药公司制KAYACUREDMBI)、4-二甲氨基安息香酸-2-乙基己酯(Van Dyk公司制Esolol507)以及4,4'-二乙氨基二苯甲酮(Hodogaya Chemical Co., LTD. 制EAB)等。

[0064] 前述的光聚合引发剂中,优选噻吨酮化合物和叔胺化合物。从深部固化性方面出发,优选本发明的感光性树脂组合物中含有噻吨酮化合物,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。

[0065] 相对于100质量份前述含羧基树脂(A),作为这样的噻吨酮化合物的配合量,优选为2质量份以下、更优选为1质量份以下的比例。噻吨酮化合物的配合量过多时,成为后加热时产生翘曲的原因,牵涉到产品的成本提高,故不优选。

[0066] 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,4,4'-二乙氨基二苯甲酮因毒性低而优选。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,因此,提供着色少、无色透明的感光性树脂组合物是毋庸置疑的,也可以提供在使用着色颜料并反映着色颜料自身颜色的着色阻焊膜。从对波长400nm~410nm的激光显示优异的敏化效果出发,尤其优选7-(二乙氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮。

[0067] 相对于100质量份前述含羧基树脂(A),作为这样的叔胺化合物的配合量优选为0.1~2质量份、更优选为0.1~1质量份的比例。叔胺化合物的配合量为0.1质量份以下时,存在不能得到充分的敏化效果的趋势。超过2质量份时,成为后加热时产生翘曲的原因,牵涉到产品的成本提高,故不优选。

[0068] 前述的光聚合引发剂、光引发助剂以及敏化剂可以单独使用或者以 2 种以上混合物的形式使用。

[0069] 相对于 100 质量份前述含羧基树脂 (A), 这些光聚合引发剂和引发助剂的配合比例为:除了限定具有前述通式 (I) 所示的基团的脲酯系光聚合引发剂 (B) 为 0.1 ~ 1.5 质量份的配合比例以外, 还包含后述的着色剂和敏化剂的组合物的干燥涂膜在 355nm 下的吸光度在干燥膜厚 25 μm 时为 0.3 ~ 1.2 的范围这样的比例添加是优选的。该吸光度的范围具有如下效果:降低以本发明为目的的后加热和部件安装的再流焊时的翘曲。详细情况不明确, 但可认为是表层和深部比较均匀地进行组合物的光反应的范围。吸光度比 1.2 高时, 光不能透过到深部, 大量残留未反应光固化成分, 后加热、部件安装的再流焊时, 因剧烈反应而产生基板的翘曲、起伏的现象。另一方面, 吸光度比 0.3 低时, 不能有效地利用光, 不能对应高感光度化和本发明的目的之一的激光直接曝光, 所以不适合。另外, 通过将吸光度调整到上述合适的范围, 由此可提高固化覆膜的耐化学药品性和耐化学镀金性。这些现象以往并不清楚, 所以是本发明人等初次发现的效果。

[0070] 作为在前述分子中具有 2 个以上烯属不饱和基团的化合物 (C), 可使用目前公知的各种 (甲基) 丙烯酸酯单体, 没有特别的限定。作为具体例子, 例如可列举出乙二醇、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这些的环氧乙烷加成物、环氧丙烷加成物或己内酯加成物等的多元丙烯酸酯类; 丙烯酸苯氧酯、双酚 A 二丙烯酸酯、以及这些酚类的环氧乙烷加成物或环氧丙烷加成物等的多元丙烯酸酯类; 上述多元醇类的尿烷丙烯酸酯类; 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多元丙烯酸酯类; 三聚氰胺丙烯酸酯; 以及对应上述丙烯酸酯的各甲基丙烯酸酯类等。

[0071] 进一步可列举出甲酚酚醛清漆型环氧树脂等多官能环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸酯反应的环氧丙烯酸酯树脂, 再使该环氧丙烯酸酯树脂的羟基与季戊四醇三丙烯酸酯等 (甲基) 丙烯酸羟基酯和异佛尔酮二异氰酸酯等二异氰酸酯的半尿烷化合物反应的环氧尿烷丙烯酸酯化合物等。这样的环氧丙烯酸酯系树脂能提高光固化性但不会降低指触干燥性。

[0072] 在前述的含烯属不饱和基团的化合物中, 优选含有 2 个烯属不饱和基团的物质, 即使是多官能, 也优选在多元醇上加成环氧乙烷、环氧丙烷、己内酯而改性的物质的 (甲基) 丙烯酸酯类。

[0073] 另外, 从阻燃性的观点出发, 优选 9, 10-二氢-9-氧杂-10-磷菲-10-氧化物与常用公知的多官能 (甲基) 丙烯酸酯通过迈克尔加成反应所得的改性物。

[0074] 相对于 100 质量份前述含羧基树脂 (A), 前述这样的分子中具有 2 个以上烯属不饱和基团的化合物 (C) 的配合量为 5 ~ 100 质量份、更优选为 1 ~ 70 质量份的比例。前述配合量不足 5 质量份时, 光固化性降低, 难以通过活性能量射线照射后的碱显影来形成图案, 故不优选。另一方面, 超过 100 质量份时, 对碱性水溶液的溶解性降低, 涂膜变脆, 故不优选。

[0075] 为了赋予耐热性, 本发明的感光性树脂组合物中可以加入热固化性成分 (D)。特别优选的热固化性成分 (D) 是分子中具有 2 个以上环状醚基和 / 或环状硫醚基 (以下简称为环状 (硫) 醚基) 的热固化性树脂。这些当中优选 2 官能度的环氧树脂, 另外, 还可以使用

二异氰酸酯及其 2 官能度嵌段异氰酸酯。

[0076] 这样的分子中具有 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 3、4 或 5 元环的环状醚基或环状硫 醚基的任一种或 2 种基团的化合物，例如可列举出分子中具有至少 2 个以上环氧基的化合物即多官能环氧化合物 (D-1)、分子中具有至少 2 个以上氧杂环丁烷基的化合物即多官能氧杂环丁烷化合物 (D-2)、分子中具有 2 个以上硫醚基的化合物即环硫树脂 (D-3) 等。

[0077] 作为前述多官能环氧化合物 (D-1)，例如可列举出双酚 A 型环氧树脂，如 Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 JER828、JER834、JER1001、JER1004，大日本油墨化学工业公司制造的 Epiclone840、Epiclon850、Epiclon1050、Epiclon2055，东都化成公司制造的 Epotote YD-011、YD-013、YD-127、YD-128，Dow Chemical 制造的 D. E. R. 317、D. E. R. 331、D. E. R. 661、D. E. R. 664，Ciba Specialty Chemicals 公司的 Araldite6071、Araldite6084、AralditeGY250、AralditeGY260，住友化学工业公司制造的 Sumiepoxy E SA-011、E SA-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（均为商品名）；溴化环氧树脂，如 Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 YL903，大日本油墨化学工业公司制造的 Epiclone152、Epiclon165，东都化成公司制造的 EpototeYDB-400、YDB-500，Dow Chemical 制造的 D. E. R. 542，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite8011，住友化学工业公司制造的 Sumiepoxy ESB-400、ESB-700，旭化成工业公司制造的 A. E. R. 711、A. E. R. 714 等（均为商品名）；酚醛清漆型环氧树脂，如 Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 JER152、JER154，Dow Chemical 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 Epiclone N-730、Epiclon N-770、Epiclon N-865，东都化成公司制造的 Epotote YDCN-701、YDCN-704，Ciba Specialty Chemicals 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 Sumiepoxy ES CN-195X、ES CN-220，旭化成工业公司制造的 A. E. R. ECN-235、ECN-299 等（均为商品名）；双酚 F 型环氧树脂，如大日本油墨化学工业公司制造的 Epiclone830，Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 JER807，东都化成公司制造的 Epotote YDF-170、YDF-175、YDF-2001、YDF-2004，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite XPY306 等（均为商品名）；氢化双酚 A 型环氧树脂，如东都化成公司制造的 Epotote ST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等；缩水甘油胺型环氧树脂，如 Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 JER604，东都化成公司制造的 Epotote YH-434，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite MY720，住友化学工业公司制造的 Sumiepoxy ELM-120 等（均为商品名）；Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite CY-350（商品名）等乙内酰胺型环氧树脂；DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造的 Celoxide2021，Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite CY175、CY179 等（均为商品名）脂环式环氧树脂；Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 YL-933，Dow Chemical 制造的 T. E. N. 、EPPN-501、EPPN-502 等（均为商品名）三羟基苯基甲烷型环氧树脂；Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 YL-6056、YX-4000、YL-6121（均为商品名）等联二甲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 EBP S-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；Japan Epoxy Resins Co.,

Ltd. 制造的 JER157S(商品名)等双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂;Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的 YL-931、Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 Araldite163 等(均为商品名)四羟苯基乙烷型环氧树脂;Ciba Specialty Chemicals 公司制造的 AralditePT810、日产化学工业公司制造的 TEPIC 等(均为商品名)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酰基乙烷(tetraglycidyl xylenoyl ethane)树脂;新日铁化学公司制造的 E SN-190、E SN-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;以及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 DAICELCHEMICALINDUSTRIES, LTD. 制造的 PB-3600 等)、CTBN 改性环氧树脂(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。

[0078] 作为前述多官能氧杂环丁烷化合物(D-2),可以列举出双[(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(calixresorcinarene)类、或者倍半硅氧烷(silsesquioxane)等具有羟基的树脂的醚化物等。另外,可以列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。

[0079] 作为前述分子中具有 2 个以上环状硫醚基的化合物(D-3),例如可列举出 Japan Epoxy Resins Co.,Ltd. 制造的双酚 A 型环硫树脂 YL7000 等。另外,也可以使用将酚醛清漆型环氧树脂的环氧基的氧原子替换成硫原子的环硫树脂等。

[0080] 相对于前述含羧基树脂(A)的 1 当量羧基,前述分子中具有 2 个以上环状(硫)醚基的热固化性成分(D)的配合量是:环状(硫)醚基优选为 0.6~2.5 当量、更优选为 0.8~2.0 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)的配合量不足 0.6 当量的情况下,羧基残留在固化覆膜中,耐热性、耐碱性、电绝缘性等降低,故不优选。另一方面,超过 2.5 当量的情况下,低分子量的环状(硫)醚基残留在干燥涂膜中,从而涂膜的强度等降低,故不优选。

[0081] 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)时,优选含有热固化催化剂。作为这样的热固化催化剂,例如可列举出咪唑、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、苯基二甲胺、4-(二甲氨基)-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;己二酸酰肼、癸二酸酰肼等酰肼化合物;三苯基膦等磷化合物等。另外作为市售品,例如有四国化成工业公司制造的 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(都是咪唑系化合物的商品名),

SAN-APRO 公司制造的 U-CAT3503N、U-CAT3502T(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(都是二环式脒化合物及其盐)等。并不限于这些化合物,只要是环氧树脂、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、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-乙炔基-4,6-二氨基-均三嗪、2-乙炔基-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,优选将这些还作为赋粘剂起作用的化合物与前述热固化催化剂组合使用。

[0082] 这些热固化催化剂的配合量只要是通常量的比例就足够,例如相对于 100 质量份含羧基树脂(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。

[0083] 本发明的感光性树脂组合物可以配合着色剂。作为着色剂,可使用红、蓝、绿、黄等公知常用的着色剂,可以是颜料、染料、色素的任意一种。其中,从降低环境负荷以及对人体的影响的观点出发,优选不含有卤素。

[0084] 蓝色着色剂:

[0085] 作为蓝色着色剂,有酞菁系、蒽醌系,颜料系是被分类为颜料(Pigment)的化合物,具体而言可列举出带有下述的颜色索引(C. I. :The Society of Dyers and Colourists 发行)序号的物质:颜料蓝 15、颜料蓝 15:1、颜料蓝 15:2、颜料蓝 15:3、颜料蓝 15:4、颜料蓝 15:6、颜料蓝 16、颜料蓝 60。

[0086] 作为染料系,可使用溶剂蓝 35、溶剂蓝 63、溶剂蓝 68、溶剂蓝 70、溶剂蓝 83、溶剂蓝 87、溶剂蓝 94、溶剂蓝 97、溶剂蓝 122、溶剂蓝 136、溶剂蓝 67、溶剂蓝 70 等。除了上述以外,还可以使用金属取代或者无取代的酞菁化合物。

[0087] 绿色着色剂:

[0088] 作为绿色着色剂,同样有酞菁系、蒽醌系,具体而言可使用颜料绿 7、颜料绿 36、溶剂绿 3、溶剂绿 5、溶剂绿 20、溶剂绿 28 等。除了上述以外,还可使用金属取代或者无取代的酞菁化合物。

[0089] 黄色着色剂:

[0090] 作为黄色着色剂,有单偶氮系、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,具体而言可列举出以下物质。

[0091] 蒽醌系:溶剂黄 163、颜料黄 24、颜料黄 108、颜料黄 193、颜料黄 147、颜料黄 199、颜料黄 202。

[0092] 异吲哚啉酮系:颜料黄 110、颜料黄 109、颜料黄 139、颜料黄 179、颜料黄 185。

[0093] 缩合偶氮系:颜料黄 93、颜料黄 94、颜料黄 95、颜料黄 128、颜料黄 155、颜料黄 166、颜料黄 180。

[0094] 苯并咪唑酮系:颜料黄 120、颜料黄 151、颜料黄 154、颜料黄 156、颜料黄 175、颜料黄 181。

[0095] 单偶氮系: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。

[0096] 双偶氮系:颜料黄 12, 13, 14, 16, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 126, 127, 152, 170, 172,

174, 176, 188, 198。

[0097] 红色着色剂：

[0098] 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、茈系、二酮吡咯并吡咯系、缩合偶氮系、蒽醌系、喹吡啶酮系等，具体而言可列举出以下物质。

[0099] 单偶氮系：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。

[0100] 双偶氮系：颜料红 37, 38, 41。

[0101] 单偶氮色淀系：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。

[0102] 苯并咪唑酮系：颜料红 171、颜料红 175、颜料红 176、颜料红 185、颜料红 208。

[0103] 茈系：溶剂红 135、溶剂红 179、颜料红 123、颜料红 149、颜料红 166、颜料红 178、颜料红 179、颜料红 190、颜料红 194、颜料红 224。

[0104] 二酮吡咯并吡咯系：颜料红 254、颜料红 255、颜料红 264、颜料红 270、颜料红 272。

[0105] 缩合偶氮系：颜料红 220、颜料红 144、颜料红 166、颜料红 214、颜料红 220、颜料红 221、颜料红 242。

[0106] 蒽醌系：颜料红 168、颜料红 177、颜料红 216、溶剂红 149、溶剂红 150、溶剂红 52、溶剂红 207。

[0107] 喹吡啶酮系：颜料红 122、颜料红 202、颜料红 206、颜料红 207、颜料红 209。

[0108] 另外，为了调整色调，可以加入紫、橙、棕色、黑等的着色剂。

[0109] 具体例示的话，有颜料紫 19、23、29、32、36、38、42、溶剂紫 13、36、C. I. 颜料橙 1、C. I. 颜料橙 5、C. I. 颜料橙 13、C. I. 颜料橙 14、C. I. 颜料橙 16、C. I. 颜料橙 17、C. I. 颜料橙 24、C. I. 颜料橙 34、C. I. 颜料橙 36、C. I. 颜料橙 38、C. I. 颜料橙 40、C. I. 颜料橙 43、C. I. 颜料橙 46、C. I. 颜料橙 49、C. I. 颜料橙 51、C. I. 颜料橙 61、C. I. 颜料橙 63、C. I. 颜料橙 64、C. I. 颜料橙 71、C. I. 颜料橙 73、C. I. 颜料棕 23、C. I. 颜料棕 25、C. I. 颜料黑 1、C. I. 颜料黑 7 等。

[0110] 因为受到使用的着色剂的种类、其他的添加剂等的种类的影响，所以着色剂的具体配合比率不能一概而论，在本发明的感光性树脂组合物中，优选按照 355nm 下的吸光度在干燥膜厚 25 μm 时为 0.3 ~ 1.2 这样的比例来配合。特别优选的着色剂为：蓝和绿为酞菁系、蒽醌系，黄为蒽醌系，红为二酮吡咯并吡咯系、蒽醌系，且不含卤素原子的物质。这些当中，从感光度和分辨率的观点出发，特别优选红色着色剂和黄色着色剂。

[0111] 为了提高其涂膜的物理强度等，根据需要，本发明的感光性树脂组合物可以配合填料。作为这样的填料，可使用公知常用的无机或者有机填料，特别优选使用硫酸钡、球状二氧化硅以及滑石。进一步，为了获得白色的外观、阻燃性，可将氧化钛、金属氧化物、氢氧化铝等金属氢氧化物作为体质颜料 (body pigment) 填料来使用。填料的配合量优选为组合物总量的 75 重量%以下，更优选为 0.1 ~ 60 重量%的比例。填料的配合量超过组合物总量的 75 重量%时，绝缘组合物的粘度变高，涂布、成形性降低，或固化物变脆，故不优选。

[0112] 相对于 100 质量份前述含羧基树脂 (A)，这些填料的配合量优选为 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。填料的配合量超过 300 质量份时，感光性树脂组合物的粘度变高、印刷性降低，或固化物变脆，故不优选。

[0113] 另外,本发明的感光性树脂组合物为了合成前述含羧基树脂(A)和配制组合物,或者为了涂布到基板和载体膜上而调节粘度,可以使用有机溶剂。

[0114] 作为这样的有机溶剂,可以列举出酮类、芳香族烃类、二醇醚类、二醇醚乙酸酯类、酯类、醇类、脂肪族烃、石油系溶剂等。更具体地有甲乙酮、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酯类;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等。这样的有机溶剂可单独使用或以2种以上的混合物的形式使用。

[0115] 根据需要,本发明的感光性树脂组合物还可以配合公知常用的添加剂类,如氢醌、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、蒙脱土等公知常用的增稠剂,硅酮系、氟系、高分子系等消泡剂和/或流平剂,咪唑系、噻唑系、三唑系等硅烷偶联剂,抗氧化剂、防锈剂等。

[0116] 本发明的感光性树脂组合物还可以制成干膜的形态,该干膜具备:载体膜(支撑体);形成在该载体膜上的由上述感光性树脂组合物构成的层。

[0117] 干膜化时,用前述有机溶剂将本发明的感光性树脂组合物稀释而调节成合适的粘度,用点涂机(comma coater)、刮刀涂布机、模口涂布机(lip coater)、棒式涂布机(rod coater)、挤压式涂布机(sq ueeze coater)、反向涂布机(reverse coater)、转送辊涂布机、凹板式涂布机、喷涂机等在载体膜上涂布成均匀的厚度,通常在50~130°C的温度下干燥1~30分钟可以得到膜。对涂布膜厚没有特别限制,通常,干燥后的膜厚在10~150 μm、优选为20~60 μm的范围内适当选择。

[0118] 作为载体膜,可使用塑料薄膜,优选使用聚对苯二甲酸乙二酯等聚酯薄膜、聚酰亚胺薄膜、聚酰胺酰亚胺薄膜、聚丙烯薄膜、聚苯乙烯薄膜等塑料薄膜。对载体膜的厚度没有特别限制,通常在10~150 μm的范围适当选择。

[0119] 在载体膜上成膜之后,进而为了防止膜的表面沾上灰尘,在膜的表面上层叠可以剥离的覆盖膜是理想的。

[0120] 作为可以剥离的覆盖膜,例如可以使用聚乙烯薄膜、聚四氟乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、表面处理过的纸等,只要是剥离覆盖膜时膜与载体膜的粘接力比膜与覆盖膜的粘接力更小的覆盖膜即可。

[0121] 根据需要,具有以上组成的本发明的液态感光性树脂组合物可用前述有机溶剂调节至适合涂布方法的粘度,利用浸涂法、流涂法、辊涂法、刮棒涂布法、丝网印刷法、帘涂法等方法涂布到基材上,在约60~100°C的温度下使组合物中所含的有机溶剂挥发干燥(临时干燥),从而形成不粘手的涂膜。另外,在前述干膜形态的情况下,使用热辊层压机等贴合到基材上(贴合成前述感光性树脂组合物层与基材接触)。在上述薄膜的感光性树脂组合物层上还具备可以剥离的覆盖膜的干膜的情况下,剥离覆盖膜之后,使用热辊层压机等贴合成上述感光性树脂组合物层与基材接触。

[0122] 然后,对所得的涂膜(感光性树脂组合物层)(使用上述干膜时,层压到基材上后,不剥离载体膜)进行曝光(活性能量射线的照射)。曝光可以是利用接触式(或者非接触

方式)、通过形成有图案的光掩模利用活性能量射线选择性地曝光的方法、或者是利用激光直接曝光机直接图案曝光的方法的任意一种。通过该曝光,涂膜的曝光部(被活性能量射线照射的部分)固化。接着,利用稀碱性水溶液(例如 0.3~3%碳酸钠水溶液)将未曝光部显影而形成抗蚀图案(使用上述干膜时,曝光后剥离载体膜,进行显影)。其后,进一步,仅加热固化,或者活性能量射线的照射后加热固化或加热固化后用活性能量射线的照射来最终固化(主固化),由此形成具有优异的电绝缘性、密合性、焊料耐热性、耐化学药品性、耐化学镀金性等的固化覆膜(固化物)。在含有热固化性成分(D)的感光性树脂组合物的情况下,加热到例如约 140~180°C 的温度而使其热固化,由此前述含羧基树脂(A)的羧基与分子中具有 2 个以上环状醚基和/或环状硫醚基的热固化性成分(D)反应,可以形成耐热性、耐化学药品性、耐吸湿性、密合性、电特性等诸特性优异的固化覆膜。

[0123] 作为上述基材,除了预先形成电路的印刷电路板、尤其是挠性印刷电路板以外,还可以使用纸-苯酚树脂、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·聚苯醚·氰酸酯等复合材料的所有等级(FR-4 等)的覆铜层压板,聚酰亚胺薄膜、PET 薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圆板等。

[0124] 涂布本发明的感光性树脂组合物之后进行的挥发干燥可以使用热风循环式干燥炉、IR 炉、热板、对流加热炉等(使用具备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、通过喷嘴吹支撑体的方式)来进行。

[0125] 作为上述活性能量射线照射所使用的曝光机,只要是搭载高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、水银短弧灯等、并照射 350~450nm 的范围的紫外线的装置即可,另外,还可以使用直接描绘装置(例如,利用计算机的 CAD 数据直接用激光描绘图像的直接成像装置)。作为直描机的激光光源,只要使用最大波长在 350~410nm 的范围的激光,那么气体激光、固体激光都可以。用于图像形成的曝光量根据膜厚等而异,通常可以在 20~800mJ/cm²、优选为 20~600mJ/cm² 的范围内。

[0126] 作为前述显影方法,可以使用浸渍法、淋洗法、喷射法、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、胺类等碱性水溶液。

[0127] 实施例

[0128] 下面,示出实施例和比较例,对本发明进行具体说明,本发明并不限于下述实施例。另外,下面的“份”和“%”在不特别说明的情况下,全部为质量基准。

[0129] 合成例 1

[0130] (A-1) 相当于前述的含羧基树脂(3),使用脂环式二异氰酸酯的、具有双酚 A 结构的感光性含羧基聚氨酯树脂的合成:在可拆式烧瓶中,加入 368.0g 作为双酚 A 型环氧化合物的日本化药(株)生产的 RE310S(2 官能双酚 A 型环氧树脂、环氧当量:184g/当量)、142.7g 丙烯酸(分子量:72.06)、2.94g 作为热阻聚剂的 2,6-二-叔丁基-对甲酚以及 1.53g 作为反应催化剂的三苯基磷,在 98°C 的温度下反应到反应液的酸值为 0.5mgKOH/g 以下,得到环氧羧酸酯化合物(a)(理论分子量:510.7)。接着向该反应液中加入 588.2g 作为反应溶剂的卡必醇乙酸酯、105.5g 二羟甲基丙酸(b)(分子量:134.16),升温到 45°C。以反应温度不超过 65°C 的方式向该溶液中缓慢滴加 264.7g 异佛尔酮二异氰酸酯(c)(分子量:222.28)。滴加结束后,使温度上升到 80°C,反应 6 小时直到通过红外吸收光谱测定

法测得 2250cm^{-1} 附近的吸收消失,再在 98°C 的温度反应 2 小时,得到包含 60 重量%的碱性水溶液可溶性聚氨酯树脂的树脂溶液。测定酸值,结果为 28.9mgKOH/g (固体成分酸值: 48.1mgKOH/g)。以下,将该反应产物作为树脂溶液 (A-1)。

[0131] 合成例 2

[0132] (A-2) 相当于前述的含羧基树脂 (3),使用脂环式二异氰酸酯的、具有双酚 F 结构的感光性含羧基聚氨酯树脂的合成:投入 169 份 (0.5 摩尔) 双酚 F 型环氧树脂 (R110、三井化学 (株) 制、环氧当量 $169\text{g}/\text{当量}$)、36 份 (0.5 摩尔) 丙烯酸、74 份 (0.5 摩尔) 二羟甲基丁酸、0.10 份甲基氢醌、185 份卡必醇乙酸酯,加热到 100°C ,确认上述混合物均匀地溶解后,投入 3.0 份三乙胺,加热到 110°C ,反应约 25 小时。其后,将反应物冷却到室温,投入 152 份 (1.0 摩尔) 四氢苯酐,加热到 100°C 并反应约 5 小时,获得酸酐改性环氧丙烯酸酯 (d)。接着,在氮气气流氛围下,投 832.5 份 (3.75 摩尔) 异佛尔酮二异氰酸酯、747 份 (0.75 摩尔) 聚碳酸酯多元醇 (PMHC-1050、KURARAY CO., LTD 制)、222 份 (1.5 摩尔) 二羟甲基丁酸、1662 份卡必醇乙酸酯、6.5 份二月桂酸二丁基锡,加热到 70°C ,反应约 8 小时。停止氮气气流,并将反应混合物冷却到室温,在干燥空气气流氛围下,投入 2463 份 (2.0 摩尔) 上述酸酐改性环氧丙烯酸酯 (d),加热到 80°C ,反应约 6 小时。其后,将反应物冷却到室温,投入 76 份 (0.5 摩尔) 四氢苯酐,加热到 110°C 并反应约 4 小时,获得固体成分酸值为 93.5mgKOH/g 、固体成分浓度为 60% 的感光性的含羧基聚氨酯树脂。下面将该反应产物作为树脂溶液 (A-2)。

[0133] 合成例 3

[0134] (A-3) 相当于前述的含羧基树脂 (4),使用脂环式二异氰酸酯进行的感光性的含羧基聚氨酯树脂的合成:在配备搅拌装置、温度计、冷凝器的反应容器中,投入 2400g (3mol) 由 1,5-戊二醇和 1,6-己二醇衍生的聚碳酸酯二醇 (旭化成化学株式会社制造、数平均分子量 800)、 603g (4.5mol) 二羟甲基丙酸、以及 238g (2.6mol) 作为单羟基化合物的丙烯酸 2-羟基乙酯。接着,投入 1887g (8.5mol) 作为多异氰酸酯的异佛尔酮二异氰酸酯,边搅拌边加热到 60°C 并停止,在反应容器内的温度开始降低时,再次加热到 80°C 并继续搅拌,用红外吸收光谱确认异氰酸酯基的吸收光谱 (2280cm^{-1}) 消失来终止反应。添加卡必醇乙酸酯至固体成分为 50 质量%。得到的感光性的含羧基聚氨酯树脂的固体成分的酸值为 50mgKOH/g 。下面将该反应产物作为树脂溶液 (A-3)。

[0135] (A-4) 相当于前述含羧基树脂 (6),使用具有联苯骨架的联苯酚醛清漆环氧树脂的感光性含羧基树脂:日本化药 (株) 生产的 ZCR-1601H (固体成分 65%、树脂的酸值为 98mgKOH/g) 的树脂溶液为 A-4。

[0136] (A-5) 相当于前述含羧基树脂 (7),使用双酚 F 结构的多官能环氧树脂的感光性的含羧基树脂:日本化药 (株) 生产的 ZFR-1124 (固体成分 63%、树脂的酸值为 102mgKOH/g) 的树脂溶液为 A-5。

[0137] 实施例 1 ~ 7 和比较例 1 ~ 3

[0138] 使用上述各树脂溶液 (A-1) ~ (A-5),按照表 1 所示的各种成分以及表 1 所示的比例 (质量份) 进行配合,通过搅拌机进行预混合,然后用 3 辊式辊磨机进行混炼,调制阻焊剂用感光性树脂组合物。在此,用 ERICHSEN 公司生产的研磨检验仪 (Grindmeter) 进行粒度测定,对所得的感光性树脂组合物的分散度进行评价,结果所有组合物均为 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0139] 表 1

[0140]

组成 (质量份)		实施例							比较例		
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
含羧基树脂清漆	A-1	83									
	A-2		83								
	A-3			90		90	90	90			
	A-4				77	77			77	77	77
	A-5	80	80	80	80		80	80	80	80	80
脲酯系光聚合引发剂B ^{*1}		0.5	0.5	0.5	1.0	1.0	1.5	0.2			
脲酯系以外的光聚合引发剂B ^{*2}		5	5	1	5	1	1	5	15		5
脲酯系以外的无挥发性的引发剂B ^{*3}										15	
敏化剂 ^{*4}				0.2				1	1		
含烯属不饱和基团的化合物	C-1 ^{*5}	20	20	20	10	10		20	20	20	20
	C-2 ^{*6}				60	60	60				
环氧树脂	D-1 ^{*7}	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
	D-2 ^{*8}	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硫酸钡		10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
三聚氰胺		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
酞菁蓝		0.4	0.3								
红色颜料 ^{*9}				0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
黄色颜料 ^{*10}			0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
硅酮系消泡剂		3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DPM ^{*11}		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
备 考	*1: OXE02 (Ciba Specialty Chemicals公司生产)										
	*2: IRGACURE 907 (Ciba Specialty Chemicals公司制造)										
	*3: IRGACURE 369 (Ciba Specialty Chemicals公司制造)										
	*4: 二乙基噻吨酮 (日本化药 (株) 制造)										
	*5: DPCA60 (日本化药 (株) 制造)										
	*6: 昭和高分子 (株) 制造的含磷多官能丙烯酸酯HFA-6065P (固体成分80%: 丙二醇单甲醚乙酸酯20%)										
	*7: 双酚F型环氧树脂 (东都化成 (株) 制造的YDF-2001)										
	*8: 联二甲酚型环氧树脂 (Japan Epoxy Resins Co., Ltd. 制造的YX-4000)										
	*9: C. I. 颜料红 264										
	*10: C. I. 颜料黄 147										
	*11: 二丙二醇甲醚乙酸酯										

[0141] 性能评价:

[0142] <最佳曝光量 / 感光度>

[0143] 将铜厚 35 μm 的电路图案基板酸洗后,水洗、干燥之后,通过丝网印刷法整面涂布前述各实施例以及各比较例的感光性树脂组合物,在 80℃ 的热风循环式干燥炉中干燥 60 分钟。干燥后,使用搭载了最大波长为 355nm 的半导体激光的直接描绘装置,使用水银短弧灯搭载的曝光装置、搭载高压汞灯的直描机通过阶段式曝光表 (Kodak No. 2) 进行曝光,用 30℃ 的 1wt% 碳酸钠水溶液在喷压 0.2MPa 的条件下显影 60 秒时残留的阶段式曝光表的图案为 6 段的时候为最佳曝光量。

[0144] <分辨率>

[0145] 将线/间隔为 300/300 μm 、铜厚 35 μm 的电路图案基板抛光研磨后,水洗、干燥,然后通过丝网印刷法涂布前述各实施例和各比较例的感光性树脂组合物,用 80 $^{\circ}\text{C}$ 的热风循环式干燥炉干燥 30 分钟。干燥后,使用搭载了最大波长为 355nm 的半导体激光的直接描绘装置进行曝光。曝光图案使用了在间隔部描绘 20/30/40/50/60/70/80/90/100 μm 的线的直描用数据。按照曝光量为感光性树脂组合物的最佳曝光量的方式照射活性能量射线。曝光后,通过 30 $^{\circ}\text{C}$ 的 1wt% 碳酸钠水溶液进行显影而描绘图案,进行 150 $^{\circ}\text{C}$ \times 60 分钟的热固化从而得到固化涂膜。

[0146] 使用调整为 200 倍的光学显微镜,求出所得的阻焊剂用感光性树脂组合物的固化涂膜的最小残留线。

[0147] <吸光度>

[0148] 使用紫外可见分光光度计(日本分光(株)制 Ubest-V-570DS)和积分球装置(日本分光(株)制 ISN-470)来测定吸光度。使用均布器将前述各实施例和各比较例的感光性树脂组合物涂布到玻璃板上后、使用热风循环式干燥炉在 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 30 分钟,在玻璃板上制作感光性树脂组合物的干燥涂膜。使用紫外可见分光光度计和积分球装置,用与涂布了感光性树脂组合物的玻璃板相同的玻璃板,测定 500 ~ 300nm 下的吸光度基线。测定制作的带有干燥涂膜的玻璃板的吸光度,由基线计算出干燥涂膜的吸光度,得到目标光的波长 355nm 下的吸光度。为了防止由涂布膜厚的一致导致的吸光度的一致,将利用均布器涂布的涂布厚度变成 4 步骤来进行该作业,制作出涂布 厚与 355nm 处的吸光度的图表,由其近似式计算出膜厚 25 μm 的干燥涂膜的吸光度,并求得各自的吸光度。

[0149] 特性试验

[0150] 评价基板制作法:在形成有铜电路的聚酰亚胺基板上用丝网印刷整面涂布前述各实施例和各比较例的感光性树脂组合物,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下干燥 20 分钟,放置冷却到室温。使用水银短弧灯搭载的曝光装置以最佳曝光量对该基板曝光阻焊图案,用 30 $^{\circ}\text{C}$ 的 1wt% Na_2CO_3 水溶液在喷压 0.2MPa 的条件下显影 60 秒,得到抗蚀图案。将该基板在 150 $^{\circ}\text{C}$ 下加热 60 分钟而固化。对所得的挠性电路板(评价基板)如下评价特性。

[0151] <涂膜的颜色>

[0152] 对于上述各实施例和各比较例的抗蚀图案,通过眼睛观察固化物的颜色进行判断。

[0153] <焊料耐热性>

[0154] 将涂布有松香系焊剂的评价基板浸渍到预先设定为 260 $^{\circ}\text{C}$ 的焊锡槽中,用改性醇洗涤焊剂,然后目视评价抗蚀层的膨胀·剥离。判断基准如下。

[0155] ○:进行 10 秒钟浸渍,即使用玻璃纸胶带进行剥离试验,也看不到剥离。

[0156] △:进行 10 秒钟浸渍,用玻璃纸胶带进行剥离试验时,稍微剥离。

[0157] ×:进行 10 秒钟浸渍,抗蚀层有膨胀、剥离。

[0158] <耐化学镀金性>

[0159] 使用市售品化学镀镍浴以及化学镀金浴,在镍 0.5 μm 、金 0.03 μm 的条件下进行镀敷,通过带剥离,评价抗蚀层有无剥离以及有无镀敷的渗入,然后通过带剥离评价有无抗蚀层的剥离。判断基准如下。

[0160] ○:看不到镀敷的渗入和抗蚀层的剥离。

[0161] △: 镀敷后可看到一点点的渗入, 带剥离后也能看到抗蚀层的剥离。

[0162] ×: 镀敷后有抗蚀层的剥离。

[0163] <耐电化学腐蚀性>

[0164] 代替铜箔基板而使用 IPC B-25 的梳型电极 B 样片, 在上述条件下制备评价基板, 对该梳型电极施加 DC100V 的偏压, 确认在 85°C、85% R. H. 的恒温恒湿槽中 1000 小时后有 无迁移。判断基准如下。

[0165] ○: 完全看不到变化

[0166] △: 仅有一点点变色

[0167] ×: 发生迁移

[0168] <耐酸性>

[0169] 在室温下将评价基板浸渍到 10vol% H₂SO₄ 水溶液中 30 分钟, 观察硫酸水溶液的 渗入、涂膜的溶出、以及带剥离导致的抗蚀层的剥离。判断基准如下。

[0170] ○: 没有硫酸水溶液的渗入、涂膜的溶出以及抗蚀层的剥离。

[0171] △: 稍微看到硫酸水溶液的渗入、涂膜的溶出或抗蚀层的剥离。

[0172] ×: 看到大量硫酸水溶液的渗入、涂膜的溶出或抗蚀层的剥离。

[0173] <翘曲>

[0174] 使用丝网印刷, 在 50 μm 厚的聚酰亚胺薄膜 (Kapton300H) 上整面涂布感光性树脂组合物, 在 80°C 干燥 20 分钟, 放置冷却到室温。使用水银短弧灯搭载的曝光装置以最佳曝光量对该基板曝光阻焊图案, 用 30°C 的 1wt% Na₂CO₃ 水溶液在喷压为 0.2MPa 的条件下显影 60 秒, 获得抗蚀图案。将该基板在 150°C 加热 60 分钟进行固化。将得到的薄膜切成 10cm×10cm 来测定翘曲量。

[0175] 另外, 同样测定将上述薄膜再用热风干燥炉在 170°C 加热 2 小时时的薄膜的翘曲量。(后加热后的翘曲量)

[0176] 评价结果如表 2 和表 3 所示。

[0177] 表 2

[0178]

特性	实施例							比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
吸光度	0.78	0.85	0.55	0.80	0.75	0.99	0.52	0.55	4.30	0.35
感光度 ^{*12}	150	150	150	250	250	400	400	300	400	700
感光度 ^{*13}	150	150	150	250	250	400	450	300	400	700
感光度 ^{*14}	150	150	120	200	200	350	350	300	400	800
使用曝光机	*12: 使用水银短弧灯 (ORC 公司 EXP2960) *13: 使用超高压汞灯的直描曝光机 (Mercurex) *14: 355nm 激光曝光机 (Orbotech 公司 Paragon8000)									

[0179] 表 3

[0180]

特性	实施例							比较例		
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3
颜色	蓝	绿	橙	橙	橙	橙	橙	橙	橙	橙
焊料耐热性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	×
耐化学镀金性	○		○	○	△	△	○	○	△	△
耐电化学腐蚀性	○	○	○	○	○	△	○	○	○	○
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△
翘曲	1	1	1	3	2	0	2	3	3	3
后加热后的翘曲	2	1	1	4	2	1	2	6	8	4

[0181] 实施例 8<干膜评价>

[0182] 用甲乙酮稀释实施例 3 中使用的组合物,涂布到 PET 薄膜上并在 80℃干燥 30 分钟,形成厚度为 25 μm 的感光性树脂组合物层。进一步,在其上面贴合覆盖膜而获得干膜。其后剥离覆盖膜,在电路厚 35 μm、形成图案的铜箔基板上,热层压薄膜,接着,使用搭载最大波长为 355nm 的半导体激光的直接描绘装置,在 150mJ/cm² 的条件下进行曝光。剥离曝光后的载体膜,用 150℃的热风干燥器进行 60 分钟加热固化,制作出试验基板。对于得到的具有固化覆膜的试验基板,用前述的试验方法和评价方法进行各特性的评价试验。

[0183] 结果,得到与如表 3 所示实施例 3 的结果几乎同样的结果。如上述表 2 和表 3 所示,在使用脲酯系光聚合引发剂的本发明的实施例 1~7 和 8 中,可抑制热固化后和后加热后的翘曲的产生。与此相对,在使用脲酯系以外的光聚合引发剂的比较例 1~3 中,不能抑制热固化后和后加热后的翘曲产生,尤其在使用脲酯系以外的没有挥发性的光聚合引发剂的比较例 2 中,吸光度高、后加热后的翘曲的产生明显。此外,在比较少量地使用脲酯系以外的光聚合引发剂的比较例 3 中,因为固化不充分,所以焊料耐热性差。