



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103034053 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201210371449. X

20-198 段 .

(22) 申请日 2012. 09. 28

CN 101393394 A, 2009. 03. 25, 全文 .

(30) 优先权数据

JP 2011164516 A, 2011. 08. 25, 全文 .

2011 - 218750 2011. 09. 30 JP

CN 102736415 A, 2012. 10. 17, 全文 .

(73) 专利权人 太阳油墨制造株式会社

审查员 王碧琛

地址 日本埼玉县

(72) 发明人 乘越明男 有马圣夫

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所 (普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

G03F 7/004(2006. 01)

H05K 1/02(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101846882 A, 2010. 09. 29, 说明书第  
22-158 段 .

JP 2007279489 A, 2007. 10. 25, 说明书第  
14-60.

CN 101845216 A, 2010. 09. 29, 说明书第 1、

权利要求书1页 说明书24页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物、其固化皮膜和印刷电路  
板

(57) 摘要

本发明提供感光性树脂组合物、其固化皮膜和印刷电路板, 具体来说提供指触干燥性良好, 耐化学镀金性高的感光性树脂组合物、其固化皮膜和具有该固化皮膜的印刷电路板。感光性树脂组合物的特征在于, 含有 (A) 酸改性感光性环氧树脂、(B) 非感光性羧酸树脂以及 (C) 液态 2 官能性环氧树脂。上述 (B) 非感光性羧酸树脂的重均分子量优选为 10000 以上且 30000 以下。

1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,其含有(A)酸改性感光性环氧树脂、(B)非感光性羧酸树脂以及(C)液态2官能性环氧树脂,所述(B)非感光性羧酸树脂的酸值为120mgKOH/g以上,所述(C)液态2官能性环氧树脂为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联二甲苯酚型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂以及进行了氢化的2官能环氧化合物中的至少任意1种。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,所述(B)非感光性羧酸树脂的重均分子量为10000以上且30000以下。

3. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其进一步含有高岭土。

4. 一种固化皮膜,其特征在于,其通过将权利要求1~3中的任一项所述的感光性树脂组合物固化而成。

5. 一种印刷电路板,其特征在于,其具有权利要求4所述的固化皮膜。

## 感光性树脂组合物、其固化皮膜和印刷电路板

### 技术领域

[0001] 本发明涉及感光性树脂组合物、其固化皮膜和具有该固化皮膜的印刷电路板,更具体地说,涉及指触干燥性良好,耐化学镀金性、耐化学镀锡性高的感光性树脂组合物、其固化皮膜和具有该固化皮膜的印刷电路板。

### 背景技术

[0002] 近年来,在民用印刷电路板、工业用印刷电路板的阻焊剂中,从高精度、高密度的观点出发,使用通过在紫外线照射后进行显影而形成图像、以热和光照射的至少任意一种进行最终固化(主要固化)的液态显影型阻焊剂。另外,对应于与电子设备的轻薄小型化相伴的印刷电路板的高密度化,要求阻焊剂的操作性提高、高性能化。

[0003] 在液态显影型阻焊剂中,出于对环境问题的考虑,使用碱水溶液作为显影液的碱显影型的光致阻焊剂成为主流。作为这样的碱显影型的光致阻焊剂,通常使用通过环氧树脂的改性而衍生得到的环氧丙烯酸酯改性树脂。

[0004] 例如,专利文献1中公开了由对酚醛清漆(novolac)型环氧化合物与不饱和单羧酸的反应产物加成酸酐而成的感光性树脂、光聚合引发剂、稀释剂和环氧化合物形成的阻焊剂组合物。专利文献2中公开了由感光性树脂、光聚合引发剂、有机溶剂等形成的阻焊剂组合物,其中所述感光性树脂对使水杨醛与一元酚的反应产物和表氯醇反应而得到的环氧树脂加成(甲基)丙烯酸、并进一步与多元羧酸或其酸酐反应而得到。

[0005] 在印刷电路板的制造工序中,在形成阻焊层之后,有时实施导体图案的表面处理,或者为了形成印刷接触件用的端子、形成键合点(bonding pad)等而实施镀金。作为镀金,从无需通电、镀覆引线的观点出发,多采用化学镀金。

[0006] 另一方面,为了通过稀碱水溶液良好地进行阻焊剂的显影,有必要使阻焊剂组合物中含有的树脂的酸值比较高。使用这种酸值比较高的树脂时,耐水性差,进行化学镀金时镀覆液渗入到阻焊剂的固化物中,有可能产生固化物的膨胀、剥离等问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开昭61-243869号公报(权利要求书)

[0010] 专利文献2:日本特开平3-250012号公报(权利要求书)

### 发明内容

#### [0011] 发明要解决的问题

[0012] 对于上述镀金处理中的问题,可知通过在阻焊剂用树脂组合物中配混液态2官能环氧树脂,得到的固化物的耐镀金性、耐镀锡性变得良好。然而,对于液态2官能环氧树脂,其树脂为液态,由此使树脂组合物的指触干燥性变差,因此存在难以大量配混的问题。

[0013] 因此,本发明的目的在于,提供指触干燥性良好,耐化学镀金性、耐化学镀锡性高的感光性树脂组合物、其固化皮膜和具有该固化皮膜的印刷电路板。

[0014] 用于解决问题的方案

[0015] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究,结果发现,通过形成含有酸改性感光性环氧树脂、非感光性羧酸树脂和液态 2 官能性环氧树脂的感光性树脂组合物,可解决上述课题,至此完成了本发明。

[0016] 即,本发明的感光性树脂组合物的特征在于,含有 (A) 酸改性感光性环氧树脂、(B) 非感光性羧酸树脂以及 (C) 液态 2 官能性环氧树脂。

[0017] 在本发明的感光性树脂组合物中,所述 (B) 非感光性羧酸树脂的重均分子量优选为 10000~30000。

[0018] 此外,在本发明的感光性树脂组合物中,所述 (B) 非感光性羧酸树脂的酸值优选为 120mgKOH/g 以上。

[0019] 本发明的感光性树脂组合物优选进一步含有高岭土。

[0020] 本发明的固化物的特征在于,其通过将上述任意一项感光性树脂组合物固化而成。

[0021] 本发明的印刷电路板的特征在于,其具有上述固化皮膜。

[0022] 发明的效果

[0023] 根据本发明,可以提供指触干燥性良好,耐化学镀金性、耐化学镀锡性高的感光性树脂组合物、其固化皮膜和具有该固化皮膜的印刷电路板。此外,本发明的感光性树脂组合物作为印刷电路板的永久皮膜是合适的,尤其作为阻焊剂用材料、层间绝缘材料是合适的。

## 具体实施方式

[0024] 本发明的感光性树脂组合物含有 (A) 酸改性感光性环氧树脂、(B) 非感光性羧酸树脂以及 (C) 液态 2 官能性环氧树脂。以下对各成分进行详细说明。

[0025] [(A) 酸改性感光性环氧树脂]

[0026] 上述 (A) 酸改性感光性环氧树脂是通过含羧基化合物、酸酐等对公知的含有环氧基的树脂(多官能环氧化合物)进行酸改性而得到的树脂,除了羧基之外,在分子内还具有乙烯性不饱和键。作为乙烯性不饱和键,优选来自丙烯酸或甲基丙烯酸或者它们的衍生物。通过羧基的存在,可以使树脂组合物为碱显影性。

[0027] 作为多官能环氧化合物,可列举出例如双酚 A 型环氧树脂,如三菱化学公司制造的 jER828、jER834、jER1001、jER1004, DIC Corporation 制造的 Epiclon840、Epiclon850、Epiclon1050、Epiclon2055, 东都化成公司制造的 EPOTOHTO YD-011、YD-013、YD-127、YD-128, Dow Chemical Company 制造的 D. E. R. 317、D. E. R. 331、D. E. R. 661、D. E. R. 664, BASF Japan Ltd. 制造的 Araldite6071、Araldite6084、AralditeGY250、AralditeGY260, 住友化学工业公司制造的 SumiepoxyESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128, 旭化成工业公司制造的 A. E. R. 330、A. E. R. 331、A. E. R. 661、A. E. R. 664 等(均为商品名); 溴化环氧树脂,如三菱化学公司制造的 jERYL903, DIC Corporation 制造的 Epiclon152、Epiclon165, 东都化成公司制造的 EPOTOHTO YDB-400、YDB-500, Dow Chemical Company 制造的 D. E. R. 542, BASF Japan Ltd. 制造的 Araldite8011, 住友化学工业公司制造的 SumiepoxyESB-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,如三菱化学公司制造的 jER152、jER154, Dow Chemical Company

制造的 D. E. N. 431、D. E. N. 438, DIC Corporation 制造的 EpiclonN-730、EpiclonN-770、EpiclonN-865, 东都化成公司制造的 EPOTOHTO YDCN-701、YDCN-704, BASF Japan Ltd. 制造的 AralditeECN1235、AralditeECN1273、AralditeECN1299、AralditeXPY307, 日本化药公司制造的 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、NC-3000, 住友化学工业公司制造的 SumiepoxyESCEN-195X、ES CN-220, 旭化成工业公司制造的 A. E. R. ECN-235、ECN-299, 新日铁化学公司制造的 YDCN-700-2、YDCN-700-3、YDCN-700-5、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-704A, DIC Corporation 制造 EpiclonN-680、N-690、N-695(均为商品名)等;双酚 F 型环氧树脂,如 DIC Corporation 制造的 Epiclon830, 三菱化学公司制造的 jER807, 东都化成公司制造的 EPOTOHTO YDF-170、YDF-175、YDF-2004, BASF Japan Ltd. 制造的 AralditeXPY306 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 EPOTOHTO ST-2004、ST-2007、ST-3000(商品名)等;缩水甘油胺型环氧树脂,如三菱化学公司制造的 jER604, 东都化成公司制造的 EPOTOHTO YH-434, BASF Japan Ltd. 制造的 AralditeMY720, 住友化学工业公司制造的 SumiepoxyELM-120 等(均为商品名);乙内酰胺型环氧树脂,如 BASF Japan Ltd. 制造的 AralditeCY-350(商品名)等;脂环式环氧树脂,如 DAICEL CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. 制造的 Celoxide2021, BASF Japan Ltd. 公司制造的 AralditeCY175、CY179 等(均为商品名);三羟基苯基甲烷型环氧树脂,如三菱化学公司制造的 YL-933, Dow Chemical Company 制造的 T. E. N.、EPPN-501、EPPN-502 等(均为商品名);三菱化学公司制造的 YL-6056、YX-4000、YL-6121(均为商品名)等联二甲苯酚型或联苯酚型环氧树脂或者它们的混合物;日本化药公司制造 EBPS-200, ADEKA 公司制造的 EPX-30, DIC Corporation 制造的 EXA-1514(商品名)等双酚 S 型环氧树脂;三菱化学公司制造的 jER157S(商品名)等双酚 A 酚醛清漆型环氧树脂;三菱化学公司制造的 jERYL-931, BASF Japan Ltd. 制造的 Araldite163 等(均为商品名)四羟基苯基乙烷型环氧树脂;BASF Japan Ltd. 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 ESN-190、ESN-360, DIC Corporation 制造的 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等含萘基的环氧树脂;DIC Corporation 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;CTBN 改性环氧树脂(例如东都化成公司制造的 YR-102、YR-450 等)等,但不限于这些。这些当中,尤其优选甲酚酚醛清漆型环氧树脂等酚醛清漆型环氧树脂、杂环式环氧树脂、联二甲苯酚型环氧树脂或它们的混合物。

[0028] 这些环氧树脂可以单独使用或组合使用 2 种以上。

[0029] 作为可以在本发明的感光性树脂组合中使用的酸改性感光性环氧树脂的具体例,可以举出例如以下列举的化合物。

[0030] (1) 使(甲基)丙烯酸与如后所述的 2 官能或上述的多官能(固体)环氧树脂反应,并对存在于侧链的羟基加成邻苯二甲酸酐、四氢邻苯二甲酸酐、六氢邻苯二甲酸酐等二元酸酐而得到的酸改性感光性环氧树脂。

[0031] (2) 使(甲基)丙烯酸与进一步用表氯醇对如后所述的 2 官能(固体)环氧树脂

的羟基进行环氧化而成的多官能环氧树脂反应,并对所生成的羟基加成二元酸酐而得到的酸改性感光性环氧树脂。

[0032] 本发明中使用的(A)酸改性感光性环氧树脂的酸值优选为40~120mgKOH/g。酸改性感光性环氧树脂的酸值不足40mgKOH/g时,会难以碱显影。另一方面,超过120mgKOH/g时,会发生由显影液导致的曝光部的溶解,因此,线会变得比所需要的更细,有时曝光部与未曝光部会无区别地被显影液溶解剥离,难以描绘正常的抗蚀图案。更优选为50~120mgKOH/g。

[0033] 本发明中使用的(A)酸改性感光性环氧树脂的重均分子量根据树脂骨架而不同,通常为2000~150000是优选的。重均分子量不足2000时,有时不粘性能变差,有时曝光后的涂膜的耐湿性差,显影时发生膜减量,分辨率大幅变差。另一方面,重均分子量超过150000时,有时显影性显著恶化,有时储藏稳定性变差。更优选为5000~100000。

[0034] 此外,本发明中使用的(A)酸改性感光性环氧树脂的软化点依赖于起始原料的软化点。由于加成感光性基团,环氧树脂的软化点降低、为40~50℃左右。环氧树脂的软化点的高低影响不粘性能,因此若软化点低,则指触干燥性变差,不粘性能存在限度。

[0035] (A)酸改性感光性环氧树脂的配混量在(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂总计100质量份中优选为20~80质量份。少于20质量份时,灵敏度降低。另一方面,超过80质量份时,指触干燥性(不粘性能)降低。更优选为50质量份~80质量份。

[0036] [(B)非感光性羧酸树脂]

[0037] 上述(B)非感光性羧酸树脂为分子内具有羧基,且不具有乙烯性不饱和键等感光性基团的树脂。

[0038] 作为这种非感光性羧酸树脂的具体例子,可以举出例如以下列举的化合物(低聚物和聚合物的任一种均可)。其中,优选为苯乙烯系共聚物。

[0039] (1)通过(甲基)丙烯酸等不饱和羧酸与苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸低级烷基酯、异丁烯等含不饱和基化合物共聚而得到的非感光性羧酸树脂。需要说明的是,低级烷基指的是碳原子数为1~5的烷基。

[0040] 本发明中使用的(B)非感光性羧酸树脂的酸值优选为120mgKOH/g以上,更优选为140~180mgKOH/g。这是由于,若(B)非感光性羧酸树脂为120mgKOH/g以上的高酸值,则形成高软化点,不粘性能非常优异。因此,即使与使树脂组合物的指触干燥性变差的(C)液态2官能性环氧树脂组合使用,指触干燥性变得良好方面也是有效的。另一方面,若(B)非感光性羧酸树脂的酸值不足120mgKOH/g,会发生显影性降低且指触干燥性变差,故不优选。

[0041] 本发明中使用的(B)非感光性羧酸树脂的重均分子量根据树脂骨架而不同,通常为10000以上且30000以下是优选的。重均分子量不足10000时,有时指触干燥性(不粘性能)变差,有时曝光后的涂膜的耐湿性差,显影时发生膜减量,分辨率大幅变差。另一方面,重均分子量超过30000时,有时显影性显著恶化。此外,有时储藏稳定性变差。更优选为10000以上且25000以下。

[0042] 此外,本发明中使用的(B)非感光性羧酸树脂的软化点为高软化点。尤其从对不粘性能的影响方面考虑,优选为70℃以上。

[0043] (B)非感光性羧酸树脂的配混量在(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧

酸树脂的总计 100 质量份中优选为 20 ~ 80 质量份。少于 20 质量份时,干燥性(不粘性)会降低。另一方面,多于 80 质量份时,灵敏度、耐镀金性、耐镀锡性会降低。更优选为 20 ~ 50 质量份。

[0044] [(C) 液态 2 官能性环氧树脂]

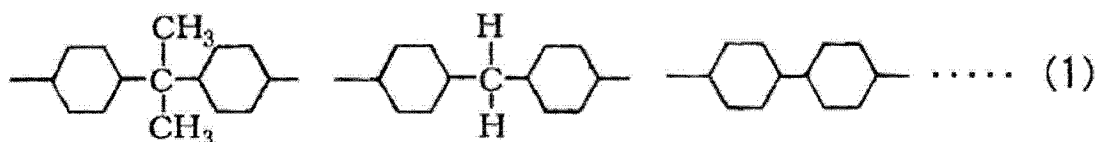
[0045] 上述 (C) 液态 2 官能性环氧树脂为分子内具有两个环氧基的化合物,在室温(25℃)下为液态。作为 2 官能性环氧树脂,可以举出例如双酚 A 型环氧树脂、氢化双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、联二甲苯酚型环氧树脂、联苯酚型环氧树脂等。此外,还可以为进行了氢化的 2 官能环氧化合物。

[0046] 上述 (C) 液态 2 官能性环氧树脂为反应性、与基底基材的润湿性优异,因此认为有助于提高耐镀金性、耐镀锡性。

[0047] 上述双酚型等的 2 官能性环氧树脂例如可以通过用表氯醇等对双酚类或联苯酚类进行环氧化来得到。作为双酚类,可以举出双酚 A、双酚 F、双(4-羟基苯基)薄荷烷、双(4-羟基苯基)二环戊烷、4,4'-二羟基二苯甲酮、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基-3-甲基苯基)醚、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基-3-甲基苯基)硫醚、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基-3-甲基苯基)砜、双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)砜、1,1-双(4-羟基苯基)环己烷、1,1-双(4-羟基-3-甲基苯基)环己烷、1,1-双(3,5-二甲基-4-羟基苯基)环己烷、1,1'-双(3-叔丁基-6-甲基-4-羟基苯基)丁烷等。

[0048] 作为进行了氢化的 2 官能环氧化合物,可列举出如下物质的氢化物:双酚 A 型环氧树脂,如三菱化学公司制造的 Epikote 828、Epikote834、Epikote1001、Epikote1004, DIC Corporation 制造的 Epiclon840、Epiclon850、Epiclon1050、Epiclon2055,东都化成公司制造的 EPOTOHTO YD-011、YD-013、YD-127、YD-128,Dow Chemical Company 制造的 D. E. R. 317、D. E. R. 331、D. E. R. 661、D. E. R. 664,BASF Japan Ltd. 制造的 Araldite6071、Araldite6084、AralditeGY250、AralditeGY260,住友化学工业公司制造的 SumiepoxyESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128,旭化成工业公司制造的 A. E. R. 330、A. E. R. 331、A. E. R. 661、A. E. R. 664 等(均为商品名);双酚 F 型环氧树脂,如 DIC Corporation 制造的 Epiclon830,三菱化学公司制造的 Epikote 807,东都化成公司制造的 EPOTOHTO YDF-170、YDF-175、YDF-2004,BASF Japan Ltd. 制造的 AralditeXPY306 等(均为商品名);三菱化学公司制造的 YL-6056、YX-4000、YL-6121(均为商品名)等联二甲苯酚型或联苯酚型环氧树脂或者它们的混合物;日本化药公司制造的 EBPS-200,ADEKA 公司制造的 EPX-30,DIC Corporation 制造的 EXA-1514(商品名)等双酚 S 型环氧树脂。其中,优选为进行了氢化的双酚 A 型环氧化合物,具体地说,可以举出三菱化学公司制造的商品名“EpikoteYL-6663”,东都化成公司制造的商品名“EPOTOHTO ST-2004”、“EPOTOHTO ST-2007”、“EPOTOHTO ST-3000”等。此外,环氧化合物的氢化率优选为 0.1% ~ 100%,可以使用部分氢化的环氧化合物或者如下述式 (1) 所示的完全氢化的化合物。

[0049]



[0050] 作为其它的液态 2 官能性环氧树脂,可以举出乙烯基环己烯二环氧化物、(3',4'-环氧环己基甲基)-3,4-环氧环己烷羧酸酯、(3',4'-环氧基-6'-甲基环己基甲基)-3,4-环氧基-6-甲基环己烷羧酸酯等脂环族环氧树脂。

[0051] 上述 2 官能环氧化合物可以单独使用或组合使用 2 种以上。

[0052] 上述 (C) 液态 2 官能性环氧树脂的环氧当量优选为 150 ~ 500,环氧当量更优选为 170 ~ 300。

[0053] 相对于 (A) 酸改性感光性环氧树脂与 (B) 非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份,上述 (C) 液态 2 官能性环氧树脂的配混量优选为 20 ~ 60 质量份。

[0054] 进而,除了 (C) 液态 2 官能性环氧树脂以外,根据需要可以加入热固化性成分。作为本发明中可使用的热固化性成分,可以举出封端异氰酸酯化合物、氨基树脂、马来酰亚胺化合物、苯并噁嗪树脂、碳二亚胺树脂、环碳酸酯化合物、多官能环氧化合物、多官能氧杂环丁烷化合物、环硫树脂等公知常用的热固化性树脂等。其中优选的热固化性成分为 1 分子中具有多个环状醚基和 / 或环状硫醚基 ( 以下简称为环状 ( 硫 ) 醚基 ) 的热固化性成分。这些具有环状 ( 硫 ) 醚基的热固化性成分市售的种类多,根据其结构可以赋予多种特性。

[0055] 这种分子中具有多个环状 ( 硫 ) 醚基的热固化性成分为分子中具有 2 个以上 3 元环、4 元环或 5 元环的环状醚基或者环状硫醚基中的任意一种或两种基团的化合物,可以举出例如分子中具有多于 2 官能的环氧基的化合物,分子中具有多个氧杂环丁基的化合物、即多官能氧杂环丁烷化合物,分子中具有多个硫醚基的化合物、即环硫树脂等。

[0056] ( 高岭土 )

[0057] 本发明的感光性树脂组合物可以加入填料。其中,优选含有高岭土。高岭土为具有层状结构的含水硅酸铝。优选为以化学式  $(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}$  或  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  表示的组成的高岭土。通常,天然产出的高岭土有高岭石、地开石、珍珠陶土三种类型,可以使用任意一种。对粒径不特别限定,可以使用任意粒径的高岭土。此外,还可以使用被硅烷偶联剂等进行了表面处理的高岭土。

[0058] 高岭土由于折射率接近树脂的值 ( $n=1.55$ ),因此透光性不会变差,即使大量配混也难以产生组合物的分辨率变差的问题。此外,由于涂膜的固化收缩也降低,因此认为耐镀金性、耐镀锡性得到提高。

[0059] 此外,若使用硫酸钡 ( 比重 :4.5 ) 这样比重大的填料,则确认显影时在铜上有填料的残渣,与此相对地,由于高岭土的比重小于 2.5、不会集中在涂膜的下部,因此确认可抑制显影时在铜上残留填料的残渣。

[0060] 进而可知,如上所述由于高岭土的比重小,即使高填充填料,与比重大的填料相比,涂布面积的效率优异。而且,感光性树脂组合物中,通常的阻焊墨的比重为 1.3 以上且 1.5 以下。若大于 1.5,则涂布面积的效率变差,不经济,故不优选。由上可知,优选主要利用高岭土的填充量进行调整以使墨的比重落入上述范围内。

[0061] 作为高岭土,可以举出例如 Imerys Minerals Japan K.K. 制造的 Speswhite、Stocklite、Devolite、Polwhite、Shiraishi Calcium Kaisha,Ltd. (THIELECompany) 的 ( 商品名 )Kaofine90、Kaobrite90、Kaogloss90、Kaofine、Kaobrite、Kaogloss、竹原化学工业 ( 株 ) 制造的 UnionclayRC-1、J.M.Huber Corporation 制造的 Huber35、Huber35B、Huber80、Huber80B、Huber90、Huber90B、HuberHG90、HuberTEK2001、Polygloss90、

Lithospense7005CS 等。

[0062] 相对于 (A) 酸改性感光性环氧树脂与 (B) 非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份, 上述高岭土的配混量优选为 100 ~ 300 质量份。

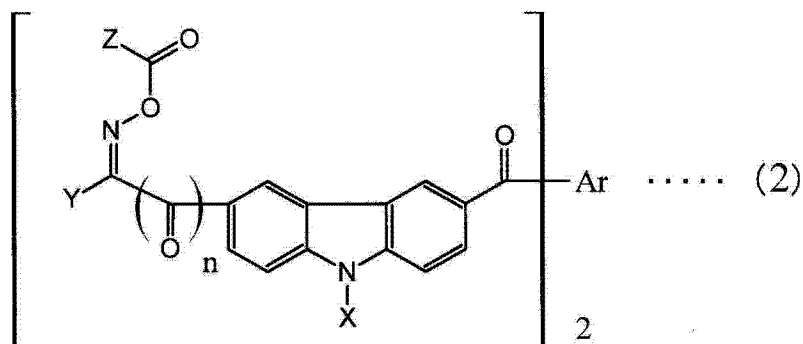
[0063] (光聚合引发剂)

[0064] 本发明的感光性树脂组合物优选含有光聚合引发剂。作为光聚合引发剂, 可以使用公知的任意光聚合引发剂, 其中优选为具有肟酯基的肟酯系光聚合引发剂、 $\alpha$ -氨基苯乙酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂。光聚合引发剂可以单独使用或组合使用 2 种以上。

[0065] 对于肟酯系光聚合引发剂, 作为市售品, 可列举出 BASF Japan Ltd. 制造的 CGI-325、IRGACURE (注册商标) OXE01、IRGACURE OXE02, ADEKA 公司制造的 N-1919、ADEKA ARKLS (注册商标) NCI-831 等。

[0066] 另外, 也可以适宜地使用分子内具有 2 个肟酯基的光聚合引发剂, 具体而言, 可列举出下述通式 (2) 所示的具有咪唑结构的肟酯化合物。

[0067]



[0068] (式中, X 表示氢原子, 碳原子数为 1 ~ 17 的烷基, 碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, 苯基, 被碳原子数为 1 ~ 17 的烷基、碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基、氨基、具有碳原子数为 1 ~ 8 的烷基的烷氨基或二烷氨基取代了的苯基, 被碳原子数为 1 ~ 17 的烷基、碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基、氨基、具有碳原子数为 1 ~ 8 的烷基的烷氨基或二烷氨基取代了的萘基; Y、Z 各自表示氢原子, 碳原子数为 1 ~ 17 的烷基, 碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基, 卤素基团, 苯基, 被碳原子数为 1 ~ 17 的烷基、碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基、氨基、具有碳原子数为 1 ~ 8 的烷基的烷氨基或二烷氨基取代了的苯基, 被碳原子数为 1 ~ 17 的烷基、碳原子数为 1 ~ 8 的烷氧基、氨基、具有碳原子数为 1 ~ 8 的烷基的烷氨基或二烷氨基取代了的萘基, 蒽基, 吡啶基, 苯并咪唑基, 苯并噻吩基; Ar 表示碳原子数为 1 ~ 10 的亚烷基、亚乙烯基、亚苯基、亚联苯基、亚吡啶基、亚萘基、噻吩、亚蒽基、亚噻吩基、亚咪唑基、2, 5-吡咯-二基、4, 4'-茚-二基、4, 2'-苯乙烯-二基; n 表示 0 或 1 的整数。)

[0069] 尤其, 优选的是, 上述式中, X、Y 各自为甲基或乙基, Z 为甲基或苯基, n 为 0, Ar 为亚苯基、亚萘基、噻吩或亚噻吩基的肟酯系光聚合引发剂。

[0070] 相对于 (A) 酸改性感光性环氧树脂与 (B) 非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份, 使用肟酯系光聚合引发剂时的配混量优选为 0.01 ~ 5 质量份。不足 0.01 质量份时, 在铜上的光固化性不足, 涂膜剥离, 并且耐化学药品性等涂膜特性降低。另一方面, 超过 5 质量份时, 在阻焊涂膜表面的光吸收加剧, 存在深部固化性降低的倾向。更优选为 0.5 ~ 3 质量份。

[0071] 作为  $\alpha$ -氨基苯乙酮系光聚合引发剂,具体可列举出 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙酮-1,2-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 BASF Japan Ltd. 制造的 IRGACURE 907、IRGACURE 369、IRGACURE 379 等。

[0072] 作为酰基氧化膦系光聚合引发剂,具体可列举出 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 Japan Ltd. 制造的 Lucirin (注册商标) TP0、IRGACURE 819 等。

[0073] 相对于 (A) 酸改性感光性环氧树脂与 (B) 非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份,使用  $\alpha$ -氨基苯乙酮系光聚合引发剂或酰基氧化膦系光聚合引发剂时的各自配混量优选为 0.01 ~ 15 质量份。不足 0.01 质量份时,同样在铜上的光固化性不足,涂膜剥离,并且耐化学药品性等涂膜特性降低。另一方面,超过 15 质量份时,得不到充分的减少外溢气的效果,进而在阻焊涂膜表面的光吸收加剧,存在深部固化性降低的倾向。更优选为 0.5 ~ 10 质量份。

[0074] (光引发助剂或敏化剂)

[0075] 除了上述光聚合引发剂之外,在本发明的感光性树脂组合物中,可以适宜地使用光引发助剂或敏化剂。作为光引发助剂或敏化剂,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、叔胺化合物以及咕吨酮化合物等。这些化合物还有可能用作光聚合引发剂,但是优选与光聚合引发剂组合使用。此外,光引发助剂或敏化剂可以单独使用也可以组合使用 2 种以上。

[0076] 作为苯偶姻化合物,例如可列举出苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻异丙醚等。

[0077] 作为苯乙酮化合物,例如可列举出苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮等。

[0078] 作为蒽醌化合物,例如可列举出 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等。

[0079] 作为噻吨酮化合物,例如可列举出 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。

[0080] 作为缩酮化合物,例如可列举出苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮等。

[0081] 作为二苯甲酮化合物,例如可列举出二苯甲酮、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'-丙基二苯硫醚等。

[0082] 作为叔胺化合物,例如有乙醇胺化合物、具有二烷基氨基苯结构的化合物,例如,市售品可列举出 4,4'-二甲氨基二苯甲酮(日本曹达(株)制造的 NISSOCURE(注册商标)MABP)、4,4'-二乙氨基二苯甲酮(保土谷化学工业(株)制造的 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)等含有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(株)制造的 KAYACURE(注册商标)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(株)制造的 KAYACURE DMBI)、4-二甲氨基安息香酸 2-乙基己酯(Van Dyk 公司制造的 Esolol507)等。作为叔胺化合物,优选具有二烷氨基苯结构的化合物,其中,特别优选二烷氨基二苯甲酮化合物、最大吸收波长为 350 ~ 450nm 的含有二烷氨基的香豆素化合物及香豆素酮类。

[0083] 作为二烷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。由于含有二烷氨基的香豆素化合物的最大吸收波长为 350nm ~ 410nm,在紫外线区域,因此,提供着色少、无色透明的感光性组合物是毋庸置疑的,也可以提供在使用了着色颜料时反映着色颜料自身的颜色的着色阻焊膜。从对波长 400nm ~ 410nm 的激光显示优异的敏化效果考虑,特别优选 7-(二乙氨基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮。

[0084] 在这些当中,优选噻吨酮化合物和叔胺化合物。尤其,通过包含噻吨酮化合物,可以提高深部固化性。

[0085] 作为使用光引发助剂或敏化剂时的配混量,相对于(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份,优选为 0.1 ~ 20 质量份。光引发助剂或敏化剂的配混量不足 0.1 质量份时,存在无法得到充分的敏化效果的倾向。而超过 20 质量份时,由叔胺化合物导致的在涂膜的表面的光吸收加剧,存在深部固化性降低的倾向。更优选为 0.1 ~ 10 质量份。

[0086] 相对于酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份,光聚合引发剂、光引发助剂和敏化剂的总量优选为 35 质量份以下。超过 35 质量份时,存在由它们的光吸收导致深部固化性降低的倾向。

[0087] 此外,这些光聚合引发剂、光引发助剂和敏化剂由于吸收特定的波长,因此有时灵敏度变低,会作为紫外线吸收剂起作用。然而,它们不仅仅用于提高组合物的灵敏度。可以根据需要而吸收特定波长的光来提高表面的光反应性,使抗蚀层的线形状和开口变化成垂直、锥形、倒锥形,并且提高线宽、开口径的加工精度。

[0088] (链转移剂)

[0089] 在本发明的感光性树脂组合物中,为了提高灵敏度,可以使用作为链转移剂的公知常用的 N-苯基甘氨酸类、苯氧基乙酸类、硫代苯氧基乙酸类、巯基噻唑等。作为链转移剂,例如可列举出巯基琥珀酸、巯基乙酸、巯基丙酸、蛋氨酸、半胱氨酸、硫代水杨酸及其衍生物等具有羧基的链转移剂;巯基乙醇、巯基丙醇、巯基丁醇、巯基丙二醇、巯基丁二醇、羟基苯硫醇及其衍生物等具有羟基的链转移剂;1-丁硫醇、丁基-3-巯基丙酸酯、甲基-3-巯基丙酸酯、2,2-(亚乙基二氧)二乙硫醇、乙硫醇、4-甲基苯硫醇、十二烷基硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、1-辛硫醇、环戊硫醇、环己硫醇、硫代丙三醇、4,4-硫代双苯硫醇等。

[0090] 另外,可以使用多官能性硫醇系化合物作为链转移剂。作为多官能性硫醇系化合物,例如可以使用 1,6-己二硫醇、1,10-癸二硫醇、二巯基二乙醚、二巯基二乙基硫醚等脂肪族硫醇类,苯二甲基二硫醇、4,4'-二巯基二苯硫醚、1,4-苯二硫醇等芳香族硫醇类;乙二醇双(巯基乙酸)酯、聚乙二醇双(巯基乙酸)酯、丙二醇双(巯基乙酸)酯、丙三醇三(巯基乙酸)酯、三羟甲基乙烷三(巯基乙酸)酯、三羟甲基丙烷三(巯基乙酸)酯、季戊四醇四(巯基乙酸)酯、二季戊四醇六(巯基乙酸)酯等多元醇的多(巯基乙酸)酯类;乙二

醇双(3-巯基丙酸)酯、聚乙二醇双(3-巯基丙酸)酯、丙二醇双(3-巯基丙酸)酯、丙三醇三(3-巯基丙酸)酯、三羟甲基乙烷三(巯基丙酸)酯、三羟甲基丙烷三(3-巯基丙酸)酯、季戊四醇四(3-巯基丙酸)酯、二季戊四醇六(3-巯基丙酸)酯等多元醇的多(3-巯基丙酸)酯类;1,4-双(3-巯基丁酰氧基)丁烷、1,3,5-三(3-巯基丁氧基乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、季戊四醇四(3-巯基丁酸)酯等多(巯基丁酸)酯类等。

[0091] 作为它们的市售品,例如可列举出BMPA、MPM、EHMP、NOMP、MBMP、STMP、TMMP、PEMP、DPMP和TEMPIC(以上堺化学工业(株)制造),KarenzMT-PE1、KarenzMT-BD1和Karenz-NR1(以上,昭和电工(株)制造)等。

[0092] 进而,作为链转移剂,可以使用具有巯基的杂环化合物。作为具有巯基的杂环化合物,例如可列举出巯基-4-丁内酯(别名:2-巯基-4-丁内酯(butanolide))、2-巯基-4-甲基-4-丁内酯、2-巯基-4-乙基-4-丁内酯、2-巯基-4-硫代丁内酯、2-巯基-4-丁内酰胺、N-甲氧基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-乙氧基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-甲基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-乙基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-(2-甲氧基)乙基-2-巯基-4-丁内酰胺、N-(2-乙氧基)乙基-2-巯基-4-丁内酰胺、2-巯基-5-戊内酯、2-巯基-5-戊内酰胺、N-甲基-2-巯基-5-戊内酰胺、N-乙基-2-巯基-5-戊内酰胺、N-(2-甲氧基)乙基-2-巯基-5-戊内酰胺、N-(2-乙氧基)乙基-2-巯基-5-戊内酰胺、2-巯基苯并噻唑、2-巯基-5-甲基噻二唑、2-巯基-6-己内酰胺、2,4,6-三巯基均三嗪(三协化成株式会社制造:商品名ZisnetF)、2-二丁氨基-4,6-二巯基均三嗪(三协化成株式会社制造:商品名ZisnetDB)和2-苯胺基-4,6-二巯基均三嗪(三协化成株式会社制造:商品名ZisnetAF)等。

[0093] 从不会损害感光性树脂组合物的显影性的观点出发,特别优选巯基苯并噻唑、3-巯基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、1-苯基-5-巯基-1H-四唑。这些链转移剂可以单独使用或组合使用2种以上。

[0094] (具有异氰酸酯基或封端化异氰酸酯基的化合物)

[0095] 另外,在本发明的感光性树脂组合物中,为了提高组合物的固化性以及所得固化膜的强韧性,可以加入1分子中具有多个异氰酸酯基或封端化异氰酸酯基的化合物。对于这种1分子中具有多个异氰酸酯基或封端化异氰酸酯基的化合物,可列举出1分子中具有多个异氰酸酯基的化合物、即多异氰酸酯化合物,或1分子中具有多个封端化异氰酸酯基的化合物、即封端异氰酸酯化合物等。

[0096] 作为前述多异氰酸酯化合物,例如可使用芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯或脂环式多异氰酸酯。作为芳香族多异氰酸酯的具体例子,可列举出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-甲苯二聚体。作为脂肪族多异氰酸酯的具体例子,可列举出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。作为脂环式多异氰酸酯的具体例子,可列举出二环庚烷三异氰酸酯。以及前面举出的异氰酸酯化合物的加合物、缩二脲体和异氰脲酸酯体。

[0097] 封端异氰酸酯化合物中含有的封端化异氰酸酯基是通过异氰酸酯基与封端剂的反应而被保护、暂时钝化的基团。在被加热至规定温度时,其封端剂解离而生成异氰酸酯

基。

[0098] 作为封端异氰酸酯化合物,可使用异氰酸酯化合物与异氰酸酯封端剂的加成反应产物。作为能与封端剂反应的异氰酸酯化合物,可列举出异氰脲酸酯型、双缩脲型、加合型等。作为该异氰酸酯化合物,例如可使用芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯或脂环式多异氰酸酯。作为芳香族多异氰酸酯、脂肪族多异氰酸酯、脂环式多异氰酸酯的具体例子,可列举出上面例示出的那样的化合物。

[0099] 作为异氰酸酯封端剂,例如可列举出苯酚、甲酚、二甲酚、氯苯酚和乙基苯酚等酚系封端剂; $\epsilon$ -己内酰胺、 $\delta$ -戊内酰胺、 $\gamma$ -丁内酰胺和 $\beta$ -丙内酰胺等内酰胺系封端剂;乙酰乙酸乙酯和乙酰丙酮等活性亚甲基系封端剂;甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丁醚、二乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、苄醚、乙醇酸甲酯、乙醇酸丁酯、双丙酮醇、乳酸甲酯和乳酸乙酯等醇系封端剂;甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲乙酮肟、二乙酰单肟、环己烷肟等肟系封端剂;丁硫醇、己硫醇、叔丁基硫醇、苯硫酚、甲基苯硫酚、乙基苯硫酚等硫醇系封端剂;乙酸酰胺、苯酰胺等酸酰胺系封端剂;琥珀酰亚胺和马来酰亚胺等酰亚胺系封端剂;二甲苯胺、苯胺、丁胺、二丁基胺等胺系封端剂;咪唑、2-乙基咪唑等咪唑系封端剂;亚甲基亚胺和亚丙基亚胺等亚胺系封端剂等。

[0100] 封端异氰酸酯化合物可以使用市售的物质,可列举出例如 SumiduleBL-3175、BL-4165、BL-1100、BL-1265, DesmoduleTPLS-2957、TPLS-2062、TPLS-2078、TPLS-2117, Desmotherm2170、Desmotherm2265(以上, Sumika Bayer Urethane Co., Ltd. 制造, 商品名), coronate2512、coronate2513、coronate2520(以上, 日本聚氨酯工业公司制造, 商品名), B-830、B-815、B-846、B-870、B-874、B-882(以上, Mitsui Takeda Chemical Co., Ltd. 制造, 商品名)、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80T(以上, Asahi Kasei Chemicals Corporation 制造, 商品名)等。此外, SumiduleBL-3175、BL-4265 是使用甲基乙基肟作为封端剂而得到的。

[0101] 上述 1 分子中具有多个异氰酸酯基或封端化异氰酸酯基的化合物可以单独使用或组合使用 2 种以上。

[0102] 相对于(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份, 这种 1 分子中具有多个异氰酸酯基或封端化异氰酸酯基的化合物的配混量优选为 1~100 质量份, 更优选为 2~70 质量份。上述配混量不足 1 质量份时, 无法得到充分的涂膜的强韧性。另一方面, 超过 100 质量份时, 保存稳定性降低。

[0103] (氨基甲酸酯化催化剂)

[0104] 在本发明的感光性树脂组合物中, 可以为了促进羟基、羧基与异氰酸酯基的固化反应而加入氨基甲酸酯化催化剂。作为氨基甲酸酯化催化剂, 优选使用选自锡系催化剂、金属氯化物、乙酰丙酮金属盐、金属硫酸盐、胺化合物和胺盐组成的组中的 1 种以上氨基甲酸酯化催化剂。

[0105] 作为前述锡系催化剂, 例如可列举出辛酸亚锡、二月桂酸二丁基锡等有机锡化合物、无机锡化合物等。

[0106] 作为前述金属氯化物, 为由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 或 Al 构成的金属的氯化物, 例如可列举出氯化高钴、氯化镍、氯化铁等。

[0107] 作为前述乙酰丙酮金属盐, 为由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 或 Al 构成的金属的乙酰丙

酮盐,例如可列举出乙酰丙酮钴、乙酰丙酮镍、乙酰丙酮铁等。

[0108] 作为前述金属硫酸盐,为由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 或 Al 构成的金属的硫酸盐,例如可列举出硫酸铜等。

[0109] 作为前述胺化合物,例如可列举出以往公知的三亚乙基二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、双(2-二甲氨基乙基)醚、N,N,N',N'',N''-五甲基二亚乙基三胺、N-甲基吗啉、N-乙基吗啉、N,N-二甲基乙醇胺、二吗啉基二乙基醚、N-甲基咪唑、二甲氨基吡啶、三嗪、N'-(2-羟乙基)-N,N,N'-三甲基-双(2-氨基乙基)醚、N,N-二甲基己醇胺、N,N-二甲氨基乙氧基乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)亚乙基二胺、N-(2-羟乙基)-N,N',N'',N''-四甲基二亚乙基三胺、N-(2-羟丙基)-N,N',N'',N''-四甲基二亚乙基三胺、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羟乙基)丙二胺、N-甲基-N'-(2-羟乙基)哌嗪、双(N,N-二甲氨基丙基)胺、双(N,N-二甲氨基丙基)异丙醇胺、2-氨基喹宁环、3-氨基喹宁环、4-氨基喹宁环、2-喹宁醇、3-喹宁醇、4-喹宁醇、1-(2'-羟丙基)咪唑、1-(2'-羟丙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羟乙基)咪唑、1-(2'-羟乙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羟丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-氨基丙基)咪唑、1-(3'-氨基丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-羟丙基)咪唑、1-(3'-羟丙基)-2-甲基咪唑、N,N-二甲氨基丙基-N'-(2-羟乙基)胺、N,N-二甲氨基丙基-N',N'-双(2-羟乙基)胺、N,N-二甲氨基丙基-N',N'-双(2-羟丙基)胺、N,N-二甲氨基乙基-N',N'-双(2-羟乙基)胺、N,N-二甲氨基乙基-N',N'-双(2-羟丙基)胺、三聚氰胺或/和苯并胍胺等。

[0110] 作为前述胺盐,例如可列举出 DBU (1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯)的有机酸盐系的胺盐等。

[0111] 相对于(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计100质量份,前述氨基甲酸酯化催化剂的配混量优选为0.1~20质量份,更优选为0.5~10.0质量份。

[0112] (热固化性成分)

[0113] 本发明的感光性树脂组合物中可以使用三聚氰胺衍生物、苯并胍胺衍生物这样的氨基树脂等热固化成分。作为这种热固化成分,可列举出例如羟甲基三聚氰胺化合物、羟甲基苯并胍胺化合物、羟甲基甘脲化合物、羟甲基尿素化合物、烷氧基甲基化三聚氰胺化合物、烷氧基甲基化苯并胍胺化合物、烷氧基甲基化甘脲化合物、烷氧基甲基化尿素化合物等。对上述烷氧基甲基的种类没有特别的限定,可以为例如甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基等。尤其是对人体、环境友好的福尔马林的浓度为0.2%以下的三聚氰胺衍生物是优选的。上述热固化成分可以单独使用或组合使用2种以上。

[0114] 作为这些热固化成分的市售品,可列举出例如 Cymel300、Cymel301、Cymel303、Cymel370、Cymel325、Cymel327、Cymel701、Cymel266、Cymel267、Cymel238、Cymel1141、Cymel272、Cymel202、Cymel1156、Cymel1158、Cymel1123、Cymel1170、Cymel1174、Cymel UFR65、Cymel300(以上,Mitsui Cyanamid Co.Ltd 制造),NIKALAC Mx-750、NIKALAC Mx-032、NIKALAC Mx-270、NIKALAC Mx-280、NIKALAC Mx-290、NIKALAC Mx-706、NIKALAC Mx-708、NIKALAC Mx-40、NIKALAC Mx-31、NIKALAC Ms-11、NIKALAC Mw-30、NIKALAC Mw-30HM、NIKALAC Mw-390、NIKALAC Mw-100LM、NIKALAC Mw-750LM(以上,Sanwa Chemical Co.Ltd. 制造)等。

[0115] (热固化催化剂)

[0116] 使用上述分子中具有多个环状(硫)醚基的热固化性成分时,优选含有热固化催化剂。作为这样的热固化催化剂,可列举出例如咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑衍生物;双氰胺、苄基二甲胺、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;己二酸二酰肼、癸二酸二酰肼等酰肼化合物;三苯基膦等磷化合物等。另外,作为市售品,可列举出例如四国化成工业公司制造的2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(均为咪唑系化合物的商品名),SAN-APRO公司制造的U-CAT(注册商标)3503N、U-CAT3502T(均为二甲基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及其盐)等。尤其是,并不仅限于这些化合物,只要是环氧树脂的热固化催化剂、氧杂环丁烷化合物的热固化催化剂,或者是促进环氧基和/或氧杂环丁烷基与羧基的反应的物质即可,可以单独使用或混合2种以上使用。此外,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,优选将这些还作为密合性赋予剂起作用的化合物与前述热固化催化剂组合使用。

[0117] 相对于(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计100质量份,这些热固化催化剂的配混量优选为0.1~20质量份,更优选为0.5~15.0质量份。

[0118] (密合促进剂)

[0119] 为了提高层间的密合性或感光性树脂层与基材的密合性,本发明的感光性树脂组合合物中可以使用密合促进剂。作为密合促进剂,可列举出例如苯并咪唑、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(商品名:川口化学工业(株)制造AccelM)、3-吗啉基甲基-1-苯基-三唑-2-硫酮、5-氨基-3-吗啉基甲基噻唑-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、硅烷偶联剂等。

[0120] (着色剂)

[0121] 本发明的感光性树脂组合合物可以含有着色剂。作为使用的着色剂,可以使用红、蓝、绿、黄、白等常用公知的着色剂,可以是颜料、染料、色素的任意一种。作为具体例子,可列举出被赋予以下这样的染料索引(C.I.;The Society of Dyers and Colourists发行)序号的物质。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。

[0122] 红色着色剂:

[0123] 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、二酮基吡咯并吡咯系、缩合偶氮系、蒽醌系、喹吖啶酮系等,具体地,可列举出以下物质。

[0124] 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。

[0125] 双偶氮系:颜料红37、38、41。

[0126] 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。

[0127] 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。

[0128] 花系：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。

[0129] 二酮基吡咯并吡咯系：颜料红 254、颜料红 255、颜料红 264、颜料红 270、颜料红 272。

[0130] 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。

[0131] 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。

[0132] 喹吖啶酮系：颜料红 122、颜料红 202、颜料红 206、颜料红 207、颜料红 209。

[0133] 蓝色着色剂：

[0134] 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，具体地有：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。

[0135] 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未取代的酞菁化合物。

[0136] 绿色着色剂：

[0137] 作为绿色着色剂，同样有酞菁系、蒽醌系、花系，具体地，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，还可以使用金属取代或者未取代的酞菁化合物。

[0138] 黄色着色剂：

[0139] 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，具体地，可列举出以下物质。

[0140] 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。

[0141] 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。

[0142] 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。

[0143] 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。

[0144] 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。

[0145] 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。

[0146] 另外，为了调整色调，可以加入紫、橙、棕色、黑等的着色剂。

[0147] 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。

[0148] 着色剂的配混量没有特别的限定,相对于前述(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份,优选为 0.01 ~ 10 质量份,特别优选为 0.1 ~ 5 质量份。

[0149] (具有乙烯性不饱和基团的化合物(感光性单体))

[0150] 本发明的感光性树脂组合物还可以使用分子中具有 1 个以上乙烯性不饱和基团的化合物(感光性单体)。分子中具有 1 个以上乙烯性不饱和基团的化合物为通过活性能量射线照射进行光固化使前述酸改性感光性环氧树脂不溶于碱水溶液、或有助于酸改性感光性环氧树脂不溶化的化合物。

[0151] 作为可用作上述感光性单体的化合物,可列举出例如常用公知的聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、氨基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、碳酸酯(甲基)丙烯酸酯、环氧(甲基)丙烯酸酯等。具体而言,可列举出丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯等羟基烷基丙烯酸酯类;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;N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二甲氨基丙基丙烯酰胺等丙烯酰胺类;丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯、丙烯酸 N,N-二甲氨基丙酯等丙烯酸氨基烷基酯类;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  $\epsilon$ -己内酯加成物等的多元丙烯酸酯类;苯氧基丙烯酸酯、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的多元丙烯酸酯类;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、三缩水甘油异氰脲酸酯等缩水甘油醚的多元丙烯酸酯类;不限于上述,对聚醚多元醇、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进行丙烯酸酯化、或利用二异氰酸酯进行氨基甲酸酯丙烯酸酯化而得到的丙烯酸酯类和三聚氰胺丙烯酸酯,和/或对应于上述丙烯酸酯类的各甲基丙烯酸酯类等。

[0152] 进而,还可以使用使丙烯酸与甲酚酚醛清漆型环氧树脂等多官能环氧树脂反应而得到的环氧丙烯酸酯树脂,进一步使该环氧丙烯酸酯树脂的羟基与、由季戊四醇三丙烯酸酯等羟基丙烯酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯等二异氰酸酯形成的半氨基甲酸酯化合物反应而得到的环氧氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物等作为感光性单体。这样的环氧丙烯酸酯系树脂可以提高光固化性而不会降低指触干燥性。

[0153] 相对于(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份,上述用作感光性单体的分子中具有多个乙烯性不饱和基团的化合物的配混量优选为 5 ~ 100 质量份的比率,更优选为 5 ~ 70 质量份的比率。前述配混量不足 5 质量份时,光固化性降低,变得难以通过活性能量射线照射后的碱显影进行图案形成。而超过 100 质量份时,指触干燥性(不粘性能)差,分辨率也降低。

[0154] (填料)

[0155] 为了提高所得固化物的物理强度等,根据需要,除了上述高岭土以外,还可以在本发明的感光性树脂组合物中配混填料。作为这样的填料,可以使用公知的无机或有机填料,可以使用例如硫酸钡、球状硅石或滑石。进而,也可以为了获得白色的外观、阻燃性而使用氧化钛、金属氧化物、氢氧化铝等金属氢氧化物作为体质颜料填料。

[0156] (有机溶剂)

[0157] 进而,本发明的感光性树脂组合物可以为了合成前述酸改性感光性环氧树脂、制备组合物、或者为了调整粘度以便涂布到基板、载体膜上而使用有机溶剂。

[0158] 作为这样的有机溶剂,可列举出酮类、芳香族烃类、二醇醚类、二醇醚乙酸酯类、酯类、醇类、脂肪族烃、石油系溶剂等。更具体而言,有甲乙酮、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、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、氯化石脑油、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。

[0159] (抗氧化剂)

[0160] 为了防止氧化,本发明的感光性树脂组合物可以含有将所产生的自由基无效化的自由基捕获剂、将所产生的过氧化物分解成无害的物质、不产生新的自由基的过氧化物分解剂等抗氧化剂。本发明中使用的抗氧化剂可以防止树脂等的氧化劣化,抑制黄变。进而,通过添加抗氧化剂,除了上述记载的效果之外,还可以防止感光性树脂的光固化反应导致的晕影、提高开口形状的稳定化等感光性树脂组合物制备时的制程裕量(process margin)。抗氧化剂可单独使用也可以组合使用2种以上。

[0161] 对于作为自由基捕获剂起作用的抗氧化剂,例如可列举出氢醌、4-叔丁基儿茶酚、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-羟基苯基)苯、1,3,5-三(3',5'-二叔丁基-4-羟基苯基)-均三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮等酚系化合物,对甲氧基苯酚(メタキノール)、苯醌等醌系化合物,双(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯、吩噻嗪等胺系化合物等。作为市售品,例如可列举出ADK STAB 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(以上,ADEKA公司制造,商品名),IRGANOX 1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、TINUVIN 111FDL、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 292、TINUVIN 5100(以上,BASF Japan Ltd.制造,商品名)等。

[0162] 对于作为过氧化物分解剂起作用的抗氧化剂,例如可列举出三苯基亚磷酸酯等磷系化合物,季戊四醇四(月桂基硫代丙酸酯)、硫代二丙酸二月桂酯、3,3'-硫代二丙酸双十八酯等硫系化合物等。作为市售品,例如可列举出ADK STAB TPP(ADEKA公司制造,商品名)、MARKAO-412S(ADEKA公司制造,商品名)、SumilizerTPS(住友化学公司制造,商品名)等。

[0163] 相对于(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计100质量份,使用上述抗氧化剂时的配混量优选为0.01质量份~10质量份,更优选为0.01质量份~5质量份。抗氧化剂的配混量不足0.01质量份时,有可能得不到前述抗氧化剂添加的效果。另一方面,超过10质量份而大量配混时,有可能产生光反应的阻碍、对碱水溶液的显影不良、指触干燥性变差、涂膜物性降低,故不优选。

[0164] 另外,前述抗氧化剂、特别是酚系抗氧化剂通过与耐热稳定剂组合使用,有可能发挥进一步的效果,因此本发明的感光性树脂组合物中还可以配混耐热稳定剂。

[0165] 作为耐热稳定剂,可列举出磷系、羟胺系、硫系耐热稳定剂等。作为这些耐热稳定剂的市售品,可列举出 IRGAFOX168、IRGAFOX12、IRGAFOX38、IRGASTAB PUR68、IRGASTAB PVC76、IRGASTAB FS301FF、IRGASTAB FS110、IRGASTAB FS210FF、IRGASTAB FS410FF、IRGANOX PS800FD、IRGANOX PS802FD、RECYCLOSTAB 411、RECYCLOSTAB 451AR、RECYCLOSSORB 550、RECYCLOBLEND 660(以上,BASF Japan Ltd. 制造,商品名)等。上述耐热稳定剂可单独使用或组合使用 2 种以上。

[0166] 相对于(A)酸改性感光性环氧树脂与(B)非感光性羧酸树脂的总计 100 质量份,使用耐热稳定剂时的配混量优选为 0.01 质量份~10 质量份,更优选为 0.01~5 质量份。

[0167] (紫外线吸收剂)

[0168] 通常,高分子材料由于吸收光并由此发生分解和劣化,因此,为了采取措施使其对紫外线稳定化,除了上述抗氧化剂,本发明的感光性树脂组合物中还可以使用紫外线吸收剂。

[0169] 作为紫外线吸收剂,可列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、邻氨基苯甲酸酯衍生物、二苯甲酰甲烷衍生物等。作为二苯甲酮衍生物的具体例子,可列举出 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。作为苯甲酸酯衍生物的具体例子,可列举出 2-乙基己基水杨酸酯、苯基水杨酸酯、对叔丁基苯基水杨酸酯、2,4-二叔丁基苯基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯和十六烷基-3,5-二叔丁基-4-羟基苯甲酸酯等。作为苯并三唑衍生物的具体例子,可列举出 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。作为三嗪衍生物的具体例子,可列举出羟基苯基三嗪、双乙基己氧基苯酚甲氧基苯基三嗪等。

[0170] 作为紫外线吸收剂的市售品,可列举出例如 TINUVIN PS、TINUVIN 99-2、TINUVIN 109、TINUVIN 384-2、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130、TINUVIN 400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 479(以上,BASF Japan Ltd. 制造,商品名)等。

[0171] 上述紫外线吸收剂可以单独使用也可以组合使用 2 种以上。通过与前述抗氧化剂组合使用,可以实现由本发明的感光性树脂组合物得到的固化物的稳定化。

[0172] (添加剂)

[0173] 本发明的感光性树脂组合物可以进一步根据需要而添加微粉二氧化硅、有机膨润土、蒙脱土、水滑石等触变剂。作为触变剂的有机膨润土、水滑石的经时稳定性优异,因此优选,特别是水滑石的电特性优异,因此优选。另外,可以配混热阻聚剂,硅系、氟系、高分子系等的消泡剂和/或流平剂,防锈剂,双酚系、三嗪硫醇系等的铜抑制剂等之类的公知常用的添加剂类。

[0174] 前述热阻聚剂可以用于防止前述聚合性化合物的热聚合或经时聚合。作为热阻聚剂,可列举出例如 4-甲氧基苯酚、氢醌、烷基或芳基取代的氢醌、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、氯化亚酮、吩噻嗪、四氯醌、萘胺、 $\beta$ -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、铜与有机螯合剂的反应物、水杨酸甲酯、以及吩噻嗪、亚硝基化合物、亚硝基化合物与 Al 的螯合物等。

[0175] 用例如前述有机溶剂将本发明的感光性树脂组合物调整到适合涂布方法的粘度，通过浸涂法、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℃ 的温度下使组合物中所含的有机溶剂挥发干燥（暂时干燥），可以形成不粘的涂膜。此外，将上述组合物涂布到载体膜上，干燥而成薄膜，并将其卷起形成干膜时，通过层压机等以感光性树脂组合物层与基材接触的方式贴合于基材上，然后剥离载体膜，由此可以形成树脂绝缘层。

[0176] 之后，采用接触式（或非接触方式），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或者利用激光直接曝光机直接进行图案曝光，通过稀碱水溶液（例如 0.3 ~ 3wt% 碳酸钠水溶液）将未曝光部显影，可以形成抗蚀图案。进而，在含有热固化性成分的组合物（A）的情况下，通过加热至例如约 140 ~ 180℃ 的温度使其热固化，前述（A）酸改性感光性环氧树脂的羧基与热固化性成分反应，可以形成耐热性、耐化学药品性、耐吸湿性、密合性、电特性等各特性优异的固化涂膜。此外，即使在不含有热固化性成分的情况，也可以通过热处理使得曝光时以未反应的状态残留的乙烯性不饱和键发生热自由基聚合，涂膜特性提高，因此也可以根据目的和用途而进行热处理（热固化）。

[0177] 作为上述基材，除了预先形成有电路的印刷电路板、柔性印刷电路板以外，可列举出高频电路用覆铜层叠板等的所有等级（FR-4 等）的覆铜层叠板、聚酰亚胺薄膜、PET 薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圆板等，其中前述覆铜层叠板使用苯酚纸、环氧纸、环氧玻璃布、玻璃聚酰亚胺、玻璃布 / 环氧无纺布、玻璃布 / 环氧纸、合成纤维环氧、氟·聚乙烯·PPO·氰酸酯等材质而得到。

[0178] 涂布本发明的感光性树脂组合物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（使用具有利用蒸气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以及通过喷嘴吹支撑体的方式）来进行。

[0179] 对涂布感光性树脂组合物并使溶剂挥发干燥后得到的涂膜进行曝光（活性能量射线的照射），使得曝光部（被活性能量射线照射的部分）固化。

[0180] 作为上述活性能量线照射所用的曝光机，只要是搭载有高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、水银短弧灯等并照射 350 ~ 450nm 范围的紫外线的装置即可，还可以使用直接描绘装置（例如通过来自计算机的 CAD 数据利用激光直接描绘图像的激光直接成像装置）。作为直描机的激光光源，只要使用最大波长为 350 ~ 410nm 的范围的激光，可以是气体激光、固体激光的任一种。用于图像形成的曝光量根据膜厚等不同，通常为 20 ~ 800mJ/cm<sup>2</sup>、优选为 20 ~ 600mJ/cm<sup>2</sup> 的范围内。

[0181] 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、胺类等的碱水溶液。

[0182] 实施例

[0183] 以下示出实施例和比较例来对本发明进行具体说明，但本发明并不限于下述实施例。此外，下面记载的“份”和“%”，如果没有特别说明，均指质量基准。

[0184] (1) 非感光性羧酸树脂 B1 的合成 (酸值 :160)

[0185] 向具有搅拌机和冷却管的 2000ml 烧瓶中加入二丙二醇单甲醚 377g,在氮气流下加热至 90℃。

[0186] 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、二甲基 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(dimethyl2,2'-azobis(2-methylpropionate))(和光纯药工业(株)制造:V-601)20.7g 的混合液。

[0187] 如此得到非感光性羧酸树脂 B1。该 B1 的固体成分酸值为 160mgKOH/g、固体成分为 50%。

[0188] (2) 非感光性羧酸树脂 B2 的合成 (酸值 :140)

[0189] 向具有搅拌机和冷却管的 2000ml 烧瓶中加入二丙二醇单甲醚 431g,在氮气流下加热至 90℃。

[0190] 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 296.6g、二甲基 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(和光纯药工业(株)制造:V-601)23.9g 的混合液。

[0191] 如此得到非感光性羧酸树脂 B2。该 B2 的固体成分酸值为 140mgKOH/g、固体成分为 50%。

[0192] (3) 非感光性羧酸树脂 B3 的合成 (酸值 :120)

[0193] 向具有搅拌机和冷却管的 2000ml 烧瓶中加入二丙二醇单甲醚 502g,在氮气流下加热至 90℃。

[0194] 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 363.4g、二甲基 2,2'-偶氮双(2-甲基丙酸酯)(和光纯药工业(株)制造:V-601)28.1g 的混合液。

[0195] 如此得到非感光性羧酸树脂 B3。该 B3 的固体成分酸值为 120mgKOH/g、固体成分为 50%。

[0196] (实施例 1 ~ 7 和比较例 1 ~ 3 的感光性树脂组合物的制备)

[0197] 将下述表 1 所示的化合物按照表中所示的比例(质量份)配混,通过搅拌机进行预混合,然后用 3 辊式辊磨机进行混炼,制备感光性树脂组合物。

[0198] [表 1]

[0199]

|                 | 实施例     |         |         |         |         |         |         |          | 比较例      |         |    |
|-----------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|----|
|                 | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       |          | 1        | 2       | 3  |
| 酸改性感光性环氧树脂 *1   | 77(50)  | 77(50)  | 77(50)  | 77(50)  | 77(50)  | 123(80) | 31(20)  | 154(100) | 0        | 77(50)  |    |
| 非感光性羧酸树脂 B1 *2  | 100(50) | 100(50) | 0       | 0       | 100(50) | 40(20)  | 160(80) | 0        | 200(100) | 100(50) |    |
| 非感光性羧酸树脂 B2 *2  | 0       | 0       | 100(50) | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 0  |
| 非感光性羧酸树脂 B3 *2  | 0       | 0       | 0       | 100(50) | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 0  |
| 828 *3          | 40      | 40      | 40      | 40      | 40      | 40      | 40      | 40       | 40       | 40      | 0  |
| N-695 *4        | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0        | 0        | 0       | 40 |
| 有机颜料 *5         | 2       | 2       | 2       | 2       | 2       | 2       | 2       | 2        | 2        | 2       | 2  |
| IRGACURE 907 *6 | 15      | 15      | 15      | 15      | 15      | 15      | 15      | 15       | 15       | 15      | 15 |
| DET-X-S *7      | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1        | 1        | 1       | 1  |
| DICY *8         | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1       | 1        | 1        | 1       | 1  |
| 三聚氰胺            | 5       | 5       | 5       | 5       | 5       | 5       | 5       | 5        | 5        | 5       | 5  |
| KS-66 *9        | 3       | 3       | 3       | 3       | 3       | 3       | 3       | 3        | 3        | 3       | 3  |
| DPM *10         | 36      | 36      | 36      | 36      | 36      | 36      | 36      | 36       | 36       | 36      | 36 |
| 硫酸钡             | 150     | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 0       | 150      | 150      | 0       |    |
| 高岭土 *11         | 0       | 250     | 250     | 250     | 150     | 250     | 250     | 0        | 0        | 150     |    |
| M-350 *12       | 25      | 25      | 25      | 25      | 25      | 25      | 25      | 25       | 25       | 25      | 25 |

[0200] \*1 :R-400… 酸改性感光性环氧树脂 UNIDIC R-400( 固体成分 65%)(DIC Corporation 制造)。括号内的数值为固体成分的值。

[0201] \*2 :如上所述合成的非感光性羧酸树脂。括号内的数值为固体成分的值。

[0202] \*3 :Epikote828… 2 官能环氧树脂 ( 三菱化学公司制造 )

- [0203] \*4 :N-695…酚醛清漆型环氧树脂 EpiclonN-695(DIC Corporation 制造)
- [0204] \*5 :有机颜料…颜料蓝 15:3
- [0205] \*6 :IRGACURE 907… $\alpha$ -氨基苯乙酮系光聚合引发剂(BASF Japan Ltd. 制造)
- [0206] \*7 :DETX-S :2, 4- 二乙基噻吨酮(日本化药公司制造)
- [0207] \*8 :DICY…双氰胺
- [0208] \*9 :KS-66…硅系消泡剂(信越化学工业公司制造)
- [0209] \*10 :DPM…二丙二醇单甲醚乙酸酯
- [0210] \*11 :高岭土…Kaofine90(Shiraishi Calcium Kaisha,Ltd. 制造)
- [0211] \*12 :M-350…环氧乙烷改性三羟甲基丙烷的丙烯酸酯(东亚合成公司制造)
- [0212] (评价方法)

[0213] <指触干燥性>

[0214] 通过丝网印刷在形成有图案的铜箔基板上分别整面涂布实施例和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 30 分钟,自然冷却至室温。在该基板上贴上 PET 薄膜,之后,评价剥离负片薄膜时的薄膜的粘附状态。得到的结果如下述表 2 所示。

[0215] ◎ :剥离薄膜时,没有任何阻力,涂膜上没有痕迹残留。

[0216] ○ :剥离薄膜时,没有任何阻力,涂膜上有少许痕迹残留。

[0217] × :剥离薄膜时,有阻力,涂膜上明显有痕迹残留。

[0218] <耐化学镀金性>

[0219] 将各实施例和比较例的感光性树脂组合物通过丝网印刷整面涂布到形成有图案的铜箔基板上,使得干燥膜厚为 20  $\mu\text{m}$ ,在 80℃下干燥 30 分钟,自然冷却至室温。对于该基板,使用搭载有高压汞灯的曝光装置以最佳曝光量对图案进行曝光,然后通过 30℃的 1wt% 碳酸钠水溶液在喷压 0.2MPa 的条件下显影 60 秒钟,得到图案。

[0220] 该基板在 150℃下后固化 60 分钟,得到形成有固化物图案的评价基板。

[0221] 使用所得评价基板,对于耐化学镀金性、耐化学镀锡性和耐焊接热性能如下进行评价。

[0222] 对于评价基板,使用市售品化学镀镍浴以及化学镀金浴,在镍 5  $\mu\text{m}$ 、金 0.05  $\mu\text{m}$  的条件下进行镀覆。对于镀覆后的评价基板,评价抗蚀层有无剥离、有无镀覆的渗入,然后通过带剥离来评价抗蚀层有无剥离。判断基准如下。得到的结果如下述表 2 所示。

[0223] ◎ :镀覆后完全看不到渗入、带剥离后不剥离。

[0224] ○ :镀覆后可看到少许渗入,带剥离后不剥离。

[0225] △ :镀覆后确认到少许渗入,带剥离后少许剥离。

[0226] × :镀覆后确认到渗入,带剥离后还看到剥离。

[0227] <耐化学镀锡性>

[0228] 对于评价基板,使用市售品化学镀锡浴,在锡 1 $\pm$ 0.2  $\mu\text{m}$  的条件下进行镀覆。对于镀覆后的评价基板,评价抗蚀层有无剥离、有无镀覆的渗入,然后通过带剥离来评价抗蚀层有无剥离。判断基准如下。得到的结果如下述表 2 所示。

[0229] ◎ :镀覆后完全看不到渗入、带剥离后不剥离。

[0230] ○ :镀覆后可看到少许渗入,带剥离后不剥离。

[0231] △ :镀覆后确认到少许渗入,带剥离后少许剥离。

[0232] ×: 镀覆后确认到渗入, 带剥离后还看到剥离。

[0233] < 耐焊接热性能 >

[0234] 将涂布有松香系焊剂的评价基板浸渍到预先设定为 260℃ 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。得到的结果如下述表 2 所示。

[0235] ◎: 浸渍 10 秒钟后, 看不到剥离。

[0236] ×: 浸渍 10 秒钟后, 抗蚀层有膨胀、剥离。

[0237] < 显影寿命 >

[0238] 将各实施例和比较例的感光性树脂组合物通过丝网印刷整面涂布到形成有图案的铜箔基板上, 使得干燥膜厚为 20 μm, 在 80℃ 的热风循环干燥炉内以各 10 分钟间隔改变干燥时间来准备基板。将该基板用 30℃ 的 1wt% 碳酸钠水溶液在喷压 0.2MPa 的条件下显影 1 分钟, 调查暂时干燥后的显影寿命 (可显影的最长干燥时间)。得到的结果如下述表 2 所示。

[0239] [ 表 2]

[0240]

|        | 实 施 例 |    |    |    |    |    |    | 比 较 例 |    |    |
|--------|-------|----|----|----|----|----|----|-------|----|----|
|        | 1     | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 1     | 2  | 3  |
| 指触干燥性  | ○     | ◎  | ◎  | ○  | ◎  | ○  | ◎  | ×     | ◎  | ◎  |
| 耐化学镀金性 | ○     | ◎  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○     | ×  | ×  |
| 耐化学镀锡性 | ○     | ○  | ○  | ○  | ◎  | ○  | ○  | ○     | ×  | ×  |
| 耐焊接热性能 | ○     | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○  | ○     | ×  | ○  |
| 显影寿命   | 60    | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 60 | 50    | 60 | 20 |

[0241] 如上述表 2 所示,比较例 1 中,(A) 酸改性感光性环氧树脂为低软化点,(C) 液态 2 官能性环氧树脂的树脂为液态,指触干燥性差。另外,比较例 2 中,由于仅使用不具有感光

性的 (B) 非感光性羧酸树脂而未使用具有感光性的 (A) 酸改性感光性环氧树脂, 因此固化性差、耐化学镀金性和耐焊接热性能差。此外, 比较例 3 中, 由于使用固体环氧树脂而未使用使指触干燥性变差的 (C) 液态 2 官能性环氧树脂, 因此指触干燥性良好。然而, 由于固体环氧树脂为多官能环氧树脂、对热固化促进带来非常大的影响, 因此即使使用高酸值的 (B) 非感光性羧酸树脂, 若环氧树脂仅使用固体环氧树脂则显影寿命也差。

[0242] 另一方面, 如实施例所述, 使用 (A) 酸改性感光性环氧树脂、(B) 非感光性羧酸树脂和 (C) 液态 2 官能性环氧树脂时, 指触干燥性、耐化学镀金性、耐焊接热性能和显影寿命中的任意特性均能得到良好的结果。尤其是由于 (B) 非感光性羧酸树脂为高酸值, 因此推测指触干燥性、显影寿命良好。