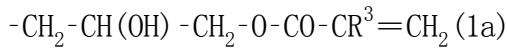
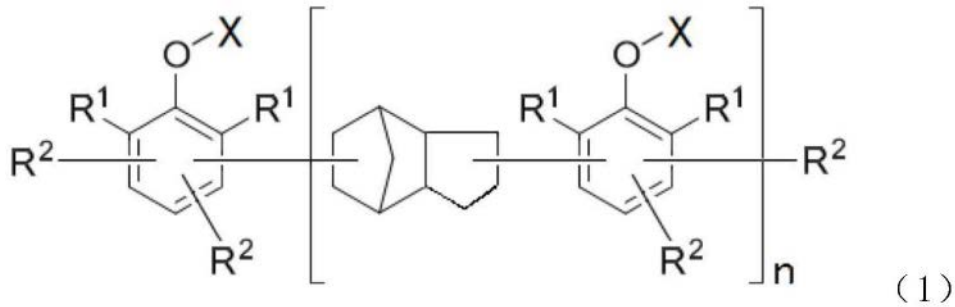


1. 一种环氧丙烯酸酯树脂,由下述通式(1)表示,傅立叶变换-红外测定法中的 3040cm^{-1} 附近的峰 A_{3040} 与 1210cm^{-1} 附近的峰 A_{1210} 的比率 A_{3040}/A_{1210} 为0.11以上,



此处, R^1 独立地表示碳数1~8的烃基,

R^2 独立地表示氢原子或二环戊烯基,且至少一个为二环戊烯基;

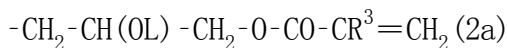
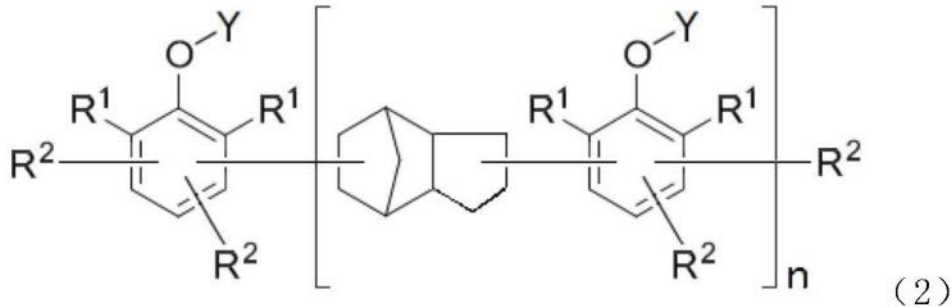
X为所述式(1a)所表示的含不饱和键的基, R^3 表示氢原子或甲基;

n表示重复数,其平均值为1~5。

2. 一种固化性树脂组合物,其特征在于,含有如权利要求1所述的环氧丙烯酸酯树脂以及聚合引发剂。

3. 一种固化物,使如权利要求2所述的固化性树脂组合物固化而成。

4. 一种碱可溶性树脂,由下述通式(2)表示,傅立叶变换-红外测定法中的 3040cm^{-1} 附近的峰 A_{3040} 与 1210cm^{-1} 附近的峰 A_{1210} 的比率 A_{3040}/A_{1210} 为0.11以上,且在分子内具有羧基及聚合性不饱和基,



此处, R^1 独立地表示碳数1~8的烃基,

R^2 独立地表示氢原子或二环戊烯基,至少一个为二环戊烯基;

Y为所述式(2a)所表示的含不饱和键的基, R^3 表示氢原子或甲基;

n表示重复数,其平均值为1~5;

L表示氢原子或所述式(3)所表示的含羧基的基,L的50摩尔%以上为含羧基的基;

M表示p+1价的羧酸残基,p为1或2。

5. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,含有如权利要求4所述的碱可溶性树脂、具有至少一个聚合性不饱和基的光聚合性单体、以及光聚合引发剂。

6. 根据权利要求5所述的感光性树脂组合物,其特征在于,还含有环氧树脂。

7. 根据权利要求5或6所述的感光性树脂组合物,其中,相对于碱可溶性树脂与光聚合

性单体的合计100质量份,含有0.1质量份~10质量份的光聚合引发剂。

8.根据权利要求6所述的感光性树脂组合物,其中,相对于碱可溶性树脂与光聚合性单体的合计100质量份,含有10质量份~40质量份的环氧树脂。

9.一种固化物,使如权利要求5至8中任一项所述的感光性树脂组合物固化而成。

环氧丙烯酸酯树脂、碱可溶性树脂、含有其的树脂组合物及其固化物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种环氧丙烯酸酯树脂、使用其的固化性树脂组合物、含不饱和基的碱可溶性树脂、以所述碱可溶性树脂为必须成分的感光性树脂组合物及这些的固化物。本发明的固化性树脂组合物、感光性树脂组合物及其固化物可应用于用以制作电路基板的外涂层、底涂层、绝缘涂层等永久保护膜；阻焊剂、电镀抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂；搭载半导体元件的配线基板的多层化用绝缘膜、半导体的栅极绝缘膜、感光性接着剂等。

背景技术

[0002] 阻焊剂油墨用于印刷配线板的露出的导体电路的绝缘保护被膜用途或防止焊料附着于电路的不需要焊料的部分的用途等。作为涂膜形成法，从之前以来通常采用网版印刷法，且对固化被膜要求焊料耐热性、耐湿性、密接性、耐化学品性、耐电镀性、耐电解腐蚀性。此种类型的阻焊剂有热固化型与紫外线固化型两种，多数情况下前者主要使用环氧树脂，后者使用环氧丙烯酸酯树脂。但近年来，由于各种印刷配线板的导体电路图案的微细化与位置精度提高、以及安装零件的小型化，在利用阻焊剂的绝缘被膜形成中，代替网版印刷法，利用光刻法进行的图像形成逐渐成为主流。另外，利用光刻法进行的抗蚀剂的显影中之前一直使用有机溶剂，但就大气污染及安全性的观点而言，理想的是使用稀碱水溶液。基于此种背景，在阻焊剂中产生了现有的对应网版印刷的环氧树脂及环氧丙烯酸酯树脂无法令人满意的问题。

[0003] 作为对光刻法及稀碱水溶液显影的应对，例如已知有苯酚酚醛清漆型环氧丙烯酸酯树脂或双酚A环氧丙烯酸酯树脂、或者通过这些环氧丙烯酸酯树脂与酸酐的反应而产生的半酯化物等（专利文献1、专利文献2）。但在将这些已知的环氧丙烯酸酯树脂或其酸酐改性物用作阻焊剂用树脂组合物的情况下，虽然满足稀碱水溶液的显影性，但为了使物性稳定，固化温度至少需要180°C以上，加热设备花费成本，不仅如此，例如在芯基板使用玻璃环氧基板的情况下，固化温度过高而有可能造成基板的变色或翘曲。进而，由这些已知的环氧丙烯酸酯树脂或其酸酐改性物获得的固化被膜存在焊料耐热性、耐湿性、密接性、耐化学品性、耐电镀性、或耐电解腐蚀性等不充分的问题。

[0004] 近年来，伴随印刷配线板的高密度化，对多芯片模块(multichip module, MCM)用多层基板及芯片尺寸封装(chip scale package, CSP)等的芯片安装基板用的绝缘层要求可靠性与耐压力锅性及耐热循环性，在将所述已知的环氧丙烯酸酯树脂或其酸酐改性物设为阻焊剂用树脂组合物的情况下，也有无法发挥充分的可靠性的问题。

[0005] 另外，伴随近年的电子设备或显示构件等的高性能化、高精细化，对其中使用的电子零件要求小型化或高密度化。而且，对这些中使用的绝缘材料的加工性也要求微细化及加工出的图案的剖面形状的合理化。作为绝缘材料的微细加工的有效手段，已知通过曝光、显影来进行图案化的方法，其中使用了感光性树脂组合物，但要求高感度化、对基板的密接性、可靠性、耐热性、耐化学品性等诸多特性。另外，也进行了在有机薄膜晶体管(thin film

transistor, TFT) 用的栅极绝缘膜中使用有机绝缘材料的各种研究, 但有将栅极绝缘膜薄膜化来降低有机TFT的运行电压的必要性。此处, 在绝缘材料的绝缘耐压为1MV/cm左右的有机绝缘材料的情况下, 对绝缘膜的膜厚为0.2 μ m左右的薄膜的应用进行了研究。

[0006] 关于现有的包含感光性树脂组合物的绝缘材料, 利用了由具有光反应性的碱可溶性树脂与光聚合引发剂的反应引起的光固化反应, 且主要使用水银灯的线光谱之一即i射线(365nm)作为用以进行光固化的曝光波长。但此i射线会被感光性树脂其自身或着色剂吸收, 而发生光固化度的下降。而且, 若为厚膜, 则其吸收量会增大。因此, 经曝光的部分会在相对于膜厚方向而言的交联密度方面产生差异。因此, 即便在涂膜表面充分地进行了光固化, 在涂膜底面也难以光固化, 故明显难以使曝光部分与未曝光部分产生交联密度的差异。因此, 难以获得具有所期望的图案尺寸稳定性、显影裕度(margin)、图案密接性、图案的边缘(edge)形状及剖面形状且能够以高分辨率来显影的感光性绝缘材料。

[0007] 另外, 在专利文献3中, 公开了在一分子中具有聚合性不饱和基以及羧基的碱可溶性不饱和化合物对于彩色滤光片等的负型图案形成而言是有效的。然而, 因在各分子的分子量及羧基的量中出现广的分布, 碱可溶性树脂的碱溶解速度的分布变广, 因此难以形成微细的负型图案。

[0008] 进而, 在专利文献4中公开了使含羧基的共聚体的分子量增加的碱可溶性树脂组合物的多官能化。然而, 聚合性不饱和键数少, 无法获得充分的交联密度, 因此有提高一分子中的聚合性不饱和键的比例等共聚体结构上的改良的余地。

[0009] 另外, 也研究了将感光性树脂组合物用于半导体装置的层间绝缘膜、被覆液晶显示装置的TFT电极的平坦化膜。所述情况下, 要求感光性树脂组合物降低介电常数, 以不阻碍器件的功能。

[0010] 尚不存在如下的组合物: 考虑到基板材料的耐热性的制约或制造设备等而能够进行低温固化, 能够通过光刻法并利用稀碱水进行显影, 且可降低介电常数, 充分满足印刷配线板的阻焊剂所必需的密接性、耐化学品性等高密度安装基板等的绝缘层固化膜所要求的可靠性。

[0011] 现有技术文献

[0012] 专利文献

[0013] 专利文献1: 日本专利特开昭61-243869号公报

[0014] 专利文献2: 日本专利特开2003-026762号公报

[0015] 专利文献3: 日本专利特开平4-340965号公报

[0016] 专利文献4: 日本专利特开平9-325494号公报

发明内容

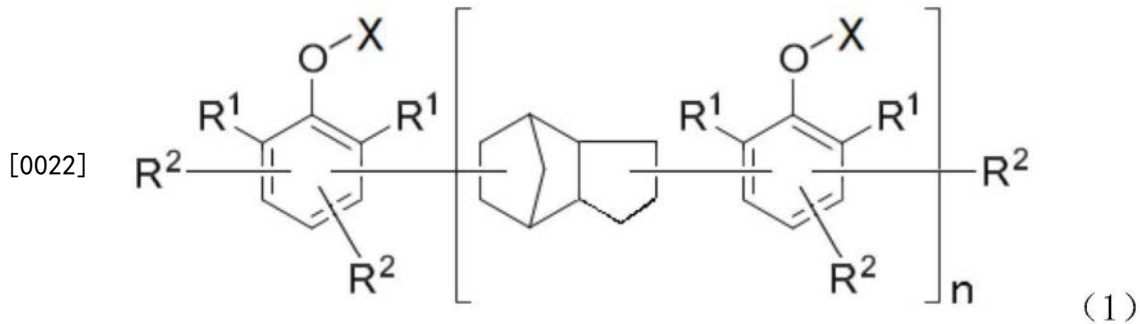
[0017] 发明所要解决的问题

[0018] 因此, 本发明的目的在于提供一种可光固化或热固化且介电特性良好的新颖环氧丙烯酸酯树脂、或者提供一种可通过碱显影进行图案化的感光性树脂组合物。进而, 提供一种介电特性良好、印刷配线板的阻焊剂或绝缘膜等中所必需的密接性、耐化学品性等可靠性优异的固化性树脂组合物及其固化物, 且提供一种经过电极形成等加工工艺时示出优异的耐化学品性的固化物(固化膜)。

[0019] 本发明人等人为解决所述课题进行了努力研究,结果发现,使用了使(甲基)丙烯酸与将具有二环戊烯基作为取代基的二环戊二烯型酚树脂环氧化而成的树脂反应所得的环氧丙烯酸酯树脂的固化性树脂组合物对于获得可靠性优异的固化物(绝缘膜)而言优选,而且发现,使用了使二羧酸类、三羧酸类或其酸一酐与上述环氧丙烯酸酯树脂反应而得的碱可溶性树脂的感光性树脂组合物对于印刷配线板的阻焊剂或绝缘膜等而言优选。

[0020] 即,本发明为一种环氧丙烯酸酯树脂,由下述通式(1)表示。

[0021] [化1]



[0023] $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^3=\text{CH}_2$ (1a)

[0024] 此处,

[0025] R^1 独立地表示碳数1~8的烃基,

[0026] R^2 独立地表示氢原子或二环戊烯基,且一个以上为二环戊烯基。

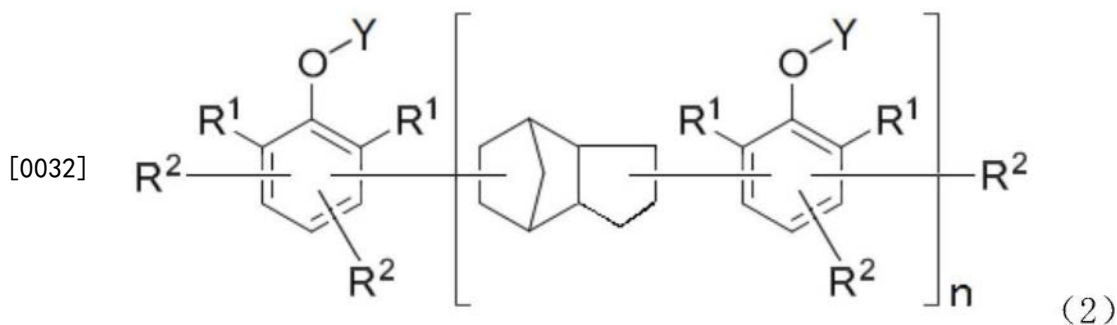
[0027] R^3 表示氢原子或甲基。

[0028] X为所述式(1a)所表示的含不饱和键的基。

[0029] n表示重复数,其平均值为1~5。

[0030] 另外,本发明为一种碱可溶性树脂,由下述通式(2)表示,且在一分子内具有羧基及聚合性不饱和基。

[0031] [化2]



[0033] $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OL})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CR}^3=\text{CH}_2$ (2a)

[0034] $-\text{CO}-\text{M}-(\text{COOH})_p$ (3)

[0035] 此处, R^1 、 R^2 、 R^3 分别与通式(1)同义。

[0036] Y为所述式(2a)所表示的含不饱和键的基,L表示氢原子或所述式(3)所表示的含羧基的基,L的50摩尔%以上为含羧基的基。M表示p+1价的羧酸残基,p为1或2。

[0037] 另外,本发明为一种固化性树脂组合物,其特征在于,含有所述环氧丙烯酸酯树脂以及聚合引发剂。

[0038] 另外,本发明为一种感光性树脂组合物,其特征在于,含有所述碱可溶性树脂、具

有至少一个聚合性不饱和基的光聚合性单体、以及光聚合引发剂。所述感光性树脂组合物优选为还含有环氧树脂。

[0039] 另外,本发明的其他实施方式涉及一种使所述固化性树脂组合物或所述感光性树脂组合物固化而得的固化物。

[0040] 本发明的环氧丙烯酸酯树脂可通过光或热而固化,且也可有效用作作为其酸酐加成物的碱可溶性树脂的中间体。本发明的碱可溶性树脂可提供一种能够通过光刻形成微细的固化膜图案的感光性树脂组合物。

[0041] 进而,根据本发明,由于耐化学品性(耐碱性等)优异、对基板的密接性、耐热性、电可靠性等优异,因此也可提供印刷配线板的阻焊剂、需要进行光图案化的绝缘膜等的固化膜图案。

具体实施方式

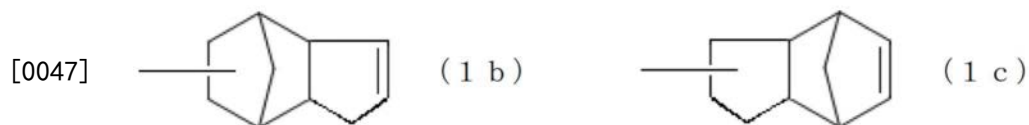
[0042] 以下,对本发明进行详细说明。

[0043] 本发明的环氧丙烯酸酯树脂由所述通式(1)表示。

[0044] 在通式(1)中, R^1 表示碳数1~8的烃基,优选为碳数1~8的烷基、碳数6~8的芳基、碳数7~8的芳烷基或烯丙基。作为碳数1~8的烷基,可为直链状、分支状、环状的任一种,例如可列举甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、仲丁基、异丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、甲基丁基、正己基、二甲基丁基、正庚基、甲基己基、三甲基丁基、正辛基、二甲基戊基、乙基戊基、异辛基、乙基己基等烃基,或环己基、环庚基、环辛基、甲基环己基、二甲基环己基、乙基环己基、甲基环庚基等碳数5~8的环烷基,但并不限于这些。作为碳数6~8的芳基,可列举苯基、甲苯基、二甲苯基、乙基苯基等,但并不限于这些。作为碳数7~8的芳烷基,可列举苄基、 α -甲基苄基等,但并不限于这些。这些取代基中,就获得的容易性及制成固化物时的反应性的观点而言,优选为甲基或苯基,特别优选为甲基。

[0045] 所述 R^2 独立地表示氢原子、二环戊烯基,且一个以上为二环戊烯基。二环戊烯基是来源于二环戊二烯的基,由下述式(1b)或式(1c)表示。通过所述基的存在,本发明的环氧丙烯酸酯树脂的固化物可降低介电常数。

[0046] [化3]

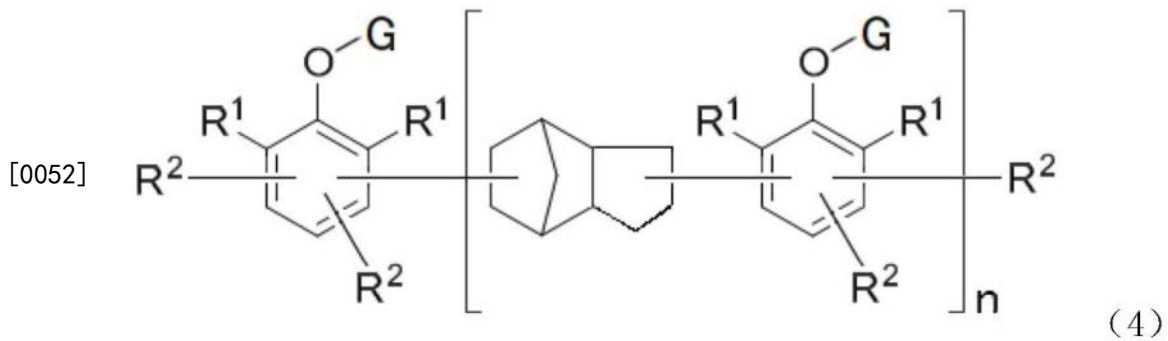


[0048] n 为重复数,表示1以上的数,且以其平均值表示1~5的数,优选为1.1~4.0,更优选为1.2~3.0,进而优选为1.3~2.0。平均值为数量平均。

[0049] X 为式(1a)所表示的含不饱和键的基, R^3 表示氢原子或甲基。在式(1a)、式(2a)及式(3)中, $C=O$ 为羰基($C=O$),可由 $C=O$ 表示,也可由 $O=C$ 表示。

[0050] 通式(1)的环氧丙烯酸酯树脂可通过使下述通式(4)所表示的环氧树脂与(甲基)丙烯酸反应而有利地获得。所述环氧树脂是将使2,6-二取代酚类与二环戊二烯反应而得的二环戊二烯型酚树脂环氧化来获得。

[0051] [化4]



[0053] 此处, R^1 、 R^2 及 n 与通式(1)中的定义分别为相同含义。 G 表示缩水甘油基。

[0054] 环氧树脂与(甲基)丙烯酸的反应可使用已知的方法。例如,对环氧基使用等摩尔的(甲基)丙烯酸来进行反应。为了使(甲基)丙烯酸与全部的环氧基反应,也可使用相比于环氧基与羧基的等摩尔而稍微过剩的(甲基)丙烯酸。通常,反应温度为 $50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$,反应时间为1小时 \sim 20小时。另外,此时使用的溶媒、催化剂及其他反应条件并无特别限制。

[0055] 作为溶媒,例如优选为不具有羟基且具有高于反应温度的沸点。在此种溶媒的例子中,可列举:包含乙基溶纤剂乙酸酯及丁基溶纤剂乙酸酯等的溶纤剂系溶媒;包含二乙二醇二甲醚(diglyme)、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯及丙二醇单甲醚乙酸酯等的高沸点的醚系或酯系溶媒;包含环己酮及二异丁基酮等的酮系溶媒;苯、甲苯、氯苯、二氯苯等芳香族化合物等。

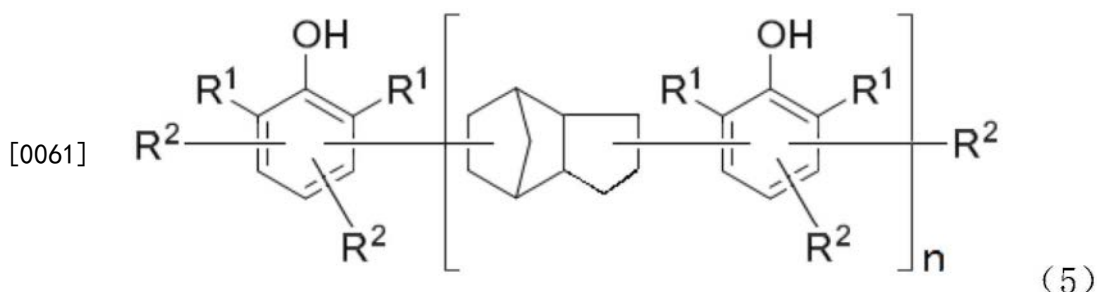
[0056] 作为催化剂,例如可列举:三乙胺、1,4-二氮杂[5,4,0]双环十一烯-7等胺类;包含溴化四乙铵及氯化三乙基苄基铵等的铵盐;包含三苯基磷及三(2,6-二甲氧基苯基)磷等的磷类;2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑类等已知的催化剂。

[0057] 进而,当进行此反应时,也可添加对苯二酚、4-甲基喹啉、吩噻嗪(phenothiazine)等作为聚合抑制剂。另外,为了抑制由不饱和键引起的聚合反应,根据情况而在空气等的气流下进行反应。

[0058] 另外,作为环氧丙烯酸酯树脂的原料的环氧树脂的制造方法例如可参考日本专利特开平5-339341号公报中记载的制造方法。

[0059] 关于所述环氧树脂,首先通过使2,6-二取代酚化合物与二环戊二烯在三氟化硼-醚络合物等催化剂的存在下进行反应,合成下述通式(5)所表示的酚树脂。然后,可通过使所获得的酚树脂与表氯醇等表卤醇(epihalohydrin)反应以进行环氧化来获得。

[0060] [化5]



[0062] 此处, R^1 、 R^2 及 n 与通式(1)中的定义分别为相同含义。

[0063] 所述酚树脂可通过使二环戊二烯与2,6-二取代酚以规定的比率反应而获得,也可分成数阶段来添加二环戊二烯(以两次以上分批逐次添加)而间歇地进行反应。比率为相对

于2,6-二取代酚而二环戊二烯为0.28倍摩尔~2倍摩尔。连续添加二环戊二烯而使其反应时的比率为相对于2,6-二取代酚而二环戊二烯为0.25倍摩尔~1倍摩尔,优选为0.28倍摩尔~1倍摩尔,更优选为0.3倍摩尔~0.5倍摩尔。在分批逐次添加二环戊二烯而使其反应的情况下,整体优选为0.8倍摩尔~2倍摩尔,更优选为0.9倍摩尔~1.7倍摩尔。再者,所述情况下的各阶段中的二环戊二烯的使用比率优选为0.28倍摩尔~1倍摩尔。

[0064] 二环戊二烯除了成为连结2,6-二取代酚的交联基之外,一部分作为二环戊二烯基而构成 R^2 的一部分或全部。

[0065] 在一分子中的 R^2 中,平均具有至少一个以上、优选为每1个酚环具有0.5个~1个二环戊二烯基。此并不限于通式(5),在通式(1)及通式(2)的 R^2 中也同样如此。

[0066] 作为所述通式(5)所表示的酚树脂的原料的酚类可列举2,6-二甲基酚、2,6-二乙基酚、2,6-二丙基酚、2,6-二异丙基酚、2,6-二(正丁基)酚、2,6-二(叔丁基)酚、2,6-二己基酚、2,6-二环己基酚、2,6-二苯基酚等,就获取的容易性及制成固化物时的反应性的观点而言,优选为2,6-二苯基酚或2,6-二甲基酚,特别优选为2,6-二甲基酚。

[0067] 使酚类与二环戊二烯反应时使用的酸催化剂为路易斯酸,具体而言为三氟化硼、三氟化硼-酚络合物、三氟化硼-醚络合物等三氟化硼化合物;氯化铝、氯化锡、氯化锌、四氯化乙烷、氯化铁等金属氯化物;甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸等有机磺酸等,其中就操作的容易性而言,优选为三氟化硼-醚络合物。关于酸催化剂的使用量,在为三氟化硼-醚络合物的情况下,相对于二环戊二烯100质量份而为0.001质量份~20质量份,优选为0.5质量份~10质量份。

[0068] 作为确认在所述通式(5)所表示的酚树脂中导入了式(1b)或式(1c)所表示的二环戊烯基的方法,可使用质谱法与傅立叶变换-红外(Fourier transform infrared, FT-IR)测定。

[0069] 在使用质谱法的情况下,可使用电喷射离子化质谱法(electrospray ionization mass spectrometry, ESI-MS)、场致脱附法(field desorption mass spectrometry, FD-MS)等。通过对利用凝胶渗透色谱(gel permeation chromatography, GPC)等分离了核体数不同的成分之后的样品实施质谱法,可确认导入了二环戊烯基。

[0070] 在使用FT-IR测定法的情况下,将溶解于四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)等有机溶媒中的样品涂布于KRS-5晶胞上,使有机溶媒干燥而获得带样品薄膜的晶胞,若利用FT-IR对其进行测定,则在 1210cm^{-1} 附近出现来源于酚核中的C-O伸缩振动的峰,仅在导入了二环戊烯基的情况下,在 3040cm^{-1} 附近出现来源于二环戊二烯骨架的烯基部位的C-H伸缩振动的峰。将目标峰的起始与结束以直线相连而成者作为基线,将从峰的顶点至基线的长度作为峰高时,通过 3040cm^{-1} 附近的峰(A_{3040})与 1210cm^{-1} 附近的峰(A_{1210})的比率(A_{3040}/A_{1210}),可对二环戊烯基的导入量进行定量。可确认所述比率越大则物性值越优选,满足目标物性所需的优选的比率(A_{3040}/A_{1210})为0.05以上,更优选为0.1以上。

[0071] 作为反应方法,可为如下方式:将2,6-二取代酚与催化剂装入反应器中,历时1小时~10小时滴加二环戊二烯。

[0072] 作为反应温度,优选为 50°C ~ 200°C ,更优选为 100°C ~ 180°C ,进而优选为 120°C ~ 160°C 。反应时间优选为1小时~10小时,更优选为3小时~10小时,进而优选为4小时~8小时。

[0073] 反应结束后,加入氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙等碱使催化剂失活。然后,加入甲苯、二甲苯等芳香族烃类;甲基乙基酮、甲基异丁基酮等酮类等的溶媒进行溶解并进行水洗后,在减压下回收溶媒,由此可获得目标酚树脂。再者,优选为使二环戊二烯尽可能全量反应,且使2,6-二取代酚类的一部分未反应、优选为使10%以下未反应并将其减压回收。

[0074] 再者,当进行反应时,也可视粘度调整等的需要而使用苯、甲苯、二甲苯等芳香族烃类;氯苯、二氯苯等卤化烃类;乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚等醚类等的溶媒。

[0075] 通式(4)所表示的环氧树脂可通过使表氯醇等表卤醇与所述酚树脂反应而有利地获得。所述反应可依照现有已知的方法进行。

[0076] 例如,可通过以下方式获得:在酚树脂与相对于酚树脂的羟基而为过剩摩尔的表卤醇的混合物中,以固体或浓缩水溶液的形式加入氢氧化钠等碱金属氢氧化物,在30°C~120°C的反应温度下反应0.5小时~10小时;或者在酚树脂与过剩摩尔的表卤醇中加入氯化四乙铵等四级铵盐作为催化剂,在50°C~150°C的温度下反应1小时~5小时而获得聚卤代醇醚(polyhalohydrin ether),在所获得的聚卤代醇醚中以固体或浓缩水溶液的形式加入氢氧化钠等碱金属氢氧化物,在30°C~120°C的温度下反应1小时~10小时。

[0077] 在所述反应中,相对于酚树脂的羟基,表卤醇的使用量为1倍摩尔~10倍摩尔,优选为2倍摩尔~5倍摩尔的范围,另外,相对于酚树脂的羟基,碱金属氢氧化物的使用量为0.85倍摩尔~1.1倍摩尔的范围。

[0078] 通过所述反应而获得的环氧树脂含有未反应的表卤醇与碱金属的卤化物,因此从反应混合物中蒸发去除未反应的表卤醇,进而通过利用水进行的萃取、过滤分离等方法去除碱金属的卤化物,从而可获得目标环氧树脂。

[0079] 二环戊二烯型环氧树脂的环氧当量(g/eq.)优选为244~3700,更优选为260~2000,进而优选为270~700。

[0080] 二环戊二烯型环氧树脂的分子量分布可通过变更环氧化反应时的酚树脂与表卤醇的投料比率来变更,使表卤醇的使用量相对于酚树脂的羟基越接近等摩尔,越形成高分子量分布,使表卤醇的使用量相对于酚树脂的羟基越接近20倍摩尔,越形成低分子量分布。另外,也可通过使酚树脂再次作用于所获得的环氧树脂而使其变为高分子量。

[0081] 使丙烯酸或甲基丙烯酸与二环戊二烯型环氧树脂反应而可制成通式(1)所表示的环氧丙烯酸酯树脂。所述环氧丙烯酸酯树脂如后所述可制成固化性树脂组合物,从而可制成固化物。

[0082] 本发明的通式(2)所表示的碱可溶性树脂可由通式(1)所表示的环氧丙烯酸酯树脂获得。在此种意义上,通式(1)所表示的环氧丙烯酸酯树脂也为通式(2)所表示的碱可溶性树脂的中间体。

[0083] 在通式(2)中, R^1 、 R^2 及 n 与通式(1)同义, Y 为式(2a)所表示的含不饱和键的基, L 表示氢原子或式(3)所表示的含羧基的基。此处, L 的50摩尔%以上为式(3)所表示的含羧基的基。 R^3 与式(1a)同义, M 表示 $p+1$ 价的羧酸残基, p 为1或2。此处,羧酸残基是从二价或三价的羧酸或羧酸酐中摘除羧基或酸酐基而产生的基。

[0084] L 可全部为式(3)所表示的含羧基的基,但也可具有氢原子与含羧基的基两者。在全部 L 中,含羧基的基为50摩尔%以上,优选为70摩尔%~100摩尔%,更优选为90摩尔%~100摩尔%,进而优选为100摩尔%。由于含羧基的基与碱具有反应性,因此对碱可溶性树脂

或其聚合反应物(未固化物)赋予碱可溶性。通过使L中的含羧基的基的存在比变化,可调整碱可溶性,从而可使碱显影性最优化。另外,通过使式(3)所表示的含羧基的基的种类变化,也可使以碱显影性为首的树脂特性变化。

[0085] 通式(2)所表示的碱可溶性树脂可通过使通式(1)所表示的环氧丙烯酸酯树脂的羟基与选自二羧酸、三羧酸或这些的酸酐(酸一酐)中的羧酸类反应而获得。

[0086] 作为所述羧酸类,多使用酸酐进行反应,因此以酸酐的形式例示。由羧酸类产生的羧酸残基可进一步由烷基、环烷基、芳香族基等取代基取代。

[0087] 作为饱和链式烃二羧酸或三羧酸,包括:丁二酸、乙酰基丁二酸、己二酸、壬二酸、柠草酸、丙二酸、戊二酸、柠檬酸、酒石酸、氧代戊二酸(oxoglutaric acid)、庚二酸、癸二酸、辛二酸、二甘醇酸(diglycolic acid)等的酸一酐。

[0088] 作为饱和环式烃二羧酸或三羧酸,包括:六氢邻苯二甲酸、环丁烷二羧酸、环戊烷二羧酸、降冰片烷二羧酸、六氢偏苯三甲酸等的酸一酐。

[0089] 作为不饱和二羧酸或三羧酸,包括:马来酸、衣康酸、四氢邻苯二甲酸、甲基内亚甲基四氢邻苯二甲酸、氯菌酸(chlorendic acid)等的酸一酐。

[0090] 作为其他二羧酸或三羧酸,包括邻苯二甲酸、偏苯三甲酸等的酸酐。这些中优选为丁二酸、衣康酸、四氢邻苯二甲酸、六氢偏苯三甲酸、邻苯二甲酸、或偏苯三甲酸的酸酐,更优选为丁二酸、衣康酸、或四氢邻苯二甲酸的酸酐。再者,这些羧酸类可使用一种,也可并用两种以上。

[0091] 合成所述碱可溶性树脂时的反应温度优选为20°C~120°C,更优选为40°C~90°C。此时的环氧丙烯酸酯树脂与羧酸类的摩尔比可以使得所述L中的含羧基的基的比例成为所述范围的方式选择。

[0092] 所述碱可溶性树脂可制成感光性树脂组合物,且可使所述感光性树脂组合物固化而制成固化物。

[0093] 本发明的环氧丙烯酸酯树脂、或碱可溶性树脂平均具有两个以上聚合性的不饱和基,因此可制成固化性的树脂组合物。

[0094] 在使用环氧丙烯酸酯树脂的情况下不具有碱显影性,但在使用碱可溶性树脂的情况下可具有碱显影性。

[0095] 本发明的固化性树脂组合物包含本发明的环氧丙烯酸酯树脂与聚合引发剂。本发明的感光性树脂组合物包含本发明的碱可溶性树脂、光聚合性单体以及光聚合引发剂。

[0096] 本发明的固化性树脂组合物可调配光聚合引发剂或自由基聚合引发剂作为引发剂,也可调配其他多官能丙烯酸酯等。固化性树脂组合物中的树脂成分(作为环氧丙烯酸酯树脂及固化后树脂的成分,不含溶剂)优选为30质量%以上,更优选为50质量%以上,进而优选为70质量%以上。

[0097] 作为光聚合引发剂,可使用已知的各种光聚合引发剂。例如可列举:苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、对二甲基苯乙酮、对二甲基氨基苯丙酮、二氯苯乙酮、三氯苯乙酮、对叔丁基苯乙酮等苯乙酮类;二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、p,p'-双二甲基氨基二苯甲酮等二苯甲酮类;苯偶酰(benzil)、安息香、安息香甲基醚、安息香异丙基醚、安息香异丁基醚等安息香醚类;2-(邻氯苯基)-4,5-苯基联咪唑、2-(邻氯苯基)-4,5-二(间甲氧基苯基)联咪唑、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基联咪唑、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基联咪唑、2,4,5-三芳基联咪唑

等联咪唑系化合物类;2-三氯甲基-5-苯乙炔基-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(对氰基苯乙炔基)-1,3,4-噁二唑、2-三氯甲基-5-(对甲氧基苯乙炔基)-1,3,4-噁二唑等卤甲基噁唑化合物类;2,4,6-三(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-甲基-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-苯基-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-氯苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基萘基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲氧基苯乙炔基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(3,4,5-三甲氧基苯乙炔基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、2-(4-甲硫基苯乙炔基)-4,6-双(三氯甲基)-1,3,5-三嗪等卤甲基-均三嗪系化合物类;1,2-辛二酮,1-[4-(苯硫基)苯基]-,2-(邻苯甲酰基肟)、1-(4-苯基硫基苯基)丁烷-1,2-二酮-2-肟-邻苯甲酸酯、1-(4-甲基硫基苯基)丁烷-1,2-二酮-2-肟-邻乙酸酯、1-(4-甲基硫基苯基)丁烷-1-酮肟-邻乙酸酯等邻酰基肟系化合物类;苯偶酰二甲基缩酮、噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-甲基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮等硫化合物;2-乙基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-二苯基蒽醌等蒽醌类;偶氮双异丁腈、过氧化苯甲酰、过氧化异丙苯等有机过氧化物;2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噁唑、2-巯基苯并噻唑等硫醇化合物;三乙醇胺、三乙胺等三级胺等。再者,这些光聚合引发剂可使用一种,也可并用两种以上。

[0098] 进而,可同时使用所述光聚合引发剂与已知的光增感剂中的一种或两种以上。作为光增感剂,例如可列举:米氏酮、N,N-二甲基氨基苯甲酸乙酯、N,N-二甲基氨基苯甲酸异戊酯、三乙醇胺、三乙胺等。相对于环氧丙烯酸酯树脂100质量份,光增感剂的使用量优选为0质量份~20质量份,更优选为0.02质量份~10质量份,进而优选为0.05质量份~2质量份。

[0099] 为了进行热聚合,优选为调配自由基聚合引发剂,但在仅进行光固化的情况下也可不调配自由基聚合引发剂。作为优选的自由基聚合引发剂,例如可列举:已知的过氧化苯甲酰、过氧化对氯苯甲酰、过氧化二异丙基碳酸酯、过氧化二-2-乙基己基碳酸酯、过氧化叔丁基丙酸酯等过氧化物;及1,1'-偶氮双环己烷-1-羰基腈、2,2'-偶氮双-(2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双-(4-甲氧基-2,4-二甲基戊腈)、2,2'-偶氮双-(甲基异丁酸酯)、 α,α -偶氮双-(异丁腈)、4,4'-偶氮双-(4-氰基戊酸)等偶氮化合物等。

[0100] 相对于环氧丙烯酸酯树脂100质量份,聚合引发剂的使用量优选为0.01质量份~100质量份,更优选为0.5质量份~40质量份,进而优选为1质量份~10质量份。

[0101] 热聚合引发剂与光聚合引发剂可同时使用,也可使用其中仅任一种。

[0102] 相对于环氧丙烯酸酯树脂100质量份,光聚合引发剂的使用量优选为0.01质量份~100质量份,更优选为0.5质量份~40质量份,进而优选为1质量份~10质量份。另外,相对于树脂组合物100质量份,通常为0.01质量份~50质量份,优选为1质量份~20质量份。

[0103] 相对于环氧丙烯酸酯树脂100质量份,热聚合引发剂的使用量优选为0.01质量份~100质量份,更优选为0.02质量份~60质量份,进而优选为0.05质量份~2质量份。另外,相对于固化性树脂组合物100质量份,优选为0.01质量份~50质量份,更优选为0.01质量份~30质量份。

[0104] 本发明的感光性树脂组合物在除溶剂以外的固体成分(固体成分中包含固化后成为固体成分的单体)中,优选为含有30质量%以上的通式(2)所表示的碱可溶性树脂,更优选为含有50质量%以上。

[0105] 为了发挥作为感光性树脂组合物的特征,优选为含有下述(A)成分~(C)成分作为

必须成分,更优选为还含有(D)成分。

[0106] (A)所述碱可溶性树脂、

[0107] (B)具有至少一个聚合性不饱和基的光聚合性单体、

[0108] (C)光聚合引发剂、

[0109] (D)环氧树脂

[0110] 在作为(B)成分的光聚合性单体的例子中包括:(甲基)丙烯酸2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯等具有羟基的单体;乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四亚甲基二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇二(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、甘油(甲基)丙烯酸酯等(甲基)丙烯酸酯类。在有必要形成碱可溶性树脂的分子彼此的交联结构的情况下,优选为使用具有两个以上的聚合性不饱和基的光聚合性单体,更优选为使用具有三个以上的聚合性不饱和基的光聚合性单体。再者,这些化合物可使用一种,也可并用两种以上。

[0111] 所述(B)成分与(A)成分的调配比例[(A)/(B)](质量比)优选为20/80~90/10,更优选为40/60~80/20。此处,若碱可溶性树脂的调配比例少,则光固化反应后的固化物变脆。另外,由于涂膜的酸值低,未曝光部相对于碱显影液的溶解性下降,因此产生图案边缘抖动而不清晰等问题。相反地,若碱可溶性树脂的调配比例大于所述范围,则光反应性官能基在树脂中所占的比例少,因此通过光固化反应进行的交联结构的形成有可能不充分。另外,在树脂成分的酸值过高的情况下,曝光部相对于碱显影液的溶解性变高,因此有可能产生如下问题:所形成的图案容易变得比目标线宽细,容易发生图案的缺失等。

[0112] 在作为(C)成分的光聚合引发剂中,可例示与所述本发明的固化性树脂组合物的说明中所列举的光聚合引发剂相同的光聚合引发剂。

[0113] 相对于(A)成分与(B)成分的合计100质量份,(C)成分添加量优选为0.1质量份~10质量份,更优选为2质量份~5质量份。此处,若光聚合引发剂的添加量小于0.1质量份,则无法获得充分的感度,若光聚合引发剂的添加量超过10质量份,则容易发生晕影(halation),所述晕影是指锥形形状(显影图案剖面的膜厚方向形状)变得不清晰而成为带有边角的状态。进而,当在后续工序中暴露于高温时,有可能产生分解气体。

[0114] 在(D)环氧树脂的例子中包括:苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、双酚S型环氧树脂、联苯型环氧树脂、脂环式环氧树脂等环氧树脂;苯基缩水甘油基醚、对丁基苯酚缩水甘油基醚、三缩水甘油基异氰脲酸酯、二缩水甘油基异氰脲酸酯、烯丙基缩水甘油基醚、缩水甘油基甲基丙烯酸酯等具有至少一个环氧基的化合物。在有必要提高碱可溶性树脂的交联密度的情况下,优选为具有至少两个以上的环氧基的化合物。

[0115] 在使用(D)成分的情况下,相对于(A)成分与(B)成分的合计100质量份,(D)成分的添加量优选为10质量份~40质量份的范围。此处,作为添加环氧树脂的一个目的,有时是为了提高固化膜的可靠性而使图案化后形成固化膜时残存的羧基的量减少,在此目的的情况下,若环氧树脂的使用量少于10质量份,则有可能无法确保用作绝缘膜时的耐湿可靠性。另

外,在环氧树脂的使用量大于40质量份的情况下,感光性树脂组合物中的树脂成分的感光性基的量减少,有可能无法充分获得进行图案化所需的感度。

[0116] 包含所述(A)成分~(C)成分或(A)成分~(D)成分的感光性树脂组合物视需要也可溶解于溶剂中或者调配各种添加剂来使用。例如,在将本发明的感光性树脂组合物用于绝缘材料用途等的情况下,优选为除使用所述必须成分以外也使用溶剂。在溶剂的例子中包括:甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类; α -萜品醇或 β -萜品醇等萜烯类;丙酮、甲基乙基酮、环己酮、N-甲基-2-吡咯烷酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烃类;溶纤剂、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、卡必醇、甲基卡必醇、乙基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、三乙二醇单甲醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、溶纤剂乙酸酯、乙基溶纤剂乙酸酯、丁基溶纤剂乙酸酯、卡必醇乙酸酯、乙基卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯等乙酸酯类。通过将这些单独或并用两种以上来进行溶解、混合,可制成均匀的溶液状的组合物。

[0117] 另外,在本发明的感光性树脂组合物中,视需要可调配固化促进剂、热聚合抑制剂、抗氧化剂、塑化剂、填充剂、流平剂、消泡剂、偶合剂、表面活性剂等添加剂。其中,作为固化促进剂,例如可利用作为环氧树脂中通常应用的固化促进剂、固化催化剂、潜在性固化剂等而已知的已知化合物,包括:三级胺、四级铵盐、三级膦、四级磷盐、硼酸酯、路易斯酸、有机金属化合物、咪唑类、二氮杂双环系化合物等。在热聚合抑制剂及抗氧化剂的例子中包括:对苯二酚、对苯二酚单甲醚、连苯三酚、叔丁基邻苯二酚、吩噻嗪、受阻酚系化合物、磷系热稳定剂等。在塑化剂的例子中包括:邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、磷酸三甲苯酯等。在填充材的例子中包括:玻璃纤维、二氧化硅、云母、氧化铝等。另外,在消泡剂及流平剂的例子中包括硅酮系、氟系、丙烯酸系的化合物等。在偶合剂的例子中包括:乙烷基三甲氧基硅烷、3-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、3-(缩水甘油基氧基)丙基三甲氧基硅烷、3-异氰酸基丙基三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、3-(苯基氨基)丙基三甲氧基硅烷、3-脲基丙基三乙氧基硅烷。在表面活性剂的例子中包括氟系表面活性剂、硅酮系表面活性剂等。

[0118] 本发明的感光性树脂组合物优选为在除溶剂之外的固体成分中包含合计为70质量%以上、优选为80质量%以上、更优选为90质量%以上的所述(A)成分~(D)成分。

[0119] 溶剂的量根据目标粘度而变化,但相对于总量优选为10质量%~80质量%。

[0120] 另外,本发明的涂膜(固化物)例如可通过以下方式获得:将感光性树脂组合物的溶液涂布于基板等,使溶剂干燥,照射光(包括紫外线、放射线等)以进行固化。使用光掩模等设置照射光的部分与不照射光的部分,仅使照射光的部分固化,并利用碱溶液使其他部分溶解,如此便可获得所期望的图案的涂膜。

[0121] 关于利用感光性树脂组合物的涂布及干燥进行的成膜方法的各工序,若具体例示,则在将感光性树脂组合物涂布于基板时,可采用已知的溶液浸渍法、喷雾法、使用辊涂机、刀锋背涂布(land coater)机、狭缝涂布机或旋涂机的方法等任一方法。利用这些方法涂布为所期望的厚度后,去除溶剂(预烘烤),由此形成被膜。预烘烤是通过利用烘箱、热板等的加热、真空干燥或这些的组合来进行。预烘烤的加热温度及加热时间可视使用的溶剂来适宜选择,例如优选以80°C~120°C进行1分钟~10分钟。

[0122] 作为在曝光中所使用的放射线,例如可使用可见光线、紫外线、远紫外线、电子束、g射线、i射线、X射线等,放射线的波长的范围优选为250nm~450nm。

[0123] 另外,作为适合于所述碱显影的显影液,例如可使用碳酸钠、碳酸钾、氢氧化钾、二乙醇胺、氢氧化四甲铵等的水溶液。这些显影液可配合树脂层的特性来适宜选择,也有效的是视需要添加表面活性剂。显影温度优选为20°C~35°C,可使用市售的显影机或超声波清洗机等精密地形成微细的图像。再者,在碱显影后通常进行水洗。作为显影处理法,可应用喷淋显影法、喷雾显影法、浸渍(dip)显影法、覆液(puddle)显影法等。

[0124] 以所述方式进行显影后,以180°C~250°C进行20分钟~100分钟的热处理(后烘烤)。此后烘烤是出于提高经图案化的涂膜与基板的密接性等目的而进行。与预烘烤同样地,后烘烤通过利用烘箱、热板等进行加热来进行。经图案化的涂膜经由基于光刻法的各工序而形成。然后,利用热而完成聚合或固化(有时将两者合称为固化),从而制成所期望的图案的绝缘膜等固化膜。此时的固化温度优选为160°C~250°C。本发明的固化物可采用固化膜以及其他各种形态。

[0125] 本发明的感光性树脂组合物的(A)成分在一分子内具有的聚合性不饱和基数多,因此光固化性提高,可在不增加光聚合引发剂的量的情况下提高固化后的交联密度。即,当在厚膜中照射紫外线或电子束时,固化部固化至底部,因此曝光部与未曝光部分的相对于碱显影液的溶解度差变大,故图案尺寸稳定性、显影裕度、图案密接性提高,可以高分辨率进行图案形成。而且,即便在薄膜的情况下,通过经高感度化,也可大幅改善曝光部的残膜量、抑制显影时的剥离。

[0126] 本发明的感光性树脂组合物可极其有效地用于用以制作电路基板的阻焊剂、镀敷抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂或搭载半导体元件的配线基板的多层化用的绝缘膜、半导体的栅极绝缘膜、感光性接着剂(特别是在通过光刻的图案形成后也需要加热接着性能的接着剂)等。

[0127] 实施例

[0128] 以下,基于实施例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于此。在实施例中,只要无特别说明,则“份”表示质量份,“%”表示质量%。另外,只要无特别说明,则这些实施例中的树脂的评价如下所述那样进行。

[0129] [固体成分浓度]

[0130] 使树脂溶液、感光性树脂组合物等(约1g)含浸于玻璃过滤器(质量:W0(g))中进行精密称量(W1(g)),使用以160°C加热2小时后的质量(W2(g))的值,通过下述式而算出。

[0131] 固体成分浓度(%) = $100 \times (W2 - W0) / (W1 - W0)$

[0132] [酸值]

[0133] 依据日本工业标准(Japanese Industrial Standard, JIS)K 0070标准进行了测定。具体而言,使树脂溶液溶解于二噁烷中,使用电位差滴定装置“COM-1600”(平沼产业股份有限公司制造),利用0.1N-KOH水溶液进行滴定,将固体成分每1g所需的KOH的量(mg)作为酸值。

[0134] [分子量]

[0135] 利用凝胶渗透色谱(GPC) (“HLC-8220GPC”东曹股份有限公司制造,管柱:TSKgelSuperH2000(2根)+TSKgelSuperH3000(1根)+TSKgelSuperH4000(1根)+TSKgelSuperH5000(1根)(均为东曹股份有限公司制造),溶媒:四氢呋喃,温度:40°C,速度:

0.6mL/min) 进行测定,并将作为标准聚苯乙烯(“PS-寡聚物套组(PS-Oligomer Kit)”东曹股份有限公司制造)换算值而求出的值设为重量平均分子量(Mw)。

[0136] [相对介电常数、介电损耗正切]

[0137] 使用空腔谐振法(矢量网络分析仪(vector network analyzer,VNA)E8363B(安捷伦科技(Agilent Technology)制造)、空腔谐振器摄动法介电常数测定装置(关东电子应用开发制造)),测定绝对干燥后在23°C、湿度50%的室内保管24小时后的1GHz的值。

[0138] [密接性]

[0139] 在带固化膜的玻璃基板的膜上,以成为至少一百个网格状的方式切入交叉切口,继而使用玻璃纸胶带(cellophane tape)进行剥离试验(peeling test),通过目视评价网格的状态。

[0140] ◎:完全未发现剥离

[0141] ○:在涂膜上可稍许确认到剥离

[0142] △:在一部分涂膜上可确认到剥离

[0143] ×:大部分膜剥离

[0144] [耐碱性]

[0145] 将带固化膜的玻璃基板浸渍于2-氨基乙醇30份、二醇醚70份的混合液的保持为80°C的溶液中,10分钟后提起,利用纯水进行清洗并干燥,制作出化学品浸渍后的样品,并评价所述密接性。

[0146] [耐酸性]

[0147] 将带固化膜的玻璃基板浸渍于王水(盐酸:硝酸=7:3)的保持为50°C的溶液中,10分钟后提起,利用纯水进行清洗并干燥,制作出化学品浸渍后的样品,并评价所述密接性。

[0148] 另外,使用的材料的代号如下。

[0149] E1:合成例1中所获得的环氧树脂

[0150] E2:合成例2中所获得的环氧树脂

[0151] E3:苯酚酚醛清漆型环氧树脂(日铁化学&材料(Nippon Steel Chemical&Material)股份有限公司制造,YDPN-638,环氧当量177g/eq.)

[0152] E4:双酚A型液状环氧树脂(日铁化学&材料(Nippon Steel Chemical&Material)股份有限公司制造,YD-127,环氧当量182g/eq.)

[0153] E5:甲酚酚醛清漆型环氧树脂(日铁化学&材料(Nippon Steel Chemical&Material)股份有限公司制造,YDCN-700-3,环氧当量203g/eq.,软化点73°C)

[0154] THPA:1,2,3,6-四氢邻苯二甲酸酐

[0155] TPP:三苯基膦

[0156] HQ:对苯二酚

[0157] TEAB:溴化四乙铵

[0158] MIBK:甲基异丁基酮

[0159] PGMEA:丙二醇单甲醚乙酸酯

[0160] B1:二季戊四醇六丙烯酸酯

[0161] BPDA:3,3',4,4'-联苯四羧酸二酐

[0162] C1:光聚合引发剂(巴斯夫(BASF)公司制造,艳佳固(Irgacure)184)

[0163] C2:光聚合引发剂(4,4'-双(二甲基氨基)二苯甲酮(米氏酮))

[0164] 合成例1

[0165] 在包括搅拌机、温度调节装置、氮气导入装置、滴加装置及回流冷却管的反应装置中,投入970份2,6-二甲苯酚、14.5份47%BF₃醚络合物,一边搅拌一边加温至70°C。在保持所述温度的同时,以2小时滴加300份二环戊二烯(相对于2,6-二甲苯酚为0.29倍摩尔)。进而在125°C~135°C的温度下反应6小时,加入2.3份氢氧化钙。进而添加10%的草酸水溶液4.6份。然后,加温至160°C并进行脱水后,在5mmHg的减压下加温至200°C,将未反应的原料蒸发去除。加入1000份MIBK以溶解生成物,加入400份80°C的温水进行水洗,将下层的水相分离去除。然后,在5mmHg的减压下加温至160°C,将MIBK蒸发去除,获得540份红褐色的酚树脂。羟基当量为213,软化点为71°C,吸收比(A₃₀₄₀/A₁₂₁₀)为0.11。测定了通过ESI-MS(阴性)而得的质谱,结果确认到M- = 253、375、507、629。

[0166] 在包括搅拌机、温度调节装置、真空度调节装置、氮气导入装置、滴加装置及回流冷却管的反应装置中,加入250份所获得的酚树脂、544份表氯醇与163份二乙二醇二甲醚,加温至65°C。在125mmHg的减压下保持63°C~67°C的温度,同时以4小时滴加49%氢氧化钠水溶液108份。在此期间,表氯醇与水共沸,流出的水被依次去除至系统外。反应结束后,在5mmHg、成为180°C的条件下回收表氯醇,并加入948份MIBK以溶解生成物。然后,加入263份的水以溶解所副生的食盐,静置,将下层的食盐水分去除。利用磷酸水溶液进行中和后,对树脂溶液进行水洗直至水洗液变为中性,进行过滤。在5mmHg的减压下加温至180°C,将MIBK蒸馏去除,获得298份红褐色透明的2,6-二甲苯酚-二环戊二烯型环氧树脂(E1)。其为环氧当量282、总氯含量980ppm、室温半固体的树脂。

[0167] 合成例2

[0168] 在与合成例1相同的反应装置中,投入95.0份2,6-二甲苯酚、6.3份47%BF₃醚络合物,一边搅拌一边加温至70°C。在保持所述温度的同时,以1小时滴加58.8份二环戊二烯(相对于2,6-二甲苯酚为0.56倍摩尔)。进而在115°C~125°C的温度下反应3小时后,进而在所述温度下以1小时滴加69.2份二环戊二烯(相对于2,6-二甲苯酚为0.67倍摩尔),在115°C~125°C的温度下反应2小时。加入1.0份氢氧化钙。进而添加10%的草酸水溶液2.0份。然后,加温至160°C并进行脱水后,在5mmHg的减压下加温至200°C,将未反应的原料蒸发去除。加入520份MIBK以溶解生成物,加入150份80°C的温水进行水洗,将下层的水相分离去除。然后,在5mmHg的减压下加温至160°C,将MIBK蒸发去除,获得221份红褐色的酚树脂。羟基当量为377,软化点为102°C,吸收比(A₃₀₄₀/A₁₂₁₀)为0.18。测定了通过ESI-MS(阴性)而得的质谱,结果确认到M- = 253、375、507、629。

[0169] 在与合成例1同样的反应装置中,加入180份所获得的酚树脂、221份表氯醇与33份二乙二醇二甲醚,加温至65°C。在125mmHg的减压下保持63°C~67°C的温度,同时以4小时滴加49%氢氧化钠水溶液39份。在此期间,表氯醇与水共沸,流出的水被依次去除至系统外。反应结束后,在5mmHg、成为180°C的条件下回收表氯醇,并加入482份MIBK以溶解生成物。然后,加入146份的水以溶解所副生的食盐,静置,将下层的食盐水分去除。利用磷酸水溶液进行中和后,对树脂溶液进行水洗直至水洗液变为中性,进行过滤。在5mmHg的减压下加温至180°C,将MIBK蒸馏去除,获得200份红褐色透明的2,6-二甲苯酚-二环戊二烯型环氧树脂(E2)。其为环氧当量446、总氯含量431ppm、软化点91°C的树脂。

[0170] 实施例1

[0171] 在包括搅拌机、温度调节装置、回流冷却器及空气导入装置的反应容器中,将282份的E1溶解于63份的PGMEA中,进而加入72份丙烯酸、3.5份TPP、0.1份HQ,一边吹入空气,一边在110°C下反应8小时后,加入293份PGMEA,获得环氧丙烯酸酯树脂(R1)的PGMEA溶液。所获得的树脂溶液的固体成分浓度为50%。

[0172] 将所获得的树脂溶液通过减压蒸馏去除而去除溶剂,并将100份所获得的固体成分放入氟树脂制的模具中,加入1份过氧化二异丙苯,在100°C的烘箱中加热30分钟、在170°C下加热1小时以使其固化,获得固化物。利用所述固化物,制作厚度0.2mm、0.2cm×10cm的试验片,测定相对介电常数及介电损耗正切。

[0173] 实施例2

[0174] 在与实施例1同样的装置中,将446份的E2溶解于97份的PGMEA中,进而加入72份丙烯酸、3.5份TPP、0.1份HQ,一边吹入空气,一边在110°C下反应8小时后,加入450份PGMEA,获得环氧丙烯酸酯树脂(R2)的PGMEA溶液。所获得的树脂溶液的固体成分浓度为50%。与实施例1同样地测定相对介电常数及介电损耗正切。

[0175] 比较例1

[0176] 在与实施例1同样的装置中,将177份的E3溶解于44份的PGMEA中,进而加入72份丙烯酸、3.5份TPP、0.1份HQ,一边吹入空气,一边在110°C下反应8小时后,加入208份PGMEA,获得环氧丙烯酸酯树脂(HR1)的PGMEA溶液。所获得的树脂溶液的固体成分浓度为50%。与实施例1同样地测定相对介电常数及介电损耗正切。

[0177] 将结果示于表1。

[0178] [表1]

[0179]

	实施例1	实施例2	比较例1
树脂	R1	R2	HR1
相对介电常数	2.8	2.9	3.4
介电损耗正切	0.014	0.015	0.021

[0180] 实施例3

[0181] 在与实施例1同样的装置中,装入R1的50%PGMEA溶液450份、95份THPA、1.8份TEAB以及38份PGMEA,在120°C~125°C下搅拌6小时,获得碱可溶性树脂溶液(A1)。所获得的树脂溶液的固体成分浓度为55%。

[0182] 调配53份的A1、12.5份的B1、1.3份的C1、0.2份的C2、6.3份的E5及28份的PGMEA,获得感光性树脂组合物。

[0183] 使用旋涂机,将所获得的感光性树脂组合物以后烘烤后的膜厚成为30μm的方式涂布于125mm×125mm的玻璃基板上,在110°C下预烘烤5分钟,制作涂布板。然后,利用500W/cm²的高压水银灯照射波长365nm的紫外线,进行整个面曝光的光固化反应。接着,对于此曝光完成涂板,通过0.8%氢氧化四甲铵(TMAH)水溶液、23°C的喷淋显影进行60秒处理,进而进行喷雾水洗。然后,使用热风干燥机进行230°C、30分钟加热固化处理,获得了带固化膜的玻璃基板。

[0184] 实施例4

[0185] 在与实施例1同样的装置中,投入R2的50%PGMEA溶液450份、62份THPA、1.8份TEAB

以及11份PGMEA,在120°C~125°C下搅拌6小时,获得碱可溶性树脂溶液(A2)。所获得的树脂溶液的固体成分浓度为55%。

[0186] 除使用A2代替A1以外,进行与实施例3同样的操作,获得感光性树脂组合物及带固化膜的玻璃基板。

[0187] 比较例2

[0188] 在与实施例1同样的装置中,投入HR1的50%PGMEA溶液450份、135份THPA、1.8份TEAB以及70份PGMEA,在120°C~125°C下搅拌6小时,获得碱可溶性树脂溶液(HA1)。所获得的树脂溶液的固体成分浓度为55%。

[0189] 除使用HA1代替A1以外,进行与实施例3同样的操作,获得感光性树脂组合物及带固化膜的玻璃基板。

[0190] 比较例3

[0191] 在与实施例1同样的装置中,将182份的E4溶解于45份的PGMEA中,进而加入72份丙烯酸、3.5份TPP、0.1份HQ,一边吹入空气,一边在110°C下反应8小时后,加入212份PGMEA,获得环氧丙烯酸酯树脂的PGMEA溶液。所获得的树脂溶液的固体成分浓度为50%。投入291份所获得的树脂溶液、4.0份二羟甲基丙酸、11.8份1,6-己二醇以及104份PGMEA,升温至45°C。接着,滴加61.8份异佛尔酮二异氰酸酯。滴加结束后,在75°C~80°C下搅拌6小时。进而投入21份THPA,在90°C~95°C下搅拌6小时,获得碱可溶性树脂溶液(HA2)。所获得的树脂溶液的固体成分浓度为55%。

[0192] 除使用HA2代替A1以外,进行与实施例3同样的操作,获得感光性树脂组合物及带固化膜的玻璃基板。

[0193] 对所获得的树脂溶液测定酸值(固体成分换算)与分子量(Mw)且对所获得的带固化膜的玻璃基板进行密接性、耐碱性、及耐酸性试验,将这些的结果示于表2。

[0194] [表2]

[0195]	实施例3	实施例4	比较例2	比较例3
树脂	A1	A2	HA1	HA2
酸值(mgKOH/g)	110	80	135	39
分子量(Mw)	890	1500	1450	12100
密接性	○	◎	○	◎
耐碱性	◎	◎	△	×
耐酸性	◎	◎	△	×

[0196] 产业上的可利用性

[0197] 本发明的固化性树脂组合物、感光性树脂组合物及其固化物可适用于用以制作电路基板的阻焊剂、镀敷抗蚀剂、蚀刻抗蚀剂、搭载半导体元件的配线基板的多层化用的绝缘膜、半导体的栅极绝缘膜、感光性接着剂等。