



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101213490 B

(45) 授权公告日 2011.11.02

(21) 申请号 200680023622.X

(22) 申请日 2006.01.24

(30) 优先权数据

191846/2005 2005.06.30 JP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2007.12.28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2006/301019 2006.01.24

(87) PCT申请的公布数据

W02007/004334 JA 2007.01.11

(73) 专利权人 大日本油墨化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 村田义章 伊藤广宣

(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 7/027(2006.01)

C08F 290/06(2006.01)

C08G 59/17(2006.01)

G03F 7/004(2006.01)

(56) 对比文件

JP 3191352 A, 1991.08.21, 全文.

US 5608012 A, 1997.03.04, 全文.

CN 1735638 A, 2006.02.15, 全文.

审查员 李彬

权利要求书 1 页 说明书 26 页

(54) 发明名称

感光性树脂组合物

(57) 摘要

本发明的感光性树脂组合物以含酸基乙烯基酯树脂和光聚合引发剂为必须成分,所述含酸基乙烯基酯树脂是:使酚醛清漆型环氧树脂与丙烯酸反应得到环氧乙烯基酯树脂,使该环氧乙烯基酯树脂与多元酸酐反应,接着使通过该反应所形成的酸基与甲基丙烯酸缩水甘油酯反应,进而使通过该反应生成的仲羟基与多元酸酐反应,从而得到的具有多支链状的分子结构的含酸基乙烯基酯树脂,而且,所述含酸基乙烯基酯树脂,以相对于1个芳香环为1.75~3.5个的比例具有自由基聚合性不饱和双键,而且,以酸值成为30~150mgKOH/g的范围含有酸基。根据本发明,可提供同时兼备超高感光度性和、优异的显影性以及宽的热管理裕度的抗蚀油墨用树脂组合物。

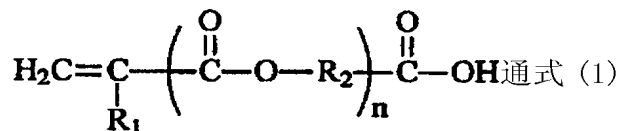
1. 感光性树脂组合物,其特征在于,该感光性树脂组合物以含酸基乙烯基酯树脂 (A) 和光聚合引发剂 (B) 为必须成分,所述含酸基乙烯基酯树脂 (A) 是如下得到的具有多支链状的分子结构的含酸基乙烯基酯树脂:

使芳香族系环氧树脂 (a1) 与含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 的反应产物即环氧乙烯基酯树脂 (v1),与多元酸酐 (a3) 反应,接着,使通过该反应所形成的酸基与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 反应,进而,使通过该反应生成的仲羟基与多元酸酐 (a3) 反应而得到,

而且,所述含酸基乙烯基酯树脂 (A),以相对于该含酸基乙烯基酯树脂 (A) 中的 1 个芳香环为 1.75 ~ 3.5 个的比例具有自由基聚合性不饱和双键,而且,所述含酸基乙烯基酯树脂 (A),以该含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的酸值成为 30 ~ 150mgKOH/g 的范围含有酸基,

所述芳香族系环氧树脂 (a1) 为对芳香环进行环上取代缩水甘油氧基的结构环氧树脂,

所述含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 为 (甲基) 丙烯酸 (a2-1) 或下述通式 (1) 所表示的化合物,



式中, R_1 表示氢原子或甲基, R_2 表示碳原子数为 2 ~ 6 的烃基, n 表示 1 ~ 6 的整数,所述含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 为甲基丙烯酸缩水甘油酯。

2. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物,其中,所述含酸基乙烯基酯树脂 (A) 以相对于该含酸基乙烯基酯树脂 (A) 中的 1 个芳香环为 2.0 ~ 3.5 个的比例具有自由基聚合性不饱和双键 (b4)。

3. 根据权利要求 1 所述的感光性树脂组合物,其中,所述芳香族系环氧树脂 (a1) 为酚醛清漆型环氧树脂。

4. 根据权利要求 3 所述的感光性树脂组合物,其中,所述酚醛清漆型环氧树脂的平均核体数为 4 ~ 11。

5. 根据权利要求 1 ~ 4 任一项所述的感光性树脂组合物,其中,除了含有含酸基乙烯基酯树脂 (A) 和光聚合引发剂 (B) 以外,还含有热固化性固化剂 (C) 以及稀释剂 (D)。

6. 乙烯基酯树脂,其特征在于,其是如下得到的具有多支链状的分子结构的含酸基乙烯基酯树脂,即,使酚醛清漆型环氧树脂与 (甲基) 丙烯酸或其脂肪族环状酯化合物改性物反应得到环氧乙烯基酯树脂,使该环氧乙烯基酯树脂与多元酸酐 (a3) 反应,接着,使通过该反应所形成的酸基与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 反应,进而,使通过该反应生成的仲羟基与多元酸酐 (a3) 反应而得到,而且,所述乙烯基酯树脂,相对于所述含酸基乙烯基酯树脂中的 1 个芳香环,具有 1.75 ~ 3.5 个自由基聚合性不饱和双键 (b4),而且,以该多支链乙烯基酯树脂的酸值成为 30 ~ 150mgKOH/g 的范围含有酸基,

所述脂肪族环状酯化合物改性物为 ϵ -己内酯改性物,

所述含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 为甲基丙烯酸缩水甘油酯。

感光性树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及一种尤其对活性能量射线的感光度优异、并且碱显影性良好、进而预备干燥时的热管理裕度宽的抗蚀油墨用树脂组合物。

背景技术

[0002] 从固化膜的耐化学药品性、耐溶剂性优异的观点出发，印刷电路板的阻焊剂图案形成法广泛使用碱显影方式，该碱显影方式中所使用的碱显影型抗蚀油墨通常是使用使环氧树脂与不饱和一元羧酸反应、进而加成多元酸酐而得到的酸侧基型环氧乙烯基酯化合物作为主剂。

[0003] 近年来，作为利用该碱显影方式的阻焊剂图案形成法所采用的曝光系统，提出了利用激光的直接曝光方式（激光直接成像方式）并受到瞩目。利用激光的直接曝光方式与以往的利用掩模图案的 UV 曝光方式相比，具有可形成更高精度的图案的特征，是对于基板的小型化、高集成化非常有用的曝光方式。

[0004] 但是，通过激光所得到的曝光能量相对于 UV 光非常小，约为 $1/10 \sim 1/100$ ，以往通用的碱显影型抗蚀油墨无法得到充分的固化性。因此，要求一种可应对这样的利用激光的直接曝光方式的超高感光度的抗蚀油墨。

[0005] 另外，通过以往类型的利用掩模图案的 UV 曝光方式进行固化的系统中，近年来也存在由于生产线的高速化使得阻焊剂图案形成时的曝光能量减少的倾向，因此，提高了对于即便是低曝光能量也体现优异的固化性的超高感光度的抗蚀油墨的要求。

[0006] 像这样，受到高感光度需求的提高，已知如下技术，例如使环氧树脂与不饱和一元羧酸和二元酸酐反应而得到的酸侧基型环氧乙烯基酯化合物与以甲基丙烯酸缩水甘油酯为代表的含环氧基自由基聚合性不饱和单体反应，以在聚合物结构中导入更多的不饱和双键，从而谋求感光性树脂的高感光度化（例如参考专利文献 1）。

[0007] 但是，在使含环氧基自由基聚合性不饱和单体与酸侧基型环氧乙烯基酯化合物反应而制造乙烯基酯树脂时，由于该含环氧基自由基聚合性不饱和单体与酸侧基型环氧乙烯基酯化合物中的羧基反应而消耗酸基，因此碱显影性的降低是不能避免的。另外，在该乙烯基酯树脂中，以进一步的超高感光度化为目标而增加含环氧基自由基聚合性不饱和单体的加成量时，有如下烦恼：导致显影速度显著降低是不用说的，预备干燥时的热管理裕度显著变窄。这里，预备干燥时的热管理裕度是指加热干燥涂膜之后对未曝光部分显影时的该加热干燥的热的容许限度、即在可维持显影性的范围内所容许的加热干燥条件的管理范围。因此，热管理裕度窄时，会引起如下问题：将碱显影型抗蚀油墨涂布到印刷电路板并除去该溶剂的干燥过程中，超过其容许范围的时间或温度条件导致涂布膜的树脂组合物开始固化，其后即使曝光、显影，也难以通过显影液除去未曝光部分，因此，由于不能充分干燥使得在显影后也残留溶剂，有粘性。

[0008] 像这样，使以往的含环氧基自由基聚合性不饱和单体与酸侧基型环氧乙烯基酯化合物反应而得到的类型的乙烯基酯树脂，碱显影性所必需的酸值与赋予感光度的不饱和双

键数是相互违背的关系,在为了实现近年来所要求的前述的超高感光度化而增大含环氧基自由基聚合性不饱和单体的改性量的情况下,会导致碱显影性降低、预备干燥时的热管理裕度变窄。另一方面,在以提高碱显影性和扩大预备干燥时的热管理裕度为目标而抑制该改性量的情况下,当然不能期望近年来所要求的超高感光度化。

[0009] 因此,在目前的碱显影型抗蚀油墨的领域中的现状是,不能同时兼备可应对利用激光的直接曝光方式、且即使是低曝光能量也体现优异的固化性的超高感光度性、和优异的显影性以及宽的热管理裕度。

[0010] 专利文献 1:日本特开平 10-282665 号公报(第 3 ~ 5 页)

发明内容

[0011] 发明所要解决的问题

[0012] 本发明所要解决的问题在于提供一种碱显影型抗蚀油墨用组合物,其同时兼备可应对利用激光的直接曝光方式、且即使是低曝光能量也体现优异的固化性的超高感光度性、和优异的显影性以及宽的热管理裕度,以及提供一种可对碱显影型抗蚀油墨用组合物赋予这种特性的乙烯基酯树脂。

[0013] 用于解决问题的方法

[0014] 本发明人为了解决上述课题而深入研究,结果发现,通过使酸侧基型环氧乙烯基酯化合物与含环氧基自由基聚合性不饱和单体和多元酸酐反应,可将乙烯基酯树脂的分子结构制成多段并且高支链状结构,从而可确保对碱显影来说为充分的酸值,并且可对支链状结构的末端以高浓度导入不饱和双键,因此显著提高该乙烯基酯树脂的感光度,从而完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及一种感光性树脂组合物,其特征在于,该感光性树脂组合物以含酸基乙烯基酯树脂(A)和光聚合引发剂(B)为必须成分,所述含酸基乙烯基酯树脂(A)是如下得到的具有多支链状的分子结构的含酸基乙烯基酯树脂:

[0016] 使芳香族系环氧树脂(a1)与含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸(a2)的反应产物即环氧乙烯基酯树脂(v1),与多元酸酐(a3)反应,接着,使通过该反应所形成的酸基与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物(a4)反应,进而,使通过该反应生成的仲羟基与多元酸酐(a3)反应而得到,而且,所述含酸基乙烯基酯树脂(A),以相对于该含酸基乙烯基酯树脂中的 1 个芳香环为 1.75 ~ 3.5 个的比例具有自由基聚合性不饱和双键,而且,以该含酸基乙烯基酯树脂(A)的酸值成为 30 ~ 150mgKOH/g 的范围含有酸基。

[0017] 进而,本发明涉及一种新型乙烯基酯树脂,其特征在于,其是如下得到的具有多支链状的分子结构的含酸基乙烯基酯树脂,即,使酚醛清漆型环氧树脂与(甲基)丙烯酸或其脂肪族环状酯化合物改性物反应得到环氧乙烯基酯树脂,使该环氧乙烯基酯树脂与多元酸酐(a3)反应,接着,使通过该反应所形成的酸基与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物(a4)反应,进而,使通过该反应生成的仲羟基与多元酸酐(a3)反应而得到,而且,所述乙烯基酯树脂,相对于所述含酸基乙烯基酯树脂中的 1 个芳香环,具有 1.75 ~ 3.5 个自由基聚合性不饱和双键(b4),而且,以该含酸基乙烯基酯树脂的酸值成为 30 ~ 150mgKOH/g 的范围含有酸基。

[0018] 发明的效果

[0019] 根据本发明,可提供一种碱显影型抗蚀油墨用组合物,其同时兼备可应对利用激光的直接曝光方式、且即使是低曝光能量也体现优异的固化性的超高感光度性、和优异的显影性以及宽的热管理裕度,以及提供一种可对碱显影型抗蚀油墨用组合物赋予这种特性的乙烯基酯树脂。

[0020] 因此,本发明的碱显影型抗蚀油墨用组合物由于对活性能量射线的感光度优异,因此可应对利用激光的直接曝光方式和生产率优异的节省能量型的固化系统,除此以外,由于碱显影性和预备干燥时的热管理裕度宽,因此干燥性良好,可提供热固化后所得到的涂膜的密合性、焊料耐热性、耐化学药品性、耐溶剂性等特性平衡良好的固化物。

具体实施方式

[0021] 本发明中使用的含酸基乙烯基酯树脂(A)采用如下获得的分子结构:使芳香族系环氧树脂(a1)与含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸(a2)反应而形成环氧乙烯基酯树脂(v1)之后,接着,使通过该反应而生成的仲羟基与多元酸酐(a3)反应而形成酸基,接着,使该酸基与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物(a4)反应从而在分子末端导入自由基聚合性不饱和双键,接着,使通过该反应生成的仲羟基再与多元酸酐(a3)反应从而在分子中形成新的酸基。像这样,前述环氧乙烯基酯树脂(v1)中的仲羟基变成支链点而被高分子量化,因此含酸基乙烯基酯树脂(A)整体上形成高支链的结构。

[0022] 另外,具有通过如上所述的方法形成的自由基聚合性不饱和双键和酸基的多支链结构的乙烯基酯树脂,进一步使该树脂还与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物(a4)反应、接着与多元酸酐(a3)反应,像这样,通过使这些交替依次多次反应,从而可形成高维的含酸基乙烯基酯树脂。

[0023] 因此,将前述的环氧乙烯基酯树脂(v1)中的末端不饱和双键作为第一代自由基聚合性不饱和双键时,该树脂中的仲羟基与多元酸酐(a3)反应,接着,该多元酸酐(a3)开环而生成的酸基与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物(a4)反应时,通过该含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物(a4)所导入的不饱和双键成为第二代自由基聚合性不饱和双键。进而同样地,该树脂中的仲羟基与多元酸酐(a3)反应,接着与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物(a4)反应时,通过该反应而导入的自由基聚合性不饱和双键成为第三代自由基聚合性不饱和双键。

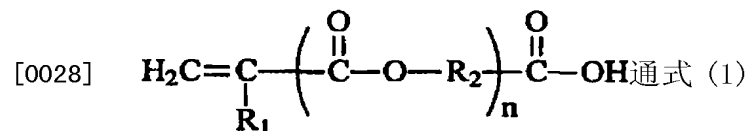
[0024] 这里,所谓的芳香族系环氧树脂(a1)是对苯环、萘环等芳香环进行环上取代缩水甘油氧基的结构环氧树脂,通过将这样的环氧树脂作为起始原料,最终所得到的含酸基乙烯基酯树脂(A)固化时的固化物的耐热性、涂膜强度、以及耐化学药品性优异。该芳香族系环氧树脂(a1),具体而言,可列举出:酚醛清漆型环氧树脂,其通过苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、卤代苯酚酚醛清漆树脂、具有2~4个碳原子数的烷基作为取代基的苯酚酚醛清漆树脂、萘酚酚醛清漆树脂等酚醛清漆树脂与环氧氯丙烷、甲基环氧氯丙烷等反应而获得;双酚类的二缩水甘油醚,其通过双酚A、双酚F、双酚S、四溴双酚A等双酚类与环氧氯丙烷、甲基环氧氯丙烷等反应而获得;双酚型环氧树脂,其用双酚A、双酚F、双酚S、四溴双酚A等使前述双酚类的二缩水甘油醚进一步高分子量化而得到;改性双酚型环氧树脂,其用羧基末端丁腈橡胶、羧基末端聚酯、二元酸等使前述双酚类的二缩水甘油醚高分子量化而得到;萘系环氧树脂,如二羟基萘的二缩水甘油醚、双(2,7-二羟基萘基)甲烷的四

缩水甘油醚等；三苯酚甲烷型环氧树脂，其通过三苯酚甲烷、三甲酚甲烷等与环氧氯丙烷、甲基环氧氯丙烷等反应而获得；联苯二缩水甘油醚等。

[0025] 在这些当中，从可以有效增加一分子中的双键数的观点出发，优选具有重复结构的多官能团型环氧树脂，从所得的固化物的耐热性、耐化学药品性良好的观点出发，特别优选酚醛清漆型环氧树脂。从最终所得到的支链状乙烯基酯树脂易成为球状结构、并容易体现优异的感光度、进而制成该支链状乙烯基酯树脂的粘度适度低的抗蚀油墨时的操作性、预备干燥时的干燥性优异的观点出发，该酚醛清漆型环氧树脂优选平均核体数为 4 ~ 11。另外，在酚醛清漆型环氧树脂当中，尤其从流动性与耐热性的平衡优异的观点出发，优选苯酚酚醛清漆树脂、甲酚酚醛清漆树脂、具有 2 ~ 4 个碳原子数的烷基作为取代基的苯酚酚醛清漆树脂。

[0026] 另外，前述芳香族系环氧树脂 (a1) 优选其软化点为 50 ~ 105℃ 的范围，尤其从用作抗蚀油墨时的预备干燥时的干燥性、所得的固化物的耐热性良好的观点出发，更优选为 65 ~ 100℃ 的范围。

[0027] 前述含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 可列举出例如，(甲基)丙烯酸 (a2-1)，或者一分子内具有 2 个以上酯键、且分子的一个末端具有羧基的不饱和化合物 (a2-2)。从自由基聚合性不饱和双键的浓度高且感光度良好的观点出发，优选为 (甲基)丙烯酸 (a2-1)。另一方面，从最终所得的含羧基乙烯基酯树脂的极性高且碱显影性良好的观点出发，优选后者一分子内具有 2 个以上酯键、且分子的一个末端具有羧基的不饱和化合物 (a2-2)。作为该不饱和化合物 (a2-2)，可列举出例如，使脂肪族聚酯多元醇与琥珀酸酐、马来酸酐、四氢苯酐等二元酸酐反应而得到半酯、并使其与 (甲基)丙烯酸反应所得到的化合物，或下述通式 (1) 所表示的化合物。



[0029] (式中， R_1 表示氢原子或甲基， R_2 表示碳原子数为 2 ~ 6 的烃基， n 表示 1 ~ 6 的整数。)

[0030] 作为前述通式 (1) 所表示的化合物，可列举出使 (甲基)丙烯酸与 ϵ -己内酯反应而使分子伸长的聚内酯 (甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸二聚物。

[0031] 尤其从碱显影性良好的观点出发，前述不饱和化合物 (a2-2) 中优选前述通式 (1) 所表示的化合物，尤其是在通式 (1) 中 n 为 1 ~ 6 的情况下，可对固化物赋予充分的柔软性，可适用到近年来需求扩大的挠性基板中。

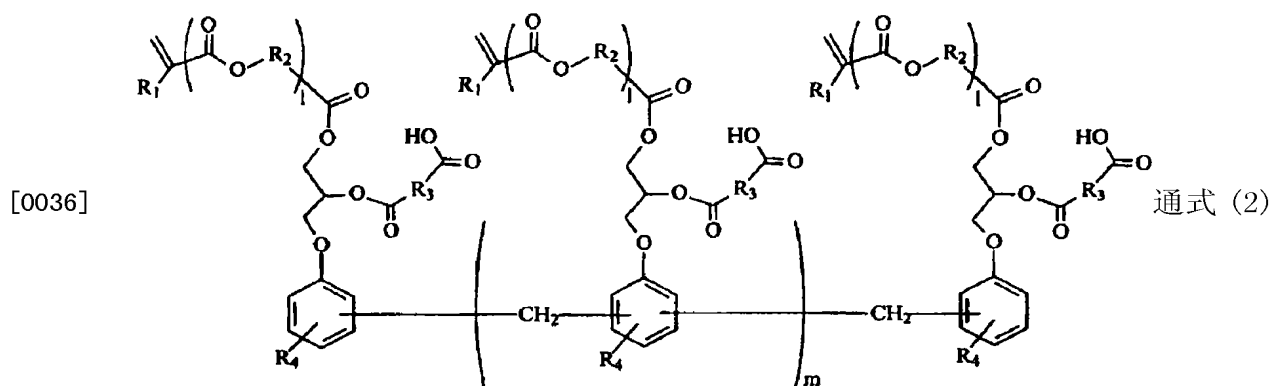
[0032] 另外，以通式 (1) 表示、且该通式 (1) 中 n 为 1 ~ 6 的化合物优选与 (甲基)丙烯酸组合使用，此时，从最终所得的含羧基乙烯基酯树脂 (A) 用作抗蚀油墨时的感光度、显影性、以及预备干燥时的干燥性的平衡优异的观点出发，优选前者：后者的摩尔比为 20 : 80 ~ 99 : 1 的范围。

[0033] 接着，前述多元酸酐 (a3) 可列举出例如，马来酸酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、十二烷基琥珀酸酐、四氢苯酐、六氢苯酐、3-甲基四氢苯酐、4-甲基四氢苯酐、3-甲基六氢苯酐、4-甲基六氢苯酐、3,4-二甲基四氢苯酐、4-(4-甲基-3-戊烯基)四氢苯酐、3-丁烯基-5,6-二甲基四氢苯酐、3,6-内次甲基-四氢苯酐、7-甲基-3,6-内次甲基四氢苯酐、二苯甲酮

四羧酸酐等脂肪族酸酐类；邻苯二甲酸酐、四氯苯酐、四溴苯酐、氯菌酸酐、苯偏三酸酐、苯均四酸酐、二苯甲酮四羧酸酐等芳香物酸酐。

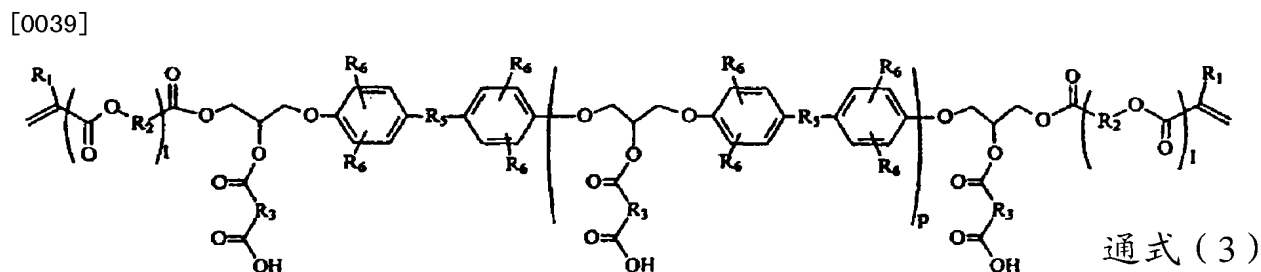
[0034] 从含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的溶剂溶解性良好的观点出发, 这些当中优选四氢苯酐或六氢苯酐。另外, 从作为抗蚀油墨使用时的热管理裕度、碱显影性特别显著优异的观点出发, 优选为琥珀酸酐。因此, 在本发明中, 作为多元酸酐 (a3), 优选将琥珀酸酐与四氢苯酐或六氢苯酐组合使用, 尤其是琥珀酸酐, 从改善热管理裕度、碱显影性的效果变显著的观点出发, 优选在合成含酸基乙烯基酯树脂 (A) 时的最终阶段使琥珀酸酐反应, 从而使来自琥珀酸酐的酸基位于多段分子结构的最后段。

[0035] 使以上详述的芳香族系环氧树脂 (a1) 与含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 反应而得到的环氧乙烯基酯树脂 (v1) 再与多元酸酐 (a3) 反应而得到的含酸基乙烯基酯树脂 (v2), 在例如将酚醛清漆型环氧树脂用作前述芳香族系环氧树脂 (a1) 时, 可用例如下述通式 (2) 表示。



[0037] 这里, 通式 (2) 中, R_1 和 R_2 与通式 (1) 的意义相同, l 各自独立地表示 0 ~ 6 的整数。 R_3 表示碳原子数 2 ~ 10 的直链脂肪族烃基或脂环式烃基, R_4 表示氢原子、卤原子、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, m 表示 0 ~ 9 的整数。

[0038] 另外, 将双酚型环氧树脂用作芳香族系环氧树脂 (a1) 时, 含酸基环氧乙烯基酯树脂 (v2) 可用下述通式 (3) 表示。



[0040] 这里, 通式 (3) 中, R_1 和 R_2 与通式 (1) 的意义相同, l 各自独立地表示 0 ~ 6 的整数。 R_3 表示碳原子数 2 ~ 10 的直链脂肪族烃基或脂环式烃基, R_6 表示氢原子、卤原子、碳原子数为 1 ~ 4 的烷基, p 表示 0 ~ 4 的整数。

[0041] 在这些当中, 从可以将更大量的自由基聚合性不饱和双键导入聚合物结构中、且最终所得的含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的感光度良好的观点出发, 特别优选将酚醛清漆型环氧树脂用作前述芳香族系环氧树脂 (a1) 的环氧乙烯基酯树脂、特别是上述通式 (2) 表示的酸侧基型环氧乙烯基酯树脂。

[0042] 上述酸基乙烯基酯树脂 (v2) 接着通过与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4)、其次与多元酸酐 (a3) 依次反应,可形成支链结构,形成第二代、进而三代以上的双键而成为含酸基乙烯基酯树脂 (A)。在本发明中,由于含酸基乙烯基酯树脂 (A) 采取这样的多支链结构,因而可同时兼备超高感光度性、和优异的显影性以及宽的热管理裕度。

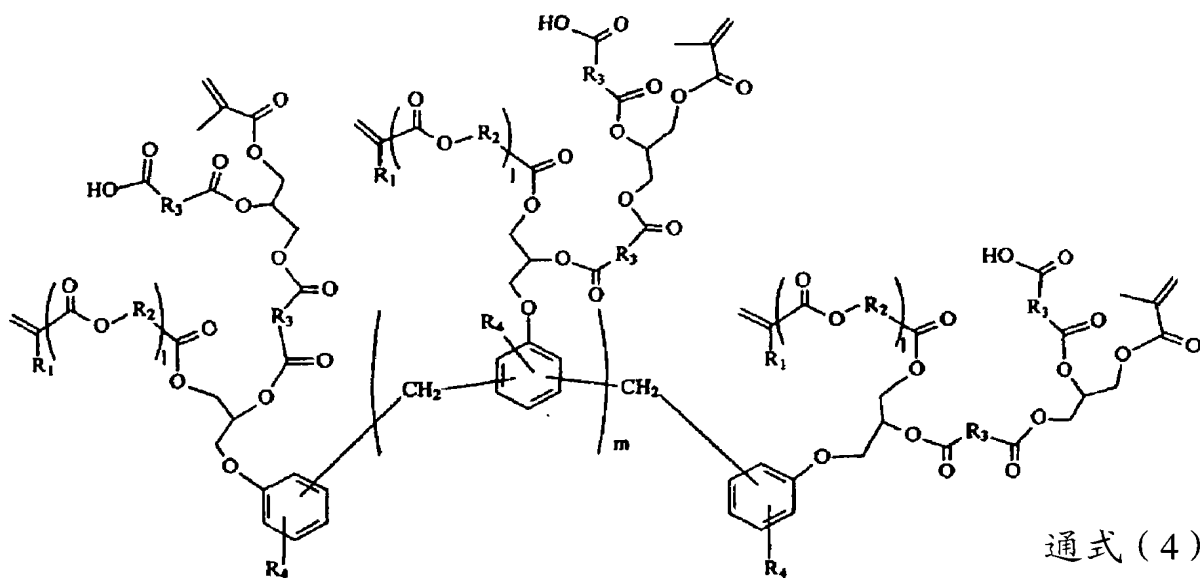
[0043] 如上所述被导入到含酸基乙烯基酯树脂 (A) 中的自由基聚合性不饱和双键的总数为,相对于如上所述的含酸基乙烯基酯树脂 (A) 中的 1 个芳香环,自由基聚合性不饱和双键为 1.75 ~ 3.5 个的比例。在本发明中,像这样通过在树脂结构中导入比以往的含酸基乙烯基酯树脂多的自由基聚合性不饱和双键,可体现非常优异的超高感光度性。这里,相对于 1 个芳香环的自由基聚合性不饱和双键的数是指:该自由基聚合性不饱和双键的总数除以构成该树脂 (A) 的总芳香环数得到的值。另外,前述含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 以当量以下反应时,可以将它们的投入总摩尔数作为自由基聚合性不饱和双键的总数来计算。因此,例如使用酚醛清漆型环氧树脂作为前述芳香族系环氧树脂 (a1) 时,则意味着相对于构成该酚醛清漆树脂的 1 个苯环或萘环的自由基聚合性不饱和双键的数。例如使用前述通式 (2) 表示的物质作为含酸基环氧乙烯基酯树脂 (v2) 时,是最终所得的含酸基乙烯基酯树脂 (A) 中的自由基聚合性不饱和双键的总数除以 [m+2] 得到的值。另一方面,使用双酚型环氧树脂作为前述芳香族系环氧树脂 (a1) 时,例如,使用前述通式 (3) 表示的物质作为含酸基环氧乙烯基酯树脂 (v2) 时,由于在双酚的重复单元中有 2 个芳香环,因此是自由基聚合性不饱和双键的总数除以 [2p+2] 得到的值。

[0044] 像这样,本发明中的“相对于 1 个芳香环,自由基聚合性不饱和双键为 1.75 ~ 3.5 个的比例”是指:在分子结构中含有相比于含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的分子大小更多的自由基聚合性不饱和双键。另一方面,以相对于 1 个芳香环超过 3.5 个的比例含有自由基聚合性不饱和双键时,得不到起因于芳香族骨架而达成的固化涂膜的耐热性、涂膜硬度和耐化学药品性。从这种观点出发,为了实现特别优异的超高感光度性,优选相对于含酸基乙烯基酯树脂中的 1 个芳香环,自由基聚合性不饱和双键的数为 2.0 ~ 3.5 个。

[0045] 另外,从实现优异的显影性和宽的热管理裕度的观点出发,优选该含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的酸值为 30 ~ 150mgKOH/g,特别优选为 40 ~ 120mgKOH/g。

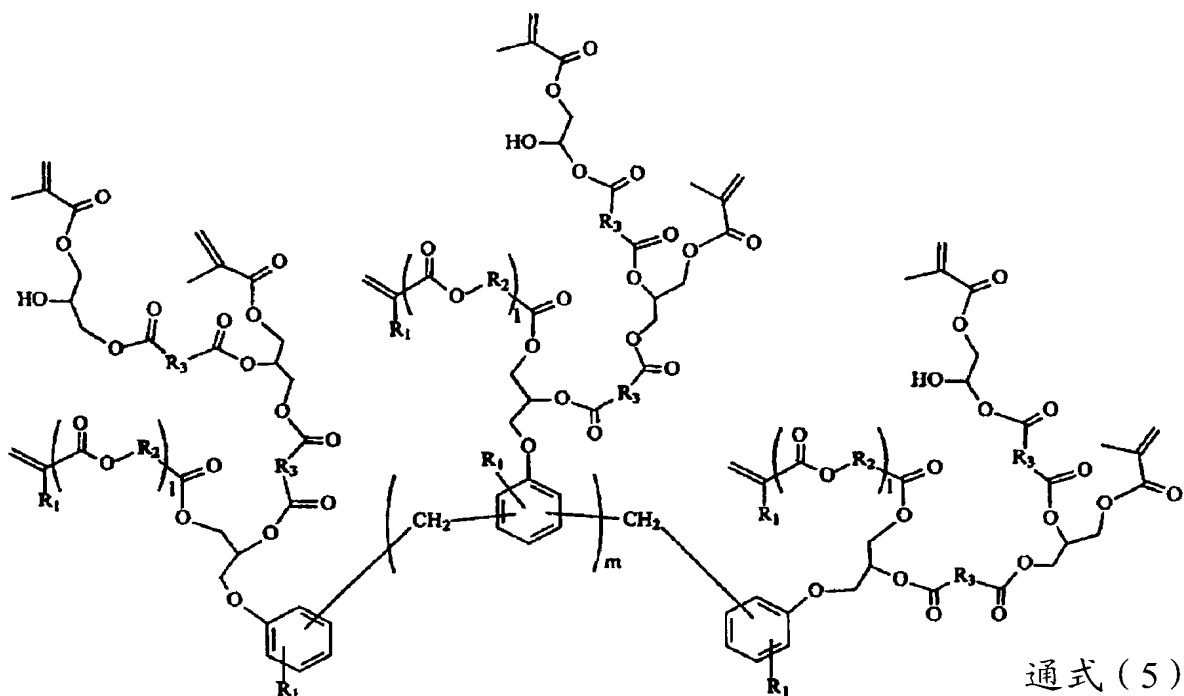
[0046] 前述含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的具体结构可以通过前述的芳香族系环氧树脂 (a1)、含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2)、多元酸酐 (a3) 以及含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 的种类、和它们的反应顺序进行各种选择。例如,使用酚醛清漆型环氧树脂作为前述芳香族系环氧树脂 (a1)、并且使用甲基丙烯酸缩水甘油酯作为含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 的情况下,具有第二代为止的自由基聚合性不饱和双键、且以相对于含酸基乙烯基酯树脂 (A) 中的 1 个芳香环为 2 个的比例具有自由基聚合性不饱和双键的物质的理论结构可以用下述通式 (4) 表示。

[0047]



[0048] 另外,作为进一步具有第三代双键的物质而列举出末端双键数为3的情况的话,其理论结构可以用下述通式(5)表示。

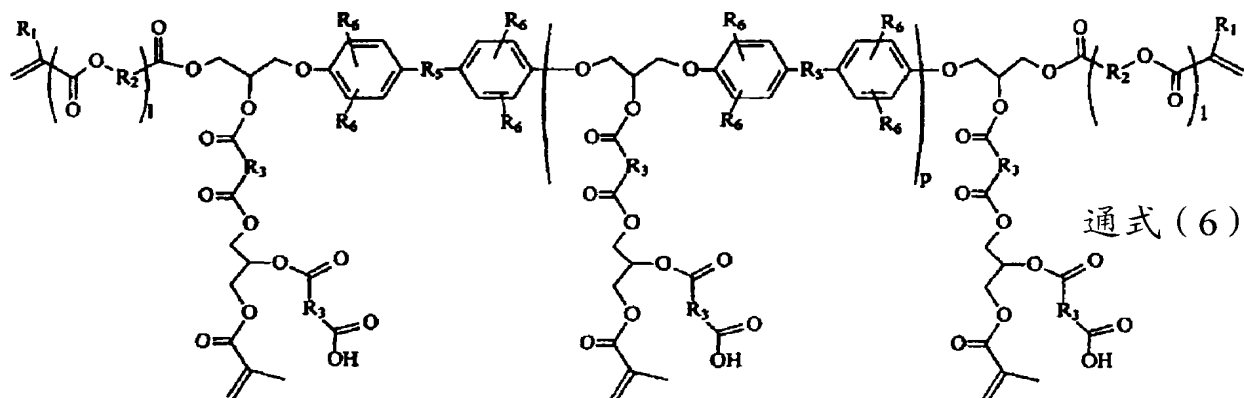
[0049]



[0050] 在此,上述通式(4)和(5)中, R_1 和 R_2 与通式(1)的意义相同, 1 各自独立地表示 $0 \sim 6$ 的整数。 R_3 表示碳原子数 $2 \sim 10$ 的直链脂肪族烃基或脂环式烃基, R_4 表示氢原子、卤原子、碳原子数为 $1 \sim 4$ 的烷基, m 表示 $0 \sim 9$ 的整数。

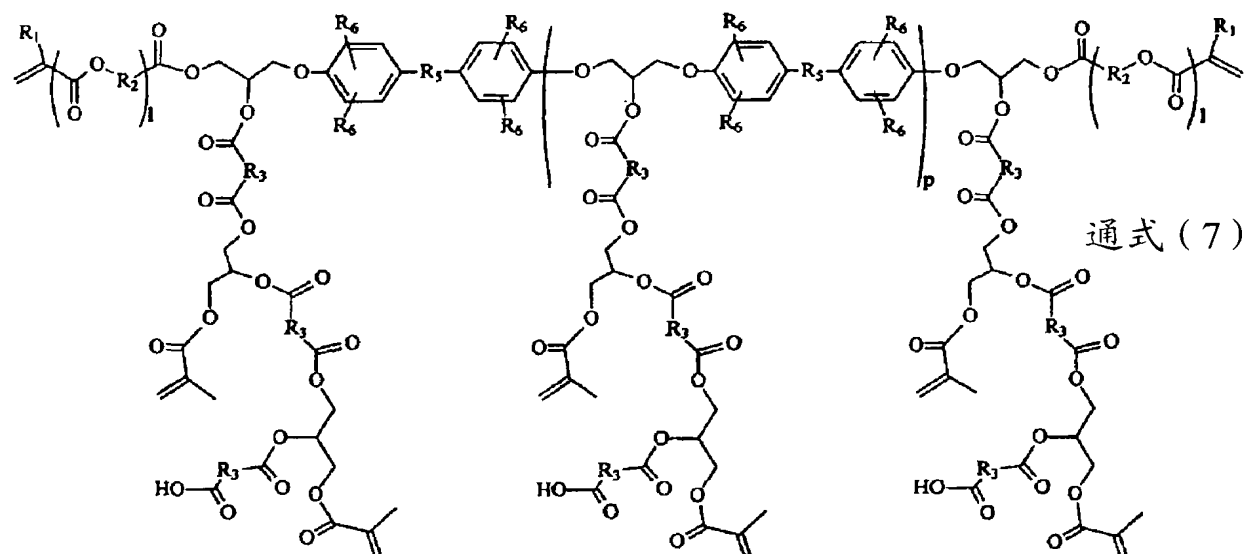
[0051] 另外,使用双酚型环氧树脂作为芳香族系环氧树脂(a1),使用甲基丙烯酸缩水甘油酯作为含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化物(a4),这种情况下,作为具有第二代双键的物质的例子,可列举出下述通式(6)所表示的理论结构式。另外,在通式(6)中, p 表示整数,其值可以适当选择,以使以相对于含酸基乙烯基酯树脂(A)中的1个芳香环为 $1.75 \sim 3.5$ 个的比例含有自由基聚合性不饱和双键。

[0052]



[0053] 另外,作为具有第三代双键的物质的例子,可列举出下述通式(7)所表示的理论结构式。另外,在通式(7)中,p为整数,其值可以适当选择,以使以相对于含酸基乙烯基酯树脂中的1个芳香环为1.75~3.5个的比例含有自由基聚合性不饱和双键。

[0054]



[0055] 以上详细说明确定的含酸基乙烯基酯树脂(A)中,从自由基聚合性不饱和双键的活性优异并可以谋求超高感光度化,进而耐热性、耐化学药品性优异的观点出发,优选如上所述使用酚醛清漆型环氧树脂作为芳香族系环氧树脂(a1)得到的物质,因此,含酸基乙烯基酯树脂(A)优选为作为本发明新型化合物的含酸基乙烯基酯树脂,其特征在于,其是如下得到的含酸基乙烯基酯树脂:通过使酚醛清漆型环氧树脂与(甲基)丙烯酸或其脂肪族环状酯化合物改性物反应,接着使通过该反应而生成的仲羟基与多元酸酐(a3)反应而得到的酸侧基型环氧乙烯基酯树脂与含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化物(a4)和多元酸酐(a3)反应而得到,而且,含酸基乙烯基酯树脂,相对于该含酸基乙烯基酯树脂中的1个芳香环,具有1.75~3.5个自由基聚合性不饱和双键,而且,以该含酸基乙烯基酯树脂的酸值成为30~150mgKOH/g的比例含有酸基。

[0056] 为了制造以上详细说明确定的含酸基乙烯基酯树脂(A),具体而言,可通过以下方法1或2来进行。

[0057] 首先,方法1包括:

[0058] 工序 1:使芳香族系环氧树脂 (a1) 与前述含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 根据需要在酯化催化剂的存在下反应而得到环氧乙烷基酯树脂 (v1) 的工序;

[0059] 工序 2:使所得的环氧乙烷基酯树脂 (v1) 与多元酸酐 (a3) 反应,得到侧基状地结合有酸基的含酸基乙烷基酯树脂 (v2) 的工序;

[0060] 工序 3:使含酸基乙烷基酯树脂 (v2) 中的酸基与含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a2) 反应,得到进一步导入有自由基聚合性不饱和基团的乙烷基酯树脂 (v3) 的工序;以及

[0061] 工序 4:使工序 3 所得的乙烷基酯树脂 (v3) 中的仲羟基再次与多元酸酐 (a3) 反应,得到目标的含酸基乙烷基酯树脂 (A) 的工序。

[0062] 即,首先在工序 1 中使前述芳香族系环氧树脂 (a1) 与前述含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 根据需要在酯化催化剂的存在下反应而得到环氧乙烷基酯树脂 (v1)。此时,芳香族系环氧树脂 (a1) 与含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 的反应比例通常优选为相对于芳香族系环氧树脂 (a1) 的 1 摩尔环氧基,含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 为 0.8 ~ 1.1 摩尔的比例。即,通过在前述比例为 0.8 摩尔以上的范围使含有自由基聚合性不饱和双键的一元羧酸 (a2) 反应,可抑制下一工序中与多元酸酐 (a3) 反应时凝胶化,另外通过在 1.1 摩尔以下的范围进行反应,从而将最终所得的含酸基乙烷基酯树脂 (A) 作为抗蚀油墨使用时的预备干燥时的干燥性、固化物的耐热性、耐化学药品性、耐镀敷性等良好。从这些性能的平衡优异、而且对于活性能量射线的感光度、树脂组合物的储存稳定性优异的观点出发,该比例进一步优选为 0.90 ~ 1.05 摩尔的范围。

[0063] 可在此使用的酯化催化剂可以列举出例如,三乙胺、N, N- 二甲基苄胺、N, N- 二甲基苄胺、2,4,6- 三(二甲氨基甲基)苯酚、二氮杂二环辛烷等叔胺类;三甲基苄基氯化铵、甲基三乙基氯化铵等季铵盐类;三苯基膦、三丁基膦等膦类;2- 甲基咪唑、1,2- 二甲基咪唑、2- 乙基-4- 甲基咪唑等咪唑类;三苯基铋化氢。

[0064] 另外,该工序 1 的反应使用稀释剂可降低体系内粘度,故优选。可在此使用的稀释剂可列举出有机溶剂类等,例如,甲乙酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲苯等芳香烃类;二丙二醇二甲醚、二丙二醇二乙醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯等酯类;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。这些当中,尤其从反应时的操作性良好、用作抗蚀油墨时的干燥速度优异的观点出发,优选单独使用丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯;丙二醇单甲醚乙酸酯与酮类组合使用;或者二乙二醇单乙醚乙酸酯与石油系溶剂组合使用。

[0065] 另外,在工序 1 的反应中,从抑制反应中的凝胶化的观点出发,理想的是使用阻聚剂,作为该阻聚剂可列举出氢醌、甲基氢醌、叔丁基氢醌、氢醌单甲醚、甲基氢醌、甲苯醌、1,4- 萘醌、吩噻嗪、二叔丁基羟基甲苯、N- 亚硝基苯基羟基胺的铝盐等。

[0066] 工序 1 的反应温度可以在 60 ~ 130℃ 的范围内选择而跟酯化催化剂的添加时期无关。为了抑制所得的反应物的增稠,特别优选尽可能地抑制反应初期的副反应。因此优选反应温度为较低的温度区域,即 60 ~ 110℃。另外,工序 1 的总反应时间因规模而不同,优选为 5 ~ 40 小时。

[0067] 在工序 1 中,酯化催化剂可以在使芳香族系环氧树脂 (a1) 与含有自由基聚合性不

饱和双键的一元羧酸 (a2) 反应时一并添加,但是添加一部分酯化催化剂而进行反应之后再多阶段性地添加酯化催化剂的方法,由于能抑制副反应并且缩短反应时间,故优选。一次添加和二次添加使用时的催化剂量没有特别限定,优选在一次添加中添加总催化剂量的 50 ~ 90 重量%、在二次添加中添加剩余的量。

[0068] 接着,可使所得的环氧乙烯基酯树脂 (v1) 与多元酸酐 (a3) 反应,得到侧基状地结合有酸基的含酸基乙烯基酯树脂 (v2) (工序 2)。

[0069] 此时,多元酸酐 (a3) 的反应摩尔数没有特别限定,从防止该反应中的凝胶化的观点出发,优选相对于环氧乙烯基酯树脂 (v1) 的 1.0 摩尔仲羟基,多元酸酐 (a3) 的酸酐基为 0.75 ~ 1.0 摩尔的比例。

[0070] 工序 2 中,反应结束后,多元酸酐 (a3) 在体系内残留时,在其后的制造工序或产品化时可能产生凝胶化,因此需要使工序 2 的反应充分进行,优选其反应温度为 60 ~ 130℃ 的范围,优选反应时间为 1 ~ 10 小时的范围。

[0071] 接着,使含酸基乙烯基酯树脂 (v2) 中的羧基与含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a2) 反应,得到进一步导入有自由基聚合性不饱和基团的乙烯基酯化合物 (v3) (工序 3)。

[0072] 此时,优选相对于结合在含酸基乙烯基酯树脂 (v2) 中的芳香环上的 1.0 摩尔 2-氧化丙烯基,使含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a2) 以 0.75 ~ 1.0 摩尔的量反应。另外,使用通式 (3) 所代表的双酚型物质作为含酸基乙烯基酯树脂 (v2) 的情况下,优选相对于结合在含酸基乙烯基酯树脂 (v2) 中的芳香环上的 1.0 摩尔 2-氧化丙烯基,为 0.8 ~ 1.0 摩尔的比例。

[0073] 作为该反应中的反应温度,优选为 90 ~ 130℃ 的范围,优选反应时间为 1 ~ 10 小时的范围。

[0074] 接着,使工序 3 所得的乙烯基酯树脂 (v3) 中的仲羟基再次与多元酸酐 (a3) 反应,可得到目标的含酸基乙烯基酯树脂 (A) (工序 4)。该反应中的多元酸酐 (a3) 的比例优选相对于结合在乙烯基酯树脂 (v3) 中的芳香环上的 1 摩尔 2-氧化丙烯基,为 0.1 ~ 0.9 摩尔的比例。另外,该反应中的反应温度没有特别限制,优选为 90 ~ 130℃ 的范围,反应时间优选为 1 ~ 10 小时的范围。

[0075] 在本发明中,通过经过上述工序 3 和工序 4、并且再反复进行这些反应,由此最终形成多元酸酐 (a3) 与含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a4) 交替反应的分子结构。

[0076] 另外,如上所述,在前述工序 2 中使用四氢苯酐或六氢苯酐作为多元酸酐 (a3)、并且在前述工序 4 中使用琥珀酸酐作为多元酸酐 (a3) 的情况下,可以对含酸基乙烯基酯树脂 (A) 赋予优异的溶剂溶解性,并且来自琥珀酸酐的酸基位于多段分子结构的最后段,热管理裕度、碱显影性的改善效果显著。

[0077] 从容易控制反应、并且聚合物结构的设计自由度变高的观点出发,优选以上详细说明的方法 1。

[0078] 另一方面,方法 2 是将前述方法 1 中的工序 1 所得的环氧乙烯基酯树脂 (v1) 和含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a2) 以及多元酸酐 (a3) 一并投入进行反应的方法。该方法 2 由于可以在含酸基乙烯基酯树脂结构中容易地导入第三代以上的双键,故优选。

[0079] 方法 2 中的环氧乙烯基酯树脂 (v1)、含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a2)、多

元酸酐 (a3) 的反应比例, 具体而言, 优选为相对于环氧乙烷基酯树脂 (v1) 中的 1.0 摩尔仲羟基, 含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a2) 为 0.75 ~ 2.5 摩尔, 多元酸酐 (a3) 的酸酐基为 0.75 ~ 3.5 摩尔的范围。另外, 使用双酚型物质作为含酸基乙烷基酯树脂 (v1) 的情况下, 优选相对于结合在环氧乙烷基酯树脂 (v1) 中的芳香环上的 1.0 摩尔 2-氧化丙烯基, 为 0.8 ~ 1.0 摩尔的比例。

[0080] 进而, 从碱显影性的观点出发, 优选为以如下比例反应而得到的树脂: 相对于环氧乙烷基酯树脂 (v1) 中的 1.0 摩尔仲羟基的多元酸酐 (a3) 的酸酐基的摩尔数减去相对于该 1.0 摩尔仲羟基的含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 的摩尔数的值为 0.4 ~ 0.95 的比例。

[0081] 作为此时的反应温度, 没有特别限制, 优选为 90 ~ 130°C 的范围, 反应时间优选为 4 ~ 24 小时的范围。

[0082] 另外, 在本发明中, 也可以不利用上述方法 1 或方法 2 而使用如下方法: 例如, 对于经过前述工序 1 和工序 2 所得到的含酸基乙烷基酯树脂 (v2), 一并投入规定量的多元酸酐 (a3) 和含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a2) 而进行反应。此时, 从感光度、显影性的观点出发, 优选多元酸酐 (a3) 的使用量是相对于结合在该含酸基乙烷基酯树脂 (v2) 中的芳香环上的 1 摩尔 2-氧化丙烯基, 多元酸酐 (a3) 的酸酐基为 1.0 ~ 4.0 摩尔的比例, 而且优选含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a2) 的使用量是相对于该 1 摩尔 2-氧化丙烯基为 0.75 ~ 2.5 摩尔的比例。另外, 从显影性的观点出发, 进一步优选相对于该 1 摩尔 2-氧化丙烯基的多元酸酐 (a3) 的酸酐基的摩尔数减去相对于该 1 摩尔 2-氧化丙烯基的含有自由基聚合性不饱和双键的单环氧化合物 (a4) 的摩尔数的值为 0.4 ~ 0.95。

[0083] 这样所合成的含酸基乙烷基酯树脂 (A) 由于来自含环氧基自由基聚合性不饱和单体 (a4) 的自由基聚合性不饱和双键多数配置在分子的末端部分, 因此成为立体结构上具有高的活性能量射线感光度的物质。另外, 具有这种结构的树脂与以往的环氧乙烷基酯树脂相比, 侧基状地结合的酸基的含有率也高, 来自芳香族系环氧树脂的氯离子浓度相对变低, 耐久性试验等时的绝缘可靠性也优异。

[0084] 接着, 本发明使用的光聚合引发剂 (B) 可列举出例如, 苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、对二甲氨基苯丙酮、二氯苯乙酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1 等苯乙酮类; 二苯甲酮、2-氯二苯甲酮、p, p'-双二乙氨基二苯甲酮、p, p'-双二乙氨基二苯甲酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚等二苯甲酮类; 苯偶酰、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻异丁醚等苯偶姻醚类; 苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类; 噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-异丙基噻吨酮等噻吨酮类; 蒽醌、2,4,5-三芳基咪唑二聚物、2,4,6-三-均三嗪、2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦等。这些当中, 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉代丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲氨基-1-(4-吗啉代苯基)-丁酮-1 的反应性高, 故优选。这些光聚合引发剂 (B) 可以单独使用或组合 2 种以上使用。

[0085] 前述光聚合引发剂 (B) 的配合量优选相对于 100 重量份含酸基乙烷基酯树脂 (A) 通常为 0.5 ~ 50 重量份的范围。即, 0.5 重量份以上的话, 含酸基乙烷基酯树脂 (A) 的光固化反应良好地进行, 而且 50 重量份以下的话, 固化物的机械物性良好。从对于活性能量射线的感光度、固化物的机械物性等优异的观点出发, 光聚合引发剂 (B) 更优选的配合量是

相对于 100 重量份含酸基乙烯基酯树脂 (A) 为 2 ~ 30 重量份的范围。

[0086] 本发明的感光性树脂组合物中可以配合热反应性固化剂 (C)、稀释剂 (D)。尤其是作为抗蚀油墨用树脂组合物使用时,优选配合热反应性固化剂 (C) 和稀释剂 (D)。

[0087] 作为前述热反应性固化剂 (C),可列举出环氧树脂、丁氧基化三聚氰胺树脂、甲氧基化三聚氰胺树脂、苯并胍胺系共缩合树脂等氨基树脂。这些当中,尤其从热固化后的耐热性和耐溶剂性良好的观点出发,合适为环氧树脂。作为该环氧树脂,可列举出例如双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、苯酚酚醛清漆型环氧树脂、甲酚酚醛清漆型环氧树脂、脂环式环氧树脂、三苯酚甲烷型环氧树脂、橡胶改性环氧树脂、三 (2,3-环氧丙基) 异氰脲酸酯、二苯基二缩水甘油醚、四甲基二苯基二缩水甘油醚、含有噁唑烷酮环的环氧树脂等。

[0088] 在这些当中,从用作抗蚀油墨时的热管理裕度、热固化后的固化物的耐热性等优异的方面出发,优选为甲酚酚醛清漆型环氧树脂、含有噁唑烷酮环的环氧树脂,从用作抗蚀油墨时的感光度、反应性优异的方面出发,优选使用双酚 A 型环氧树脂、三 (2,3-环氧丙基) 异氰脲酸酯。这些树脂根据用途可以单独使用或组合 2 种以上使用。

[0089] 前述含有噁唑烷酮环的环氧树脂没有特别限制,可列举出例如使多官能团型环氧树脂与芳香族单异氰酸酯类反应而得到的环氧树脂等。

[0090] 另外,作为热反应性固化剂 (C) 使用前述环氧树脂的情况下,优选使用固化促进剂。作为固化促进剂,可列举出例如三聚氰胺衍生物、咪唑衍生物、双氰胺、苯酚衍生物等各种环氧树脂用固化促进剂等。

[0091] 作为热反应性固化剂 (C) 的配合量,优选相对于 100 重量份前述含酸基乙烯基酯树脂 (A) 为 5 ~ 40 重量份。即,通过使用 5 重量份以上,最终所得到的固化物的耐热性、耐溶剂性、耐酸性、密合性等诸物性优异,而且可得到绝缘电阻等电特性充分的性能,另一方面,通过为 40 重量份以下,对于活性能量射线的感光度优异,用作抗蚀油墨时的感光性、显影性优异。

[0092] 作为前述稀释剂 (D),没有特别限制,可列举出例如,有机溶剂,如甲乙酮、环己酮等酮类;甲苯、二甲苯、四甲苯等芳香烃类;甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单乙醚、二丙二醇二乙醚等二醇醚类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、丁基溶纤剂乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯等酯类;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;光聚合性反应性稀释剂,如 (甲基) 丙烯酸 2-羟乙酯、(甲基) 丙烯酸 2-羟丙酯、N-乙基吡咯烷酮、N-乙基己内酰胺、丙烯酰基吗啉、甲氧基四乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇 (甲基) 丙烯酸酯、聚乙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、三聚氰胺 (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、丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、三丙二醇二 (甲基) 丙烯酸酯、丙三醇二缩水甘油醚二 (甲基) 丙烯酸酯、异冰片基 (甲基) 丙烯酸酯、己二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇二羟甲基丙烷、二季戊四醇、三-羟乙基异氰脲酸酯等多元醇、或者它们的环氧乙烷、环氧丙烷加成物的多元 (甲基) 丙烯酸酯类等,等。这些当中,从用作抗蚀油墨时的预备干燥后的平滑性良好的观点出发,可以单独使用酯类,优选组合使用酯类与石油系溶剂,更优选它们与光聚合性反应性稀释剂组合使用。在前述酯类中,优选使用丙二醇单甲醚乙酸酯、二乙二醇单乙醚乙酸酯。

[0093] 稀释剂 (D) 被单独使用或者以 2 种以上混合物的形式被使用,其配合量优选相对于 100 重量份含酸基乙烯基酯树脂 (A) 为 30 ~ 300 重量份,特别优选为 50 ~ 200 重量份。

[0094] 为了将本发明的感光性树脂组合物作为抗蚀油墨用树脂组合物,可通过将前述含酸基乙烯基酯树脂 (A)、光聚合引发剂 (B)、热反应性固化剂 (C)、以及稀释剂 (D) 混合,并通过 3 辊式辊磨机、自转公转型搅拌机等装置均匀混合而得到。

[0095] 这里,作为含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的配合量,没有特别限制,从所得的抗蚀油墨的感光度、预备干燥后的干燥性的改善效果良好、进而热固化后所得到的涂膜的耐热性、耐溶剂性优异的观点出发,优选为抗蚀油墨用树脂组合物中的 10 ~ 70 重量%,特别优选为 30 ~ 60 重量%的范围。

[0096] 本发明的感光性树脂组合物中可以使用如下所示的在该技术领域常用的颜料、填充剂、添加剂等。可列举出例如,喹吡啶酮系、偶氮系、酞菁系等有机颜料;氧化钛、金属箔状颜料、防锈颜料等无机颜料;硫酸钡、碳酸钙、球状熔融二氧化硅、破碎状熔融二氧化硅、晶体二氧化硅、氧化铝、氮化硅、氢氧化铝、炭黑、滑石、粘土等填充剂;受阻胺系、苯并三唑系、二苯甲酮系等紫外线吸收剂;受阻酚系、磷系、硫系、酰肼系等抗氧化剂;硅烷系、钛系等偶联剂;氟系表面活性剂等流平剂;AEROSIL 等流变控制剂;颜料分散剂;防缩孔剂;消泡剂等添加剂等。另外,根据需要可以含有玻璃纤维、玻璃布、碳纤维等强化材料。另外根据需要还可以添加阻燃赋予剂。作为该阻燃赋予剂可使用各种物质,可例示出例如十溴二苯醚、四溴双酚 A 等卤化合物;红磷、各种磷酸酯化合物等含磷原子化合物;三聚氰胺或其衍生物等含氮原子化合物;氢氧化铝、氢氧化镁、硼酸锌、硼酸钙等无机系阻燃化合物。

[0097] 像这样所得到的感光性树脂组合物,通过照射紫外线或电子射线等活性能量射线,可以得到固化物,其使用方法和用途并没有任何限制。尤其是用作抗蚀油墨用树脂组合物时,可以通过例如丝网印刷、帘式淋涂法、辊涂法、旋涂法、浸涂法等印刷基板上涂布成 10 ~ 150 μm (液膜厚) 的厚度,然后在 60 ~ 90°C 预备干燥 15 ~ 90 分钟,使有机溶剂等挥发成分挥发 (也有多次重复涂布和预备干燥工序而层叠的情况),在该干燥涂膜上紧贴所期望的掩模图案的负膜,从其上面照射紫外线或电子射线等放射线并进行曝光 (或者可以使用激光等直接进行图案曝光,此时不需要掩模图案。),其后将稀碱性水溶液作为显影液进行显影而除去未曝光区域的涂膜,曝光部分的涂膜由于光固化而不被除去而留下来,由此可以形成图案。作为此时的稀碱性水溶液,通常是 0.5 ~ 5 重量%的碳酸钠水溶液、氢氧化钠水溶液,还可以使用其它碱性溶液。接着,通过在 130 ~ 160°C 用热风干燥机等热固化 20 ~ 90 分钟,从而可以得到耐热性、耐溶剂性等优异的固化涂膜。

[0098] 前述树脂组合物优选使用于例如印刷电路板等电路基板的阻焊剂、层间绝缘层、液晶滤色器用抗蚀材料、例如保护层、液晶用隔离物、滤色器用颜料抗蚀剂、黑色矩阵用抗蚀剂等。

[0099] 实施例

[0100] 下面,通过实施例更具体地说明本发明。例子中的份和%只要没有特别说明都是质量基准。

[0101] 以下的实施例和表中记载的相对于一分子含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的自由基聚合性不饱和双键数是从芳香族系环氧树脂 (a1) 的芳香环总数、不饱和一元酸以及含环氧基不饱和单体的投入摩尔数计算的计算值。另外,自由基聚合性不饱和双键数也可以采用

如下方法：通过由以下所示的 GPC 测定计算出的数均分子量和双键当量的测定值等，实际测定相对于一分子含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的自由基聚合性不饱和双键数的方法。

[0102] 示出测定数均分子量时的凝胶渗透色谱法 (GPC) 的分析条件。

[0103] GPC 装置：HLC-8220 (TOSOH 株式会社生产)

[0104] 柱：TSG-GUARD COLUMN+TSG-GEL G2000HXL×2 根 +TSG-GEL G3000HXL+TSG-GEL G4000HXL (都是 TOSOH 株式会社生产)

[0105] 溶剂：四氢呋喃 1ml/分钟

[0106] 检测器：RI 检测器

[0107] 实施例 1 [包含含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的树脂溶液 (A-1) 的制备]

[0108] 在 1923g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2140g (缩水甘油基数 (芳香环总数)：10.0 摩尔) 邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂 [大日本油墨化学工业株式会社生产、EPICLON N-695、软化点 95℃、环氧当量 214、平均官能团数 7.6]、720g (10.0 摩尔) 丙烯酸、以及 2.9g 氢醌，加热到 100℃并搅拌，均匀溶解。接着，加入 8.6g 三苯基膦，加热到 110℃而反应 2 小时后，再追加 2.3g 三苯基膦，升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 1923g 芳香烃 (Solvesso150)、1368g (9.0 摩尔) 四氢苯酚，在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 1136g (8.0 摩尔) 甲基丙烯酸缩水甘油酯，在 115℃反应 4 小时。接着，在所得的反应液中加入 912g (6.0 摩尔) 四氢苯酚，在 115℃反应 4 小时，得到固体成分酸值为 70mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-1。

[0109] 实施例 2 [包含含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的树脂溶液 (A-2) 的制备]

[0110] 在 197g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g (缩水甘油基数 (芳香环总数)：1.0 摩尔) 邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、72g (1.0 摩尔) 丙烯酸、以及 0.29g 氢醌，加热到 100℃并搅拌，均匀溶解。接着，加入 0.86g 三苯基膦，加热到 110℃而反应 2 小时后，再追加 0.23g 三苯基膦，升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 197g Solvesso150、144g (0.95 摩尔) 四氢苯酚，在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 121g (0.85 摩尔) 甲基丙烯酸缩水甘油酯，在 115℃反应 4 小时。接着，在所得的反应液中加入 91.2g (0.6 摩尔) 四氢苯酚，在 115℃反应 4 小时，得到固体成分酸值为 64mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-2。

[0111] 实施例 3 [包含含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的树脂溶液 (A-3) 的制备]

[0112] 在 213g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g (缩水甘油基数 (芳香环总数)：1.0 摩尔) 邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、72g (1.0 摩尔) 丙烯酸、以及 0.29g 氢醌，加热到 100℃并搅拌，均匀溶解。接着，加入 0.86g 三苯基膦，加热到 110℃而反应 2 小时后，再追加 0.23g 三苯基膦，升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 213g Solvesso150、274g (1.8 摩尔) 四氢苯酚、135g (0.95 摩尔) 甲基丙烯酸缩水甘油酯，在 115℃反应 8 小时，得到固体成分酸值为 71mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-3。

[0113] 实施例 4 [包含含酸基乙烯基酯树脂 (A) 的树脂溶液 (A-4) 的制备]

[0114] 在 258g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g (缩水甘油基数 (芳香环总数)：1.0 摩尔) 邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、72g (1.0 摩尔) 丙烯酸、以及 0.29g 氢醌，加热到 100℃并搅拌，均匀溶解。接着，加入 0.86g 三苯基膦，加热到 110℃而反应 2

小时后,再追加 0.23g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 258g Solvesso150、357g(2.35 摩尔)四氢苯酐、199g(1.4 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 8 小时,得到固体成分酸值为 65mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-4。

[0115] 实施例 5[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-5)的制备]

[0116] 在 1828g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2140g(缩水甘油基数(芳香环总数):10.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、720g(10.0 摩尔)丙烯酸、以及 2.9g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 8.6g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 2.3g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 1828g Solvesso150、1368g(9.0 摩尔)四氢苯酐,在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 1136g(8.0 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 4 小时。接着,在所得的反应液中加入 600g(6.0 摩尔)琥珀酸酐,在 115℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 71mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-5。

[0117] 实施例 6[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-6)的制备]

[0118] 在 186g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、72g(1.0 摩尔)丙烯酸、以及 0.29g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 0.86g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.23g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 186g Solvesso150、137g(0.9 摩尔)四氢苯酐,在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 121g(0.85 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 4 小时。接着,在所得的反应液中加入 65.0g(0.65 摩尔)琥珀酸酐,在 115℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 67mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-6。

[0119] 实施例 7[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-7)的制备]

[0120] 在 200g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、72g(1.0 摩尔)丙烯酸、以及 0.29g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 0.86g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.23g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 200g Solvesso150、152g(1.0 摩尔)四氢苯酐、80.0g(0.8 摩尔)琥珀酸酐、135g(0.95 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 8 小时,得到固体成分酸值为 76mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-7。

[0121] 实施例 8[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-8)的制备]

[0122] 在 243g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、72g(1.0 摩尔)丙烯酸、以及 0.29g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 0.86g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.23g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 243g Solvesso150、213g(1.4 摩尔)四氢苯酐、95.0g(0.95 摩尔)琥珀酸酐、199g(1.4 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 8 小时,得到固体成分酸值为 69mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-8。

[0123] 表 1

[0124]

| 实施例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 树脂溶液 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 | |
| 原料组成 | N695 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | AA | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| | M5300 | - | - | - | - | - | - | - | |
| | THPA1 | 0.9 | 0.9 | 1.8 | 2.35 | 0.9 | 0.9 | 1.0 | 1.4 |
| | GMA | 0.8 | 0.85 | 0.95 | 1.4 | 0.8 | 0.85 | 0.95 | 1.4 |
| | THPA2 | 0.6 | 0.65 | - | - | - | - | - | - |
| | SA | - | - | - | - | 0.6 | 0.65 | 0.8 | 0.95 |
| DBeq | 1.8 | 1.85 | 1.95 | 2.4 | 1.8 | 1.85 | 1.95 | 2.4 | |
| 双键代数 | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 | |
| 合成方法 | 依次 | 依次 | 一并 | 一开 | 依次 | 依次 | 一开 | 一开 | |
| 酸值 | 70 | 64 | 71 | 65 | 71 | 67 | 76 | 69 | |

[0125] (表中的原料组成表示摩尔比,另外,各缩写的内容如下所述。)

[0126] N695 :邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂

[0127] [大日本油墨化学工业株式会社生产、EPICLON N-695、软化点 95℃、环氧当量 214、平均官能团数 7.6]

[0128] AA :丙烯酸

[0129] M5300 : ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸

[0130] [东亚合成化学工业株式会社生产、M-5300、分子量 300]

[0131] THPA1 :工序 1 或方法 2 中使用的四氢苯酐

[0132] GMA :甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0133] SA :琥珀酸酐

[0134] THPA2 :工序 4 中使用的四氢苯酐

[0135] DBeq :相对于 1 个芳香环的自由基聚合性不饱和双键的个数

[0136] 双键代数 :自由基聚合性不饱和双键的代数)

[0137] 实施例 9[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-9)的制备]

[0138] 在 2063g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2140g(缩水甘油基数(芳香环总数): 10.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、600g(2.0 摩尔) ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸[东亚合成化学工业株式会社生产、M-5300、分子量 300]、576g(8.0 摩尔)丙

烯酸、以及 3.3g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 10.0g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 2.7g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 2063g 芳香烃 (Solvesso150)、1368g(9.0 摩尔)四氢苯酐,在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 1136g(8.0 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 4 小时。接着,在所得的反应液中加入 912g(6.0 摩尔)四氢苯酐,在 115℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 63mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-9。

[0139] 实施例 10[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-10)的制备]

[0140] 在 211g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、60.0g(0.2 摩尔) ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸、57.6g(0.8 摩尔)丙烯酸、以及 0.33g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 1.0g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.27g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 211g Solvesso150、144g(0.95 摩尔)四氢苯酐、在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 121g(0.85 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 4 小时。接着,在所得的反应液中加入 91.2g(0.6 摩尔)四氢苯酐,在 115℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 60mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-10。

[0141] 实施例 11[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-11)的制备]

[0142] 在 227g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、60.0g(0.2 摩尔) ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸、57.6g(0.8 摩尔)丙烯酸、以及 0.33g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 1.0g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.27g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 227g Solvesso150、274g(1.8 摩尔)四氢苯酐、135g(0.95 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 8 小时,得到固体成分酸值为 67mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-11。

[0143] 实施例 12[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-12)的制备]

[0144] 在 272g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、60.0g(0.2 摩尔) ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸、57.6g(0.8 摩尔)丙烯酸、以及 0.33g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 1.0g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.27g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 272g Solvesso150、357g(2.35 摩尔)四氢苯酐、199g(1.4 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 8 小时,得到固体成分酸值为 62mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-12。

[0145] 实施例 13[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-13)的制备]

[0146] 在 1967g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2140g(缩水甘油基数(芳香环总数):10.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、600g(2.0 摩尔) ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸、576g(8.0 摩尔)丙烯酸、以及 3.3g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 10.0g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 2.7g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 1967g Solvesso150、1368g(9.0 摩尔)四氢苯酐,在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 1136g(8.0 摩尔)甲基丙烯酸缩水

甘油酯,在 115℃反应 4 小时。接着,在所得的反应液中加入 600g(6.0 摩尔)琥珀酸酐,在 115℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 66mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-13。

[0147] 实施例 14[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-14)的制备]

[0148] 在 200g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、60.0g(0.2 摩尔) ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸、57.6g(0.8 摩尔)丙烯酸、以及 0.33g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 1.0g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.27g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 200g Solvesso150、137g(0.9 摩尔)四氢苯酐,在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 121g(0.85 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 4 小时。接着,在所得的反应液中加入 65.0g(0.65 摩尔)琥珀酸酐,在 115℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 63mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-14。

[0149] 实施例 15[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-15)的制备]

[0150] 在 214g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、60.0g(0.2 摩尔) ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸、57.6g(0.8 摩尔)丙烯酸、以及 0.33g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 1.0g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.27g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 214g Solvesso150、152g(1.0 摩尔)四氢苯酐、80.0g(0.8 摩尔)琥珀酸酐、135g(0.95 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 8 小时,得到固体成分酸值为 71mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-15。

[0151] 实施例 16[包含含酸基乙烯基酯树脂(A)的树脂溶液(A-16)的制备]

[0152] 在 257g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 214g(缩水甘油基数(芳香环总数):1.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、60.0g(0.2 摩尔) ϵ -己内酯 2 摩尔改性丙烯酸、57.6g(0.8 摩尔)丙烯酸、以及 0.33g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着,加入 1.0g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,再追加 0.27g 三苯基膦,升温到 120℃再反应 12 小时。对所得的反应液加入 257g Solvesso150、213g(1.4 摩尔)四氢苯酐、95.0g(0.95 摩尔)琥珀酸酐、199g(1.4 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,在 115℃反应 8 小时,得到固体成分酸值为 66mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A-16。

[0153] 表 2

[0154]

| 实施例 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 |
|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| 树脂溶液 | A-9 | A-10 | A-11 | A-12 | A-13 | A-14 | A-15 | A-16 |

| | | | | | | | | | |
|------|-------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| 原料组成 | N695 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | AA | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| | M5300 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 | 0.2 |
| | THPA1 | 0.9 | 0.9 | 1.8 | 2.35 | 0.9 | 0.9 | 1.0 | 1.4 |
| | GMA | 0.8 | 0.85 | 0.95 | 1.4 | 0.8 | 0.85 | 0.95 | 1.4 |
| | THPA2 | 0.6 | 0.65 | - | - | - | - | - | - |
| | SA | - | - | - | - | 0.6 | 0.65 | 0.8 | 0.95 |
| DBeq | | 1.78 | 1.85 | 1.95 | 2.4 | 1.8 | 1.85 | 1.95 | 2.4 |
| 双键代数 | | 2 | 2 | 2 | 3 | 2 | 2 | 2 | 3 |
| 合成方法 | | 依次 | 依次 | 一开 | 一开 | 依次 | 依次 | 一开 | 一开 |
| 酸值 | | 63 | 60 | 67 | 62 | 66 | 63 | 71 | 66 |

[0155] (表中的原料组成表示摩尔比,另外,各缩写的内容如下所述。)

[0156] N695:邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂

[0157] [大日本油墨化学工业株式会社生产、EPICLON N-695、软化点 95℃、环氧当量 214、平均官能团数 7.6]

[0158] AA:丙烯酸

[0159] M5300:ε-己内酯 2 摩尔改性丙烯酸

[0160] [东亚合成化学工业株式会社生产、M-5300、分子量 300]

[0161] THPA1:工序 1 或方法 2 中使用的四氢苯酚

[0162] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0163] SA:琥珀酸酐

[0164] THPA2:工序 4 中使用的四氢苯酚

[0165] DBeq:相对于 1 个芳香环的自由基聚合性不饱和双键的个数

[0166] 双键代数:自由基聚合性不饱和双键的代数)

[0167] 比较例 1(比较对照用感光性树脂的制造)

[0168] 在 1091g 乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2080g(缩水甘油基数(芳香环总数):10.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂[大日本油墨化学工业株式会社生产、EPICLON N-665、软化点 65℃、环氧当量 208、平均官能团数 4.6]、720g(10.0 摩尔)丙烯酸、1.4g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着加入 8.5g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,追加 2.8g 三苯基膦,再反应 10 小时。对所得的反应液加入 1091g Solvesso150、760g(5.0 摩尔)四氢苯酚,在 110℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 84mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A'-1。

[0169] 比较例 2(同上)

[0170] 在 1109g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2080g(缩水甘油基数(芳香环总数): 10.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、720g(10.0 摩尔)丙烯酸、1.4g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着加入 8.5g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,追加 2.8g 三苯基膦,再反应 10 小时。对所得的反应液加入 1109g Solvesso150、760g(5.0 摩尔)四氢苯酐,在 110℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 82mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A' -2。

[0171] 比较例 3(同上)

[0172] 在 1336g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2140g(缩水甘油基数(芳香环总数): 10.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、720g(10.0 摩尔)丙烯酸、1.4g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着加入 8.6g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,追加 2.9g 三苯基膦,加热到 120℃再反应 10 小时。对所得的反应液加入 1336g Solvesso150、1216g(8.0 摩尔)四氢苯酐,在 110℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 284g(2.0 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,继续在 110℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 81mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A' -3。

[0173] 比较例 4(同上)

[0174] 在 1510g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2140g(缩水甘油基数(芳香环总数): 10.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、720g(10.0 摩尔)丙烯酸、1.4g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着加入 8.6g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,追加 2.9g 三苯基膦,加热到 120℃再反应 10 小时。对所得的反应液加入 1624g Solvesso150、1216g(8.0 摩尔)四氢苯酐,在 115℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 852g(6.0 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,继续在 115℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 26mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A' -4。

[0175] 比较例 5(同上)

[0176] 在 1515g 二乙二醇单乙醚乙酸酯中加入 2140g(缩水甘油基数(芳香环总数): 10.0 摩尔)邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂“EPICLON N-695”、720g(10.0 摩尔)丙烯酸、1.4g 氢醌,加热到 100℃并搅拌,均匀溶解。接着加入 8.6g 三苯基膦,加热到 110℃而反应 2 小时后,追加 2.9g 三苯基膦,加热到 120℃再反应 10 小时。对所得的反应液加入 1515g Solvesso150、1444g(9.5 摩尔)四氢苯酐,在 115℃反应 4 小时。进一步在所得的反应液中加入 639g(4.5 摩尔)甲基丙烯酸缩水甘油酯,继续在 115℃反应 4 小时,得到固体成分酸值为 60mgKOH/g、固体成分为 62%的树脂溶液。将其作为树脂溶液 A' -5。

[0177] 表 3

[0178]

| 比较例 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 树脂溶液 | A' -1 | A' -2 | A' -3 | A' -4 | A' -5 |

| | | | | | | |
|-------|-------|-----|-----|-----|------|------|
| 原料组成 | N695 | - | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | N665 | 1 | - | - | - | - |
| | AA | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| | M5300 | - | - | - | - | - |
| | THPA | 0.5 | 0.5 | 0.8 | 0.8 | 0.95 |
| | SA | - | - | - | - | - |
| | GMA | - | - | 0.2 | 0.6 | 0.45 |
| DBeq | 1 | 1 | 1.2 | 1.6 | 1.45 | |
| GMA 段 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | |
| 合成方法 | - | - | 依次 | 依次 | 依次 | |
| 酸值 | 84 | 82 | 81 | 26 | 60 | |

[0179] (表中的原料组成表示摩尔比,另外,各缩写的内容如下所述。)

[0180] N695:邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂

[0181] [大日本油墨化学工业株式会社生产、EPICL ON N-695、软化点 95℃、环氧当量 214、平均官能团数 7.6]

[0182] AA:丙烯酸

[0183] M5300:ε-己内酯 2 摩尔改性丙烯酸

[0184] [东亚合成化学工业株式会社生产、M-5300、分子量 300]

[0185] THPA1:四氢苯酐

[0186] GMA:甲基丙烯酸缩水甘油酯

[0187] SA:琥珀酸酐

[0188] THPA2:氢苯酐

[0189] DBeq:相对于 1 个芳香环的自由基聚合性不饱和双键的个数

[0190] 双键代数:自由基聚合性不饱和双键的代数)

[0191] [热反应性固化剂的制备]

[0192] 将 919g 乙二醇单乙醚乙酸酯加热到 100℃,将 2140g 邻甲酚酚醛清漆型环氧树脂 [大日本油墨化学工业株式会社生产、EPICL ON N-695、软化点 95℃、环氧当量 214] 均匀溶解,得到固体成分为 70%的树脂溶液。将该树脂溶液作为 B-1。

[0193] 实施例 17 ~ 32、比较例 6 ~ 10

[0194] 按照表 1、表 2 所示的配合组成(数值为重量份)配合感光性树脂组合物,在带有冷却装置的自转公转型搅拌机中混合,制备抗蚀油墨树脂的溶液。在表 3 中示出所得的

抗蚀油墨用树脂组合物的干燥性、感光度、碱显影性和涂膜性能。另外,用以下所示的方法对抗蚀油墨用树脂组合物的干燥性、感光度、碱显影性和涂膜性能进行评价。其中,涂膜性能通过如下制成固化涂膜而进行评价:在聚酰胺薄膜基板上将抗蚀油墨树脂组合物涂布成 $60\ \mu\text{m}$ 厚(干燥前),在 80°C 预备干燥 30 分钟后,以 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的曝光量照射紫外线,接着使用 30°C 的 1 重量%碳酸钠水溶液,以 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 的喷压显影处理 60 秒,然后在 150°C 下后固化 30 分钟,从而制成固化涂膜。

[0195] 试验方法和评价方法

[0196] (1) 干燥性

[0197] 在 80°C 下将涂膜预备干燥 30 分钟。接着,在将涂膜冷却到室温的状态下使阻焊剂掩模图案接触涂膜面,从涂膜剥离阻焊剂掩模图案并评价其状态。

[0198] ○:涂膜和图案完全不粘附,可以容易地剥离

[0199] △:可以不留痕迹地剥离,但有一点粘附感

[0200] ×:剥离时粘附于阻焊剂掩模图案

[0201] (2) 感光度

[0202] 使 21 段阶段式曝光表(柯达公司生产)紧贴在 80°C 预备干燥 30 分钟后的涂膜上,使用 ORC MANUFACTURING CO.,LTD. 生产的金属卤化物灯曝光装置,使用 EYE GRAPHICS CO.,LTD. 生产的紫外线累积强度计照射 $30\text{mJ}/\text{cm}^2$ 和 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线进行曝光。接着,使用 30°C 的 1 重量%碳酸钠水溶液,以 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 的喷压显影 60 秒后,以数字示出曝光部分没被除去的部分的段数。数字大者表示是高感光度的。

[0203] (3) 显影时间

[0204] 使阻焊剂掩模图案紧贴在 80°C 下预备干燥 30 分钟之后的涂膜上,照射 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的紫外线进行曝光。接着使用 30°C 的 1 重量%碳酸钠水溶液,以 $2.0\text{kg}/\text{cm}^2$ 的喷压进行显影。显影时,每隔 1~5 秒通过放大镜目视判断未曝光部分的显影状态,将油墨完全被除去、可完全显影的时间作为显影时间。

[0205] (4) 热管理裕度

[0206] 对于从 80°C 20 分钟到 80°C 90 分钟以 10 分钟间隔改变预备干燥时间的各个涂膜进行与(3)显影时间同样的评价,将可在 60 秒显影的最大的预备干燥时间(分钟)作为热管理裕度。

[0207] (5) 焊料耐热性

[0208] 根据 JISC6481 的试验方法,反复进行在 260°C 下将固化涂膜在焊料浴中浸渍 10 秒钟,记录不表现外观变化的最大次数。

[0209] (6) 铅笔硬度

[0210] 根据 JISK5400 的试验方法对固化涂膜进行试验,观察涂膜不损伤的最高硬度。

[0211] (7) 密合性

[0212] 以 1mm 宽对固化涂膜施加 10×10 的交叉切割,用玻璃纸胶带进行剥离试验,目视观察剥离的状态。

[0213] ○:看不到剥离

[0214] △:看到 1~10 处剥离

[0215] ×:10 处以上剥离

- [0216] (8) 耐化学药品性
- [0217] 将固化涂膜在 10 重量%的盐酸中浸渍 30 分钟,然后评价涂膜状态。
- [0218] ○ :完全看不到剥离
- [0219] × :涂膜膨润而剥离
- [0220] (9) 耐溶剂性
- [0221] 将固化涂膜在二氯甲烷中浸渍 30 分钟,然后评价涂膜的状态。
- [0222] ○ :完全看不到变化
- [0223] × :涂膜膨胀而剥离
- [0224] 表 4
- [0225]

| 实施例 | 17 | 18 | 19 | 20 | 21 | 22 | 23 | 24 |
|---------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 树脂溶液的种类 | A-1 | A-2 | A-3 | A-4 | A-5 | A-6 | A-7 | A-8 |
| 配合 | 树脂溶液 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | IRGACURE907 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 2,4-二乙基噻吨酮 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| | N-695 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | DPHA | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 酞菁绿 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 滑石 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |

| | | | | | | | | | |
|----------|------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 物 性 | (1) 干燥性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | (2) 感光度 30mj/cm ² | 8 | 8 | 8 | 10 | 7 | 8 | 8 | 9 |
| | 感光度 200mj/cm ² | 14 | 14 | 15 | 17 | 13 | 13 | 14 | 16 |
| | (3) 显影时间 | 60 | 60 | 60 | 75 | 45 | 45 | 45 | 60 |
| | (4) 80℃热管理裕度 | 40 | 40 | 30 | 30 | 60 | 50 | 40 | 40 |
| | (5) 焊料耐热性 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | (6) 铅笔硬度 | 6H | 6H | 6H | 6H | 6H | 6H | 6H | 5H |
| | (7) 密合性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | (8) 耐化学药品性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| (9) 耐溶剂性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |

[0226] 表 5

[0227]

| | | | | | | | | |
|---------|-------------|------|------|------|------|------|------|------|
| 实施例 | 25 | 26 | 27 | 28 | 29 | 30 | 31 | 32 |
| 树脂溶液的种类 | A-9 | A-10 | A-11 | A-12 | A-13 | A-14 | A-15 | A-16 |
| 配 合 | 树脂溶液 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | IRGACURE907 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 2,4-二乙基噻吨酮 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| | N-695 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | DPHA | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 酞菁绿 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 滑石 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |

| | | | | | | | | | |
|----------|------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|
| 物 性 | (1) 干燥性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | △ |
| | (2) 感光度 30mj/cm2 | 7 | 7 | 7 | 9 | 6 | 7 | 7 | 9 |
| | 感光度 200mj/cm2 | 13 | 13 | 14 | 15 | 13 | 13 | 13 | 14 |
| | (3) 显影时间 | 45 | 45 | 45 | 45 | 30 | 30 | 30 | 45 |
| | (4) 80℃热管理裕度 | 70 | 70 | 60 | 60 | 90 | 90 | 80 | 70 |
| | (5) 焊料耐热性 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 |
| | (6) 铅笔硬度 | 6H | 5H | 5H | 5H | 5H | 5H | 5H | 5H |
| | (7) 密合性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | (8) 耐化学药品性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| (9) 耐溶剂性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | |

[0228] 表 6

[0229]

| 比较例 | | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 |
|---------|-----------------|------|------|------|------|------|
| 树脂溶液的种类 | | A-1' | A-2' | A-3' | A-4' | A-5' |
| 配 合 | 树脂溶液 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | IRGACURE 907 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 2,4-二乙基 噻吨酮 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 | 0.8 |
| | N-695 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | DPHA | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| | 酞菁绿 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| | 滑石 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |

| | | | | | | |
|--------|---------------------------------|----|----|----|----|----|
| 物 性 | (1) 干燥性 | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | (2) 感光度 30mj/cm ² | 0 | 0 | 3 | 7 | 5 |
| | 感光度 200mj/cm ² | 6 | 7 | 9 | 12 | 10 |
| | (3) 显影时间 | 45 | 60 | 60 | 不可 | 75 |
| | (4) 80℃热 管理裕度 | 60 | 60 | 20 | 0 | 30 |
| | (5) 焊料 耐热性 | 3 | 3 | 3 | 2 | 3 |
| | (6) 铅笔硬度 | 6H | 6H | 6H | 6H | 6H |
| | (7) 密合性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | (8) 耐化学 药品性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| | (9) 耐溶剂性 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

[0230] 产业上的可利用性

[0231] 本发明的感光性树脂组合物同时兼备超高感光度性、和优异的显影性以及宽的热管理裕度，因此在碱显影型抗蚀油墨的领域中特别有用，可应对利用激光的直接曝光方式和生产率优异的节省能量型的固化系统。另外，本发明的碱显影型抗蚀油墨用组合物干燥性良好，可提供热固化后所得到的涂膜的密合性、焊料耐热性、耐化学药品性、耐溶剂性等特性平衡好的固化物。因此，本发明的感光性树脂组合物作为抗蚀油墨用组合物在产业方面有非常大的意义。