

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97142869

※申請日期：97年11月06日

※IPC分類：

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/029 (2006.01)

G03F 7/031 (2006.01)

H05K 3/28 (2006.01)

C08F 29/06 (2006.01)

C08G 59/42 (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 光硬化性樹脂組成物及硬化物圖型、以及印刷電路板
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓名：(中) 太陽油墨製造股份有限公司
(英) TAIYO INK MFG. CO., LTD.代表人：(中) 1. 釜菴 裕一
(英) 1. KAMAYACHI, YUICHI地址：(中) 日本國東京都練馬區羽澤二丁目七番一號
(英) 2-7-1, Hazawa, Nerima-ku, Tokyo 176-8508 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓名：(中) 伊藤 信人
(英) ITO, NOBUHITO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN2. 姓名：(中) 有馬 聖夫
(英) ARIMA, MASAO
國籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

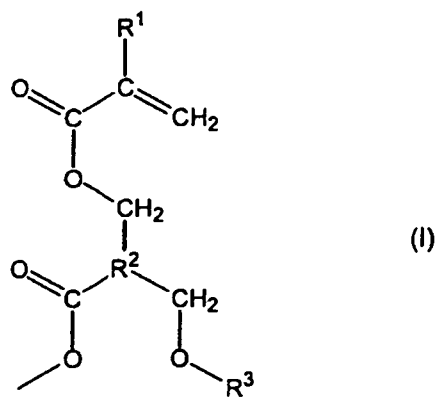
1. 日本 ; 2007/11/07 ; 2007-289996 有主張優先權

五、中文發明摘要

發明之名稱：光硬化性樹脂組成物及硬化物圖型、以及印刷電路板

本發明提供一種可使用作為阻焊劑之鹼顯像型光硬化性樹脂組成物，該組成物對於活性能量線為高感度，尤其是藉雷射光直接描繪之曝光硬化性優異、且顯像性、指觸乾燥性、鍍錫耐熱性、無電解鍍金耐性、耐鹼性、PCT 及 PCBT 耐性均優異。

一種鹼可顯像之光硬化性樹脂組成物，其特徵為其含有(A)含有以通式(I)表示之構造之含羧酸感光性樹脂、(B)光聚合起始劑、(C)一分子中具有 2 個以上乙烯性不飽和基之化合物：



通式(I)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 2~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基， R^3 表示氫原子或有機酸酯殘基。

六、英文發明摘要

發明之名稱：

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種對活性能量線之感度優異，且可用作阻焊劑之鹼顯像型光硬化性樹脂組成物。

【先前技術】

最近印刷電路板用之阻焊劑之曝光方法，就優異對位精確觀點而言，以雷射掃描曝光較普及。雷射曝光係不使用光罩而一面在形成圖型之電路板上掃描阻焊劑一面形成圖像者，但迄今為止之阻焊劑由於其最適曝光量為 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上故有曝光時間極長之缺點，對應於雷射曝光，阻焊劑需要非常高的感度化。

在此等背景下提出有可發揮高的光聚合能力之感光性組成物（例如，參照專利文獻 1 及專利文獻 2）。然而，迄今為止所提出之感光性組成物中雖存在可確實發揮光聚合能力者，但為了進行雷射直接曝光所需的感度尚無法謂之充分，又對感光性組成物所要求之感度以外所需之諸特性亦尚不充分。具體而言，專利文獻 1 中揭示之組成物於作為形成含有羧基之感光性樹脂用之 1 分子中同時帶有環狀醚基與乙烯性不飽和基之化合物僅例示有甲基丙烯酸縮水甘油酯，但不僅感度不足且若附加量多則有顯像性惡化之傾向。另一方面，專利文獻 2 之提案，於使用對於丙烯酸酯使 ϵ -己內酯進行連鎖反應使分子伸長之己內酯改質之丙烯酸酯時，雖可提升感度但指觸乾燥性極度惡化，且焊

錫耐熱性不足。

再者鹼顯像型光阻焊劑在耐久性方面尚有問題。亦即與以往之熱硬化型、溶劑顯像型者相較，鹼顯像型光阻焊劑之耐藥品性、耐水性、耐熱性等均差。該等係起因於為了使鹼顯像型光阻焊劑可進行鹼顯像而以具有親水性基者作為主要成分之故。藉此，使藥液、水、水蒸氣等容易浸透，且使耐藥品性降低且光阻皮膜與銅之密著性降低。作為結果，使作為耐藥品性之鹼耐性減弱，尤其是於 BGA 及 CSP 等半導體封裝中尤其應稱為耐濕熱性之耐 PCT 性（耐壓力鍋試驗性）為必要，但現狀為在如此嚴格條件下僅耐數小時至數十小時左右。又，PCT 條件下施加電壓之狀態下之 PCBT 試驗在許多情況下，現狀為在數小時內確認到因移行之發生而引起不良。

[專利文獻 1]特開 2007-41502 號公報(申請專利範圍)

[專利文獻 2]特開 2007-3590 號公報(申請專利範圍)

【發明內容】

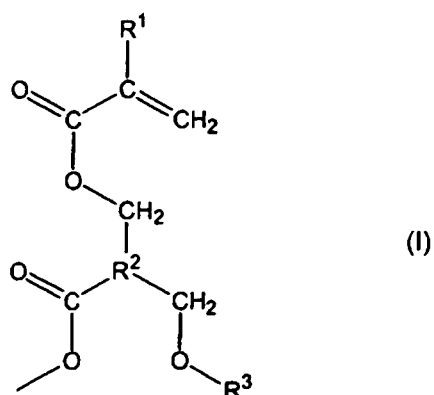
[發明解決之課題]

本發明係鑒於上述問題點而開發，其課題為提供一種可用作阻焊劑之鹼顯像型光硬化性樹脂組成物，該組成物相對於活性能量線為高感度、其直接描繪之曝光硬化性優異，且顯像性、指觸乾燥性、焊料耐熱性、無電解鍍金性、耐鹼性、PCT 及 PCBT 耐性優異。

[解決課題之方法]

本發明者為解決上述課題而積極研究之結果，發現使用含有特定構造之含羧酸之感光性樹脂作為感光性樹脂，經由組合其他成分而成之光硬化性樹脂組成物可解決上述課題，因而完成本發明。

亦即，本發明為一種鹼可顯像之光硬化性樹脂組成物，其特徵為含有（A）含有以通式（I）表示之構造之含羧酸感光性樹脂，（B）光聚合物起始劑，（C）1分子中具有2個以上之乙烯性不飽和基之化合物：

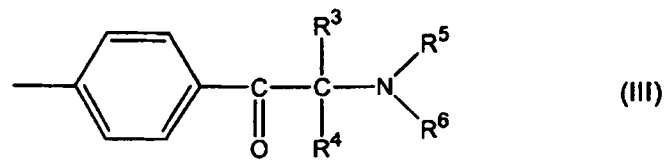
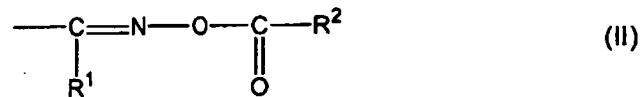


通式（I）中， R^1 代表氫原子或甲基， R^2 代表碳數 2~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基， R^3 代表氫原子或有機酸酯殘基。

其中，通式（I）中之 R^3 之一樣態為酸酐殘基，或者為（甲基）丙烯酸殘基。

另外，（B）光聚合起始劑為選自由含有以通式（II）表示之構造之肟酯系光聚合起始劑、含有以通式（III）

表示之構造之胺基苯乙酮系光聚合起始劑及含有以通式 (IV) 表示之構造之醯基磷氧化物系光聚合起始劑組成之群之一種或兩種以上之混合物：



通式 (II) ~ (IV) 中， R^1 表示氫原子、苯基（亦可經碳數 1~6 之烷基、苯基或鹵原子取代）、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基（可經 1 個以上之羥基取代，烷基鏈中間可具有 1 個以上氧原子）、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1~6 之烷基或苯基取代）；

R^2 表示苯基（可經碳數 1~6 之烷基、苯基或鹵原子取代）、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基（可經 1 個以上之羥基取代，烷基鏈中間可具有 1 個以上氧原子）、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1~6 之烷基或苯基取代）；

R^3 及 R^4 分別獨立表示碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基或芳基烷基，

R^5 及 R^6 分別獨立表示氫原子、碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或 R^5 及 R^6 可鍵結合而形成環狀烷基醚基，

R^7 及 R^8 分別獨立表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、烷氧基、環己基、環戊基、芳基（可經鹵原子、烷基或烷氧基取代）、或 $R-C(=O)-$ 基（其中 R 表示碳數 1~20 之經基），但 R^7 及 R^8 兩者均為 $R-C(=O)-$ 基時除外。

又，本發明之樹脂組成物可進一步含有（D）熱硬化性成分。

又，本發明之樹脂組成物為進一步含有（E）著色劑之阻焊劑。

本發明之其他樣態中，係將上述本發明之光硬化性樹脂組成物塗佈在載體膜上並乾燥所獲得之光硬化性乾膜。

又，本發明之其他樣態中，係使用由上述光硬化性樹脂組成物組成之樹脂層形成之硬化物圖型，該圖型之形成係藉由照射活性能量線而進行者之硬化物圖型。其中，藉由照射活性能量線形成圖型係使用波長 350nm~410nm 之活性能量線直接描繪者。

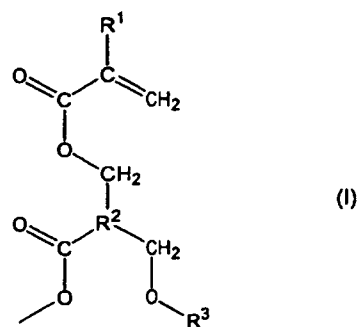
又，本發明之其他樣態，係在銅層上具備上述硬化物圖型之印刷電路板。

又，本說明書中之（甲基）丙烯酸係作為表示丙烯酸及/或甲基丙烯酸之用語使用，其他類似之表現亦同。

【實施方式】

以下詳細說明本發明之光硬化性樹脂組成物之各構成成分。

本發明之光硬化性樹脂組成物中所含之含有羧酸之感光性樹脂 (A) 包含以通式 (I) 表示之構造，進而分子中含有羧酸。



式中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 2~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基， R^3 表示氫原子或有機酸酯殘基。

其中，由 R^3 所表示之有機酸酯殘基列舉有酸酐殘基或 (甲基) 丙烯酸殘基，酸酐殘基之具體例列舉有後述之 (b) 含有不飽和基之酸酐及 (d) 多元酸酐等。

本發明之含羧酸之感光性樹脂 (A) 可使用 (a) 1 分子中具有至少兩個羥基及 1 個羧基之化合物、(b) 含不飽和基之酸酐、(c) 1 分子中具有至少 2 個以上之環氧基之環氧化合物、及 (d) 多元酸酐，依循以下所示順序 (1) ~ (3) 而獲得，但不限於該等。

亦即，

(1) 使 1 分子中具有至少 2 個羥基與 1 個羧基之化合物 (a) 與含有不飽和基之酸酐 (b) 反應，合成 1 分子中具有 2 個 (甲基) 丙烯醯基與 1 個羧基之化合物。對於所得化合物，使 1 分子中具有至少 2 個以上之環氧基之環氧化合物 (c) 反應後，進而與多元酸酐 (d) 反應而獲得。

(1) 之系統中之特徵舉例為藉由提高感光性基之濃度可有效高感度化。又其細節尚不清楚，但確認顯像性亦提高。認為係由於伴隨著該等樹脂中丙烯醯基濃度之提高，因與不含羧基之其他成分之親和性變高而使乳化效果提高之故。再者，亦確認伴隨著交聯密度之上升耐鹼性提高、伴隨著疏水性提高 PCT 及 PCBT 耐性亦提高。

(2) 使 1 分子中具有至少 2 個羥基與 1 個羧基之化合物 (a) 與含有不飽和基之酸酐 (b) 反應，合成 1 分子中具有 2 個 (甲基) 丙烯醯基與 1 個羧基之化合物。對於所得化合物，使 1 分子中具有至少兩個以上環氧基之環氧化合物 (c) 反應。對於所得化合物，再使 1 分子中具有至少 2 個羥基與 1 個羧基之化合物 (a) 反應後，再與多元酸酐 (d) 反應而獲得。

(2) 之系統之特徵列舉與 (1) 相同，藉由提高感光性基濃度而有效高感度化。又另外 (2) 之系統之特徵列舉為感光性單元 (丙烯醯基) 與顯像性單元 (羧基) 完全分開。可確認藉由該效果仍具有與 (1) 同等之感度但更大顯像壽命比 (1) 更延長。又如 (1) 同樣，確認到顯像

性提高且亦確認到 PCT 及 PCBT 耐性之提升。

(3) 使 1 分子中具有至少 2 個以上之環氧基之環氧化合物 (c) 與 1 分子中具有至少 2 個羥基與 1 個羧基之化合物 (a) 反應。對於所得化合物使含有不飽和基之酸酐 (b) 反應後，進而與多元酸酐 (d) 反應而獲得。

(3) 之系統之特徵列舉與 (1)、(2) 相同，藉由提高感光性基濃度可有效高感度化。又 (3) 亦與 (1) 及 (2) 相同，亦可確認顯像性之提高。但，與 (2) 不同的是感光性單元 (丙烯醯基) 與顯像性單元 (羧基) 成爲無規之結果，發現有難以完全控制樹脂構造之傾向。

該等 (1) ~ (3) 之系統各有其優異特徵，但由感光性、顯像性之均衡，進而所得硬化物之特性而言，認爲 (2) 或者 (1) 最好。

上述 (1) 至 (3) 所述之 (A) 含有羧酸之感光性樹脂之合成中所用之 (a) 1 分子中具有至少 2 個羥基及 1 個羧基之化合物之具體例，可列舉爲例如二羥甲基丙酸、二羥甲基乙酸、二羥甲基丁酸、二羥甲基戊酸、二羥甲基己酸等含有多羥基之單羧酸類。作爲最佳者可列舉例如二羥甲基丙酸等。

作爲 (b) 含有不飽和基之酸酐，列舉有丙烯酸酐、甲基丙烯酸酐，該等可單獨使用或組合兩種以上使用。

至於 (c) 1 分子中具有至少 2 個環氧基之環氧化合物爲習知慣用之各種環氧樹脂，可使用例如雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、溴化雙酚 A

型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、聯酚型環氧樹脂、聯二甲酚型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、溴化酚酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 A 之酚醛清漆型環氧樹脂等之縮水甘油醚化合物；對苯二甲酸二縮水甘油酯、六氫苯二甲酸二縮水甘油酯、二聚酸二縮水甘油酯等之縮水甘油酯化合物；三縮水甘油基異脲氰酸酯、N,N,N',N'-四縮水甘油基間二甲苯二胺、N,N,N',N'-四縮水甘油基雙胺基甲基環己烷、N,N-二縮水甘油基苯胺等之縮水甘油基胺化合物。其中，酚酚醛清漆型環氧樹脂及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂可以高感度提供耐熱性優異之硬化塗膜故而較佳。再者，軟化點 60℃ 以上之甲酚酚醛清漆型環氧樹脂由於指觸乾燥性亦優異故而較佳。該等多官能性環氧化合物可單獨使用或兩種以上併用。

作為 (d) 多元酸酐，列舉為琥珀酸酐、馬來酸酐、富馬酸酐、四氫苯二甲酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基六氫苯二甲酸酐、衣康酸酐、甲基 3-甲基內次甲基苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四酸酐等，該等可單獨使用或組合兩種以上使用。

又，相對於 (1) ~ (3) 中所得之含羧酸之感光性樹脂 (A)，亦可使用進而與 (e) 1 分子中同時帶有環狀醚基與乙烯性不飽和基之化合物反應所獲得之樹脂。

作為上述 (e) 1 分子中同時帶有環狀醚基與乙烯性不飽和基之化合物，可列舉為 (甲基) 丙烯酸 2-羥基乙酯縮水甘油醚、(甲基) 丙烯酸 2-羥基丙酯縮水甘油醚、(甲

基) 丙烯酸 3-羥基丙酯縮水甘油醚、(甲基) 丙烯酸 2-羥基丁酯縮水甘油醚、(甲基) 丙烯酸 4-羥基丁酯縮水甘油醚、(甲基) 丙烯酸 2-羥基戊酯縮水甘油醚、(甲基) 丙烯酸 6-羥基己酯縮水甘油醚或(甲基) 丙烯酸縮水甘油酯等含有環氧基之乙烯性不飽和單體類，該等可單獨使用或組合兩種以上使用。該等含有環氧基之乙烯性不飽和單體類中，尤其是(甲基) 丙烯酸 4-羥基丁酯縮水甘油醚、(甲基) 丙烯酸縮水甘油酯因具有適度生產性、光硬化性故而較佳。

該等(e) 1 分子中同時帶有環狀醚基與乙烯性不飽和基之化合物之加成量，相對於酸酐殘基，較好為 5% 當量至 40% 當量，更好為 10% 當量至 30% 當量。當加成量超過 5% 當量時，就感度提升或無電解鍍金耐性之提升觀點而言為較佳，另一方面當超過 40% 當量時，最大顯像壽命變短，有指觸乾燥性惡化之情況而較不適當。藉由該等化合物(e) 之改質使交聯密度提高進而確認高感度化、耐鹼性、PCT 及 PCBT 耐性之相乘效果。

上述含有羧基之感光性樹脂(A) 之酸價較好為 40~200mgKOH/g 之範圍，更好為 80~120mgKOH/g 之範圍。含有羧基之樹脂之酸價若未達 40mgKOH/g 則顯像變困難，另一方面，當超過 200mgKOH/g 時由於以顯像液曝光部之溶解過快，故使線(Line) 變的比所需者更細，由於該情況，曝光部與未曝光部無區別地由顯像液溶解並剝離，因此正常之光阻圖型描繪變困難故而較不適當。

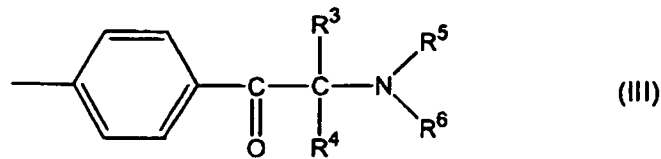
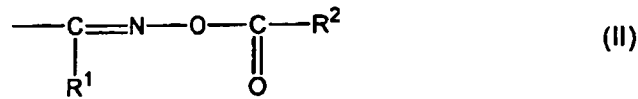
又，上述含有羧基之感光性樹脂（A）之重量平均分子量，雖隨樹脂骨架而有所不同，但通常為 2000~50000，又以 5000~20000 之範圍者較佳。當重量平均分子量未達 2000 時，有不黏觸性性能劣化之情況，曝光後之塗膜之耐濕性變差，於顯像時產生膜減少，而使解像度大幅變差。另一方面，當重量平均分子量超過 50000 時，有顯像性顯著惡化，且有儲存安定性變差之情況。

該等含有羧基之感光性樹脂（A）之調配率，相對於樹脂組成物之全部質量，較好為 20~60 質量%，更好為 30~50 質量%。少於上述範圍時，有塗膜強度降低之情況而較不佳。另一方面，多於上述範圍時，黏性變高，有光阻劑塗佈性等降低之情況因而較不佳。

本發明中，除上述含羧酸之感光性樹脂（A）以外，亦可進而添加習知慣用之羧酸樹脂，最好為感光性羧酸樹脂。

接著，說明光聚合起始劑（B）。

光聚合起始劑（B）較好使用選自由含有以下述通式（II）表示之構造之肟酯系光聚合起始劑（B-1）、含有以下述通式（III）表示之構造之 α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑（B-2）、及含有以下述通式（IV）表示之構造之醯基磷氧化物系光聚合起始劑（B-3）組成之群之一種或兩種以上之光聚合起始劑：



通式 (II) ~ (IV) 中，

R^1 表示氫原子、苯基（可經碳數 1~6 之烷基、苯基或鹵原子取代）、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基（可經 1 個以上之羥基取代，烷基鏈中間可具有 1 個以上氧原子）、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1~6 之烷基或苯基取代）；

R^2 表示苯基（可經碳數 1~6 之烷基、苯基或鹵原子取代）、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基（可經 1 個以上之羥基取代，烷基鏈中間可具有 1 個以上氧原子）、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1~6 之烷基或苯基取代）；

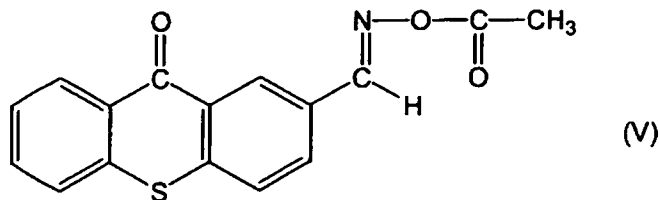
R^3 及 R^4 分別獨立表示碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基或芳基烷基，

R^5 及 R^6 分別獨立表示氫原子、碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，或 R^5 及 R^6 可鍵結而形成環狀烷基醚基，

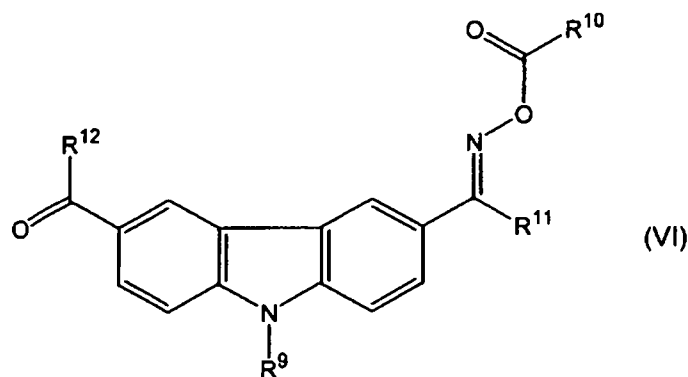
R^7 及 R^8 分別獨立表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、烷氧基、環己基、環戊基、芳基（可經鹵原子

、烷基或烷氧基取代)、或 $R-C(=O)-$ 基(其中 R 表示碳數 1~20 之烴基), 但 R^7 及 R^8 兩者均為 $R-C(=O)-$ 基時除外。

具有以上述通式 (II) 表示之脲酯系光聚合起始劑 (B-1) 較好列舉為以下述式 (V) 表示之 2-(乙醯氧基亞胺基甲基) 噻噸-9-酮:



以下述通式 (VI) 表示之化合物:



(式中,

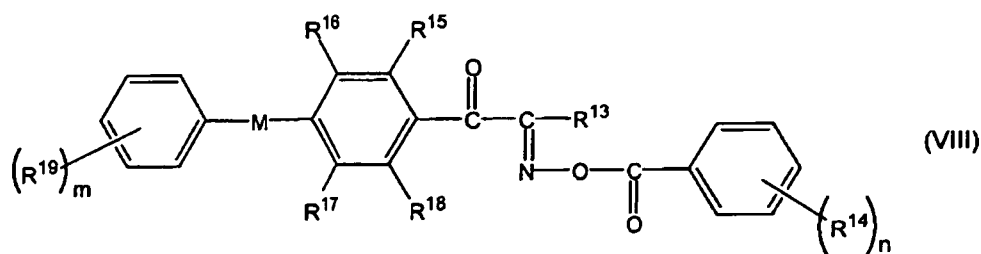
R^9 代表氫原子、鹵素原子、碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、環戊基、環己基、苯基、苈基、苯甲醯基、碳數 2~12 之烷醯基、碳數 2~12 之烷氧基羰基(當構

成烷氧基之烷基之碳數在 2 以上時，烷基亦可經一個以上之羥基取代，烷基鏈中間可具有一個以上之氧原子）、或苯氧基羰基，

R^{10} 、 R^{12} 分別獨立代表苯基（可經碳數 1~6 之烷基、苯基或鹵原子取代）、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基（可經 1 個以上之羥基取代，烷基鏈中間可具有 1 個以上之氧原子）、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1~6 之烷基或苯基取代）；

R^{11} 代表氫原子、苯基（可經碳數 1~6 之烷基、苯基或鹵原子取代）、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基（可經 1 個以上之羥基取代，烷基鏈中間可具有 1 個以上之氧原子）、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1~6 之烷基或苯基取代）；以及

以下列通式（VII）表示之化合物：



（式中，

R^{13} 、 R^{14} 及 R^{19} 分別獨立代表碳數 1~12 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，

R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 分別獨立代表氫原子或碳數 1~6

之直鏈狀、分支狀或環狀烷基，

M 代表 O、S 或 NH，

m 及 n 各獨立代表 0~5 之整數）。

其中，較佳者為以式（V）表示之 2-（乙醯氧基亞胺基甲基）噻噸-9-酮以及以式（VI）表示之化合物。至於市售品列舉為汽巴特用化學品公司製造之 CGI-325、Irgacure OXE01、Irgacure OXE02 等。該等脲酯系光聚合起始劑可單獨使用或組合兩種以上使用。

含有以通式（III）表示之構造之 α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑（B-2）列舉為 2-甲基-1-[4-（甲硫基）苯基]-2-嗎啉基丙酮-1、2-苄基-2-二甲胺基-1-（4-嗎啉基苯基）-丙-1-酮、2-（二甲胺基）-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-（4-嗎啉基）苯基]-1-丁酮、N,N-二甲胺基苯乙酮等。市售品列舉為汽巴特用化學品公司製造之 Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 379 等。

含有以通式（IV）表示之構造之醯基磷氧化物系光聚合起始劑（B-3）列舉為 2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、雙（2,4,6-三甲基苯甲醯基）-苯基磷氧化物、雙（2,6-二甲氧基二苯甲醯基）-2,4,4-三甲基-戊基磷氧化物等。市售品列舉為 BASF 公司製造之 LUCILIN TPO、汽巴特用化學品公司製造之 Irgacure 819 等。

該等光聚合起始劑（B）之調配率，相對於上述含有羧酸之感光性樹脂（A）100 質量份，可較好自 0.01~30 質量份，更好 0.5~15 質量份之範圍選擇。當未達 0.01 質量

份時，於銅上之光硬化性不足，造成塗膜剝離、耐藥品性等之塗膜特性降低因而較不適當。另一方面，當超過 30 質量份時，光聚合起始劑 (B) 之阻焊劑塗膜表面上之光吸收變強，而有深部硬化性降低之傾向，因此較不適當。

另外，含有以上述式 (III) 表示之構造之肪酯系光聚合起始劑時，其調配量相對於上述含羧酸之感光性樹脂 (A) 100 質量份，宜自較好之 0.01~20 質量份，更好 0.01~5 質量份之範圍內選擇。

本發明之組成物可使用除上述化合物以外之光聚合起始劑，或光聚合起始劑及增感劑，可列舉為例如苯偶因化合物、苯乙酮化合物、蔥醌化合物、噻噸酮化合物、縮酮化合物、二苯甲酮化合物、咕噸酮化合物及三級胺化合物等。

苯偶因化合物之具體例列舉為例如苯偶因、苯偶因甲基醚、苯偶因乙基醚、苯偶因異丙基醚。

苯乙酮化合物之具體例列舉為例如苯乙酮、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。

蔥醌化合物之具體例列舉為例如 2-甲基蔥醌、2-乙基蔥醌、2-第三丁基蔥醌、1-氯蔥醌。

噻噸酮化合物之具體例列舉為例如 2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮。

縮酮化合物之具體例列舉為例如苯乙酮二甲基縮酮、

苜基二甲基縮酮。

二苯甲酮化合物之具體例列舉為例如二苯甲酮、4-苯甲醯基二苯基硫醚、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫醚、4-苯甲醯基-4-乙基二苯基硫醚、4-苯甲醯基-4'-丙基二苯基硫醚。

三級胺化合物之具體例列舉為例如乙醇胺化合物、具有二烷基胺基苯構造之化合物，例如 4,4'-二甲基胺基二苯甲酮（日本曹達公司製造之 NISSOKUA MABP）、4,4'-二乙基胺基二苯甲酮（保土谷化學公司製造之 EAB）等二烷基胺基二苯甲酮、7-（二乙胺基）-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮（7-（二乙胺基）-4-甲基香豆素）等含二烷基胺基之香豆素化合物、4-二甲胺基苯甲酸乙酯（日本化藥公司製造之 KAYAKUA-EPA）、2-二甲胺基苯甲酸乙酯（國際生物合成公司製造之 Quantacure DMB）、4-二甲胺基苯甲酸（正丁氧基）乙酯（國際生物合成公司製造之 Quantacure BEA）、對-二甲胺基苯甲酸異戊基乙酯（日本化藥公司製造之 KAYAKUA-DMBI）、4-二甲胺基苯甲酸 2-乙基己酯（Van Dyk 公司製造之 Esolol 507）、4,4'-二乙基胺基二苯甲酮（保土谷化學公司製造之 EAB）。

上述中，以噻噸酮化合物及三級胺化合物較佳。若含有噻噸酮化合物，就深部硬化性方面而言較佳，其中較佳者為 2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮等噻噸酮化合物。

該等噻噸酮化合物之調配率相對於上述含羧酸之感光

性樹脂 (A) 100 質量份，較好為 20 質量份以下，更好為 10 質量份以下之比例。當噻噸酮化合物之調配率過多時，膜厚硬化性降低，由於與製品成本提高有關，因而較不佳。

至於三級胺化合物，較好為具有二烷基胺基苯構造之化合物，其中最佳者為二烷基胺基二苯甲酮化合物、最大吸收波長為 350~410nm 之含有二烷基胺基之香豆素化合物。至於二烷基胺基二苯甲酮化合物，4,4'-二乙基胺基二苯甲酮因毒性低而較佳。最大吸收波長為 350~410nm 之含有二烷基胺基之香豆素化合物，由於最大吸收波長在紫外線範圍內，因此著色少，以無色透明之感光性組成物為原料，利用著色顏料，可提供反映著色顏料本身之顏色之著色阻焊劑膜。尤其，7-(二乙胺基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮對於波長 400~410nm 之雷射光顯示優異之增感效果而較佳。

該等三級胺化合物之調配率相對於上述含羧酸之感光性樹脂 (A) 100 質量份，較好為 0.1~20 質量份，更好為 0.1~10 質量份之比例。當三級胺化合物之調配率未達 0.1 質量份時，有無法獲得足夠增感效果之傾向。當超過 20 質量份時，因三級胺化合物使乾燥阻焊劑塗膜表面上之光吸收變強，而有深部硬化性降低之傾向。

該光聚合起始劑、光聚合起始助劑與增感劑可單獨使用或以兩種以上之混合物使用。

該等光聚合起始劑 (B)、光聚合起始助劑及增感劑

之總量，相對於上述含羧酸之感光性樹脂（A）100 質量份，以成爲 35 質量份以下之範圍較佳。當超過 35 質量份時，由於該等光吸收而有深部硬化性降低之傾向。

接著，說明分子中具有 2 個以上乙烯性不飽和基之化合物（C）。

本發明之光硬化性樹脂組成物中所用之分子中具有 2 個以上乙烯性不飽和基之化合物（C）爲藉由照射活性能量線而光硬化，使上述含乙烯性不飽和基之含羧酸感光性樹脂（A）不溶於鹼水溶液中或有助於其不溶化之化合物。該等化合物列舉爲乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等二醇之二丙烯酸酯類；己二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、參一羥基乙基異氰尿酸酯等多價醇或該等之環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物等之多價丙烯酸酯類；苯氧基丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、及該等之酚類之環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物等多價丙烯酸酯類；甘油二縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、三縮水甘油基異氰尿酸酯等縮水甘油醚之多價丙烯酸酯類；及三聚氰胺丙烯酸酯，及/或對應於上述丙烯酸酯之甲基丙烯酸酯類等。

再者，列舉有使甲酚酚醛清漆樹脂型環氧樹脂等多官能基環氧樹脂與丙烯酸反應之環氧基丙烯酸酯樹脂，及進而使其環氧基丙烯酸酯樹脂之羥基與季戊四醇三丙烯酸酯等之羥基丙烯酸酯與異佛爾酮二異氰酸酯等之二異氰酸酯之半胺基甲酸酯化合物反應而成之環氧基胺基甲酸酯丙烯酸

酸酯化合物等。該等環氧基丙基酸酯系樹脂不會使指觸乾燥性下降，而可提升光硬化性。

該等分子中具有 2 個以上乙烯性不飽和基之化合物 (C) 之調配率，相對於上述含有羧酸之感光性樹脂 (A) 100 質量份，較好為 1~100 質量份，更好為 5~70 質量份之比例。當上述調配率未達 1 質量份時，光硬化性會降低，經活性能量線照射後藉由鹼顯像難以形成圖型，因而較不佳。另一方面，當超過 100 質量份時，有對於鹼性水溶液之溶解性下降，塗膜變脆之傾向，因此較不佳。

以下說明熱硬化性成分 (D)。

本發明之光硬化性樹脂組成物為了賦與耐熱性，可添加熱硬化性成分 (D)。最好為分子中具有 2 個以上之環狀醚基及 / 或環狀硫醚基 (以下簡稱為環狀 (硫) 醚基) 之熱硬化性成分 (D)。

該等分子中具有 2 個以上之環狀 (硫) 醚基之熱硬化性成分 (D) 中，可列舉為分子中具有兩個以上之 3、4 或 5 員環狀醚基、或環狀硫醚基之任一者或兩種基之化合物，例如分子內具有至少 2 個以上環氧基之化合物，亦即多官能性環氧化合物 (D-1)，分子內具有至少 2 個以上之氧雜環丁烷基之化合物，亦即多官能性氧雜環丁烷化合物 (D-2)，分子內具有 2 個以上環狀硫醚基之化合物，亦即環硫化物化合物 (D-3) 等。

作為上述多官能性環氧化合物 (D-1)，列舉有例如日本環氧樹脂公司製造之 Epicoat 828、Epicoat 834、

Epicoat 1001、Epicoat 1004，大日本油墨化學公司製造之
Epiclon 840、Epiclon 850、Epiclon 1050、Epiclon 2055，
東都化成公司製造之 EPOTOT YD-011、YD-013、YD-127
、YD-128，道化學公司製造之 D.E.R.317、D.E.R.331、
D.E.R.661、D.E.R.664，汽巴特用化學品公司之 Araldide
6071、Araldide 6084、Araldide GY250、Araldide GY260
，住友化學公司製造之 Sumi-epoxy ESA-011、ESA-014、
ELA-115、ELA-128，旭化成工業公司製造之 A.E.R.330、
A.E.R.331、A.E.R.661、A.E.R.664 等（均為商品名）之雙
酚 A 型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製造之 EPICOAT YL
903，大日本油墨化學工業公司製造之 Epiclon 152、
Epiclon 165，東都化成公司製造之 EPOTOT YDB-400、
YDB-500，道化學公司製造之 D.E.R.542，汽巴特用化學
品公司之 Araldide 8011，住友化學公司製造之 Sumi-
epoxy ESB-400、ESB-700，旭化成工業公司製造之
A.E.R.711、A.E.R.714 等（均為商品名）之溴化環氧樹脂
；日本環氧樹脂公司製造之 EPICOAT 152、EPICOAT 154
，道化學公司製造之 D.E.R.431、D.E.R.438，大日本油墨
化學工業公司製造之 Epiclon N-730、Epiclon N-770、
Epiclon N-865，東都化成公司製造之 EPOTOT YDCN-701
、YDCN-704，汽巴特用化學品公司之 Araldide ECN1235
、Araldide ECN1273、Araldide ECN1299、Araldide
XPY307，日本化藥公司製造之 EPPN-201、EOCN-1025、
EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306，住友化學公司製造之

Sumi-epoxy ESCN-195X、ESCN-220，旭化成工業公司製造之 A.E.R. ECN-235、ECN-299 等（均為商品名）之酚醛清漆型環氧樹脂；大日本油墨化學工業公司製造之 Epiclone 830，日本環氧樹脂公司製造之 EPICOAT 807，東都化成公司製造之 EPOTOT YDF-170、YDF-175、YDF-2004，汽巴特用化學品公司之 Araldite XPY306 等（均為商品名）之雙酚 F 型環氧樹脂；東都化成公司製造之 EPOTOT ST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等之氫化雙酚 A 型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製造之 EPICOAT 604，東都化成公司製造之 EPOTOT YH-434，汽巴特用化學品公司之 Araldite MY720，住友化學公司製造之 Sumi-epoxy ELM-120 等（均為商品名）之縮水甘油胺基型環氧樹脂；汽巴特用化學品公司之 Araldite CY-350（商品名）等之乙內醯脲型環氧樹脂；Dicel 化學公司製造之 Celloxide 2021，汽巴特用化學品公司之 Araldite CY175、CY179 等（均為商品名）之脂環式環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製造之 YL-933，道化學公司製造之 T.E.N.，EPPN-501、EPPN-502 等（均為商品名）之三羥基苯基甲烷型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製造之 YL-6056、YX-4000、YL-6121（均為商品名）等之雙二甲苯酚型或聯酚型環氧樹脂或該等之混合物；日本化藥公司製造之 EBPS-200，旭電化工業公司製造之 EPX-30，大日本油墨化學工業公司製造之 EXA-1514（商品名）等之雙酚 S 型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製造之 EPICOAT 157S（商

品名)等之雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製造之 EPICOAT YL-931，汽企巴特用化學品公司之 Araldide 163 等(均為商品名)之四苯醯基乙烷型環氧樹脂；汽巴特用化學品公司之 Araldide PT810，日產化學工業公司製造之 TEPIC(均為商品名)之雜環式環氧樹脂；日本油脂公司製造之 Blenmer DGT 等二縮水甘油基苯二甲酸酯樹脂；東都化成公司製造之 ZX-1063 等四縮水甘油基二甲苯醯基乙烷樹脂；新日鐵化學公司製造之 ESN-190、ESN-360，大日本油墨化學工業公司製造之 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等含萘基之環氧樹脂；大日本油墨化學工業公司製造之 HP-7200、HP-7200H 等具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂；日本油脂公司製造之 CP-50S、CP-50M 等縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物系環氧樹脂；進而有環己基馬來西亞胺與縮水甘油基甲基丙烯酸酯之共聚合環氧樹脂；環氧改質之聚丁二烯橡膠衍生物(例如，Diel 化學工業製造之 PB-3600 等)、CTBN 改質之環氧樹脂(例如，東都化成公司製造之 YR-102、YR-450 等)等，但並不限於該等。該等環氧樹脂可單獨使用或組合兩種以上使用。該等中尤其以酚醛清漆型環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂或該等之混合物較佳。

上述多官能基氧雜環丁烷化合物(D-2)列舉為雙[(3-甲基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]醚、雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]醚、1,4-雙[(3-甲基-3-氧雜環丁基甲氧基)甲基]苯、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁基甲氧

基) 甲基] 苯、丙烯酸 (3-甲基-3-氧雜環丁基) 甲酯、丙烯酸 (3-乙基-3-氧雜環丁基) 甲酯、甲基丙烯酸 (3-甲基-3-氧雜環丁基) 甲酯、甲基丙烯酸 (3-乙基-3-氧雜環丁基) 甲酯或該等之寡聚物或共聚物等多官能性氧雜環丁烷類，以及氧雜環丁烷醇與酚醛清漆樹脂、聚(對-羥基苯乙烯)、CALDO 型雙酚類、杯芳烴類、間苯二酚杯芳烴 (calixresorcinarene) 類、或倍半矽氧烷等具有羥基之樹脂之醚化物等。另外，列舉為具有氧雜環丁烷環之不飽和單體與(甲基)丙烯酸烷酯之共聚物等。

上述環硫化物化合物 (D-3) 列舉為例如日本環氧樹脂公司製造之雙酚 A 型環硫化物樹脂 YL7000 等。又，亦可使用利用同樣之合成方法，以硫原子置換酚醛清漆型環氧樹脂之環氧基之氧原子之環硫化物樹脂等。

上述分子中具有 2 個以上環狀(硫)醚基之熱硬化性成分 (D) 之調配率，相對於上述含有羧酸之感光性樹脂 (A) 之羧基 1 當量，較好為 0.6~2.5 當量，更好為 0.8~2.0 當量之範圍。分子中具有 2 個以上環狀(硫)醚基之熱硬化性成分 (D) 之調配量未達 0.6 當量時，為造成阻焊劑膜中羧基殘留之原因，該情況下由於耐熱性、耐鹼性、電絕緣性等下降，因而較不佳。另一方面，當超過 2.5 當量時，由於乾燥膜中殘留低分子量環狀(硫)醚基，因此有塗膜強度等降低之情況而較不佳。

當本發明之光硬化性樹脂組成物中使用熱硬化性成分 (D) 時，較好合併使用熱硬化性觸媒。該等熱硬化觸媒

列舉爲例如咪唑、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-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等之唑衍生物；二氰基二醯胺、苄基二甲基胺、4-(二甲胺基)-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，己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等醯肼化合物；三苯基膦等磷化合物等，另外市售者列舉爲例如四國化成工業公司製造之 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（均爲咪唑系化合物之商品名）、SAN-APRO 公司製造之 U-CAT3503N、U-CAT3502T（均爲二甲基胺之嵌段異氰酸酯化合物之商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002（均爲二環式脒化合物及其鹽）等。尤其，並不限定於該等，若是環氧樹脂及氧雜環丁烷化合物之熱硬化觸媒，或是促進環氧基及/或氧雜環丁烷基與羧基之反應，則單獨使用或混合兩種以上使用均無妨。又，可使用胍胺、乙醯基胍胺、苯并胍胺、三聚氰胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯基氧基乙基-S-三嗪、2-乙烯基-2,4-二胺基-S-三嗪、2-乙烯基-4,6-二胺基-S-三嗪·異氰尿酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯基氧基乙基-S-三嗪·異氰尿酸加成物等之 S-三嗪衍生物，較好亦將作爲密著性賦予劑功能之化合物與上述熱硬化性觸媒併用。

該等熱硬化性觸媒之調配率，以通常量之比例已足夠，例如相對於含有羧酸之感光性樹脂（A）或熱硬化性成分（D）100 質量份，較好爲 0.1~20 質量份，更好爲

0.5~15.0 質量份。

接著，說明本發明之光硬化性樹脂組成物中可使用之著色劑（E）。

本發明之光硬化性樹脂組成物可調配著色劑。至於著色劑亦可使用紅、藍、綠、黃、黑等慣用之習知著色劑、顏料、染料、色素之任一種。但，就降低環境負荷及對人體影響之觀點而言，較好不含鹵素及偶氮化合物。

藍色著色劑：

藍色著色劑有酞花菁系、蔥醌系，顏料系係分類為顏料（pigment）之化合物，具體而言列舉附有如下述之色彩係數（C.I.；染料及色彩協會（The Society of Dyers and Colourists）發行）編號者：顏料藍 15、顏料藍 15:1、顏料藍 15:2、顏料藍 15:3、顏料藍 15:4、顏料藍 15:6、顏料藍 16、顏料藍 60。

染料係可使用溶劑藍 35、溶劑藍 63、溶劑藍 68、溶劑藍 70、溶劑藍 83、溶劑藍 87、溶劑藍 94、溶劑藍 97、溶劑藍 122、溶劑藍 136、溶劑藍 67、溶劑藍 70 等。除上述外，亦可使用經金屬取代或未經取代之酞花菁化合物。

綠色著色劑：

綠色著色劑同樣有酞花菁系、蔥醌系，具體而言可使用顏料綠 7、顏料綠 36、溶劑綠 3、溶劑綠 5、溶劑綠 20、溶劑綠 28 等。除上述外，亦可使用經金屬取代或未經取代之酞花菁化合物。

黃色著色劑：

黃色著色劑為單偶氮系、二偶氮系、縮合偶氮系、苯并咪唑酮系、異吡啶酮系、蔥醌系等，具體而言列舉為下列者。

蔥醌系：溶劑黃 163、顏料黃 24、顏料黃 108、顏料黃 193、顏料黃 147、顏料黃 199、顏料黃 202。

異吡啶酮系：顏料黃 110、顏料黃 109、顏料黃 139、顏料黃 179、顏料黃 185。

縮合偶氮系：顏料黃 93、顏料黃 94、顏料黃 95、顏料黃 128、顏料黃 155、顏料黃 166、顏料黃 180。

苯并咪唑酮系：顏料黃 120、顏料黃 151、顏料黃 154、顏料黃 156、顏料黃 175、顏料黃 181。

單偶氮系：顏料黃 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。

二偶氮系：顏料黃 12、13、14、16、17、55、63、81、83、87、126、127、152、170、172、174、176、188、198。

紅色著色劑：

紅色著色劑有單偶氮系、二偶氮系、可溶性偶氮染料系、苯并咪唑酮系、茈系、二酮吡咯并吡咯系、縮合偶氮系、蔥醌系、喹吡啶酮系等，具體而言列舉為下列者。

單偶氮系：顏料紅 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。

二偶氮系：顏料紅 37、38、41。

可溶性單偶氮染料系：顏料紅 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。

苯并咪唑酮系：顏料紅 171、顏料紅 175、顏料紅 176
、顏料紅 185、顏料紅 208。

茈系：溶劑紅 135、溶劑紅 179、顏料紅 123、顏料紅
149、顏料紅 166、顏料紅 178、顏料紅 179、顏料紅 190
、顏料紅 194、顏料紅 224。

二酮吡咯并吡咯系：顏料紅 254、顏料紅 255、顏料
紅 264、顏料紅 270、顏料紅 272。

縮合偶氮系：顏料紅 220、顏料紅 144、顏料紅 166、
顏料紅 214、顏料紅 220、顏料紅 221、顏料紅 242。

蔥醌系：顏料紅 168、顏料紅 177、顏料紅 216、溶劑
紅 149、溶劑紅 150、溶劑紅 52、溶劑紅 207。

喹吡啶酮系：顏料紅 122、顏料紅 202、顏料紅 206、
顏料紅 207、顏料紅 209。

其他，亦可添加以調整色調為目的之紫色、橙色、棕
色、黑色等之著色劑。

若具體例示，為顏料紫 19、23、29、32、36、38、42
、溶劑紫 13、36、C.I.顏料橙 1、C.I.顏料橙 5、C.I.顏料
橙 13、C.I.顏料橙 14、C.I.顏料橙 16、C.I.顏料橙 17、
C.I.顏料橙 24、C.I.顏料橙 34、C.I.顏料橙 36、C.I.顏料

橙 38、C.I.顏料橙 40、C.I.顏料橙 43、C.I.顏料橙 46、
C.I.顏料橙 49、C.I.顏料橙 51、C.I.顏料橙 61、C.I.顏料
橙 63、C.I.顏料橙 64、C.I.顏料橙 71、C.I.顏料橙 73、
C.I.顏料棕 23、C.I.顏料棕 25、C.I.顏料黑 1、C.I.顏料黑
7 等。

著色劑之具體調配比例受到所用著色劑種類及其他添
加劑等種類之影響而無法一概而論，但相對於本發明之感
光性樹脂組成物之含羧酸感光性樹脂 100 質量份，較好調
配 0 質量份至 5 質量份。可更好以 0.05 質量份至 3 質量
份使用之特佳著色劑，於藍色與綠色為酞花菁系、蔥醌系
，於黃色為蔥醌系，於紅色為二酮吡咯并吡咯系、蔥醌系
，且不含有鹵素原子者。又，顏料系之藍色及綠色就耐熱
性觀點而言為較佳，染料系之藍、綠及紅色著色劑就感度
及解像性之觀點而言為較佳。

本發明之光硬化性樹脂組成物，為提高其塗膜之物理
強度，而可因應必要配合填充劑。該等填充劑可使用習知
慣用之無機或有機填充劑，但尤其較好使用硫酸鋇、球狀
氧化矽以及滑石。再者，亦可使用於具有 1 個以上乙烯性
不飽和基之化合物或上述多官能環氧樹脂（D-1）中分散
有奈米氧化矽之 Hanse-Chemie 公司製之 NANOCRYL（商
品名）XP 0396、XP 0596、XP 0733、XP 0746、XP 0765
、XP 0768、XP 0953、XP 0954、XP 1045（均為製品等級
名）或 Hanse-Chemie 公司製之 NANOPOX（商品名）XP
0516、XP 0525、XP 0314（均為製品等級名）等。該等可

單獨使用或組合 2 種以上使用。

此填充劑之調配率，對於上述含有羧酸之感光性樹脂（A）100 質量份，較好為 300 質量份以下，更好為 0.1~300 質量份，最好為 0.1~150 質量份。於填充劑之調配率超過 300 質量份時，有感光性組成物之黏度便高使印刷性降低，硬化物變脆之情況，故而較不佳。

再者，本發明之光硬化性樹脂組成物，可使用有機溶劑用於合成上述含有羧酸之感光性樹脂（A）或調製組成物或用於調整塗佈於基板或承載膜上之黏度。

該等有機溶劑，可舉例為酮類、芳香族烴類、二醇醚類、二醇醚乙酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴類、石油系溶劑等。更具體而言，為甲基乙基酮、環己酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等之芳香族烴類；溶纖劑、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二乙基醚、三乙二醇單乙基醚等之二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丁基醚乙酸酯等之酯類；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等之醇類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴；石油醚、石油腦、氫化石油腦、溶劑石油腦等之石油系溶劑。該等有機溶劑可單獨使用或以 2 種以上之混合物使用。

本發明之光硬化性樹脂組成物，進而可因應需要，調配氫醌、氫醌單甲基醚、第三丁基兒茶酚、焦棓酚、吩噻

嗒等之已知慣用之熱聚合抑制劑；微粉氧化矽、有機膨潤土、蒙脫土等之已知慣用增黏劑；矽氧系、氟系、高分子系等之消泡劑及/或平流劑、咪唑系、噻唑系、三唑系等之矽烷偶合劑、抗氧化劑、防銹劑等之已知慣用之添加劑類。

本發明之光硬化性樹脂組成物係以例如前述有機溶劑調整至適合塗佈方法之黏度，於基材上，藉由浸塗法、流塗法、輥塗法、桿塗法、網版印刷法、簾塗法等塗佈後，於約 60~100℃之溫度，使組成物中所含之有機溶劑揮發乾燥（暫時性乾燥），藉此形成不觸黏之塗膜。又，將本發明之樹脂組成物塗佈於承載膜上，經乾燥做成乾膜，藉由將此乾膜捲取者貼合在基材上，可形成樹脂絕緣層。

如上述所得之塗膜或在承載膜上之樹脂層（與前述「塗膜」一起稱為「樹脂層」），藉由活性能量線之照射而曝光，使曝光部（受活性能量線照射之部分）硬化。

具體而言，藉由接觸式（或非接觸式），通過形成有圖型之光罩選擇性地藉活性能量線加以曝光或利用雷射直接曝光機等，藉由活性能量線直接描繪而使圖型曝光，未曝光部以稀鹼性水溶液（例如 0.3~3%碳酸鈉水溶液）顯像而形成光阻圖型。進而，於例如約 140~180℃之溫度加熱而熱硬化，藉此使上述之含羧酸之感光性樹脂（A）之羧基與分子中具有 2 個以上環狀醚基及/或環狀硫醚基之熱硬化性成分反應，可形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密著性、電特性等諸特性均優異之硬化塗膜。

作為上述基材，可舉例有使用紙酚、紙環氧基、玻璃布環氧、玻離聚醯亞胺、玻璃布/不織布環氧、玻璃布/紙環氧、合成纖維環氧、氟·聚乙烯·PPO·氰酸酯等之高頻電路用貼銅層合板等之材質者之所有等級（FR-4）之貼銅層合板、其他聚醯亞胺薄膜、PET 薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

本發明之光硬化性樹脂組成物塗佈後進行之揮發乾燥，可使用熱風循環式乾燥爐、IR 爐、加熱板、通氣烘箱等（使用具備由蒸氣引起之空氣加熱方式之熱源者之乾燥機內之熱風對流接觸之方法以及由噴嘴吹附支持體之方式）進行。

作為上述活性能量線照射用之曝光機，可使用紫外線照射裝置以及直接描繪裝置（例如由自電腦之 CAD 數據以直接雷射描繪圖像之雷射直接呈像裝置）。作為活性能量線，只要使用最大波長在 350~410nm 範圍之雷射光，則為氣體雷射、固體雷射任一者均可。又，其曝光量隨著膜厚等而異，但一般可為 5~200 mJ/cm^2 ，較好為 5~100 mJ/cm^2 ，又更好為 5~50 mJ/cm^2 之範圍。作為上述直接描繪裝置，可使用例如日本 ORBETECH 公司製、PENTAX 公司製等，只要以最大波長 350~410nm 之雷射光震盪之裝置即可而可使用任何裝置。

作為上述顯像方法，可由浸漬法、淋洗法、噴霧法、刷塗法等，使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨、胺類等之鹼水溶液作為顯像液而進

行。

[實施例]

以下顯示實施例以具體說明本發明，但本發明並不限定於下述實施例。

<含羧酸之感光性樹脂 (A) 之合成>

樹脂合成例 1 (A-1)

於 600 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯中添加 442.2 份 (3.3 莫耳) 二羥甲基丙酸、1031.8 份 (6.7 莫耳) 甲基丙烯酸酐、3.0 份甲基氫醌、8.5 份之三苯基膦，且在 95°C 下進行反應 8 小時。接著饋入 800 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯、2140 克鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 [大日本油墨化學工業股份有限公司製造，EPICLON N-695，軟化點 95°C，環氧當量 214，平均官能基數 7.6] (縮水甘油基數 (芳香環總數) : 10.0 莫耳)、3.0 份甲基氫醌、1000 份卡必醇乙酸酯，攪拌下加熱至 90°C，使反應混合物溶解。接著使反應溶液冷卻至 60°C，饋入 10.0 份三苯基膦，加熱至 100°C，進行反應約 30 小時。接著，饋入 912 份 (6.0 莫耳) 四氫苯二甲酸酐，加熱至 95°C，進行反應約 6 小時後，使之冷卻，獲得固體成分之酸價 74mgKOH/g 之固成份濃度 65% 之含羧酸感光性樹脂 (清漆 A-1)。

樹脂合成例 2 (A-2)

於 800 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯中添加 442.2 份 (3.3 莫耳) 二羥甲基丙酸、1031.8 份 (6.7 莫耳) 甲基丙烯酸酐、3.0 份甲基氫醌、8.5 份之三苯基膦，且在 95°C 下進行反應 8 小時。接著饋入 1000 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯、2846.2 克鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 [大日本油墨化學工業股份有限公司製造，EPICLON N-695，軟化點 95°C，環氧當量 214，平均官能基數 7.6] (縮水甘油基數 (芳香環總數) : 13.3 莫耳)、442.2 份 (3.3 莫耳) 二羥甲基丙烷、3.0 份甲基氫醌、1300 份卡必醇乙酸酯，攪拌下加熱至 90°C，使反應混合物溶解。接著使反應溶液冷卻至 60°C，饋入 12.0 份三苯基膦，加熱至 100°C，進行反應約 25 小時。接著，於其中饋入 1064 份 (7.0 莫耳) 四氫苯二甲酸酐，加熱至 95°C，進行反應約 6 小時後，使之冷卻，獲得固體成分之酸價 67mgKOH/g 之固體成份濃度 65% 之含羧酸感光性樹脂 (清漆 A-2)。

樹脂合成例 3 (A-3)

於 600 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯中添加 670 份 (5.0 莫耳) 二羥甲基丙酸、1.5 份甲基氫醌、7.5 份之三苯基膦，攪拌下加熱至 80°C 使之溶解。在 2 小時內於其中緩慢滴加溶解於 750 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯中之 770 份 (5.0 莫耳) 甲基丙烯酸酐，隨後進行反應 5 小時。接著饋入 2140 克鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 [大日本油墨化學工業股份有限公司製造，EPICLON N-695，軟化點 95°C，

環氧當量 214，平均官能基數 7.6] (縮水甘油基數 (芳香環總數) : 10.0 莫耳)、3.5 份甲基氫醌、1100 份卡必醇乙酸酯，攪拌下加熱至 90°C，使反應混合物溶解。接著使反應溶液冷卻至 60°C，饋入 12.0 份三苯基磷，加熱至 100°C，進行反應約 25 小時。接著，於其中饋入 1064 份 (7.0 莫耳) 四氫苯二甲酸酐，加熱至 95°C，進行反應約 6 小時後，使之冷卻，獲得固體成分之酸價 85mg KOH/g 之固體成份濃度 65% 之含羧酸感光性樹脂 (清漆 A-3)。

樹脂合成例 4 (A-4)

將 400 份環氧當量 800、軟化點 79°C 之雙酚 F 型固型環氧樹脂與 925 份表氯醇及 462.5 份二甲基亞砷溶解後，攪拌下於 70°C 在 100 分鐘內添加 81.2 份 98.5% 之 NaOH，添加後再於 70°C 下進行反應 3 小時。接著減壓餾除過量未反應之表氯醇及二甲基亞砷之大部分，使含有副產物鹽及二甲基亞砷之反應產物溶解於 750 份甲基異丁基酮中，進而添加 10 份之 30% NaOH 且在 70°C 下反應 1 小時。反應結束後，以 200 份之水進行水洗兩次。油水分離後，自油層蒸餾回收甲基異丁基酮，獲得 370 份環氧當量 290、軟化點 62°C 之環氧樹脂 (a-1)。

接著於 600 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯中添加 442.2 份 (3.3 莫耳) 二羥甲基丙酸、1031.8 份 (6.7 莫耳) 甲基丙烯酸酐、3.0 份甲基氫醌、8.5 份之三苯基磷，且在 95°C 下進行反應 8 小時。接著饋入 700 克二乙二醇單乙基醚乙

酸酯、2900 份（10 莫耳）環氧樹脂（a-1）、3.0 份甲基氫醌、1000 份卡必醇乙酸酯，攪拌下加熱至 90℃，使反應混合物溶解。接著，使反應溶液冷卻至 60℃，饋入 16.7 份三苯基磷，加熱至 100℃，進行反應約 32 小時。接著，於其中饋入 786 份（7.86 莫耳）琥珀酸酐、450 份卡必醇，加熱至 95℃，進行反應約 6 小時，使之冷卻後，獲得固體成分之酸價為 85mgKOH/g 之固體成份濃度 65%之含羧酸感光性樹脂（清漆 A-4）。

樹脂合成例 5（A-5）

於 700 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯中添加 442.2 份（3.3 莫耳）二羥甲基丙酸、1031.8 份（6.7 莫耳）甲基丙烯酸酐、3.0 份甲基氫醌、8.5 份之三苯基磷，且在 95℃下進行反應 8 小時。接著饋入 950 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯、2140 克鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂[大日本油墨化學工業股份有限公司製造，EPICLON N-695，軟化點 95℃，環氧當量 214，平均官能基數 7.6]（縮水甘油基數（芳香環總數）：10.0 莫耳）、3.0 份甲基氫醌、1000 份卡必醇乙酸酯，於 90℃加熱攪拌，使反應混合物溶解。接著，使反應溶液冷卻至 60℃，饋入 10.0 份三苯基磷，加熱至 100℃，進行反應約 30 小時。接著，於其中饋入 1140.0 份（7.5 莫耳）四氫苯二甲酸酐，加熱至 95℃，進行反應約 6 小時。進而，於所得反應溶液中饋入 213.0 克（1.5 莫耳）之甲基丙烯酸縮水甘油酯，且在 115℃下進行反應 4 小時，

獲得固體成分之酸價為 68mgKOH/g 之固體成份濃度 65% 之含羧酸感光性樹脂（清漆 A-5）。

比較合成例 1 (R-1)

於 600 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯中添加 1070 克鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 [大日本油墨化學工業股份有限公司製造，EPICLON N-695，軟化點 95°C ，環氧當量 214 ，平均官能基數 7.6]（縮水甘油基數（芳香環總數）： 5.0 莫耳）、 360 克（ 5.0 莫耳）丙烯酸及 1.5 克氫醌，於 100°C 加熱攪拌，獲得均勻溶液。接著，饋入 4.3 克三苯基膦，加熱至 110°C 反應 2 小時後，升溫至 120°C ，進而進行反應 2 小時。所得反應溶液中添加 415 克芳香族系烴（SOLVESSO 150）， 456.0 克（ 3.0 莫耳）四氫苯二甲酸酐，且在 110°C 下進行反應 4 小時，冷卻後，獲得固體成分之酸價為 89mgKOH/g 、固體成份 65% 之樹脂溶液。此稱為清漆 R-1。

比較合成例 2 (R-2)

於 650 克二乙二醇單乙基醚乙酸酯中添加 1070 克鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 [大日本油墨化學工業股份有限公司製造，EPICLON N-695，軟化點 95°C ，環氧當量 214 ，平均官能基數 7.6]（縮水甘油基數（芳香環總數）： 5.0 莫耳）、 360 克（ 5.0 莫耳）丙烯酸及 1.5 克氫醌，於 100°C 加熱攪拌，獲得均勻溶液。接著，饋入 4.3 克三苯基

麟，加熱至 110°C 反應 2 小時後，再追加 1.6 克三苯基麟，升溫至 120°C 進而進行反應 12 小時。所得反應溶液中添加 525 克芳香族系烴 (SOLVESSO 150)，608 克 (4.0 莫耳) 四氫苯二甲酸酐，且在 110°C 下進行反應 4 小時。進而，於所得反應溶液中饋入 142.0 克 (1.0 莫耳) 甲基丙烯酸縮水甘油酯，且在 115°C 下進行反應 4 小時，獲得固體成分之酸價 77mgKOH/g、固體成份 65% 之樹脂溶液。此稱為清漆 R-2。

比較合成例 3 (R-3)

將 400 份環氧當量 800、軟化點 79°C 之雙酚 F 型固型環氧樹脂以 925 份表氯醇及 462.5 份二甲基亞砷溶解後，在攪拌及 70°C 下於 100 分鐘內添加 81.2 份 98.5% 之 NaOH，添加後再於 70°C 下進行反應 3 小時。接著減壓餾除過量未反應之表氯醇及二甲基亞砷之大部分，使含有副產物鹽及二甲基亞砷之反應產物溶解於 750 份甲基異丁基酮中，進而添加 10 份之 30% NaOH 且在 70°C 下反應 1 小時。反應結束後，以 200 份之水進行水洗兩次。油水分離後，自油層蒸餾回收甲基異丁基酮，獲得 370 份環氧當量 290、軟化點 62°C 之環氧樹脂 (a-1)。饋入 2900 份 (10 當量) 環氧樹脂 (a-1)、720 份 (10 當量) 丙烯酸、2.8 份甲基氫醌、1950 份卡必醇乙酸酯，且於 90°C 加熱攪拌，使反應混合物溶解。接著，使反應溶液冷卻至 60°C，饋入 16.7 份三苯基麟，加熱至 100°C，進行反應約 32 小時，獲得酸

價為 1.0mgKOH/g 之反應物。接著，於其中饋入 786 份（7.86 莫耳）琥珀酸酐、423 份卡必醇乙酸酯，加熱至 95°C ，進行反應約 6 小時，獲得固體成分酸價 100mgKOH/g 、固體成份 65% 之樹脂溶液。此稱為清漆 R-3。

實施例 1

使用上述合成例之樹脂溶液，以各比例（質量份）調配表 1 中所示之各種成分，經攪拌機預混合後，以 3 根輥研磨機混練，調製成光硬化性樹脂組成物。其中，以 ERIKSEN 公司製造之研磨檢驗儀進行粒度測定評價，所得光硬化性樹脂組成物之分散度為 $15\mu\text{m}$ 以下。

[表 1]

表 1

(組成物例)	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
清漆(A-1)	155	155	-	-	-	-	-	-	-	-
清漆(A-2)	-	-	155	-	-	-	-	-	-	-
清漆(A-3)	-	-	-	155	-	-	-	-	-	-
清漆(A-4)	-	-	-	-	155	-	-	-	-	-
清漆(A-5)	-	-	-	-	-	155	-	-	-	-
清漆(R-1)	-	-	-	-	-	-	155	155	-	-
清漆(R-2)	-	-	-	-	-	-	-	-	155	-
清漆(R-3)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	155
光聚合起始劑(B-1) ^{*1}	1	-	-	1	1	1	1	-	1	1
光聚合起始劑(B-1) ^{*2}	-	-	0.6	-	-	-	-	-	-	-
光聚合起始劑(B-2) ^{*3}	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
光聚合起始劑(B-3) ^{*4}	-	10	-	-	-	-	-	10	-	-
化合物(C-1) ^{*5}	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
熱硬化性成分(D-1) ^{*6}	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
熱硬化性成分(D-1) ^{*7}	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
熱硬化觸媒三聚氰胺	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
著色劑(E-1) ^{*8}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
著色劑(E-2) ^{*9}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
硫酸鋇 ^{*10}	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
矽氧系消泡劑	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
有機溶劑 DPM ^{*11}	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5

(備註)

*1 2-(乙醯氧基亞胺基甲基)噻噸-9-酮

*2 乙烷,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(O-乙醯基胍)
(Irgacure OXE 02;汽巴特用化學品公司製造)

*3 2-甲基-1-(4-甲基噻吩基)-2-嗎啉基丙-1-酮(Irgacure 907;汽巴特用化學品公司製造)

*4 2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-磷氧化物

*5 二季戊四醇六丙烯酸酯(DPHA/日本化藥製造)

*6 酚醛清漆型環氧樹脂(DEN-431;道化學公司製造)

*7 雙二甲苯醇型環氧樹脂(YX-4000,日本環氧樹脂公司製造)

*8 C.I.顏料藍 15:3

*9 C.I.顏料黃 147

*10 堺化學公司製造之硫酸鋇 B30

*11 二丙二醇單甲基醚

性能評價：

<最適曝光量>

以網版印刷法將經調製之各上述光硬化性樹脂組成物全面塗佈在銅厚 35 μ m 之電路圖型基板上，且以不織布輥 (Buff roll) 研磨該基板後，經水洗、乾燥，並在 80 $^{\circ}$ C 之熱風循環式乾燥爐中乾燥 30 分鐘。乾燥後，使用搭載最大波長 355nm 之半導體雷射之直接描繪裝置 (ORBOTECH 公司製造之 Paragon 8000)，搭載高壓水銀燈之直接描繪曝光機 (搭載超高壓水銀燈燈管之直描曝光機，大日本螢幕公司製造之 Marculex) 或搭載高壓水銀燈之曝光裝置 (搭載水銀短電弧燈之 ORC 公司製造之曝光機)，透過階變圖 (Step Tablet) (柯達 2 號) 曝光，進行顯像 (30 $^{\circ}$ C，0.2MPa，1 質量%碳酸鈉水溶液) 60 秒時，以殘存階變圖之圖型為 7 段時作為最適曝光量。

<指觸乾燥性>

以網版印刷將經調製之各上述光硬化性樹脂組成物全面塗佈在形成有圖型之銅箔基板上，在 80 $^{\circ}$ C 下乾燥 20 分鐘，且放冷至室溫。使該基板上與 PET 製負型薄膜接觸，且以 ORC 公司製造 (HMW680-GW20) 在減壓條件下壓著一分鐘，隨後剝離負型薄膜，評價此時之薄膜之拉伸貼附狀態。

○：薄膜無阻力地剝離

△：薄膜被剝離下來但塗膜上仍有少量痕跡

×：剝離薄膜時受到阻力，且塗膜上留有清楚痕跡

<最大顯像壽命>

以網版印刷將所調製之各上述光硬化性樹脂組成物全面塗佈於形成有圖型之銅箔基板上，且在 80℃ 下乾燥。自該乾燥開始後 20 分鐘至 80 分鐘期間，每隔 10 分鐘取出基板並在室溫下放置冷卻。該基板以 30℃ 之 1% Na_2CO_3 水溶液在噴霧壓力 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 之條件下進行顯像 60 秒，未殘留殘留物之最大容許乾燥時間稱為最大顯像壽命。

特性試驗：

（塗膜特性評價基板之製作）

以網版印刷將所調製之各上述光硬化性樹脂組成物全面塗佈於形成有圖型之銅箔基板上，在 80℃ 下乾燥 20 分鐘，並放冷至室溫。在該基板上使用搭載最大波長 355nm 之半導體雷射之直接描繪裝置，以最適曝光量使阻焊劑圖型曝光，且以 30℃ 之 1% Na_2CO_3 水溶液在噴霧壓力 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 之條件下進行顯像 60 秒，獲得光阻圖型。使該基板在 UV 輸送帶爐中，於累積曝光量 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之條件下經紫外線照射後，在 150℃ 下加熱 60 分鐘硬化。對所得印刷基板（評價基板）如下列般評價其特性。

<焊料耐熱性>

將塗佈有松脂系助熔劑之評價基板浸漬於預先設定在

260℃之焊料槽中，以改質醇洗淨助熔劑後，以目視評價光阻劑層之膨脹、剝離。判定基準如下所述。

○*：重複 6 次以上之浸漬 10 秒亦未見到剝離

○：重複 3 次以上之浸漬 10 秒亦未見到剝離

△：重複 3 次以上之浸漬 10 秒後少許剝離

×：3 次以內之浸漬 10 秒後光阻層膨脹、剝離

<耐無電解鍍金性>

使用市售品之無電解鍍鎳浴及無電解鍍金浴，在鎳 0.5 μm、金 0.03 μm 之條件下進行電鍍，以目視評價光阻層是否有剝離，以及電鍍浸透之有無後，以膠帶剝離評價光阻層是否有剝離。判定基準如下。

○*：未發現浸透、剝離

○：電鍍後確認有少許浸透，但膠帶剝離後無剝離

△：電鍍後僅見到少許浸透，且在膠帶剝離後亦發現

剝離

×：電鍍後產生剝離

<耐鹼性評價>

在室溫下將評價基板浸漬於 10 體積%之 NaOH 溶液中 30 分鐘，且以目視確認浸透或塗膜溶出，進而以膠帶剝離確認剝離。

○：無浸透或溶出，且膠帶剝離後未確認有剝離

△：無浸透或溶出，經膠帶剝離後確認僅少許剝離

x：有浸透或溶出，且膠帶剝離後有剝離

<PCT 耐性>

使用 PCT 裝置（ESPEC 股份有限公司製造之 HAST SYSTEM TPC-412MD），在 121℃、飽和、0.2MPa 之條件下處理評價基板 50 小時，以目視確認塗膜之狀態，再以膠帶剝離確認剝離情形。判斷基準如下。

○：無浸透或溶出，且膠帶剝離後未確認有剝離

△：無浸透或溶出，經膠帶剝離後確認僅少許剝離

x：有浸透或溶出，且膠帶剝離後有剝離

<PCBT 耐性>

以 IPC 代替銅箔基板，使用 B-25 之梳型電極 B 試片，以上述條件製作評價基板，在該梳型電極上施加 DC30V 之偏壓電流，使用 PCT 裝置（ESPEC 股份有限公司製造之 HAST SYSTEM TPC-412MD），在 121℃，濕度 97% 之條件下處理 96 小時，評價是否有變色、移行。判斷基準如下。

○*：未發生變色、移行者。

○：僅發生稍微變色、移行者。

△：發生變色、移行者。

x：變色顯著，且移行自一邊之電極到達另一邊之電極者。

<電特性>

以 IPC 代替銅箔基板，且使用 B-25 之梳型電極 B 試片，以上述條件製作評價基板，在該梳型電極上施加 DC 110V 之偏壓電壓，且在 85℃、濕度 85% 之恆溫恆濕條件下 1,000 小時後確認是否有移行。判定基準如下。

○：完全未確認到變化者。

△：僅有少許變化者。

×：發生移行者。

<塗膜顏色>

以目視判斷硬化物之顏色。

結果示於表 2。

[表 2]

表 2

(組成物例)	例 1	例 2	例 3	例 4	例 5	例 6	例 7	例 8	例 9	例 10
色調	綠	綠	綠	綠	綠	綠	綠	綠	綠	綠
高壓水銀燈曝光感度(mJ/cm ²)	60	110	60	80	250	50	120	300	70	400
高壓水銀燈直描曝光感度(mJ/cm ²)	60	110	60	80	250	50	120	300	70	400
355nm 雷射曝光感度(mJ/cm ²)	70	130	60	100	300	60	150	350	80	450
指觸乾燥性	○	○	○	○	△	○	△	△	○	×
最大顯像壽命(分鐘)	60	60	70	60	50	60	50	50	40	40
焊料耐熱性	○*	○	○	○	△	○*	○	○	○	×
無電解鍍金耐性	○*	○*	○*	○	○	○*	△	△	○	△
耐鹼性	○	○	○	○	○	○	△	△	○	△
PCT 耐性	○	○	○	○	△	○	△	×	△	×
PCBT 耐性	○*	○	○*	○	○	○*	△	×	△	○
電特性	○*	○	○*	○	△	○*	△	△	○	△

實施例 2

<乾膜評價>

以甲基乙基酮稀釋於實施例 1 中使用之組成物例 1，塗佈在 PET 薄膜上且在 80℃ 下乾燥 30 分鐘，形成厚 20 μ m 之感光性樹脂組成物層。進而於其上貼合覆蓋薄膜獲得乾膜。隨後，剝離覆蓋薄膜，在形成圖型之銅箔基板上熱層合薄膜，接著，在與實施例 1 之塗膜特性評價中所用基板相同之條件下曝光。曝光後剝離載體薄膜，且在 150℃ 之熱風乾燥機中進行加熱硬化 60 分鐘，製作試驗基板。以上述試驗方法及評價方法，對具有所得硬化皮膜之試驗基板進行各種特性之評價試驗。結果示於表 3。

[表 3]

表 3

(組成物例)	例 1
高壓水銀燈曝光感度 (mJ/cm ²)	60
高壓水銀燈直描曝光感度 (mJ/cm ²)	60
355nm 雷射曝光感度 (mJ/cm ²)	70
指觸乾燥性	○
最大顯像壽命 (分)	60
焊料耐熱性	○*
無電解鍍金耐性	○*
耐鹼性	○
PCT 耐性	○
PCBT 耐性	○*
電特性	○*

由實施例 1 及 2 中顯示於表 2 及表 3 中所示結果，含

有本發明之含羧酸之感光性樹脂（A）之光硬化性樹脂組成物，與以往之樹脂相比，感度較高，且顯像性、指觸乾燥性、焊料耐熱性、無電解鍍金耐性、耐鹼性、PCT耐性、PCBT耐性優異，可使用作為光阻劑用油墨。又，判定本發明之光硬化性樹脂組成物對於i線及h線等單色光或雷色光，或者對於高壓水銀燈等紫外線光源，亦可以高感度對應。

公告本

第097142869申請專利範圍修正本

民國 101 年 9 月 20 日修正

十、申請專利範圍

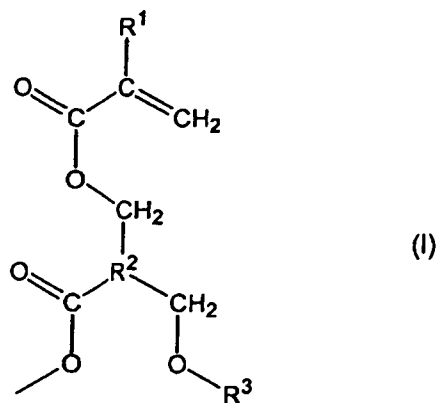
1. 一種鹼可顯像之光硬化性樹脂組成物，其係含有
 (A) 含有以通式 (I) 表示之構造之含羧酸感光性樹脂、

(B) 光聚合起始劑、

(C) 一分子中具有 2 個以上乙烯性不飽和基之化合物之鹼可顯像之光硬化性樹脂組成物，其特徵在於

前述光聚合起始劑(B)之調配量，相對於前述含羧酸感光性樹脂(A)100 質量份，為 0.01~30 質量份，

前述一分子中具有 2 個以上乙烯性不飽和基之化合物(C)之調配量，相對於前述含羧酸感光性樹脂(A)100 質量份，為 1~100 質量份：



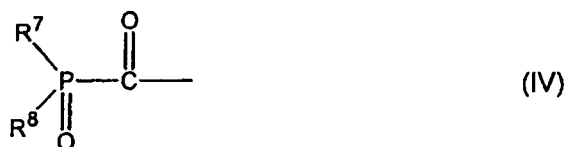
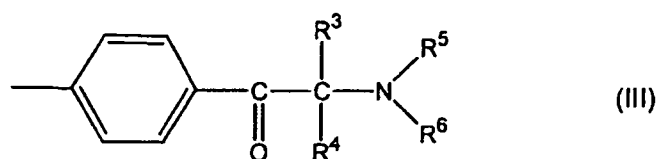
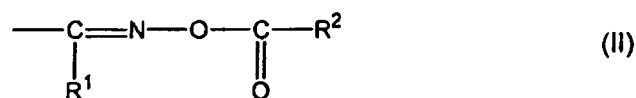
通式 (I) 中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數 2~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基， R^3 表示氫原子、酸酐殘基或(甲基)丙烯酸殘基。

2. 如申請專利範圍第 1 項之鹼可顯像之光硬化性樹脂組成物，其中上述 (B) 光聚合起始劑係選自下列所組成群組之 1 種或 2 種以上之混合物：

含有以下述通式 (II) 表示之構造之肟酯系光聚合起始劑、

含有以下述通式 (III) 表示之構造之胺基苯乙酮系光聚合起始劑；及

含有以下述通式 (IV) 表示之構造之醯基磷氧化物系光聚合起始劑；



通式 (II) ~ (IV) 中， R^1 表示氫原子、苯基（亦可經碳數 1~6 之烷基、苯基或鹵原子取代）、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基（亦可經 1 個以上之羥基取代，烷基鏈中間亦可具有 1 個以上氧原子）、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基（亦可經碳數 1~6 之烷基或苯基取代）；

R^2 表示苯基（亦可經碳數 1~6 之烷基、苯基或鹵原子

取代)、碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基(亦可經 1 個以上之羥基取代, 烷基鏈中間亦可具有 1 個以上氧原子)、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基(亦可經碳數 1~6 之烷基或苯基取代);

R^3 及 R^4 分別獨立表示碳數 1~20 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基或芳基烷基,

R^5 及 R^6 分別獨立表示氫原子、碳數 1~6 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基, 或 R^5 及 R^6 亦可結合而形成環狀烷基醚基,

R^7 及 R^8 分別獨立表示碳數 1~10 之直鏈狀、分支狀或環狀烷基、烷氧基、環己基、環戊基、芳基(亦可經鹵原子、烷基或烷氧基取代)、或 $R-C(=O)-$ 基(其中 R 表示碳數 1~20 之羥基), 但 R^7 及 R^8 兩者均為 $R-C(=O)-$ 基時除外。

3. 如申請專利範圍第 1 項之鹼可顯像之光硬化性樹脂組成物, 其含有相對於前述含羧酸感光性樹脂(A)之羧基 1 當量, 為 0.6~2.5 當量之於分子中具有 2 個以上之環狀醚基及/或環狀硫醚基的(D)熱硬化性成分。

4. 如申請專利範圍第 1 項之鹼可顯像之光硬化性樹脂組成物, 其係進而含有相對於前述含羧酸感光性樹脂(A)100 質量份, 為 0 質量份~5 質量份之(E)著色劑而成的阻焊劑。

5. 一種光硬化性乾膜, 其特徵為其係將申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之光硬化性樹脂組成物塗佈於載體

薄膜上並乾燥而得。

6. 一種硬化物圖型，其係使用由申請專利範圍第 1 至 4 項中任一項之光硬化性樹脂組成物所構成之樹脂層所形成之硬化物圖型，其特徵為該圖型之形成係藉由照射活性能量線而進行。

7. 如申請專利範圍第 6 項之硬化物圖型，其中藉由照射活性能量線而形成圖型，係使用波長 350nm~410nm 之活性能量線而直接描繪者。

8. 一種印刷電路板，其特徵為於銅層上具備申請專利範圍第 6 項之硬化物圖型。