



(21)申請案號：108124756 (22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 24 日

(51)Int. Cl. : *C09D201/00 (2006.01)* *C09D7/40 (2018.01)*
C08K3/22 (2006.01) *H05K3/28 (2006.01)*

(30)優先權：2014/12/26 日本 2014-264995
 2015/08/05 日本 2015-154952

(71)申請人：日商太陽油墨製造股份有限公司(日本) TAIYO INK MFG. CO., LTD. (JP)
 日本

(72)發明人：加藤賢治 KATO, KENJI (JP)；中島孝典 NAKAJIMA, KOSUKE (JP)；嶋宮步
 SHIMAMIYA, AYUMU (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：0 共 61 頁

(54)名稱

硬化性樹脂組成物、乾膜、硬化物以及印刷配線板

(57)摘要

本發明提供可獲得銀電鍍不易變色且因紫外線照射之反射率降低少之硬化物的硬化性樹脂組成物、具有由該組成物所得之樹脂層之乾膜、其硬化物及具有該硬化物之印刷配線板。包含(A)硬化性樹脂、與(B)氧化鈦之硬化性樹脂組成物中，前述硬化性樹脂組成物之硫濃度在 100ppm 以下之硬化性樹脂組成物等。且包含(A)硬化性樹脂、與(B)氧化鈦之硬化性樹脂組成物中，前述硬化性樹脂組成物之固體成份的硫濃度在 130ppm 以下之硬化性樹脂組成物等。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

硬化性樹脂組成物、乾膜、硬化物以及印刷配線板

【技術領域】

[0001] 本發明係關於硬化性樹脂組成物、硬化物及印刷配線板，詳言之，係關於可獲得銀電鍍不易變色且因紫外線照射之反射率降低少之硬化物的硬化性樹脂組成物、具有由該組成物所得之樹脂層之乾膜、其硬化物及具有該硬化物之印刷配線板。

【先前技術】

[0002] 已廣泛進行藉由將硬化性樹脂組成物塗布於印刷配線板等之基材上並硬化，而作為抗蝕劑等之絕緣層（例如專利文獻 1）。硬化性樹脂組成物作為供發光二極體（LED）、電致發光（EL）等之發光元件安裝之印刷配線板之絕緣層加以利用時，大多以可有效利用光之方式，做為高反射率的白色等之硬化性樹脂組成物而構成。

[0003] 又，為了提高可見光之反射率或電極之連接信賴性，而於此等印刷配線板之安裝部之導電迴路表面進行施以銀電鍍之處理（例如專利文獻 2）。銀電鍍預先放置於空氣中時由於會腐蝕變色為黑色，故為了防止因變色所致之明亮度、信賴性、與安裝部等之密著性等之降低，

而進行以變色防止劑處理銀電鍍表面。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0004]

〔專利文獻 1〕日本特開 2005-311233 號公報

〔專利文獻 2〕日本特開 2007-189006 號公報

【發明內容】

〔發明欲解決之課題〕

[0005] 由於僅以變色防止劑無法完全防止銀之腐蝕，故對於防止銀電鍍之變色有進一步改善之餘地。

[0006] 且，由高反射率之硬化性樹脂組成物之硬化物所成之絕緣層於實用時因暴露於紫外線亦有反射率緩緩降低之問題。

[0007] 因此本發明之目的在於提供可獲得銀電鍍不易變色且因紫外線照射之反射率降低少之硬化物的硬化性樹脂組成物、具有由該組成物所得之樹脂層之乾膜、其硬化物及具有該硬化物之印刷配線板。

〔用以解決課題之手段〕

[0008] 本發明人等鑑於上述積極檢討之結果，發現藉由使硬化性樹脂組成物中之硫濃度成為 100ppm 以下，可解決上述課題，因而完成本發明。

又，本發明人等鑑於上述積極檢討之結果，發現藉由

使硬化性樹脂組成物之固體成份之硫濃度成為 130ppm 以下，可解決上述課題，因而完成本發明。

[0009] 亦即，本發明之硬化性樹脂組成物係包含 (A) 硬化性樹脂、與 (B) 氧化鈦之硬化性樹脂組成物，其特徵為前述硬化性樹脂組成物之硫濃度在 100ppm 以下。

[0010] 又，本發明之另一硬化性樹脂組成物係包含 (A) 硬化性樹脂、與 (B) 氧化鈦之硬化性樹脂組成物，其特徵為前述硬化性樹脂組成物之固體成份之硫濃度在 130ppm 以下。

[0011] 本發明之硬化性樹脂組成物較好進而包含 (C) 光聚合起始劑。

[0012] 本發明之硬化性樹脂組成物較好係用於塗布於銅上。

[0013] 本發明之乾膜，其特徵為具有樹脂層，該樹脂層為將前述硬化性樹脂組成物塗布於薄膜上，並乾燥所得。

[0014] 本發明之硬化物，其特徵為藉由光照射以及加熱中至少任一者將前述硬化性樹脂組成物或前述乾膜的樹脂層硬化所得。

[0015] 本發明之印刷配線板，其特徵為具有前述硬化物。

[0016] 本發明之印刷配線板較好導電迴路之一部份經銀電鍍處理。

〔發明效果〕

[0017] 依據本發明，可提供可獲得銀電鍍不易變色且因紫外線照射之反射率降低少之硬化物的硬化性樹脂組成物、具有由該組成物所得之樹脂層之乾膜、其硬化物及具有該硬化物之印刷配線板。

【實施方式】

[0018] 本發明之第一實施樣態之硬化性樹脂組成物係包含（A）硬化性樹脂、與（B）氧化鈦之硬化性樹脂組成物，其特徵為前述硬化性樹脂組成物之硫濃度在 100ppm 以下。本發明之第二實施樣態之硬化性樹脂組成物係包含（A）硬化性樹脂、與（B）氧化鈦之硬化性樹脂組成物，其特徵為前述硬化性樹脂組成物之固體成份之硫濃度在 130ppm 以下。詳細機制雖不明確，但由本發明之硬化性樹脂組成物所得之硬化物不僅可減低設於印刷配線板之銀電鍍之變色，亦可抑制硬化物因紫外線照射引起之反射率降低。

[0019] 本發明中所謂硬化物係指對硬化性樹脂組成物使用光或熱之能量而硬化。且，該硬化物中，稀釋溶劑或水等之液體為 0.1 質量%以下。藉由光之硬化，並未指定光源，只要可引起硬化性樹脂組成物之自由基反應者即可，其中期望為金屬鹵素燈或高壓水銀燈。作為光之能量，較好為 $5\sim 4000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，更好為 $20\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。藉由

熱之硬化，只要為使用熱風循環式乾燥爐、IR 爐、加熱板、強制烘箱等使硬化性樹脂組成物熱硬化者即可。硬化溫度較好為 50~250℃，更好為 70 ~200℃。硬化時間較好為 5~180 分鐘，更好為 15~120 分鐘。

[0020] 作為抑制硬化物之因紫外線照射所致之反射率降低之以往方法，舉例為使用不含芳香環之樹脂等之特定構造之樹脂，但亦會導致顯像性或耐熱性降低。依據本發明之硬化性樹脂組成物，即使不使用特定構造之樹脂，亦可獲得反射率降低較少之硬化物。

[0021] 又，以往之鹼顯像型之硬化性樹脂組成物中，若為了提高反射率而高填充氧化鈦，則由於氧化鈦之比重較重，故亦有難以顯像之課題，但本發明之硬化性樹脂組成物作為鹼顯像型之硬化性樹脂組成物時，顯像性亦優異。

[0022] 本發明中，所謂硬化性樹脂組成物之固體成份之硫濃度意指溶劑自硬化性樹脂組成物揮發之狀態之硫濃度，無溶劑時意指其狀態之硫濃度。

[0023] 本發明之第一實施樣態之硬化性樹脂組成物之硫濃度較好為 70 ppm 以下，更好為 50ppm 以下。又，本發明之第二實施樣態之硬化性樹脂組成物之固體成份之硫濃度較好為 100ppm 以下，更好為 80ppm 以下。本發明中，硫濃度可依據規格「BS EN 14582:2007」測定。作為前處理只要使用石英管燃燒法即可，且含量之測定係使用離子層析法即可。

[0024] 本發明之第一實施樣態之硬化性樹脂組成物之硫濃度及本發明之第二實施樣態之硬化性樹脂組成物之固體成份之硫濃度可藉由調配較多之硫含量少的成分而分別調整至 100ppm 以下及 130ppm 以下。尤其，於含有作為白色著色劑之氧化鈦之白色或灰色之硬化性樹脂組成物中，為了高填充氧化鈦，重要的是使用硫濃度低的氧化鈦。例如於製造過程尤其是表面處理之中和時使用硫酸之氧化鈦有硫含量高的傾向。

[0025] 其次，針對本發明之硬化性樹脂組成物之各成份加以說明。又，本說明書中，所謂（甲基）丙烯酸酯係對丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及該等之混合物之總稱，關於其他類似表現亦同樣。

[0026]

〔（A）硬化性樹脂〕

本發明之硬化性樹脂組成物含有（A）硬化性樹脂。本發明所用之（A）硬化性樹脂為（A-1）熱硬化性樹脂或（A-2）光硬化性樹脂，亦可為該等之混合物。且，（A）硬化性樹脂於構造中可具有亦可不具有芳香環。

[0027] （A）硬化性樹脂較好於樹脂合成之原料（例如起始原料）中不含硫原子。（A）硬化性樹脂之硫濃度較好為 200ppm 以下，更好為 90ppm 以下。

[0028]

（（A-1）熱硬化性樹脂）

作為（A-1）熱硬化性樹脂只要為藉由加熱而硬化並

顯示電絕緣性之樹脂即可，舉例為例如環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、三聚氰胺樹脂等。尤其，本發明中，可較好地使用環氧化合物與氧雜環丁烷化合物，亦可併用該等。

[0029] 作為上述環氧化合物，可使用具有 1 個以上環氧基之習知慣用之化合物，其中較好為具有 2 個以上環氧基之化合物。例如丁基縮水甘油醚、苯基縮水甘油醚、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等之單環氧化合物等之單環氧化合物，雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 F 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、脂環式環氧樹脂、三羥甲基丙烷聚縮水甘油醚、苯基-1,3-二縮水甘油醚、聯苯-4,4'-二縮水甘油醚、1,6-己二醇二縮水甘油醚、乙二醇或丙二醇之二縮水甘油醚、山梨糖醇聚縮水甘油醚、參(2,3-環氧基丙基)異氰尿酸酯、三縮水甘油基參(2-羥基乙基)異氰尿酸酯等之 1 分子中具有 2 個以上環氧基之化合物。該等可配合要求特性而單獨或組合 2 種以上使用。

[0030] 作為具有 2 個以上環氧基之化合物，具體而言，舉例為三菱化學(股)製之 jER828、jER834、jER1001、jER1004，DIC(股)製之 Epiclon 840、Epiclon 850、Epiclon 1050、Epiclon 2055，新日鐵住金化學(股)製之 EPOTOT YD-011、YD-013、YD-127、YD-128，日本道化學(股)製之 D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664，住友化學(股)製之 Sumi-epoxy

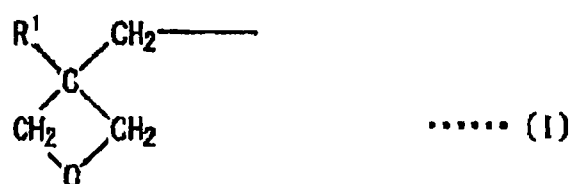
ESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128，旭化成工業（股）製之 A.E.R.330、A.E.R.331、A.E.R.661、A.E.R.664 等（均為商品名）之雙酚 A 型環氧樹脂；三菱化學（股）製之 jERYL 903，DIC（股）製之 Epiclone 152、Epiclon 165，新日鐵住金化學（股）製之 EPOTOT YDB-400、YDB-500，日本道化學（股）製之 D.E.R.542，住友化學（股）製之 Sumi-epoxy ESB-400、ESB-700，旭化成工業（股）製之 A.E.R.711、A.E.R.714 等（均為商品名）之溴化環氧樹脂；三菱化學（股）製之 jER 152、jER 154，日本道化學（股）製之 D.E.N.431、D.E.N.438，DIC（股）製之 Epiclone N-730、Epiclon N-770、Epiclon N-865，新日鐵住金化學（股）製之 EPOTOT YDCN-701、YDCN-704，日本化藥（股）製之 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、NC-3000，住友化學（股）製之 Sumi-epoxy ESCN-195X、ESCN-220，旭化成工業（股）製之 A.E.R. ECN-235、ECN-299，新日鐵住金化學（股）製之 YDCN-700-2、YDCN-700-3、YDCN-700-5、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-704A，DIC（股）製之 Epiclone N-680、N-690、N-695（均為商品名）之酚醛清漆型環氧樹脂；DIC（股）製之 Epiclone 830，三菱化學（股）製之 jER 807，新日鐵住金化學（股）製之 EPOTOT YDF-170、YDF-175、YDF-2004 等（均為商品名）之雙酚 F 型環氧樹脂；新日鐵住金化學（股）製之

EPOTOT ST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等之氫化雙酚 A 型環氧樹脂；三菱化學（股）製之 jER 604，新日鐵住金化學（股）製之 EPOTOT YH-434；住友化學（股）製之 Sumi-epoxy ELM-120 等（均為商品名）之縮水甘油胺型環氧樹脂；乙內醯脲型環氧樹脂；Dicel（股）製之 Celloxide 2021 等（均為商品名）之脂環式環氧樹脂；三菱化學（股）製之 YL-933，日本道化學（股）製之 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；三菱化學（股）製之 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（股）製之 EBPS-200，ADEKA（股）製之 EPX-30，DIC（股）製之 EXA-1514（商品名）等之雙酚 S 型環氧樹脂；三菱化學（股）製之 jER 157S（商品名）等之雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；三菱化學（股）製之 jERYL-931（均為商品名）之四羥苯基乙烷型環氧樹脂；日產化學工業（股）製之 TEPIC 等（均為商品名）等之雜環式環氧樹脂；日油（股）製之 Blenmer DGT 等之二縮水甘油基苯二甲酸酯樹脂；新日鐵住金化學（股）製之 ZX-1063 等之四縮水甘油基二甲苯醯基乙烷樹脂；新日鐵住金化學（股）製之 ESN-190、ESN-360，DIC（股）製之 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等之含萘基之環氧樹脂；DIC（股）製之 HP-7200、HP-7200H 等之具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂；日油（股）製之 CP-50S、CP-50M 等之

縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚物系環氧樹脂；進而有環己基馬來醯亞胺與縮水甘油基甲基丙烯酸酯之共聚合環氧樹脂；CTBN 改質之環氧樹脂（例如，新日鐵住金化學（股）製之 YR-102、YR-450 等）等，但並不限於該等。該等中，尤其基於變色耐性優異較好為雙酚 A 型環氧樹脂、雜環式環氧樹脂或該等之混合物。

該等環氧樹脂可單獨使用 1 種亦可組合 2 種以上使用。

[0031] 其次，針對氧雜環丁烷化合物加以說明。作為含有以下述通式 (I)：



（式中， R^1 表示氫原子或碳數 1~6 之烷基）表示之氧雜環丁烷環之氧雜環丁烷化合物之具體例，舉例為 3-乙基-3-羥基甲基氧雜環丁烷（東亞合成（股）製，商品名 OXT-101）、3-乙基-3-（苯氧基甲基）氧雜環丁烷（東亞合成（股）製，商品名 OXT-211）、3-乙基-3-（2-乙基己氧基甲基）氧雜環丁烷（東亞合成（股）製，商品名 OXT-212）、1,4-雙{[(3-乙基-3-氧雜環丁基)甲氧基]甲基}苯（東亞合成（股）製，商品名 OXT-121）、雙（3-乙基-3-氧雜環丁基甲基）醚（東亞合成（股）製，商品名 OXT-221）等。再者，亦舉例為酚酚醛清漆型之氧雜環丁烷化合物等。該等氧雜環丁烷化合物可與上述環氧化合

物併用，且亦可單獨使用。

[0032]

((A-2) 光硬化性樹脂)

其次，作為 (A-2) 光硬化性樹脂，只要為藉由活性能量線照射而硬化並顯示電絕緣性之樹脂即可，尤其，本發明中，較好使用分子中具有 1 個以上乙烯性不飽和鍵之化合物。

[0033] 作為具有乙烯性不飽和鍵之化合物可使用習知慣用之光聚合性寡聚物及光聚合性乙烯基單體等。該等光聚合性寡聚物舉例為不飽和聚酯系寡聚物、(甲基)丙烯酸酯系寡聚物等。作為(甲基)丙烯酸酯系寡聚物，舉例為酚酚醛清漆環氧(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛清漆環氧(甲基)丙烯酸酯、雙酚型環氧(甲基)丙烯酸酯等之環氧(甲基)丙烯酸酯，胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧基胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯改質之(甲基)丙烯酸酯等。

[0034] 作為光聚合性乙烯基單體為習知慣用者，舉例為苯乙烯、氯苯乙烯、 α -甲基苯乙烯等之苯乙烯衍生物；乙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯或苯甲酸乙烯酯等之乙烯酯類；乙烯基異丁基醚、乙烯基正-丁基醚、乙烯基第三丁基醚、乙烯基正-戊基醚、乙烯基異戊基醚、乙烯基正-十八烷基醚、乙烯基環己基醚、乙二醇單丁基乙烯醚、三乙二醇單甲基乙烯基醚等之乙烯基醚類；丙烯醯胺、甲基丙

烯醯胺、N-羥基甲基丙烯醯胺、N-羥基甲基甲基丙烯醯胺、N-甲氧基甲基丙烯醯胺、N-乙氧基甲基丙烯醯胺、N-丁氧基甲基丙烯醯胺等之(甲基)丙烯醯胺類；三烯丙基異氰尿酸酯、鄰苯二甲酸二烯丙酯、間苯二甲酸二烯丙酯等之烯丙基化合物；(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸四氫糠酯、(甲基)丙烯酸異冰片酯、(甲基)丙烯酸苯酯、(甲基)丙烯酸苯氧基乙酯等之(甲基)丙烯酸之酯類；(甲基)丙烯酸羥基乙酯、(甲基)丙烯酸羥基丙酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸羥基烷酯類；(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯等之烷氧基烷二醇單(甲基)丙烯酸酯類；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯類，新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等之伸烷基多元醇聚(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、乙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯等之聚氧烷二醇聚(甲基)丙烯酸酯類；羥基特戊酸新戊二醇酯二(甲基)丙烯酸酯等之聚(甲基)丙烯酸酯類；參[(甲基)丙烯醯氧基乙基]異氰尿酸酯等之異氰尿酸酯型聚(甲基)丙烯酸酯類等。該等可配合要求特定而單獨或組合 2 種以上使用。

[0035] 又，將本發明之組成物作成鹼顯性型感光性樹脂組成物時，作為(A)硬化性樹脂，較好使用含羧基之樹脂。含羧基之樹脂可為具有乙烯性不飽和基之含羧基之感光性樹脂，且亦可不具有芳香環。

[0036] 本發明之組成物中可用之含羧基之樹脂具體例舉例為如下列舉之化合物(寡聚物及聚合物之任一者)。

[0037] (1) (甲基)丙烯酸等之不飽和羧酸與苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸低級烷酯、異丁烯等之含不飽和基之化合物之共聚合所得之含羧基樹脂。該含羧基之樹脂具有芳香環時，只要不飽和羧酸及含不飽和基之化合物之至少一種具有芳香環即可。

[0038] (2) 脂肪族二異氰酸酯、分支脂肪族二異氰酸酯、脂環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等之二異氰酸酯與二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等之含羧基之二醇化合物及聚碳酸酯系多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚烯烴系多元醇、丙烯酸系多元醇、雙酚A系環氧烷加成物二醇、具有酚性羥基及醇性羥基之化合物等之二醇化合物之聚加成反應所得之含羧基之胺基甲酸酯樹脂。該含羧基之胺基甲酸酯樹脂具有芳香環時，只要二異氰酸酯、含羧基之二醇化合物及二醇化合物之至少一種具有芳香環即可。

[0039] (3) 脂肪族二異氰酸酯、分支脂肪族二異氰酸酯、脂環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等之二異氰

酸酯化合物與聚碳酸酯系多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚烯烴系多元醇、丙烯酸系多元醇、雙酚 A 系環氧烷加成物二醇、具有酚性羥基及醇性羥基之化合物等之二醇化合物之聚加成反應所得之於胺基甲酸酯樹脂之末端與酸酐反應而成之含有末端羧基之胺基甲酸酯樹脂。該含羧基之胺基甲酸酯樹脂具有芳香環時，只要二異氰酸酯化合物、二醇化合物及酸酐之至少一種具有芳香環即可。

[0040] (4) 二異氰酸酯與雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、聯二甲酚型環氧樹脂、聯酚型環氧樹脂等之 2 官能環氧樹脂之 (甲基) 丙烯酸酯或其部份酸酐改質物、含羧基之二醇化合物及二醇化合物之聚加成反應所得之感光性含羧基之胺基甲酸酯樹脂。該感光性含羧基之胺基甲酸酯樹脂具有芳香環時，只要二異氰酸酯、2 官能環氧樹脂之 (甲基) 丙烯酸酯或其部份酸酐改質物、含羧基之二醇化合物及二醇化合物之至少一種具有芳香環即可。

[0041] (5) 上述 (2) 或 (4) 之樹脂合成中，添加 (甲基) 丙烯酸羥基烷酯等之分子中具有 1 個羥基及 1 個以上 (甲基) 丙烯醯基之化合物之末端 (甲基) 丙烯酸化之含羧基之胺基甲酸酯樹脂。該感光性含羧基之胺基甲酸酯樹脂具有芳香環時，分子中具有 1 個羥基及 1 個以上 (甲基) 丙烯醯基之化合物亦可具有芳香環。

[0042] (6) 上述 (2) 或 (4) 之樹脂合成中，添加異佛酮二異氰酸酯與季戊四醇參丙烯酸酯等之莫耳反應物

等之分子中具有 1 個異氰酸酯基與 1 個以上（甲基）丙烯酸醯基之化合物之末端（甲基）丙烯酸化之含羧基之胺基甲酸酯樹脂。該含感光性羧基之胺基甲酸酯樹脂具有芳香環時，分子中具有 1 個異氰酸酯基及 1 個以上（甲基）丙烯酸醯基之化合物亦可具有芳香環。

[0043]（7）使多官能環氧樹脂與（甲基）丙烯酸反應之於側鏈上存在之羥基加成鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐等之二元酸酐之感光性含羧基之樹脂。該感光性含羧基之樹脂含有芳香環時，只要多官能環氧樹脂及二元酸酐之至少一種含有芳香環即可。

[0044]（8）以表氯醇進一步使二官能環氧樹脂之羥基環氧化之多官能環氧樹脂與（甲基）丙烯酸反應，對所生成之羥基加成二元酸酐之感光性含羧基之樹脂。該感光性含羧基之樹脂含有芳香環時，只要二官能環氧樹脂及二元酸酐之至少一種含有芳香環即可。

[0045]（9）使多官能氧雜環丁烷樹脂與二羧酸反應，對所生成之 1 級羥基加成二元酸酐之含羧基之聚酯樹脂。該感光性含羧基之聚酯樹脂含有芳香環時，只要多官能氧雜環丁烷樹脂、二羧酸及二元酸酐之至少一種含有芳香環即可。

[0046]（10）對使 1 分子中具有複數酚性羥基之化合物與環氧乙烷、環氧丙烷等之環氧烷反應而得之反應生成物與含不飽和基之單羧酸反應，使所得之反應生成物與多元酸酐反應而得之含羧基之感光性樹脂。

[0047] (11) 對使 1 分子中具有複數酚性羥基之化合物與碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等之環狀碳酸酯化合物反應而得之反應生成物與含不飽和基之單羧酸反應，使所得之反應生成物與多元酸酐反應而得之含羧基之感光性樹脂。

[0048] (12) 使 1 分子中具有複數之環氧基之環氧化合物與對-羥基苯乙醇等之 1 分子中具有至少 1 個醇性羥基與 1 個酚性羥基之化合物與 (甲基) 丙烯酸等之含不飽和基之單羧酸反應，對所得之反應生成物之醇性羥基與馬來酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、苯偏三酸酐、均苯四酸酐、己二酸等之多元酸酐反應而得之含羧基之感光性樹脂。該感光性含羧基之聚酯樹脂具有芳香環時，只要環氧化合物、1 分子中具有至少 1 個醇性羥基與 1 個酚性羥基之化合物、含不飽和基之單羧酸及多元酸酐之至少一種具有芳香環即可。

[0049] (13) 對上述 (1) ~ (12) 之任一樹脂進而附加 (甲基) 丙烯酸縮水甘油酯、(甲基) 丙烯酸 α -甲基縮水甘油酯等之分子中具有 1 個環氧基與 1 個以上之 (甲基) 丙烯醯基之化合物而成之感光性含羧基之樹脂。該感光性含羧基之聚胺基甲酸酯樹脂具有芳香環時，只要分子中具有 1 個環氧基與 1 個以上之 (甲基) 丙烯醯基之化合物具有芳香環即可。

[0050] (14) 對含羧基之 (甲基) 丙烯酸系共聚合樹脂反應 1 分子中具有環氧乙烷環與乙烯性不飽和基之化

合物反應而得之感光性含羧基之樹脂。

[0051] (15) 使 1 分子中各具有 1 個環氧基與不飽和雙鍵之化合物與具有不飽和雙鍵之化合物之共聚物與不飽和單羧酸反應，對生成之 2 級羥基反應飽和或不飽和多元酸酐而得之感光性之含羧基之樹脂。

[0052] (16) 使含羥基之聚合物與飽和或不飽和多元酸酐反應後，對生成之羧酸反應 1 分子中各具有 1 個環氧基與不飽和雙鍵之化合物而得之感光性之含羥基及羧基之樹脂。

[0053] 如上述之含羧基之樹脂由於於主鏈/聚合物側鏈具有多數羧基，故可藉由稀鹼性水溶液顯像。

[0054] 又，上述中，若使用例示(14)~(16)或例示(1)中不具有芳香環之(A)含羧基之樹脂，則由於可獲得指觸乾燥性、變色優異之組成物，故較佳。

[0055] 上述含羧基之樹脂之酸價，期望在 20~200mgKOH/g 之範圍，更好為 40~180mgKOH/g 之範圍。若為 20~200mgKOH/g 之範圍，則可獲得塗膜之密著性，鹼顯像變容易，抑制曝光部因顯像液之溶解，不會使線變細至必要以上，且使正常之阻劑圖案之描繪變容易，故較佳。

[0056] 又，本發明所用之含羧基之樹脂之重量平均分子量因樹脂骨架而異，但較好為 2,000~150,000 之範圍。若為該範圍，則無觸黏性良好，曝光後之塗膜耐濕性良好，顯像時不易產生膜減。且，若為上述重量平均分子

量之範圍，則可提高解像度，顯像性良好，且保存安定性良好。更好為 5,000~100,000。重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析儀測定。

[0057] 又，併用環氧樹脂與含羧基之樹脂作為 (A) 硬化性樹脂時，較好對於含羧基之樹脂中所含之羧基 1 當量，環氧樹脂中所含之環氧基當量為 2.0 以下，更好為 1.5 以下。此係因為當量比若小時，有提高顯像性之傾向之故。

[0058]

〔(B) 氧化鈦〕

本發明之硬化性樹脂組成物含有 (B) 氧化鈦。(B) 氧化鈦較好硫濃度為 100ppm 以下，更好為 50ppm 以下。且，亦可使用硫濃度為 100ppm 以下之市售品氧化鈦，硫濃度超過 100ppm 之市售品之氧化鈦可藉由熱處理或化學處理，施以洗淨、燒成等之純化處理而使硫濃度下降後予以調配。此處，(B) 氧化鈦中所含之硫係指藉由分析檢測出之硫全部，包含吸附於 (B) 氧化鈦之硫及作為雜質含於 (B) 氧化鈦之硫。

[0059] (B) 氧化鈦之製造方法可為硫酸法及氯化法之任一者均可，較好為氯化法。進而，較好於製造步驟中不使用硫酸。又，(B) 氧化鈦之表面處理並未特別限定，但於表面處理之中和時，較好為以鹽酸、硝酸、磷酸、乙酸等之硫酸以外之酸處理之氧化鈦。

[0060] 作為氧化鈦，可為金紅石型、銳鈦礦型、斜

方錳礦 (ramsdellite) 型之任一構造之氧化鈦，可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。該等中斜方錳礦型氧化鈦係藉由對斜方錳礦型 $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$ 進行化學氧化而實施鋰脫離處理而獲得。

[0061] 上述中，若使用金紅石型氧化鈦，則可更提高耐熱性，並且難以引起因光照射所致之變色，即使在嚴格使用環境下品質亦不易降低，故較佳。尤其，藉由使用以氧化鋁等之鋁氧化物進行表面處理之金紅石型氧化鈦，可更提高耐熱性。所有氧化鈦中，以鋁氧化物進行表面處理之金紅石型氧化鈦之含量宜為 10 質量%以上，更宜為 30 質量%以上，上限為 100 質量%以下，亦即，亦可為氧化鈦之全量均為以上述鋁氧化物進行表面處理之金紅石型氧化鈦。又，銳鈦礦型氧化鈦由於比金紅石型更為低硬度，故使用銳鈦礦型氧化鈦時，就組成物之成形性之方面變得更良好。

[0062] 硫濃度為 100ppm 以下之市售品的氧化鈦舉例為 Dupont 公司製 R-931、CRISTAL 公司製 Tiona595、堺化學工業(股)製 SX3103 等。

[0063] 此種 (B) 氧化鈦之調配量，相對於硬化性樹脂組成物中之固體成份 (硬化性樹脂組成物含有有機溶劑時，為有機溶劑除外之成份) 較好為 5~80 質量%之範圍，更好為 10~70 質量%之範圍。作為 (B) 氧化鈦，若使用 2 種以上之氧化鈦，則由於反射率變高故較佳。該情況下，各氧化鈦之硫濃度較好分別為 100ppm 以下，且，

更好各氧化鈦之硫濃度之和為 100ppm 以下。

[0064] 本發明之硬化性樹脂組成物亦可含有氧化鈦以外之其他白色著色劑。作為其他白色著色劑，舉例為氧化鋅、鈦酸鉀、氧化鋯、氧化銻、鉛白、硫化鋅、鈦酸鉛等。

[0065] 本發明之硬化性樹脂組成物在不損及本發明效果之範圍內，且在硬化性樹脂組成物之硫濃度未超過 100ppm 之範圍內，亦可含有硫濃度超過 100ppm 之氧化鈦。硫濃度超過 100ppm 之氧化鈦舉例為石原產業（股）製 CR-58、CR-90、R-630，堺化學工業（股）製 R-21 等。

[0066]

〔（C）光聚合起始劑〕

本發明之硬化性樹脂組成物中，使用（A-2）光硬化性樹脂時，較好進而添加（C）光聚合起始劑。作為（C）光聚合起始劑，只要為作為光聚合起始劑或光自由基產生劑而習知之光聚合起始劑，則可使用任一者。

[0067] 作為（C）光聚合起始劑舉例為例如雙-（2,6-二氯苯甲醯基）苯基氧化膦、雙-（2,6-二氯苯甲醯基）-2,5-二甲基苯基氧化膦、雙-（2,6-二氯苯甲醯基）-4-丙基苯基氧化膦、雙-（2,6-二氯苯甲醯基）-1-萘基苯基氧化膦、雙-（2,6-二甲氧基苯甲醯基）苯基氧化膦、雙-（2,6-二甲氧基苯甲醯基）-2,4,4-三甲基戊基氧化膦、雙-（2,6-二甲氧基苯甲醯基）-2,5-二甲基苯基氧化膦、雙-（2,4,6-

三甲基苯甲醯基) 苯基氧化磷 (日本 BASF (股) 製, IRGACURE819) 等之雙醯基氧化磷類; 2,6-二甲氧基苯甲醯基二苯基氧化磷、2,6-二氯苯甲醯基二苯基氧化磷、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基次磷酸甲酯、2-甲基苯甲醯基二苯基氧化磷、特戊醯基苯基次磷酸異丙酯、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基氧化磷 (日本 BASF (股) 製, DAROCUR TPO) 等之單醯基氧化磷類; 1-羥基-環己基苯基酮、1-[4-(2-羥基乙氧基) 苄基]-2-羥基-2-甲基-1-丙烷-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基丙醯基) 苄基] 苄基}-2-甲基-丙烷-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苄基丙烷-1-酮等之羥基苯乙酮類; 苯偶因、聯苯醯、苯偶因甲醚、苯偶因乙醚、苯偶因正丙醚、苯偶因異丙醚、苯偶因正丁醚等之苯偶因類; 苯偶因烷醚類; 二苯甲酮、對-甲基二苯甲酮、米氏酮、甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-雙二乙胺基二苯甲酮等之二苯甲酮類; 苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苄基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苄基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基) 苄基]-2-嗎啉-1-丙酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉基苄基)-丁酮-1、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苄基) 甲基]-1-[4-(4-嗎啉基) 苄基]-1-丁酮、N,N-二甲胺基苯乙酮等之苯乙酮類; 噻噸酮、2-乙基噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、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之噻噸酮類; 蔥醌、氯蔥醌、2-甲基蔥醌、2-乙基蔥醌、2-第三丁基蔥醌、1-氯蔥醌、

2-戊基蒽醌、2-胺基蒽醌等之蒽醌類；苯乙酮二甲基縮醛、苄基二甲基縮醛等之縮醛類；4-二甲胺基苯甲酸乙酯、苯甲酸 2-(二甲胺基)乙酯、對-二甲基苯甲酸乙酯等之苯甲酸酯類；1,2-辛二醇,1-[4-(苯硫基)-, 2-(O-苯甲醯基肟)],乙酮、1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基肟)等之肟酯類；雙(η^5 -2,4-還戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-丙-1-基)苯基)鈦、雙(二環戊二烯基)-雙[2,6-二氟-3-(2-(1-ピル-1-基)乙基)苯基]鈦等之二茂鈦類；苯基二硫化物 2-硝基蒽、酪脂(butyroin)、茴香偶因乙醚(anisoin ethyl ether)、偶氮雙異丁腈、四甲基秋蘭姆二硫化物等。以上之光聚合起始劑可單獨使用 1 種，亦可組合 2 種以上使用。

[0068] 上述中，雙醯基氧化膦類或單醯基氧化膦類等之醯基氧化膦類系光聚合起始劑由於觸黏性少、變色抑制效果優異故較佳。其中，使用雙醯基氧化膦類時，基於可更提高感度及無觸黏性之方面則較佳。

[0069] (C) 光聚合起始劑之調配量，以固體成份換算，相對於(A)硬化性樹脂 100 質量份，為 0.1~50 質量份。藉由以該範圍調配(C)光聚合起始劑，於銅上之光硬化性變充分，塗膜之硬化性變良好，耐藥品性等之塗膜特性提高，且深部硬化性亦提高。更好，相對於(A)硬化性樹脂 100 質量份，為 1~40 質量份。

[0070] (C) 光聚合起始劑較好使用構造中不含硫原

子者。

[0071]

{ (D-1) 硬化劑及 (D-2) 硬化觸媒 }

本發明之硬化性樹脂組成物中，使用 (A-1) 熱硬化性樹脂時，可進而添加 (D-1) 硬化劑及 (D-2) 硬化觸媒之任一種。

[0072] 作為 (D-1) 硬化劑，舉例為多官能酚化合物、聚羧酸及其酸酐、脂肪族或芳香族之一級或二級胺、聚醯胺樹脂、異氰酸酯化合物、聚硫醇化合物等。該等中，多官能酚化合物以及聚羧酸及其酸酐基於作業性、絕緣性方面，可較好地使用。

[0073] 作為多官能酚化合物，若為一分子中具有 2 個以上酚性羥基之化合物即可，可使用習知慣用者。可具體舉例為酚酚醛清漆樹脂、甲酚酚醛清漆樹脂、雙酚 A、丙烯酸化雙酚 A、雙酚 F、雙酚 A 之酚醛清漆樹脂、乙烯基酚共聚合樹脂等，基於反應性高提高耐熱性之效果高，特別以雙酚 A 較佳。此種多官能酚化合物係在適當硬化觸媒存在下，與環氧化合物及氧雜環丁烷化合物之至少 1 種進行加成反應。

[0074] 作為聚羧酸及其酸酐係一分子中具有 2 個以上羧基之化合物及其酸酐，舉例為例如 (甲基) 丙烯酸之共聚物、馬來酸酐之共聚物、二元酸之縮合物等。作為市售品，舉例為 BASF 公司製之 JONCRYL (商品群名)、SARTOMER 之 SMA 樹脂 (商品群名)、新日本理化公司

製之庚二酸酐等。

[0075] 該等 (D-1) 硬化劑之調配率以通常所用之量的比例即已充分，相對於 (A-1) 熱硬化性樹脂 100 質量份，較好為 1~200 質量份，更好為 10~100 質量份。

[0076] 又，(D-2) 硬化觸媒係於環氧化合物及氧雜環丁烷化合物等之熱硬化性樹脂與 (D-1) 硬化劑之反應中可成為硬化觸媒之化合物或不使用硬化劑時可成為聚合觸媒之化合物。作為硬化觸媒具體舉例為例如三級胺、三級胺鹽、四級鎘鹽、三級磷、冠狀醚錯合物即磷內鎘等。可自該等中任意單獨使用或組合 2 種以上使用。

[0077] 其中尤其可較好地舉例商品名 2E4MZ、C11Z、C17Z、2PZ 等之咪唑類，或商品名 2MZ-A、2E4MZ-A 等之咪唑之嗪化合物，商品名 2MZ-OK、2PZ-OK 等之咪唑之異氰尿酸鹽，商品名 2PHZ、2P4MHZ 等之咪唑羥基甲基體（商品名均為四國化成工業（股）製），二氰二醯胺及其衍生物、三聚氰胺及其衍生物、二胺基丙二腈及其衍生物、二伸乙三胺、三伸乙四胺、四伸乙五胺、雙（六亞甲基）三胺、三乙醇胺、二胺基二苯基甲烷、有機酸二醯肼等之胺類，1,8-二氮雜雙環[5,4.0]十一碳烯-7（商品名 DBU，SAN APRO（股）製），3,9-雙（3-胺基丙基）-2,4,8,10-四氧雜螺[5,5]十一烷（商品名 ATU，味之素（股）製）或三苯基磷、三環己基磷、三丁基磷、甲基二苯基磷等之有機磷化合物等。

[0078] 該等 (D-2) 硬化觸媒之調配量以通常比例即

已足夠，相對於（A）硬化性樹脂 100 質量份，較好為 0.05~10 質量份，更好為 0.1~6 質量份。

[0079]

〔（E）抗氧化劑〕

本發明之硬化性樹脂組成物較好進而含有（E）抗氧化劑。

藉由含有（E）抗氧化劑，除了可獲得防止硬化性樹脂等之氧化劣化，抑制變色之效果以外，亦可提高耐熱性，並且亦可獲得解像性（線寬再現性）良好之效果。亦即，使用（B）氧化鈦時，因反射光而有使解像性惡化之情況，但藉由含有（E）抗氧化劑，成為可獲得良好解像性者。

[0080] （E）抗氧化劑有使產生之自由基無效化般之自由基捕捉劑、或使產生之過氧化物分解為無害物質且不產生新的自由基般之過氧化物分解劑等，可單獨使用 1 種亦可組合 2 種以上使用。

[0081] 具體而言，作為自由基捕捉劑發揮作用之（E）抗氧化劑舉例為例如氫醌、4-第三丁基兒茶酚、2-第三丁基氫醌、氫醌單甲醚、2,6-二第三丁基-對-甲酚、2,2-亞甲基-雙（4-甲基-6-第三丁基酚）、1,1,3-參（2-甲基-4-羥基-5-第三丁基苄基）丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-參（3,5-二-第三丁基-4-羥基苄基）苯、1,3,5-參（3',5'-二-第三丁基-4-羥基苄基）-S-三嗪-2,4,6-（1H,3H,5H）三酮等之酚系化合物、氫醌單甲醚、苯醌等之醌系化合物，雙

(2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基)癸二酸酯、吩噻嗪等之胺系化合物等。作為市售品，可使用例如 IRGANOX1010 (以上為日本 BASF (股) 製，商品名) 等。

[0082] 又，作為過氧化物分解劑發揮作用之 (E) 抗氧化劑舉例為例如磷酸三苯酯等之磷系化合物等。

[0083] 上述中，使用酚系抗氧化劑時，基於更進一步獲得變色之抑制效果、耐熱性提高及良好解像性之方面而言係較佳。

[0084] 使用 (E) 抗氧化劑時之其調配量，相對於 (A) 硬化性樹脂 100 質量份，較好為 0.01 質量份~10 質量份，更好為 0.01~5 質量份。藉由使 (E) 抗氧化劑之調配量為 0.01 質量份以上，可確實獲得添加上述抗氧化劑之效果，另一方面，藉由成為 10 質量份以下，不會阻礙光反應而可獲得良好之鹼顯像性，亦可良好地確保指觸乾燥性或塗膜物性。

[0085] 又，(E) 抗氧化劑尤其是酚系抗氧化劑與耐熱安定劑併用，有發揮進一步效果之情況，因此本發明之樹脂組成物中，亦可調配耐熱安定劑。

[0086] 作為耐熱安定劑可舉例磷系、羥基胺系耐熱安定劑等。上述耐熱安定劑可單獨使用 1 種，亦可併用 2 種以上。

[0087] 使用耐熱安定劑時之其調配量，相對於 (A) 硬化性樹脂 100 質量份，較好為 0.01 質量份~10 質量份，更好為 0.01~5 質量份。

[0088] 本發明之硬化性樹脂組成物亦可含有填充劑。填充劑係為了提高所得硬化物之物理強度而使用。填充劑並未特別限制，可使用習知慣用之填充劑例如氧化矽、結晶性氧化矽、紐因堡矽土、氫氧化鋁、玻璃粉末、滑石、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、天然雲母、合成雲母、氫氧化鋁、硫酸鋇、鈦酸鋇、氧化鐵、非纖維狀玻璃、水滑石、礦物棉、矽酸鋁、矽酸鈣、鋅白等之無機顏料等，但填充劑較好不含硫。

[0089] 使用填充劑時之其調配量相對於(A)硬化性樹脂 100 質量份為 0.1~300 質量份。

[0090] 本發明之硬化性樹脂組成物亦可含有反應性稀釋溶劑。反應性稀釋溶劑係為了調整組成物之黏度並且提高作業性，同時提高交聯密度、提高密著性等而使用，可使用光硬化性單體等。光硬化性單體可使用上述之光聚合性乙烯基單體等。反應性稀釋溶劑較好於樹脂合成原料(起始原料)中不含硫原子。

[0091] 此等反應性稀釋溶劑之調配率相對於(A)硬化性樹脂 100 質量份較好為 1~100 質量份，更好為 1~70 質量份之比例。藉由設為上述調配率之範圍，可提高光硬化性，使圖型形成變容易，亦可提高硬化膜強度。

[0092] 又，本發明之硬化性樹脂組成物中，基於組成物之調製或塗布於基板或載體膜時之黏度調整等之目的，可含有有機溶劑。作為有機溶劑可使用甲基乙基酮、環己酮等酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等之芳香族烴

類；溶纖素、甲基溶纖素、丁基溶纖素、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二乙醚、二乙二醇單甲醚乙酸指、三丙二醇單甲醚等之二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、溶纖素乙酸酯、丁基溶纖素乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、碳酸伸丙酯等之酯類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴類；石油醚、石油腦、溶劑石油腦等之石油系溶劑等之習知慣用之有機溶劑。該等有機溶劑可單獨使用或可組合兩種以上使用。

[0093] 再者，本發明之硬化性樹脂組成物中，亦可調配電子材料領域中之習知慣用之其他添加劑。作為其他添加劑，舉例為熱聚合抑制劑、紫外線吸收劑、矽烷偶合劑、可塑劑、難燃劑、抗靜電劑、抗老化劑、抗菌/防霉劑、消泡劑、調平劑、增黏劑、密著性賦予劑、流變性賦予劑、其他著色劑、光聚合助劑、增感劑、硬化促進劑、脫模劑、表面處理劑、分散劑、分散助劑、表面改質劑、安定劑、螢光體等。

[0094] 本發明之硬化性樹脂組成物可乾膜化使用亦可作為液狀使用。作為液狀使用時，可為 1 液性亦可為 2 液性以上。尤其包含 (A) 硬化性樹脂與 (B) 氧化鈦以外之成份作成 2 液以上時，(A) 硬化性樹脂與 (B) 氧化鈦可調配於同一製劑亦可調配於不同製劑。

[0095] 其次，本發明之乾膜係具有將本發明之硬化

性樹脂組成物塗布於載體膜上並乾燥而得之樹脂層。形成乾膜時，首先，以上述有機溶劑稀釋本發明之硬化性樹脂組成物調整為適當黏度後，藉由缺角輪塗布器、刮刀塗布器、唇模塗布器、桿塗布器、擠壓塗布器、逆輥塗布器、轉移輥塗布器、凹版塗布器、噴霧塗布器等，於載體膜上塗布均一厚度。隨後，使所塗布之組成物通常在 50~130℃之溫度乾燥 1~30 分鐘，可形成樹脂層。關於塗布膜厚並未特別限制，但一般乾燥後之膜厚，於 10~150 μm ，較好於 20~60 μm 之範圍適當選擇。

[0096] 作為載體膜係使用塑膠膜，例如可使用聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 等之聚酯膜，聚醯亞胺膜、聚醯胺醯亞胺膜、聚丙烯膜、聚苯乙烯膜等。關於載體膜之厚度並未特別限制，一般在 10~150 μm 之範圍適當選擇。

[0097] 於載體膜上形成由本發明之硬化性樹脂組成物所成之樹脂層後，為了防止於膜表面附著塵埃等，較好進而於膜表面層合可剝離之上覆膜。作為可剝離之上覆膜可使用例如聚乙烯膜或聚四氟乙烯膜、聚丙烯膜、表面處理之紙等。作為上覆膜只要於剝離上覆膜時，比樹脂層與載體膜之接著力小者即可。

[0098] 又，本發明中，只要藉由於上述保護膜上塗布本發明之硬化性樹脂組成物並乾燥而形成樹脂層，並於其表面層合載體膜者即可。亦即，本發明中製造乾膜時用以塗布本發明之硬化性樹脂組成物之膜亦可使用載體膜及保護膜之任一者。

[0099] 又，本發明之硬化性樹脂組成物作為光硬化性熱硬化性組成物使用時，係對塗布該組成物並使溶劑揮發乾燥後所得之樹脂層進行曝光（光照射），而使曝光部（光照射之部份）硬化。具體而言，係藉由接觸式或非接觸方式，通過形成有圖案之光罩選擇性利用活性能量線曝光或利用雷射直接曝光機直接圖案曝光，利用稀鹼水溶液（例如 0.3~3 質量%碳酸鈉水溶液）使未曝光部顯像，而形成阻劑圖案。進而加熱至約 100~180℃ 之溫度而熱硬化（後硬化），可形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密著性、電特性等諸特性優異之硬化皮膜（硬化物）。

[0100] 本發明之硬化性樹脂組成物作為熱硬化性組成物使用時，藉由塗布該組成物，使溶劑揮發乾燥後，加熱至約 100~180℃ 之溫度而熱硬化，可形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密著性、電特性等諸特性優異之硬化皮膜（硬化物）。

[0101] 又，本發明之硬化性樹脂組成物作為光硬化性組成物使用時，藉由塗布該組成物，使溶劑揮發乾燥後進行曝光（光照射），而使曝光部（光照射部份）硬化，藉此可形成硬化皮膜（硬化物）。

[0102] 又，本發明之硬化性樹脂組成物藉由例如使用上述有機溶劑調整至適於塗布方法之黏度，並於基材上，藉由浸漬塗布法、流動塗布法、輥塗布法、棒塗布法、網版印刷法、簾流塗布法等方法塗布後，於約 60~100℃ 之溫度使組成物中所含之有機溶劑揮發乾燥（暫

時乾燥)，可形成無觸黏之樹脂層。且，將上述組成物塗布於載體膜或保護膜上並乾燥作成膜而捲取之乾膜時，藉由層合機等以使本發明之組成物之層與基材接觸之方式貼合於基材上後，剝離載體膜，可形成樹脂層。

[0103] 作為上述基材，除了預先藉由銅等形成迴路之印刷配線板或可撓性印刷配線板以外，又舉例為使用利用紙酚、紙環氧樹脂、玻璃布環氧樹脂、玻璃聚醯亞胺、玻璃布/不織布環氧樹脂、玻璃布/紙環氧樹脂、合成纖維環氧樹脂、氟樹脂/聚乙烯/聚苯醚、聚苯氧化物/異氰酸酯等之高頻迴路用貼銅層合板等之材質，且舉例為全部等級（FR-4 等）之貼銅層合板，此外舉例為金屬基板、聚醯亞胺膜、PER 膜、聚萘二甲酸乙二酯（PEN）膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

[0104] 上述揮發乾燥或熱硬化可使用熱風循環式乾燥爐、IR 爐、加熱板、對流烘箱等（使用具備利用蒸氣之空氣加熱方式之熱源者使乾燥機內之熱風對流接觸之方法及由噴嘴吹附至支撐體之方式）進行。

[0105] 作為上述活性能量線照射所用之曝光機，若為搭載高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、水銀短弧燈等，以 350~450nm 之範圍照射紫外線之裝置即可，進而亦可使用直接描繪裝置（例如自電腦之 CAD 資料以直接雷射描繪圖像之雷射直接顯像裝置）。直接描繪機之燈光源或雷射光源，只要最大波長落於 350~410nm 之範圍即可。用於圖像形成之曝光量係隨膜厚等而異，但一般

可在 $20\sim 1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，較好 $20\sim 800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之範圍內。

[0106] 作為上述顯像方法，可利用浸漬法、淋洗法、噴霧法、刷塗法等，作為顯像液可使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨、胺等之鹼水溶液。

[0107] 本發明之硬化性樹脂組成物，係用以在印刷配線板上形成硬化皮膜，亦即作為印刷配線板用而較好地使用，更好係用以形成永久被膜而使用，進而更好係用以形成抗蝕劑或上覆膜而使用。特佳係用以形成抗蝕劑亦即作為抗蝕劑組成物而使用。又，本發明之硬化性樹脂組成物亦可用以形成焊料擋塊而使用。且，本發明之硬化性樹脂組成物藉由設為白色，而可較好地使用於照明器具或行動終端、個人電腦、電視等之液晶顯示器之背光等中之使自作為其光源使用之發光二極體（LED）或電致發光（EL）發出之光反射之反射板。又，本發明之硬化性樹脂組成物可較好地使用於具有經銀電鍍處理之導電迴路之印刷配線板之形成。為了提高反射率而對反射板施以銀電鍍處理時，亦可較好地使用本發明之硬化性樹脂組成物。

[0108] 本發明之印刷配線板較好係導電迴路之一部份經銀電鍍處理。本發明之硬化性樹脂組成物於光硬化性樹脂組成物時係於曝光/顯像後，且於熱硬化性樹脂組成物時係於圖案印刷後，使露出之導電迴路之一部份進行銀電鍍即可。銀電鍍處理並未特別限定，只要使用以往習知之方法即可。

〔實施例〕

[0109] 以下，使用實施例更詳細說明本發明。

(硬化性樹脂之合成例 1 (感光性共聚合樹脂 A))

於具備溫度計、攪拌機、滴加漏斗及回流冷卻器之燒瓶中，將作為溶劑之二丙二醇單甲醚 325.0 質量份加熱至 110°C，將甲基丙烯酸 174.0 質量份、 ϵ -己內酯改質之甲基丙烯酸 (平均分子量 314) 174.0 質量份、甲基丙烯酸甲酯 77.0 質量份、二丙二醇單甲醚 222.0 質量份及作為聚合觸媒之第三丁基過氧基 2-乙基己酸酯 (日油 (股) 製，PERBUTYL O) 12.0 質量份之混合物以 3 小時進行滴加，進而於 110°C 攪拌 3 小時，使聚合觸媒失活，獲得樹脂溶液。將該樹脂溶液冷卻後，添加 289.0 質量份之 DAICEL (股) 製之 CYCLOMER M100、3.0 質量份之三苯膦及 1.3 質量份氫醌單甲醚，升溫至 100°C 並攪拌而進行環氧基之開環加成反應，獲得感光性共聚合樹脂 A (清漆)。

[0110] 如此所得之感光性共聚合樹脂 A (清漆) 之固體成份濃度為 45.5 質量%，固形物之酸價為 79.8mgKOH/g。且，所得感光性共聚合樹脂 A 之重量平均分子量 (Mw) 為 15,000。

[0111]

(硬化性樹脂之合成例 2 (非感光性共聚合樹脂 B))

於具備溫度計、冷卻管、攪拌機之耐壓容器中饋入去

離子水：200 質量份，硫酸鈉：0.3 質量份，確認溶解。

隨後將作為聚合起始劑之 BPO（苯甲醯過氧化物）：5 質量份與作為鏈轉移劑之 MSD（ α -甲基苯乙烯二聚物）：5 質量份添加於由 MMA（甲基丙烯酸甲酯）：10.4 質量份、n-BA（丙烯酸正丁酯）：5 質量份、MAA（甲基丙烯酸）：24.6 質量份及 St（苯乙烯）：60 質量份所成之單體混合物中充分溶解。

隨後添加分散劑使濃度成為 300ppm 並充分攪拌，以氮氣置換釜內部後升溫，進行懸浮聚合。聚合結束後，所得懸浮液以網眼開度 30 μ m 之網篩過濾，以 40 $^{\circ}$ C 之溫風乾燥獲得粒狀樹脂。如此所得之粒狀樹脂（共聚合樹脂）使用有機溶劑 DPM（二丙二醇甲醚）充分溶解，獲得非感光性共聚合樹脂 B（清漆）。

[0112] 如此所得之非感光性共聚合樹脂 B（清漆）之固體成份濃度為 50 質量%，固形物之酸價為 160mgKOH/g。且所得非感光性共聚合樹脂 B 之重量平均分子量（Mw）為 10,000。

[0113]

（硬化性樹脂之合成例 3（甲酚酚醛清漆型感光性樹脂 C））

於二乙二醇單乙醚乙酸酯 600g 中饋入鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂（DIC（股）製，EPICLONN-695，軟化點 95 $^{\circ}$ C，環氧當量 214，平均官能基數 7.6）1070g（縮水甘油基數（芳香環總數）：5.0 莫耳）、丙烯酸 360g（5.0

莫耳) 及氫醌 1.5g, 於 100°C 加熱攪拌, 均勻溶解。其次, 饋入三苯膦 4.3g, 於 110°C 加熱反應 2 小時後, 升溫至 120°C 進而進行 12 小時反應。於所得反應液中, 饋入芳香族烴 (SOLVESSO 150) 415g、四氫鄰苯二甲酸酐 456.0g (3.0 莫耳), 於 110°C 進行 4 小時反應, 冷卻, 獲得甲酚酚醛清漆型感光性樹脂 C (清漆) 。

[0114] 如此所得之甲酚酚醛清漆型感光性樹脂 C (清漆) 之固體成份濃度為 65 質量%, 固形物之酸價為 89mgKOH/g。且所得甲酚酚醛清漆型感光性樹脂 C 之重量平均分子量 (Mw) 為 9,000。

[0115] 又, 所得樹脂之重量平均分子量係藉由島津製作所 (股) 製之泵 LC-6AD 與連結三根昭和電工 (股) 製之管柱 Shodex (註冊商標) KF-804、KF-803、KF-802 之高速液體層析儀而測定。

[0116]

(硫濃度之分析方法)

針對下述表中所示之各成份以下述方法測定硫濃度。各成份分別量取 0.25g, 將其作為測定試料。作為前處理, 係使用三菱化學 (股) 製試料燃燒裝置: QF-02 型, 依據下述條件, 以石英管燃燒法對各測定試料進行燃燒處理。

1. 燃燒條件

(1) 升溫條件 (升溫部)

室溫 → (5°C /min) → 200°C → (10°C /min) → 500°C →

(5°C /min) → 900°C 保持 5 分鐘

(2) 燃燒條件 (燃燒部)

注入口 (inlet) : 850°C , 排出口 (outlet) : 900°C

(3) 燃燒時間 40 分鐘 (合計)

2. 氣體條件 (所有裝置本體之流量計之指示值)

(1) 氧氣 (副) 100ml/min

(2) 氧氣 (主) 200ml/min

(3) 氫氣 / 氧氣 100ml/min (於 700°C 切換)

(4) 總流量 400ml/min

3. 燃燒時氣體條件

(1) 升溫部 700°C 之前 : 氫氣 , 700°C 以後 : 氧氣

(2) 燃燒部 : 900°C 之前 : 氧氣

4. 吸收液 0.3% 過氧化氫水溶液 15ml (燃燒處理後 , 定容至 25ml)

[0117] 上述所得之定容後之吸收液依據下述條件 , 以離子層析法測定離子含量 , 求出各成份之硫濃度。

離子層析儀 : ICS-1500 (Thermo Fisher Scientific 公司製)

溶離液 : 2.7mM Na₂CO₃ / 0.3mM NaHCO₃

管柱 : IonPac AS12A (Thermo Fisher Scientific 公司製)

流量 : 1ml/min

取樣儀 : ASRS300

注入量 : 25μl

[0118] 表 1~4 中之各成份之硫濃度之判定基準如下。

A：0ppm 以上未達 50ppm

B：50ppm 以上未達 100ppm

C：100ppm 以上未達 150ppm

D：150ppm 以上

[0119] 依據下述表 1~4 之配方，調配各成份，以攪拌機預混合後，以 3 輥混練機分散、混練，調製各組成物。又，表中之調配量表示質量份。

[0120]

【表 1】

		硫 濃度	實施例							
			1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
			顯像型							
硬化性 樹脂	感光性共聚合 樹脂A(清漆)* ¹	A	220.00	220.00	220.00	220.00	—	175.00	220.00	220.00
	非感光性共聚合 樹脂B(清漆)* ²	A	—	—	—	—	—	40.00	—	—
	甲酚酚醛清漆型 感光性樹脂 C(清漆)* ³	A	—	—	—	—	154.00	—	—	—
	環氧樹脂 A * ⁴	A	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
	環氧樹脂 B * ⁵	A	—	—	—	—	—	—	—	—
	環氧樹脂 C * ⁶	A	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化鈦	Tiona595* ⁷	A	200.00	—	—	100.00	200.00	200.00	200.00	200.00
	R-931* ⁸	A	—	200.00	—	—	—	—	—	—
	SX3103* ⁹	B	—	—	200.00	100.00	—	—	—	—
	R-21* ¹⁰	D	—	—	—	—	—	—	—	—
	TIPAQUE CR-97* ¹¹	D	—	—	—	—	—	—	—	—
填充劑	1-FX* ¹²	A	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-30* ¹³	D	—	—	—	—	—	—	—	—
光聚合 起始劑	IRGACURE 819* ¹⁴	A	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	5.00	—
	LUCIRIN TPO * ¹⁵	B	—	—	—	—	—	—	10.00	—
	IRGACURE 369* ¹⁶	D	—	—	—	—	—	—	—	15.00
光硬化性 單體	DPHA* ¹⁷	B	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
硬化觸媒	DICY* ²¹	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	三聚氰胺* ²²	A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
添加劑	矽 KS-66* ²³	A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	IRGANOX 1010* ²⁴	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Σ			503.00	503.00	503.00	503.00	437.00	498.00	503.00	503.00

*1) 上述合成之感光性共聚合樹脂 A

*2) 上述合成之非感光性共聚合樹脂 B

*3) 上述合成之甲酚酚醛清漆型樹脂 C

*4) jER828, 三菱化學(股)製

*5) EPICOTE 157S-70 (溶劑 30 質量%稀釋品), 三菱化學(股)製

*6) TEPIC-HP, 日產化學工業(股)製

*7) 以氯化法製造之氧化鈦(製造步驟中未使用硫酸), 表面處理: Al₂O₃、ZrO₂、TiO₂
濃度: 91%, CRISTAL 公司製

*8) 以氯化法製造之氧化鈦(製造步驟中未使用硫酸), 表面處理: Si/Al、TiO₂ 濃度:
80%, Dupont 公司製

- *9) 以氯化法製造之氧化鈦（製造步驟中未使用硫酸），表面處理：Si/Al、TiO₂ 濃度：91%，堺化學工業（股）製
- *10) 以硫酸法製造之氧化鈦（製造步驟中使用硫酸），表面處理：Si/Al、TiO₂ 濃度：91%，堺化學工業（股）製
- *11) 以氯化法製造之氧化鈦（製造步驟中使用硫酸），表面處理：Al/Zr、TiO₂ 濃度：93%，石原產業（股）製
- *12) 氧化矽，龍森（股）製
- *13) 硫酸鋇
- *14) 雙醯基氧化磷系光聚合起始劑，日本 BASF（股）製
- *15) 單醯基氧化磷系光聚合起始劑，日本 BASF（股）製
- *16) α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑，日本 BASF（股）製
- *17) 二季戊四醇六丙烯酸酯
- *21) 二氰基二醯胺
- *22) 三聚氰胺，日產化學工業（股）製
- *24) 日本 BASF 公司製

[0121]

【表2】

		硫 濃度	實施例						
			1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15
			顯像型						
硬化性 樹脂	感光性共聚合 樹脂A(清漆) * 1	A	220.00	220.00	220.00	220.00	220.00	220.00	220.00
	非感光性共聚合 樹脂B(清漆) * 2	A	—	—	—	—	—	—	—
	甲酚酚醛清漆型 感光性樹脂C(清漆) * 3	A	—	—	—	—	—	—	—
	環氧樹脂 A * 4	A	15.00	—	—	—	30.00	30.00	30.00
	環氧樹脂 B * 5	A	—	—	—	—	—	—	—
	環氧樹脂 C * 6	A	15.00	18.00	24.00	27.00	—	—	—
氧化鈦	Tiona595 * 7	A	200.00	200.00	200.00	200.00	150.00	200.00	200.00
	R-931 * 8	A	—	—	—	—	—	—	—
	SX3103 * 9	B	—	—	—	—	—	—	—
	R-21 * 10	D	—	—	—	—	—	—	—
	TIPAQUE CR-97 * 11	D	—	—	—	—	—	—	—
填充劑	1-FX * 12	A	—	—	—	—	45.00	—	—
	B-30 * 13	D	—	—	—	—	—	20.00	45.00
光聚合 起始劑	IRGACURE 819 * 14	A	—	—	—	—	15.00	15.00	15.00
	TPO * 15	B	—	—	—	—	—	—	—
	IRGACURE 369 * 16	D	15.00	15.00	15.00	15.00	—	—	—
光硬化性 單體	DPHA * 17	B	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
硬化觸媒	DICY * 21	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	三聚氰胺 * 22	A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
添加劑	矽 KS-66 * 23	A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	IRGANOX 1010 * 24	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
Σ			503.00	491.00	497.00	500.00	498.00	523.00	548.00

[0122]

【表3】

		硫 濃度	實施例		
			1-16	1-17	1-18
			熱硬化型		
硬化性 樹脂	感光性共聚合 樹脂A(清漆) * 1	A	—	—	—
	非感光性共聚合 樹脂B(清漆) * 2	A	—	—	200.00
	甲酚醛清漆型 感光性樹脂C(清漆) * 3	A	—	—	—
	環氧樹脂 A * 4	A	100.00	—	—
	環氧樹脂 B * 5	A	—	135.00	—
	環氧樹脂 C * 6	A	—	—	30.00
氧化鈦	Tiona595 * 7	A	200.00	200.00	200.00
	R-931 * 8	A	—	—	—
	SX3103 * 9	B	—	—	—
	R-21 * 10	D	—	—	—
	TIPAQUE CR-97 * 11	D	—	—	—
填充劑	I-FX * 12	A	—	—	—
	B-30 * 13	D	—	—	—
光聚合 起始劑	IRGACURE 819 * 14	A	—	—	—
	TPO * 15	B	—	—	—
	IRGACURE 369 * 16	D	—	—	—
光硬化性 單體	DPHA * 17	B	—	—	—
硬化觸媒	DICY * 21	A	1.00	1.00	1.00
	三聚氰胺 * 22	A	3.00	3.00	3.00
添加劑	矽 KS-66 * 23	A	3.00	3.00	3.00
	IRGANOX I010 * 24	A	1.00	1.00	1.00
Σ			308.00	343.00	438.00

[0123]

【表 4】

		硫 濃度	比較例		
			1-1	1-2	1-3
			顯像型		熱硬 化型
硬化性 樹脂	感光性共聚合 樹脂A(清漆) * 1	A	220.00	220.00	—
	非感光性共聚合 樹脂B(清漆) * 2	A	—	—	—
	甲酚酚醛清漆型 感光性樹脂C(清漆) * 3	A	—	—	—
	環氧樹脂 A * 4	A	30.00	30.00	100.00
	環氧樹脂 B * 5	A	—	—	—
	環氧樹脂 C * 6	A	—	—	—
氧化鈦	Tiona595 * 7	A	—	—	—
	R-931 * 8	A	—	—	—
	SX3103 * 9	B	—	—	—
	R-21 * 10	D	200.00	—	—
	TIPAQUE CR-97 * 11	D	—	200.00	200.00
填充劑	1-FX * 12	A	—	—	—
	B-30 * 13	D	—	—	—
光聚合 起始劑	IRGACURE 819 * 14	A	15.00	15.00	—
	TPO * 15	B	—	—	—
	IRGACURE 369 * 16	D	—	—	—
光硬化性 單體	DPHA * 17	B	30.00	30.00	—
硬化觸媒	DICY * 21	A	1.00	1.00	1.00
	三聚氰胺 * 22	A	3.00	3.00	3.00
添加劑	矽 KS-66 * 23	A	3.00	3.00	3.00
	IRGANOX 1010 * 24	A	1.00	1.00	1.00
Σ			503.00	503.00	308.00

[0124]

針對所得各實施例及比較例之硬化性樹脂組成物，依據以下進行評價。其結果示於下述表中。

[0125] 評價基板之製作條件顯示如下述。

塗布：網版印刷，塗布時之膜厚 30 μ m，乾燥後膜厚 20 μ m

乾燥：80℃ 30 分鐘，使用熱風循環式乾燥爐

曝光：600mJ/cm²，金屬鹵素燈光源之曝光機

顯像：1wt%碳酸鈉、液溫 30℃，顯像時間 60 秒，壓力 0.2MPa

後固化：150℃ 60 分鐘，使用熱風循環式乾燥爐

[0126]

(1) 硬化性樹脂組成物之硫濃度測定

以上述硫濃度之分析方法所記載之方法測定實施例及比較例之各組成物之硫濃度。

[0127]

(2) 銀電鍍變色

將實施例及比較例之各組成物以上述基板製作條件塗布於 FR-4 材上並乾燥、曝光、顯像、後固化而硬化所得之迴路形成基板之銅部施以銀電鍍處理，將該基板配置於可密封之玻璃容器內予以密封，放入 80℃ 烘箱中。投入後，24 小時後、48 小時後取出各基板，評價銀電鍍部之變化。判定基準如下。

○：48 小時後，銀電鍍部未變色

△：24 小時後，銀電鍍部未變色，但 48 小時後之銀電鍍部變色

x：24 小時後銀電鍍部變色

[0128]

(3) 破裂點（顯像性）

對於將實施例及比較例之顯像型之各組成物以上述基

板製作條件塗布於 FR-4 材上並乾燥而得之乾燥塗膜，以 0.2MPa 之壓力吹附 30℃、1wt%之碳酸鈉溶液，測定直至乾燥塗膜完全溶解之時間。判定基準如下。

○：30 秒以下

△：超過 30 秒且未達 40 秒

x：40 秒以上

[0129]

(4) UV 耐性

將實施例及比較例之各組成物以上述基板製作條件塗布於 FR-4 材上並乾燥、曝光、顯像、後固化而硬化所得之基板之塗膜表面照射以金屬鹵素燈為光源之 UV 光 100J。以分光測色計 (CM-2600d, KONICA MINOLTA SENSING (股) 製)，測定 UV 照射前後之波長 555nm 之反射率。判定基準如下。

○：照射前後之反射率差為 1 以下

△：照射前後之反射率差超過 1 且未達 2

x：照射前後之反射率差為 2 以上

[0130]

(5) 反射率

將實施例及比較例之各組成物以上述基板製作條件塗布於 FR-4 材上並乾燥、曝光、顯像、後固化而硬化所得之基板之塗膜表面以分光測色計 (CM-2600d, KONICA MINOLTA SENSING (股) 製)，測定波長 555nm 之反射率。判定基準如下。

- ◎：反射率為 88%以上
 ○：反射率為 85%以上且未達 88%
 △：反射率為 80%以上且未達 85%
 ×：反射率未達 80%

[0131]

(6) 變色耐性

將實施例及比較例之各組成物以上述基板製作條件塗布於 FR-4 材上並乾燥、曝光、顯像、後固化而硬化所得之基板於回焊爐（最高 285℃）重複處理 5 次。使用色差計，求出處理前後之基板變化率 ΔE 。判定基準如下。

- ◎： ΔE 為 2 以下
 ○： ΔE 超過 2 且 3 以下
 △： ΔE 超過 3 且未達 4
 ×： ΔE 為 4 以上

[0132]

【表 5】

	實施例							
	1-1	1-2	1-3	1-4	1-5	1-6	1-7	1-8
	顯像型							
硬化性樹脂組成物之硫濃度 (ppm)	11.08	13.07	28.98	20.03	15.53	11.55	12.48	18.09
銀電鍍變色	○	○	○	○	○	○	○	○
破裂點 (顯像性)	○	○	△	△	○	○	○	○
UV耐性	○	○	△	○	○	○	○	○
反射率	○	○	○	◎	△	○	○	△
變色耐性	◎	○	○	○	△	◎	○	△

[0133]

【表6】

	實施例						
	1-9	1-10	1-11	1-12	1-13	1-14	1-15
	顯像型						
硬化性樹脂組成物之硫濃度 (ppm)	17.94	17.86	17.83	17.81	13.35	48.90	92.29
銀電鍍變色	○	○	○	○	○	○	○
破裂點 (顯像性)	△	○	△	△	○	△	△
UV耐性	△	○	○	△	△	△	△
反射率	△	△	△	△	△	△	△
變色耐性	△	△	△	△	○	○	△

[0134]

【表7】

	實施例		
	1-16	1-17	1-18
	熱硬化型		
硬化性樹脂組成物之硫濃度 (ppm)	12.99	11.73	10.16
銀電鍍變色	○	○	○
破裂點 (顯像性)	—	—	—
UV耐性	○	○	○
反射率	○	△	○
變色耐性	○	△	◎

[0135]

【表8】

	比較例		
	1-1	1-2	1-3
	顯像型		熱硬化型
硬化性樹脂組成物之硫濃度 (ppm)	110.49	126.39	201.30
銀電鍍變色	×	×	×
破裂點 (顯像性)	×	×	—
UV耐性	×	×	×
反射率	△	△	×
變色耐性	△	△	△

[0136] 依據下述表 9~12 之配方，調配各成份，以攪拌機預混合後，以 3 輥混練機分散、混練，調製各組成物。又，表中之調配量表示質量份。表 9~12 中之各成份之硫濃度之判定基準如下。

A：0ppm 以上未達 60ppm

B：60ppm 以上未達 130ppm

C：130ppm 以上未達 180ppm

D：180ppm 以上

[0137]

【表 9】

		硫 濃度	實施例							
			2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
			顯像型							
硬化性 樹脂	感光性共聚合 樹脂A(清漆) * 1	A	220.00	220.00	220.00	220.00	—	175.00	220.00	220.00
	非感光性共聚合 樹脂B(清漆) * 2	A	—	—	—	—	—	40.00	—	—
	甲酚酚醛清漆型 感光性樹脂 C(清漆) * 3	A	—	—	—	—	154.00	—	—	—
	環氧樹脂 A * 4	A	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
	環氧樹脂 B * 5	A	—	—	—	—	—	—	—	—
	環氧樹脂 C * 6	A	—	—	—	—	—	—	—	—
氧化鈦	Tiona595 * 7	A	200.00	—	—	100.00	200.00	200.00	200.00	200.00
	R-931 * 8	A	—	200.00	—	—	—	—	—	—
	SX3103 * 9	B	—	—	200.00	100.00	—	—	—	—
	R-21 * 10	D	—	—	—	—	—	—	—	—
	TIPAQUE CR-97 * 11	D	—	—	—	—	—	—	—	—
填充劑	1-FX * 12	A	—	—	—	—	—	—	—	—
	B-30 * 13	D	—	—	—	—	—	—	—	—
光聚合 起始劑	IRGACURE 819 * 14	A	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	15.00	5.00	—
	IRGACURE TPO * 15	B	—	—	—	—	—	—	10.00	—
	IRGACURE 369 * 16	D	—	—	—	—	—	—	—	15.00
光硬化性 樹脂	DPHA * 17	B	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
	環氧丙烯酸酯 * 18	A	—	—	—	—	—	—	—	—
	含磷甲基丙烯酸酯 * 19	A	—	—	—	—	—	—	—	—
	丙烯酸酯單體 * 20	A	—	—	—	—	—	—	—	—
硬化觸媒	DICY * 21	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	三聚氰胺 * 22	A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
添加劑	矽 KS-66 * 23	A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	IRGANOX 1010 * 24	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶劑	IPZOLE 150 * 25	A	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Σ			513.00	513.00	513.00	513.00	447.00	508.00	513.00	513.00

*18) 環氧丙烯酸酯MA-2000, 三菱化學(股)製

*19) 含磷之甲基丙烯酸酯, KAYAMER PM2, 日本化藥(股)製

*20) 丙烯酸酯單體 LIGHTESTER HO共榮公司化學(股)製

*25) 出光興產(股)製

[0138]

【表10】

		硫 濃度	實施例						
			2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15
			顯像型						
硬化性 樹脂	感光性共聚合 樹脂A(清漆) * 1	A	220.00	220.00	220.00	220.00	220.00	220.00	220.00
	非感光性共聚合 樹脂B(清漆) * 2	A	—	—	—	—	—	—	—
	甲酚酚醛清漆型 感光性樹脂C(清漆) * 3	A	—	—	—	—	—	—	—
	環氧樹脂 A * 4	A	15.00	—	—	—	30.00	30.00	30.00
	環氧樹脂 B * 5	A	—	—	—	—	—	—	—
	環氧樹脂 C * 6	A	15.00	18.00	24.00	27.00	—	—	—
氧化鈦	Tiona595 * 7	A	200.00	200.00	200.00	200.00	150.00	200.00	200.00
	R-931 * 8	A	—	—	—	—	—	—	—
	SX3103 * 9	B	—	—	—	—	—	—	—
	R-21 * 10	D	—	—	—	—	—	—	—
	TIPAQUE CR-97 * 11	D	—	—	—	—	—	—	—
填充劑	1-FX * 12	A	—	—	—	—	45.00	—	—
	B-30 * 13	D	—	—	—	—	—	20.00	45.00
光聚合 起始劑	IRGACURE 819 * 14	A	—	—	—	—	15.00	15.00	15.00
	IRGACURE TPO * 15	B	—	—	—	—	—	—	—
	IRGACURE 369 * 16	D	15.00	15.00	15.00	15.00	—	—	—
光硬化性 樹脂	DPHA * 17	B	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00	30.00
	環氧丙烯酸酯 * 18	A	—	—	—	—	—	—	—
	含磷甲基丙烯酸酯 * 19	A	—	—	—	—	—	—	—
	丙烯酸酯單體 * 20	A	—	—	—	—	—	—	—
硬化觸媒	DICY * 21	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
	三聚氰胺 * 22	A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
添加劑	矽 KS-66 * 23	A	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
	IRGANOX 1010 * 24	A	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶劑	IPZOLE 150 * 25	A	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
Σ			513.00	501.00	507.00	510.00	508.00	533.00	558.00

[0139]

【表 1 1】

		硫 濃度	實施例			
			2-16	2-17	2-18	2-19
			熱硬化型			光硬化型
硬化性 樹脂	感光性共聚合 樹脂A(清漆) * 1	A	—	—	—	—
	非感光性共聚合 樹脂B(清漆) * 2	A	—	—	200.00	—
	甲酚酚醛清漆型 感光性樹脂C(清漆) * 3	A	—	—	—	—
	環氧樹脂 A * 4	A	100.00	—	—	—
	環氧樹脂 B * 5	A	—	135.00	—	—
	環氧樹脂 C * 6	A	—	—	30.00	—
氧化鈦	Tiona595 * 7	A	200.00	200.00	200.00	200.00
	R-931 * 8	A	—	—	—	—
	SX3103 * 9	B	—	—	—	—
	R-21 * 10	D	—	—	—	—
	TIPAQUE CR-97 * 11	D	—	—	—	—
填充劑	1-FX * 12	A	—	—	—	—
	B-30 * 13	D	—	—	—	—
光聚合 起始劑	IRGACURE 819 * 14	A	—	—	—	15.00
	IRGACURE TPO * 15	B	—	—	—	—
	IRGACURE 369 * 16	D	—	—	—	—
光硬化性 樹脂	DPHA * 17	B	—	—	—	25.00
	環氧丙烯酸酯 * 18	A	—	—	—	55.00
	含磷甲基丙烯酸酯 * 19	A	—	—	—	5.00
	丙烯酸酯單體 * 20	A	—	—	—	15.00
硬化觸媒	DICY * 21	A	1.00	1.00	1.00	1.00
	三聚氰胺 * 22	A	3.00	3.00	3.00	3.00
添加劑	矽 KS-66 * 23	A	3.00	3.00	3.00	3.00
	IRGANOX 1010 * 24	A	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶劑	IPZOLE 150 * 25	A	10.00	10.00	10.00	—
Σ			318.00	353.00	448.00	323.00

[0140]

【表 1 2】

		硫 濃度	比較例			
			2-1	2-2	2-3	2-4
			顯像型		熱硬化型	光硬化型
硬化性 樹脂	感光性共聚合 樹脂A(清漆) * 1	A	220.00	220.00	—	—
	非感光性共聚合 樹脂B(清漆) * 2	A	—	—	—	—
	甲酚酚醛清漆型 感光性樹脂C(清漆) * 3	A	—	—	—	—
	環氧樹脂 A * 4	A	30.00	30.00	100.00	—
	環氧樹脂 B * 5	A	—	—	—	—
	環氧樹脂 C * 6	A	—	—	—	—
氧化鈦	Tiona595 * 7	A	—	—	—	—
	R-931 * 8	A	—	—	—	—
	SX3103 * 9	B	—	—	—	—
	R-21 * 10	D	200.00	—	—	200.00
	TIPAQUE CR-97 * 11	D	—	200.00	200.00	—
填充劑	I-FX * 12	A	—	—	—	—
	B-30 * 13	D	—	—	—	—
光聚合 起始劑	IRGACURE 819 * 14	A	15.00	15.00	—	15.00
	IRGACURE TPO * 15	B	—	—	—	—
	IRGACURE 369 * 16	D	—	—	—	—
光硬化性 樹脂	DPHA * 17	B	30.00	30.00	—	25.00
	環氧丙烯酸酯 * 18	A	—	—	—	55.00
	含磷甲基丙烯酸酯 * 19	A	—	—	—	5.00
	丙烯酸酯單體 * 20	A	—	—	—	15.00
硬化觸媒	DICY * 21	A	1.00	1.00	1.00	1.00
	三聚氰胺 * 22	A	3.00	3.00	3.00	3.00
添加劑	矽 KS-66 * 23	A	3.00	3.00	3.00	3.00
	IRGANOX 1010 * 24	A	1.00	1.00	1.00	1.00
有機溶劑	IPZOLE 150 * 25	A	10.00	10.00	10.00	—
Σ			513.00	513.00	318.00	323.00

[0141] 針對所得各實施例及比較例之硬化性樹脂組合物，依據以下進行評價。其結果示於下述表中。

[0142] 實施例 2-1~2-15、比較例 2-1、2-2 中之評價基板之製作條件顯示如下述。

塗布：網版印刷，塗布時之膜厚 30 μm ，乾燥後膜厚 20 μm

乾燥：80 $^{\circ}\text{C}$ 30 分鐘，使用熱風循環式乾燥爐

曝光：600 mJ/cm^2 ，金屬鹵素燈光源之曝光機

顯像：1wt%碳酸鈉、液溫 30 $^{\circ}\text{C}$ ，顯像時間 60 秒，壓力 0.2MPa

後固化（硬化）：150 $^{\circ}\text{C}$ 60 分鐘，使用熱風循環式乾燥爐

藉由以上之製作條件於評價基板上形成硬化物。

[0143] 實施例 2-16~2-18、比較例 2-3 中之評價基板之製作條件顯示如下述。

塗布：網版印刷，塗布時之膜厚 30 μm ，乾燥後膜厚 20 μm

乾燥：80 $^{\circ}\text{C}$ 30 分鐘，使用熱風循環式乾燥爐

後固化（硬化）：150 $^{\circ}\text{C}$ 60 分鐘，使用熱風循環式乾燥爐

藉以上之製作條件於評價基板上形成硬化物。

[0144] 實施例 2-19、比較例 2-4 中之評價基板之製作條件顯示如下述。

基材：FR-4 材

塗布：網版印刷，塗布時之膜厚 30 μm ，乾燥後膜厚 20 μm

UV：1000 mJ/cm^2 ，金屬鹵素燈

藉由以上之製作條件於評價基板上形成硬化物。

[0145]

(1) 硬化性樹脂組成物之硫濃度測定

實施例及比較例之各硬化性樹脂組成物之固體成份之樣品以上述方法於銅箔上形成溶劑揮發狀態之塗膜，量取 0.25g 之與銅箔剝離之形成塗膜，作為測定試料。又，實施例 2-1~2-18、比較例 2-1~2-3 係使用乾燥後之塗膜，實施例 2-19、比較例 2-4 係使用 UV 硬化後之塗膜。

另一方面，組成物之樣品，係量取 0.25g 各組成物，將其作為測定試料。以上述之硫濃度分析方法記載之方法測定硫濃度。

[0146]

(2) 銀電鍍變色

將實施例及比較例之各組成物以上述製作方法硬化所得之迴路形成基板之銅部施以銀電鍍處理。將該基板配置於可密封之玻璃容器內予以密封，放入 80℃ 烘箱中。投入後，24 小時後、48 小時後取出各基板，評價銀電鍍部之變化。判定基準如下。

○：48 小時後，銀電鍍部未變色

△：24 小時後，銀電鍍部未變色，但 48 小時後之銀電鍍部變色

x：24 小時後銀電鍍部變色

[0147]

(3) 破裂點（顯像性）

對於將實施例及比較例之顯像型之各組成物以上述基

板製作條件塗布於 FR-4 材上並乾燥而得之乾燥塗膜，以 0.2MPa 之壓力吹附 30℃、1wt%之碳酸鈉溶液，測定直至乾燥塗膜完全溶解之時間。判定基準如下。

○：30 秒以下

△：超過 30 秒且未達 40 秒

x：40 秒以上

[0148]

(4) UV 耐性

將實施例及比較例之各組成物以上述製作方法於 FR-4 材上硬化而得之基板之塗膜表面照射以金屬鹵素燈為光源之 UV 光 100J。以分光測色計 (CM-2600d, KONICA MINOLTA SENSING (股) 製)，測定 UV 照射前後之波長 555nm 之反射率。判定基準如下。

○：照射前後之反射率差為 1 以下

△：照射前後之反射率差超過 1 且未達 2

x：照射前後之反射率差為 2 以上

[0149]

(5) 反射率

將實施例及比較例之各組成物以上述製作方法於 FR-4 材上硬化所得之基板之塗膜表面以分光測色計 (CM-2600d, KONICA MINOLTA SENSING (股) 製)，測定波長 555nm 之反射率。判定基準如下。

◎：反射率為 88%以上

○：反射率為 85%以上且未達 88%

△：反射率為 80%以上且未達 85%

x：反射率未達 80%

[0150]

(6) 變色耐性

將實施例及比較例之各組成物以上述製作方法於 FR-4 材上硬化所得之基板於回焊爐（最高 285℃）重複處理 5 次。使用色差計，求出處理前後之基板變化率 ΔE 。判定基準如下。

◎： ΔE 為 2 以下

○： ΔE 超過 2 且 3 以下

△： ΔE 超過 3 且未達 4

x： ΔE 為 4 以上

[0151]

【表 13】

	實施例							
	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
	顯像型							
組成物(固體成份)之硫濃度(ppm)	14.55	17.16	38.04	26.30	17.71	15.03	16.38	23.75
組成物之硫濃度(ppm)	10.87	12.82	28.41	19.64	15.18	11.32	12.23	17.74
銀電鍍變色	○	○	○	○	○	○	○	○
破裂點(顯像性)	○	○	△	△	○	○	○	○
UV耐性	○	○	△	○	○	○	○	○
反射率	○	○	○	◎	△	○	○	△
變色耐性	◎	○	○	○	△	◎	○	△

[0152]

【表 1 4】

	實施例						
	2-9	2-10	2-11	2-12	2-13	2-14	2-15
	顯像型						
組成物 (固體成份) 之硫濃度 (ppm)	23.56	23.63	23.50	23.43	17.59	63.45	118.14
組成物之硫濃度 (ppm)	17.59	17.50	17.48	17.46	13.09	47.98	90.64
銀電鍍變色	○	○	○	○	○	○	○
破裂點 (顯像性)	△	○	△	△	○	△	△
UV耐性	△	○	○	△	△	△	△
反射率	△	△	△	△	△	△	△
變色耐性	△	△	△	△	○	○	△

[0153]

【表 1 5】

	實施例			
	2-16	2-17	2-18	2-19
	熱硬化型			光硬化型
組成物 (固體成份) 之硫濃度 (ppm)	12.99	13.02	13.17	13.47
組成物之硫濃度 (ppm)	12.58	11.40	9.93	13.47
銀電鍍變色	○	○	○	○
破裂點 (顯像性)	—	—	—	—
UV耐性	○	○	○	○
反射率	○	△	○	○
變色耐性	○	△	◎	○

[0154]

【表 1 6】

	比較例			
	2-1	2-2	2-3	2-4
	顯像型		熱硬化型	光硬化型
組成物(固體成份)之硫濃度(ppm)	145.07	165.95	201.30	168.27
組成物之硫濃度(ppm)	108.33	123.93	194.97	168.27
銀電鍍變色	×	×	×	×
破裂點(顯像性)	×	×	—	—
UV耐性	×	×	×	△
反射率	△	△	×	×
變色耐性	△	△	△	△

[0155] 如上述表中所示可知，關於硬化性樹脂組成物之硫濃度為 100 ppm 以下之組成物，均獲得銀電鍍不易變色，且紫外線照射之反射率降低少的硬化物。且，可知顯像型時之顯像性亦優異。

[0156] 又，如上述表中所示可知，關於硬化性樹脂組成物之固體成份之硫濃度為 130 ppm 以下之組成物，均獲得銀電鍍不易變色，且紫外線照射之反射率降低少的硬化物。且，可知顯像型時之顯像性亦優異。

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

硬化性樹脂組成物、乾膜、硬化物以及印刷配線板

【中文】

本發明提供可獲得銀電鍍不易變色且因紫外線照射之反射率降低少之硬化物的硬化性樹脂組成物、具有由該組成物所得之樹脂層之乾膜、其硬化物及具有該硬化物之印刷配線板。包含(A)硬化性樹脂、與(B)氧化鈦之硬化性樹脂組成物中，前述硬化性樹脂組成物之硫濃度在100ppm以下之硬化性樹脂組成物等。且包含(A)硬化性樹脂、與(B)氧化鈦之硬化性樹脂組成物中，前述硬化性樹脂組成物之固體成份的硫濃度在130ppm以下之硬化性樹脂組成物等。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：無。

【本代表圖之符號簡單說明】：無

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

申請專利範圍

1. 一種硬化性樹脂組成物，其係包含 (A) 硬化性樹脂、與 (B) 氧化鈦之硬化性樹脂組成物，其特徵為

前述 (A) 硬化性樹脂為選自 (A-1) 熱硬化性樹脂以及 (A-2) 光硬化性樹脂中至少 1 種，前述 (A-1) 熱硬化性樹脂為選自環氧化合物以及氧雜環丁烷化合物中至少 1 種，前述 (A-2) 光硬化性樹脂為選自下述含羧基樹脂中至少 1 種，

(1) 不飽和羧酸與含不飽和基之化合物共聚合所得之含羧基樹脂，

(2) 上述 (1) 之含羧基樹脂中，進而附加分子中具有 1 個環氧基與 1 個以上之 (甲基) 丙烯醯基之化合物而成之感光性含羧基樹脂，

前述 (B) 氧化鈦之硫濃度為 100ppm 以下，

前述硬化性樹脂組成物之硫濃度在 100ppm 以下。

2. 一種硬化性樹脂組成物，其係包含 (A) 硬化性樹脂、與 (B) 氧化鈦之硬化性樹脂組成物，其特徵為

前述 (A) 硬化性樹脂為選自 (A-1) 熱硬化性樹脂以及 (A-2) 光硬化性樹脂中至少 1 種，前述 (A-1) 熱硬化性樹脂為選自環氧化合物以及氧雜環丁烷化合物中至少 1 種，前述 (A-2) 光硬化性樹脂為選自下述含羧基樹脂中至少 1 種，

(1) 不飽和羧酸與含不飽和基之化合物共聚合所得之含羧基樹脂，

(2) 上述 (1) 之含羧基樹脂中，進而附加分子中具有 1 個環氧基與 1 個以上之 (甲基) 丙烯醯基之化合物而成之感光性含羧基樹脂，

前述 (B) 氧化鈦之硫濃度為 100ppm 以下，

前述硬化性樹脂組成物之固體成份的硫濃度在 130ppm 以下。

3. 如請求項 1 或 2 之硬化性樹脂組成物，其中進一步包含 (C) 光聚合起始劑。

4. 如請求項 1 或 2 之硬化性樹脂組成物，其係用於塗布於銅上。

5. 一種硬化性之乾膜，其特徵為具有樹脂層，該樹脂層為將如請求項 1~4 中任一項之硬化性樹脂組成物塗布於薄膜上，並乾燥所得。

6. 一種硬化物，其特徵為藉由光照射以及加熱中至少任一者將如請求項 1~4 中任一項之硬化性樹脂組成物，或如請求項 5 之乾膜的樹脂層硬化所得。

7. 一種印刷配線板，其特徵為具有如請求項 6 之硬化物。

8. 如請求項 7 之印刷配線板，其中導電迴路的一部份經銀電鍍處理。