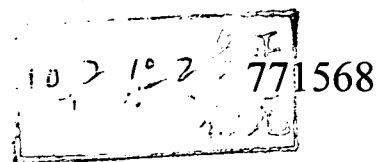


67 10/28 P1~P2

# 發明專利說明書



(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：097137563

※申請日期：97 年 09 月 30 日

※IPC 分類：

## 一、發明名稱：

(中) 感光性樹脂組成物及其硬化物

(英)

## 二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 太陽控股股份有限公司

(英) TAIYO HOLDINGS CO., LTD.

代表人：(中) 1. 佐藤 英志

(英) 1. SATO, EIJI

地 址：(中) 日本國東京都練馬區羽澤二丁目七番一號

(英) 7-1, Hazawa 2-chome, Nerima-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

## 三、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 柴崎 陽子

(英) SHIBASAKI, YOKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 有馬 聖夫

(英) ARIMA, MASAO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

3. 姓 名：(中) 米田 一善

(英) YONEDA, KAZUYOSHI

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】

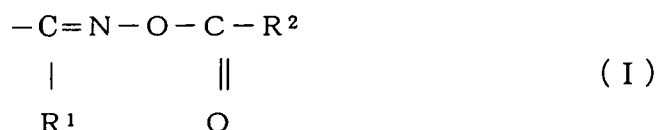
1. 日本 ; 2007/10/01 ; 2007-257359 ☒有主張優先權

## 五、中文發明摘要

發明之名稱：感光性樹脂組成物及其硬化物

本發明之課題在於提供可抑制撓性基板的製作步驟及其後步驟或零件安裝步驟中的加熱所致的翹曲之發生，而且即使光聚合引發劑為少量添加也為高感度，亦可雷射直接曝光之感光性樹脂組成物、其硬化物以及由該硬化物形成阻焊劑等的硬化皮膜而成的印刷電路板。

本發明的解決手段為一種感光性樹脂組成物，其係含有（A）含羧基的樹脂、（B）具有下述通式（I）所示的基之肟酯系光聚合引發劑、及（C）分子中具有 2 個以上的乙烯性不飽和基之化合物的藉由稀鹼水溶液可顯像的組成物，對於 100 質量份的上述含羧基的樹脂（A）而言，係以 0.1～1.5 質量份之比例含有上述肟酯系光聚合引發劑（B）；



（式中， $R^1$  表示氫原子、苯基（可經碳數 1～6 的烷基、苯基或鹵素原子所取代）、碳數 1～20 的烷基（可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子）、碳數 5～8 的環烷基、碳數 2～20 的烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1～6 的烷基或苯基所取代）； $R^2$  表示苯基（可經碳數 1～6 的烷基、苯基或鹵素原子所取代）、碳數 1～20 的烷基（可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子）、碳數 5～8 的環烷基、碳數 2～20 的烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1～6 的烷基或苯基所取代））。

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】

本發明關於適合於要求低翹曲性的薄印刷電路板、尤其撓性電路板的阻焊劑或樹脂絕緣層等的可撓性硬化皮膜形成之感光性樹脂組成物，其硬化物及具有硬化皮膜的印刷電路板。

### 【先前技術】

以往，撓性電路板係使用在稱為覆蓋層的聚醯亞胺薄膜上塗佈有黏著劑的絕緣薄膜，對此以壓機冲孔加工及層合，再藉由壓機於加壓條件下進行熱硬化，成為形成有電路的撓性基板之表面的覆蓋層。此覆蓋層因為係由作為基底的聚醯亞胺薄膜及作為黏著劑層的低收縮熱硬化性樹脂所構成，故層合後及壓機硬化後的翹曲非常小，而且於其後的補強板之黏貼、熱硬化後或零件安裝的回流焊接時之翹曲亦可能非常少，大量使用於撓性基板用途。

然而，由於藉由壓機來冲孔加工，故微細加工係困難，而且於與形成有電路的電路板層合時，有定位精度不良的缺點。

對於此，有提案當作感光性覆蓋層的鹼顯像性感光性樹脂組成物或其乾膜，例如在專利文獻 1（特開 2000-131836 號公報）中，提案一種感光性樹脂組成物，其含有使（a）具有 2 個以上的羥基及 1 個以上的羧基之化合物、（b）具有 6 員環構造的 2 官能以上之聚異氰酸酯及

(c) 具有羥基的(甲基)丙烯酸酯反應而得之具有羧基的胺基甲酸乙酯丙烯酸酯、光聚合引發劑、稀釋劑及 2 官能以上的環氧樹脂。

然而，由於係光硬化性的熱硬化性組成物，有交聯所致的硬化收縮，在光硬化後及熱硬化後發生翹曲的問題。

再者，作為低翹曲性的組成物，專利文獻 2 (特開 2005-10318 號公報) 中提案一種用於電路基板之阻焊劑的感光性樹脂組成物，其含有：含有含羧基的胺基甲酸乙酯改性環氧(甲基)丙烯酸酯之活性能量線硬化性樹脂、1 分子中具有 1 個至 2 個乙烯性不飽和鍵的活性能量線硬化性不飽和化合物、光聚合引發劑、稀釋劑及熱硬化性環氧化合物，專利文獻 3 (W02004/079452 號公報) 中提案一種感光性樹脂組成物，其含有鹼水溶液可溶性胺基甲酸乙酯樹脂、光聚合引發劑、及反應性交聯劑。再者，專利文獻 4 (特開 2002-229201 號公報) 中提案一種感光性組成物，其含有：含有具羧基的胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯化合物及此以外的具乙烯性不飽和基的化合物之光硬化成分、熱硬化性樹脂、光聚合引發劑及熱聚合觸媒。

此等組成物雖然硬化後的翹曲為充分小之值，但實際採用於撓性電路板時，有由於補強板黏貼步驟之後加熱、及零件安裝時的加熱而發生翹曲的缺點。

再者，近年來，以提高定位精度為目的之雷射直接曝光係受到注目，但於使用如前述之習知感光性樹脂組成物時，有必須多的曝光量、曝光費時之問題。

[專利文獻 1] 特開 2000-131836 號公報（發明申請專利範圍）

[專利文獻 2] 特開 2005-10318 號公報（發明申請專利範圍）

[專利文獻 3] WO 2004/079452 號公報（發明申請專利範圍）

[專利文獻 4] 特開 2002-229201 號公報（發明申請專利範圍）

## 【發明內容】

### 發明所欲解決的問題

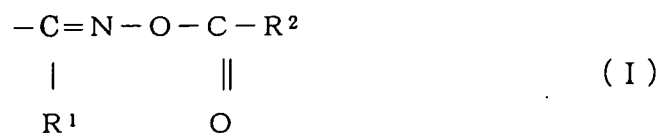
本發明係爲了消除如前述的先前技術之問題點而完成者，其主要目的爲提供可抑制撓性基板的製作步驟及其後步驟或零件安裝步驟中的加熱所致的翹曲之發生，而且即使光聚合引發劑爲少量添加也爲高感度，亦可雷射直接曝光，且可形成與以往的阻焊劑組成物同樣的對各種基材之密接性、耐焊熱性、耐濕性、耐藥品性、電絕緣性等諸特性優異的硬化皮膜之圖型的感光性樹脂組成物。

再者，本發明之目的提供藉由使用如此的感光性樹脂組成物而得之上述諸特性優異的硬化物、及由該硬化物形成阻焊劑等的硬化皮膜而成的印刷電路板，尤其撓性印刷電路板。

### 解決問題的手段



爲了達成前述目的，本發明提供一種感光性樹脂組成物，其特徵係：其係含有（A）含羧基的樹脂、（B）具有下述通式（I）所示的基之肟酯系光聚合引發劑、及（C）分子中具有 2 個以上的乙烯性不飽和基之化合物的藉由稀鹼水溶液可顯像的組成物，對於 100 質量份的上述含羧基的樹脂（A）而言，係以 0.1～1.5 質量份之比例含有上述肟酯系光聚合引發劑（B）；



（式中， $\text{R}^1$  表示氫原子、苯基（可經碳數 1～6 的烷基、苯基或鹵素原子所取代）、碳數 1～20 的烷基（可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子）、碳數 5～8 的環烷基、碳數 2～20 的烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1～6 的烷基或苯基所取代）， $\text{R}^2$  表示苯基（可經碳數 1～6 的烷基、苯基或鹵素原子所取代）、碳數 1～20 的烷基（可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子）、碳數 5～8 的環烷基、碳數 2～20 的烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1～6 的烷基或苯基所取代））。

於較佳的態樣中，從低翹曲性之點來看，前述含羧基的樹脂（A）係具有雙酚 A、雙酚 F、聯苯、聯二甲苯酚骨架或其氫化骨架的構造之樹脂，或具有胺基甲酸乙酯構

造的樹脂。又，從光硬化性之點來看，前述含羧基的樹脂（A）較佳為具有 2 個以上的自由基聚合性不飽和雙鍵之感光性樹脂。再者，前述感光性樹脂組成物之乾燥塗膜在 355nm 的吸光度以乾燥膜厚 25 $\mu$ m 計係在 0.3~1.2 的範圍內。又，從硬化皮膜的耐熱性等特性提高之觀點來看，本發明的感光性樹脂組成物較佳為含有熱硬化性成分（D）。

前述感光性樹脂組成物係可為液狀形態及乾膜形態的任一者。

再者，本發明提供一種印刷電路板，其具有將前述感光性樹脂組成物或其乾膜在銅上進行光硬化而得之硬化物，尤其藉由雷射振盪光源進行光硬化而得之硬化物，及藉由最大波長為 350~410nm 的雷射光使光硬化後，熱硬化而得之硬化皮膜。

## 發明的效果

本發明的感光性樹脂組成物由於含有具有下述通式（I）所示的基之肟酯系光聚合引發劑（B）當作與含羧基的樹脂（A）及分子中具有 2 個以上的乙烯性不飽和基之化合物（C）一起摻合的光聚合引發劑，故可抑制撓性基板的製作步驟及其後步驟或零件安裝步驟中的加熱所致的翹曲之發生，而且即使對於 100 質量份的上述含羧基的樹脂（A）而言，以 0.1~1.5 質量份之比例的少量含有上述肟酯系光聚合引發劑（B），也高感度，亦可雷射直接曝

光。又，本發明的感光性樹脂組成物係藉由稀鹼水溶液可顯像的組成物，而且雖然低翹曲性，也可形成與以往的阻焊劑組成物同樣的對各種基材之密接性、耐焊熱性、耐濕性、耐藥品性、無電解鍍金耐性、電絕緣性等諸特性優異的硬化皮膜之圖型。因此，本發明的感光性樹脂組成物係可有利地適用於印刷電路板、尤其撓性印刷電路板的阻焊劑或樹脂絕緣層等的硬化皮膜之形成。

## 【實施方式】

### 實施發明的最佳形態

本發明者們發現後加熱步驟及零件安裝時的翹曲係因為光聚合性引發劑的揮發所致，而且組成物的吸光度會大幅影響翹曲。本發明者們進一步研究此等現象，結果發現於使用具有下述通式（I）所示的基之肟酯系光聚合引發劑（B）當作與含羧基的樹脂（A）及分子中具有2個以上的乙烯性不飽和基之化合物（C）一起摻合的光聚合引發劑時，可得到即使少量添加也具有充分的光特性，亦可雷射直接曝光的感光性樹脂組成物，而終於完成本發明。

以下說明本發明的感光性樹脂組成物之各成分。

首先，作為含羧基的樹脂（A），可使用本身不具有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基的樹脂、或具有乙烯性不飽和雙鍵的感光性含羧基的樹脂中任一者，但沒有特定的限定，可合適地使用尤其以下所列舉的化合物（可為寡聚物及聚合物中任一者）。

(1) 使(甲基)丙烯酸等的不飽和羧酸與苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸低級烷基酯、異丁烯等之具有不飽和雙鍵的化合物共聚合而得之含羧基的樹脂。

(2) 由脂肪族二異氰酸酯、支鏈脂肪族二異氰酸酯、脂環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等的二異氰酸酯、與二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等之含有羧基的二醇化合物、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的化合物等之二醇化合物的聚加成反應所得之含羧基的胺基甲酸乙酯樹脂。

(3) 由二異氰酸酯與雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、溴化雙酚 A 型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、雙酚 S 型環氧樹脂、聯二甲苯酚型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂等的 2 官能環氧樹脂之(甲基)丙烯酸酯或其部分酸酐改性物、含有羧基二醇化合物、及二醇化合物的聚加成反應所得之感光性含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂。

(4) 於前述(2)或(3)的樹脂之合成中，添加具(甲基)丙烯酸羥烷基酯等之分子內具有 1 個羥基及 1 個以上的(甲基)丙烯酸鹽基之化合物，而末端(甲基)丙烯酸化之含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂。

(5) 於前述(2)或(3)的樹脂之合成中，添加異佛爾酮二異氰酸酯與季戊四醇三丙烯酸酯的等莫耳反應物等之分子內具有 1 個異氰酸酯基及 1 個以上的(甲基)丙

烯醯基之化合物，而末端（甲基）丙烯酸化之含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂。

（6）使如後述的多官能（固形）環氧樹脂與（甲基）丙烯酸反應，於所生成的羥基附加 2 元酸酐而得之感光性含羧基的樹脂。

（7）使 2 官能（固形）環氧樹脂的羥基經環氧氯丙烷進一步環氧化的多官能環氧樹脂與（甲基）丙烯酸反應，於所生成的羥基附加 2 元酸酐而得之感光性含羧基的樹脂。

（8）使如後述的 2 官能氧雜環丁烷樹脂與二羧酸反應，於所生成的 1 級羥基附加 2 元酸酐而得之含有羧基的聚酯樹脂。

（9）於上述樹脂（1）～（8）更附加 1 分子內具有 1 個環氧基及 1 個以上的（甲基）丙烯醯基之化合物而成的感光性含羧基的樹脂。

於此等含羧基的樹脂之中較佳的情況為在前述（2）～（5）的樹脂之合成中所用的具有異氰酸酯基的化合物（亦包含二異氰酸酯）係不具有苯環的二異氰酸酯之情況，及前述（6）、（7）的樹脂之合成中所用的多官能及 2 官能環氧樹脂係具有雙酚 A 骨架、雙酚 F 骨架、聯苯骨架、聯二甲苯酚骨架之線狀構造化合物及其氫化化合物的情況，此從可撓性等之點來看係較宜。又，在另一方面，前述（2）～（5）的樹脂及彼此的如前述（9）之改性物，由於在主鏈具有胺基甲酸乙酯鍵結，對於翹曲較好。

而且，前述（１）、（２）、（８）以外的樹脂，由於分子內具有感光性基（自由基聚合性不飽和雙鍵），從光硬化性之點來較佳。

再者，於本說明書中，（甲基）丙烯酸酯係為將丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及彼等的混合物總稱的用語，其它類似的表現亦同樣。

如前述之含羧基的樹脂（Ａ），由於在主幹・聚合物的側鏈具有多數的游離羧基，故可被稀鹼水溶液所顯像。

又，前述含羧基的樹脂（Ａ）之酸價宜在 40～200 mgKOH/g 的範圍內，更佳為 45～120 mgKOH/g 之範圍。含羧基的樹脂（Ａ）之酸價若低於 40 mgKOH/g，則鹼顯像變困難，另一方面若超過 200 mgKOH/g，則由於顯像液而導致曝光部進行溶解，線係超出所要地變細，或視情況地，曝光部與未曝光部沒有區別，被顯像液所溶解剝離，難以形成正常的抗蝕圖型而不宜。

再者，前述含羧基的樹脂（Ａ）的重量平均分子量雖然隨著樹脂骨架而不同，但一般宜為 2,000～150,000 的範圍，更佳為 5,000～100,000 的範圍。重量平均分子量若低於 2,000，則塗膜的膠黏性能差，曝光後的塗膜之耐濕性差，顯像時發生膜減薄，解像度大幅變差。另一方面，重量平均分子量若超過 150,000，則顯像性會顯著變差，儲存安定會變差。

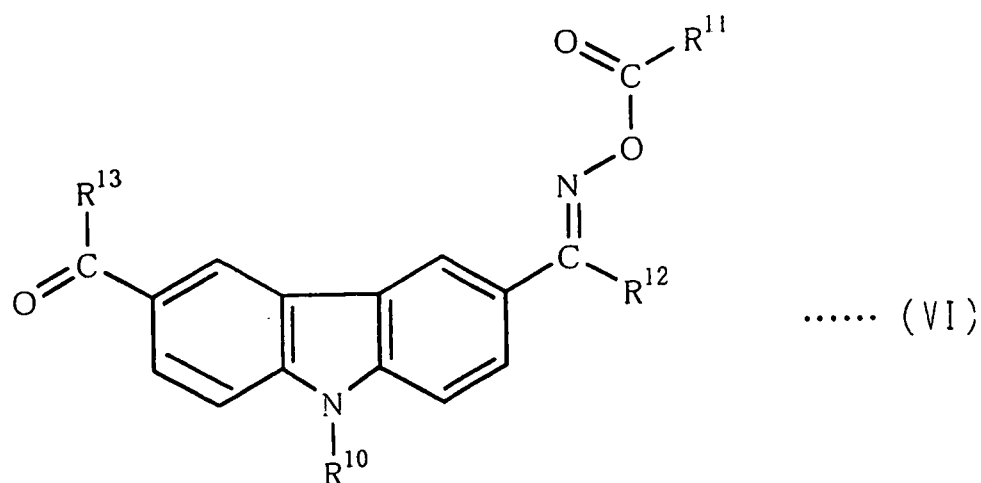
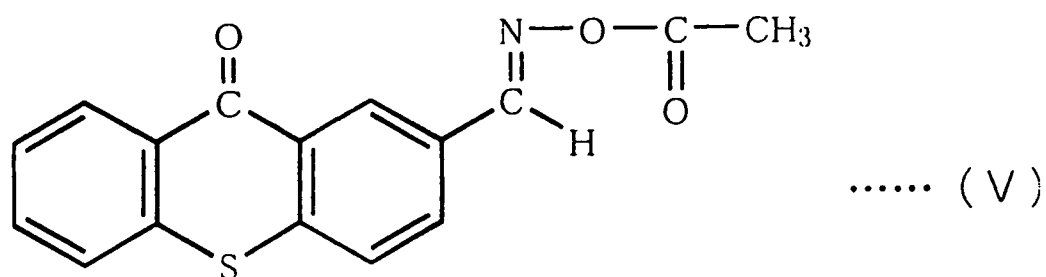
如此之含羧基的樹脂（Ａ）之配合量宜為在全部組成物的 20～60 質量％之範圍內，較佳為 30～50 質量％之範

圍。若低於上述範圍，則塗膜強度降低而不宜。另一方面，若多於上述範圍，則組成物的黏性變高，或塗佈性等降低而不宜。

其次，本發明所用之具有前述通式（I）所示的基之肟酯系光聚合引發劑（B），係即使少量也感度充分，可有效地防止後加熱及零件安裝時的引發劑揮發所致的翹曲。通常，於感光性覆蓋層及阻焊劑所用的感光性組成物中，對於 100 質量份的含羧基的樹脂而言，含有 5～20 質量份的光聚合引發劑。然而，對於 100 質量份的含羧基的樹脂（A）而言，0.1～1.5 質量份的具有前述通式（I）所示之基的肟酯系光聚合引發劑（B）係足夠，而且可給予零件安裝後的翹曲少之硬化物。茲認為在含有許多光聚合引發劑的組成物時，或許在後加熱或零件安裝的回流焊接之際，光聚合引發劑揮發而體積收縮，導致翹曲的發生。從另一方面來看，於組成物的熱硬化之際若為幾乎揮發盡的光聚合引發劑時，則即使添加比較多也沒有問題。即，撓性基板的製作步驟為光硬化→熱硬化→後加熱→零件安裝（回流焊接），若舉出一般例，則其溫度經歷為光硬化（在 20～30℃ 歷數秒）→熱硬化（在 140～160℃ 歷 30～60 分鐘）→後加熱（在 150～170℃ 歷 2 小時）→零件安裝（在 240～260℃ 歷數秒～數十秒）。此處，於熱硬化之際幾乎揮發盡的光聚合引發劑，係在本硬化以後已經揮發的成分幾乎不殘留，而在後加熱及零件安裝時不會成為體積收縮的原因。作為如此的光聚合引發劑，可舉出經 150℃

的加熱而減少 50% 以上的化合物，後述的 (B1a) 係合適。

作為具有前述通式 (I) 所示的基之肟酯系光聚合引發劑 (B)，較佳可舉出下述式 (V) 所示的 2-(乙醯氧基亞胺基甲基)噻噸-9-酮或下述通式 (VI) 及 (VII) 所示的化合物。



(式中， $R^{10}$  表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~12 的烷基、環戊基、環己基、苯基、苄基、苯甲醯基、碳數 2~12 的烷醯基、碳數 2~12 的烷氧羰基 (於構成烷氧基的烷基之碳數為 2 以上時，烷基可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子) 或苯氧羰基，

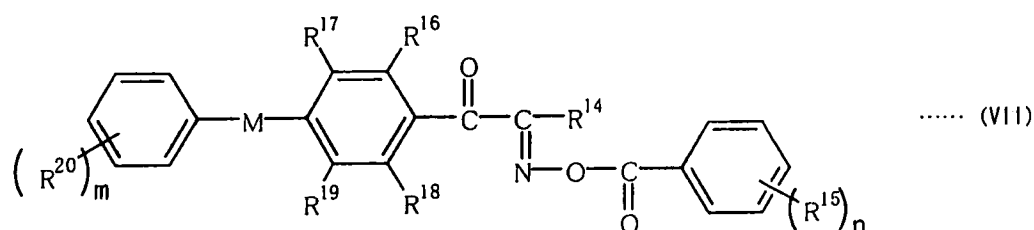
$R^{11}$ 、 $R^{13}$  各自獨立地表示苯基 (可經碳數 1~6 的烷



基、苯基或鹵素原子所取代)、碳數 1~20 的烷基(可經 1 個以上的羥基所取代,在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子)、碳數 5~8 的環烷基、碳數 2~20 的烷醯基或苯甲醯基(可經碳數 1~6 的烷基或苯基所取代),

$R^{12}$  表示氫原子、苯基(可經碳數 1~6 的烷基、苯基或鹵素原子所取代)、碳數 1~20 的烷基(可經 1 個以上的羥基所取代,在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子)、碳數 5~8 的環烷基、碳數 2~20 的烷醯基或苯甲醯基(可經碳數 1~6 的烷基或苯基所取代)。

[化 4]



(式中,  $R^{14}$  及  $R^{15}$  各自獨立地表示碳數 1~12 的烷基,  $M$  表示  $S$ 、 $O$  或  $NH$ ,  $R^{16}$ 、 $R^{17}$ 、 $R^{18}$ 、 $R^{19}$  及  $R^{20}$  各自獨立地表示氫原子或碳數 1~6 的烷基,  $m$  及  $n$  表示 0~5 的整數)。

於前述肟酯系光聚合引發劑(B)之中,更佳為前述式(V)所示的 2-(乙醯氧基亞胺基甲基)噻噸-9-酮及式(VI)所示的化合物。作為市售品,汽巴特殊化學品公司製的 CGI-325、Irgacure OXE01、Irgacure OXE02 等。

如前述的肟酯系光聚合引發劑係可單獨或組合 2 種以

上來使用。

如前述地，前述肟酯系光聚合引發劑（B）的最合適量，雖然對於 100 質量份的前述含羧基的樹脂（A）而言，0.1～1.5 質量份係足夠，但是為了使光反應更確實，可添加前述肟酯系以外之光聚合引發劑（B1）或光重合助劑（B2）。以減低後加熱所致的翹曲為目的，所添加的其它引發劑之配合量，對於 100 質量份的前述含羧基的樹脂（A）而言，係合計量宜為 6 質量份以下，更佳為 5 質量份以下。而且作為例外，明顯地熱硬化步驟（150℃左右的加熱）所揮發的光聚合引發劑（B1a），即使添加比上述範圍還多，在後加熱步驟之際也不會影響揮發，可實現符合目的的低翹曲。如此的加熱揮發性光聚合引發劑（B1a）係可藉由熱重量分析及頂空 GC-MS 等進行簡單分析而選定，在 150℃的熱硬化之前後，揮發的光聚合引發劑之量極端（50%以上）變化的化合物係合適。具體例有 2-甲基-1-[4-（甲基硫基）苯基]-2-嗎啉代丙酮-1，市售品有汽巴特殊化學品公司製的 Irgacure 907 等。

此外，作為在 150℃不揮發而可少量加的光聚合引發劑，可舉出 2-苄基-2-二甲胺基-1-（4-嗎啉代苯基）-丁-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。作為市售品，可舉出汽巴特殊化學品公司製的 Irgacure 369、Irgacure 379 等。

又，作為鹽基磷氧化物系引發劑，可舉出 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(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基-戊基磷氧化物等。作為市售品，可舉出 BASF 公司製的 Lucirin TPO、汽巴特殊化學品公司製的 Irgacure 819 等。

另外，作為本發明的感光性樹脂組成物中所可用的光引發助劑及增感劑，可舉出苯偶姻化合物、苯乙酮化合物、蒽醌化合物、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 3 級胺化合物等。

若舉出苯偶姻化合物的具體例，例如為苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚。

若舉出苯乙酮化合物的具體例，例如為苯乙酮、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。

若舉出蒽醌化合物的具體例，例如為 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌。

若舉出噻噸酮化合物的具體例，例如為 2,4-二甲硫基咕噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮。

若舉出縮酮化合物的具體例，例如為苯乙酮二甲基縮酮、苕基二甲基縮酮。

若舉出二苯甲酮化合物的具體例，例如為二苯甲酮、4-苯甲醯基二苯基硫化物、4-苯甲醯基-4'-甲基二苯基硫化物、4-苯甲醯基-4'-乙基二苯基硫化物、4-苯甲醯基-4'-

丙基二苯基硫化物。

作為 3 級胺化合物的具體例，例如為乙醇胺化合物、具有二烷胺基苯構造的化合物，例如 4,4'-二甲胺基二苯甲酮（日本曹達公司製 Nisocure MABP）、4,4'-二乙胺基二苯甲酮（保土谷化學公司製 EAB）等的二烷胺基二苯甲酮、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）等之含二烷胺基的香豆素化合物、4-二甲胺基苯甲酸乙酯（日本化藥公司製 Kayacure EPA）、2-二甲胺基苯甲酸乙基（International Biosynthetic 公司製 Quantacure DMB）、4-二甲胺基苯甲酸（正丁氧基）乙基（International Biosynthetic 公司製 Quantacure BEA）、對二甲胺基苯甲酸異戊基乙基酯（日本化藥公司製 Kayacure DMBI）、4-二甲胺基苯甲酸 2-乙基己酯（Van Dyk 公司製 Esolol 507）、4,4'-二乙胺基二苯甲酮（保土谷化學公司製 EAB）。

於前述光聚合引發劑之中，較佳為噻噸酮化合物及 3 級胺化合物。於本發明的感光性樹脂組成物中，從深部硬化性的方面來看，較佳為含有噻噸酮化合物，其中較佳為 2,4-二甲硫基咕噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮等的噻噸酮化合物。

如此的噻噸酮化合物之配合量，對於 100 質量份的前述含羧基的樹脂（A）而言，較佳為 2 質量份以下的比例，更佳為 1 質量份以下的比例。噻噸酮化合物的配合量若過多，則成為後加熱時的翹曲原因，與製品的成本上升

有關聯而不宜。

作為 3 級胺化合物，較佳為具有二烷胺基苯構造的化合物，其中特佳為二烷胺基二苯甲酮化合物、最大吸收波長在 350~410nm 之含有二烷胺基的香豆素化合物。作為二烷胺基二苯甲酮化合物，4,4'-二乙胺基二苯甲酮係毒性亦低而較宜。最大吸收波長在 350~410nm 之含有二烷胺基的香豆素化合物，由於最大吸收波長位於紫外線區域，故著色少，不用說無色透明的感光性樹脂組成物，也可使用著色顏料，提供反映著色顏料本身的色之著色阻焊劑膜。特佳為 7-(二乙胺基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮，因為對波長 400~410nm 的雷射光顯示優異的增感效果。

如此的 3 級胺化合物之配合量，對於 100 質量份的前述含羧基的樹脂 (A) 而言，較佳為 0.1~2 質量份的比例，更佳為 0.1~1 質量份的比例。3 級胺化合物的配合量若為 0.1 質量份以下，則有無法得到充分的增感效果之傾向。若超過 2 質量份，則成為後加熱時的翹曲原因，由於與製品的成本上升有關聯而不宜。

如前述的光聚合引發劑、光引發助劑及增感劑係可為單獨或當作 2 種類以上的混合物來使用。

此等光聚合引發劑及引發助劑的配合比例，除了對於 100 質量份的前述含羧基的樹脂 (A) 而言，以 0.1~1.5 質量份的配合比例規定前述具有通式 (I) 所示的基之脂肪系光聚合引發劑 (B)，而且較佳為將後述的含有著色

劑及增感劑的組成物之乾燥塗膜在 355nm 的吸光度以乾燥膜厚 25 $\mu$ m 計為在 0.3~1.2 的範圍內之比例添加。此吸光度的範圍係有效於本發明目的之減低後加熱及零件安裝的回流焊接時之翹曲。雖然細節未明，但認為是因為組成物的光反應可在表層及深部比較均勻光硬化的範圍。吸光度若高於 1.2，則光無法透射到深部為止，未反應光硬化成分會殘留許多，由於後加熱或零件安裝的回流焊接而發生劇烈反應，看到基板發生翹曲或彎曲。另一方面，吸光度若比 0.3 還低，則無法有效地利用光，無法對應於高感度化或本發明目的之一的雷射直接曝光，故不適合。另外，藉由將吸光度調整在上述合適範圍，明顯地亦提高硬化皮膜的耐藥品性及無電解鍍金性。由於此等現象係以往所未明白，而為本發明者們首先發現的效果。

作為前述分子中具有 2 個以上的乙烯性不飽和基之化合物（C），可使用以往眾所周知的各種（甲基）丙烯酸酯單體，並沒有限定於特定者。

作為具體例，例如可舉出乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等的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、三羥基乙基異氰尿酸酯等的多元醇或此等的環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物或己內酯加成物等的多價丙烯酸酯類；苯氧基丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、及此等的酚類之環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物等的多價丙烯酸酯類；上述多醇類的胺基甲酸乙酯丙烯酸酯類；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的縮水甘油醚之多價丙烯酸酯類；蜜胺丙烯酸酯；及對應於上述丙烯酸酯的各甲基丙烯酸酯類等。

再者，可舉出使甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等的多官能環氧樹脂與（甲基）丙烯酸反應而成的環氧丙烯酸酯樹脂、或使其環氧丙烯酸酯樹脂的羥基更與季戊四醇三丙烯酸酯等的（甲基）丙烯酸羥酯及異佛爾酮二異氰酸酯等的二異氰酸酯之半胺基甲酸乙酯化合物反應而成的環氧胺基甲酸乙酯丙烯酸酯化合物等。此等環氧丙烯酸酯系樹脂係不會降低指觸乾燥性，可提高光硬化性。

於前述含有乙烯性不飽和基的化合物之中，較佳為含有 2 個乙烯性不飽和基者、多官能且於多元醇附加環氧乙烷、環氧丙烷、己內酯而改性者的（甲基）丙烯酸酯類。

又，從難燃性的觀點來看，較佳為 9,10-二氫-9-氧雜-10-磷菲-10-氧化物與慣用公知的多官能（甲基）丙烯酸酯之邁克爾加成反應的改性物。

如前述分子中具有 2 個以上的乙烯性不飽和基之化合物（C）的配合量，對於 100 質量份的前述含羧基的樹脂（A），較佳為 5～100 質量份之比例，更佳為 1～70 質量份之比例。前述配合量若低於 5 質量份，則光硬化性降低，在活性能量線照射後藉由鹼顯像係難以形成圖型，故不宜。另一方面，若超過 100 質量份，則在鹼水溶液中的溶解性降低，塗膜變脆，故不宜。

於本發明的感光性樹脂組成物中，為了賦予耐熱性，

可添加熱硬化性成分（D）。特佳的熱硬化性成分（D）係分子中具有 2 個以上的環狀醚基及/或環狀硫醚基（以下簡稱環狀（硫）醚基）之熱硬化性樹脂。於此等之中，較佳為 2 官能性的環氧樹脂，另外亦可使用二異氰酸酯或其 2 官能性嵌段異氰酸酯。

如此在分子中具有 2 個以上的環狀（硫）醚基之熱硬化性成分（D），係分子中具有 2 個以上的 3、4 或 5 員環之環狀醚基或環狀硫醚基的任一種或 2 種類的基之化合物，例如可舉出分子中具有至少 2 個以上的環氧基之化合物，即多官能環氧化合物（D-1），分子中具有至少 2 個以上的氧雜環丁烷基之化合物，即多官能氧雜環丁烷化合物（D-2），分子中具有 2 個以上的硫醚基之化合物，即環硫化物樹脂（D-3）等。

作為前述多官能環氧化合物（D-1），例如可舉出日本環氧樹脂公司製的 JER828、JER834、JER1001、JER1004、大日本油墨化學工業公司製的 Epiclon 840、Epiclon 850、Epiclon 1050、Epiclon 2055、東都化成公司製的 Epotohto YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、陶式化學公司製的 D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、汽巴特殊化學品公司的 Araldite 6071、Araldite 6084、Araldite GY250、Araldite GY260、住友化學工業公司製的 Sumiepoxxy ESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128、旭化成工業公司製的 A.E.R.330、A.E.R.331、A.E.R.661、A.E.R.664 等（皆商品名）的雙酚



A 型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製的 YL903、大日本油墨化學工業公司製的 Epiclon 152、Epiclon 165、東都化成公司製的 Epotohto YDB-400、YDB-500、陶式化學公司製的 D.E.R.542、汽巴特殊化學品公司製的 Araldite 8011、住友化學工業公司製的 Sumiepoxxy ESBM400、ESB-700、旭化成工業公司製的 A.E.R.711、A.E.R.714 等（皆商品名）的溴化環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製的 JER152、JER154、陶式化學公司製的 D.E.N.431、D.E.N.438、大日本油墨化學工業公司製的 Epiclon N-730、Epiclon N-770、Epiclon N-865、東都化成公司製的 Epotohto YDCN-701、YDCN-704、汽巴特殊化學品公司製的 Araldite ECN1235、Araldite ECN1273、Araldite ECN1299、Araldite XPY307、日本化藥公司製的 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化學工業公司製的 Sumiepoxxy ESCN-195X、ESCN-220、旭化成工業公司製的 A.E.R.ECN-235、ECN-299 等（皆商品名）的酚醛清漆型環氧樹脂；大日本油墨化學工業公司製的 Epiclon 830、日本環氧樹脂公司製 JER807、東都化成公司製的 Epotohto YDF-170、YDF-175、YDF-2001、YDF-2004、汽巴特殊化學品公司製的 Araldite XPY306 等（皆商品名）的雙酚 F 型環氧樹脂；東都化成公司製的 Epotohto ST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等的氫化雙酚 A 型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製的 JER604、東都化成公司製的 Epotohto YH-434、汽巴特殊

化學品公司製的 Araldite MY720、住友化學工業公司製的 Sumiepoxy ELM-120 等（皆商品名）的縮水甘油基胺型環氧樹脂；汽巴特殊化學品公司製的 Araldite CY-350（商品名）等的乙內醯脲型環氧樹脂；DAICEL 化學工業公司製的 Celoxide 2021、汽巴特殊化學品公司製的 Araldite CY175、CY179 等（皆商品名）的脂環式環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製的 YL-933、陶式化學公司製的 T.E.N.、EPPN-501、EPPN-502 等（皆商品名）的三羥基苯基甲烷型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製的 YL-6056、YX-4000、YL-6121（皆商品名）等的聯二甲苯酚型或雙酚型環氧樹脂或此等的混合物；日本化藥公司製 EBPS-200、旭電化工業公司製 EPX-30、大日本油墨化學工業公司製的 EXA-1514（商品名）等的雙酚 S 型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製的 JER157S（商品名）等的雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製的 YL-931、汽巴特殊化學品公司製的 Araldite 163 等（皆商品名）的四羥苯基乙烷型環氧樹脂；汽巴特殊化學品公司製的 Araldite PT810、日產化學工業公司製的 TEPIC 等（皆商品名）的雜環式環氧樹脂；日本油脂公司製 Blenmer DGT 等的苯二甲酸二縮水甘油酯樹脂；東都化成公司製 ZX-1063 等的四縮水甘油基二甲苯酚基乙烷樹脂；新日鐵化學公司製 ESN-190、ESN-360、大日本油墨化學工業公司製 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等之含萘基的環氧樹脂；大日本油墨化學工業公司製 HP-7200、HP-7200H 等之具有

二環戊二烯骨架的環氧樹脂；日本油脂公司製 CP-50S、CP-50M 等的甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚合系環氧樹脂；以及環己基馬來醯亞胺與甲基丙烯酸縮水甘油酯的共聚合環氧樹脂；環氧改性的聚丁二烯橡膠衍生物（例如 DAICEL 化學工業製 PB-3600 等）、CTBN 改性環氧樹脂（例如東都化成公司製的 YR-102、YR-450 等）等，惟不受此等所限定。此等環氧樹脂可為單獨或組合 2 種以上來使用。於此等之中，特佳為酚醛清漆型環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂或此等的混合物。

作為前述多官能氧雜環丁烷化合物（D-2），可舉出雙〔（3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基）甲基〕醚、雙〔（3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基）甲基〕醚、1,4-雙〔（3-甲基-3-氧雜環丁烷基甲氧基）甲基〕苯、1,4-雙〔（3-乙基-3-氧雜環丁烷基甲氧基）甲基〕苯、（3-甲基-3-氧雜環丁烷基）甲基丙烯酸酯、（3-乙基-3-氧雜環丁烷基）甲基丙烯酸酯、（3-甲基-3-氧雜環丁烷基）甲基甲基丙烯酸酯、（3-乙基-3-氧雜環丁烷基）甲基甲基丙烯酸酯或此等的寡聚物或共聚物等的多官能氧雜環丁烷類，以及氧雜環丁烷醇與酚醛清漆樹脂、聚（對羥基苯乙烯）、梳型雙酚類、杯芳烴類、杯間苯二酚芳烴類、或矽倍半氧烷等之具有羥基的樹脂之醚化物等。另外，可舉出具有氧雜環丁烷環的不飽和單體與（甲基）丙烯酸烷基酯的共聚物等。

作為前述分子中具有 2 個以上的環狀硫醚基之化合物（D-3），例如可舉出日本環氧樹脂公司製的雙酚 A 型環

硫化物樹脂 YL7000 等。又，亦可使用酚醛清漆型環氧樹脂的環氧基之氧原子經取代成硫原子的環硫化物樹脂等。

前述分子中具有 2 個以上的環狀（硫）醚基之熱硬化性成分（D）的配合量，係宜為對於 1 當量的前述含羧基的樹脂（A）之羧基而言，環狀（硫）醚基在 0.6～2.5 當量、更佳 0.8～2.0 當量的範圍。於分子中具有 2 個以上的環狀（硫）醚基之熱硬化性成分（D）的配合量低於 0.6 當量時，由於羧基會殘留在殘硬化皮膜中，耐熱性、耐鹼性、電絕緣性等降低，故不宜。另一方面，於超過 2.5 當量時，由於低分子量的環狀（硫）醚基殘留在乾燥塗膜中，塗膜的強度等降低，故不宜。

於使用上述分子中具有 2 個以上的環狀（硫）醚基之熱硬化性成分（D）時，較佳為含有熱硬化觸媒。作為如此的熱硬化觸媒，例如可舉出咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰乙基-2-苯基咪唑、1-（2-氰乙基）-2-乙基-4-甲基咪唑等的咪唑衍生物；氰胍、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-二甲基苄基胺等的胺化合物、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等的醯肼化合物；三苯基磷等的磷化合物等。又，作為市售者，例如四國化成工業公司製的 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（皆咪唑系化合物的商品名）、SANAPRO 公司製的 U-CAT3503N、U-CAT3502T（皆二甲胺的嵌段異氰酸酯化合物之商品

名)、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002(皆二環式脒化合物及其鹽)等。不受此等所特別限定，環氧樹脂或氧雜環丁烷化合物的熱硬化觸媒、只要能促進環氧基及/或氧雜環丁烷基的羧基之反應即可，可為單獨或混合2種以上來使用。又，亦可使用胍胺、乙醯胍胺、苯并胍胺、蜜胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三吡啶、2-乙烯基-4,6-二胺基-S-三吡啶、2-乙烯基-4,6-二胺基-S-三吡啶·異氰尿酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三吡啶·異氰尿酸加成物等的S-三吡啶衍生物，較佳為併用亦作為此等密接性賦予劑的機能化合物與前述熱硬化觸媒。

此等熱硬化觸媒的配合量以通常量的比例係足夠，例如對於100質量份的含羧基的樹脂(A)或分子中具有2個以上的環狀(硫)醚基之熱硬化性成分(D)而言，較佳為0.1~20質量份，更佳為0.5~15.0質量份。

本發明的感光性樹脂組成物係可摻合著色劑。作為著色劑，可使用紅、藍、綠、黃等慣用公知的著色劑，可為顏料、染料、色素中任一者。但是，從環境負荷減低及對人體影響的觀點來看，較佳為不含有鹵素。

藍色著色劑：

作為藍色著色劑，有酞花青系、蔥醌系，顏料系為歸類為顏料(Pigment)的化合物，具體地可舉出如下述的附有色指數(C.I.;染料及染色者的協會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。

作為染料系，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。於上述以外，亦可使用金屬取代或無取代的酞花青化合物。

綠色著色劑：

作為綠色著色劑，同樣地有酞花青系、蔥醌系，具體地可使用顏料綠 7、顏料綠 36、溶劑綠 3、溶劑綠 5、溶劑綠 20、溶劑綠 28 等。於上述以外，亦可使用金屬取代或無取代的酞花青化合物。

黃色著色劑：

作為黃色著色劑，有單偶氮系、雙偶氮系、縮合偶氮系、苯并咪唑酮系、異吲哚啉酮系、蔥醌系等，具體地可舉出以下者。

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。

異吲哚啉酮系：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：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。

雙偶氮系：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：

作為紅色著色劑，有單偶氮系、雙偶氮系、偶氮湖  
系、苯并咪唑酮系、茈系、二酮基吡咯并吡咯系、縮合偶  
氮系、蒽醌系、喹吖啶酮系等，具體地可舉出以下者。

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。

雙偶氮系：顏料紅 37、38、41。

單偶氮湖系：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。

二酮基吡咯并吡咯系：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。

喹吖啶酮系：顏料紅 122、顏料紅 202、顏料紅 206、顏料紅 207、顏料紅 209。

另外，以調整色調為目的，可添加紫、橙、茶色、黑等的著色劑。

若具體例示，有顏料紫 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。

著色劑的具體配合比率，雖然因為亦受所用之著色劑的種類或其它添加劑等的種類所影響而不能一概而論，但於本發明的感光性樹脂組成物中，較佳為使在 355nm 的吸



光度以乾燥膜厚  $25\mu\text{m}$  計係在  $0.3 \sim 1.2$  的範圍內比例配合。特佳的著色劑係藍與綠為酞花青系、蔥醌系，黃為蔥醌系，紅為二酮基吡咯并吡咯系、蔥醌系，而且不含有鹵素原子。於此等之中，從感度及解像性的觀點來看，特佳為紅色著色劑及黃色著色劑。

本發明的感光性樹脂組成物，為为了提高其塗膜的物理強度等，視需要可摻合填料。作為如此的填料，可使用公知慣用的無機或有機填料，特佳為使用硫酸鋇、球狀矽石及滑石。再者，為得到白色外觀或難燃性，亦可使用氧化鈦或金屬氧化物、氫氧化鋁等的金屬氫氧化物當作填充用顏料填料。填料的配合量較佳為組成物全體量的 75 重量%以下，更佳為  $0.1 \sim 60$  重量%的比例。於填料的配合量超過組成物全體量之 75 重量%時，由於絕緣組成物的黏度變高，塗佈、成形性降低，硬化物變脆，故不宜。

此等填料的配合量，對於 100 質量份的前述含羧基的樹脂（A）而言，較佳為 300 質量份以下，更佳為  $0.1 \sim 300$  質量份，特佳為  $0.1 \sim 150$  質量份。於填料的配合量超過 300 質量份時，由於感光性樹脂組成物的黏度變高，印刷性降低，硬化物變脆，故不宜。

再者，本發明的感光性樹脂組成物，為前述含羧基的樹脂（A）之合成或組成物的調製，或為塗佈在基板或載體薄膜上而黏度調整，可以使用有機溶劑。

作為如此的有機溶劑，可舉出酮類、芳香族烴類、二醇醚類、二醇醚醋酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴、石油

系溶劑等。更具體地為甲基乙基酮、環己酮等的酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等的芳香族烴類；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的二醇醚類；醋酸乙酯、醋酸丁酯、二丙二醇甲基醚醋酸酯、丙二醇甲基醚醋酸酯、丙二醇乙基醚醋酸酯、丙二醇丁基醚醋酸酯等的酯類；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等的醇類；辛烷、癸烷等的脂肪族烴；石油醚、石油腦、氫化石油腦、溶劑油等的石油系溶劑等。如此的有機溶劑可為單獨或當作 2 種以上的混合物來使用。

本發明的感光性樹脂組成物，視需要更可摻合氫醌、氫醌單甲基醚、第三丁基兒茶酚、焦兒茶酚、啡噻咁等公知慣用的熱聚合抑制劑、微粉矽石、有機膨土、蒙脫石等公知慣用的增黏劑、聚矽氧系、氟系、高分子系等的消泡劑及/或均平劑、咪唑系、噻唑系、三唑系等的矽烷偶合劑、抗氧化劑、防鏽劑等般的公知慣用之添加劑類。

本發明的感光性樹脂組成物亦可為乾膜的形態，其具備載體薄膜（支持體）及在該載體薄膜上所形成的由上述感光性樹脂組成物所層。

於乾膜化之際，以前述有機溶劑來稀釋本發明的感光性樹脂組成物而調整在恰當的黏度，藉由柯馬（comma）塗佈機、刀塗機、唇塗機、桿塗機、擠塗機、逆塗機、傳料輥塗佈機、凹槽輥塗佈機、噴塗機等，以均一厚度塗佈

在載體薄膜上，通常在  $50 \sim 130^{\circ}\text{C}$  的溫度乾燥  $1 \sim 30$  分鐘，可得到膜。塗佈膜厚係沒有特別的限制，一般而言，以乾燥後的膜厚在  $10 \sim 150\mu\text{m}$ 、較佳在  $20 \sim 60\mu\text{m}$  的範圍內適宜選擇。

作為載體薄膜，使用塑膠薄膜，較佳為使用聚對苯二甲酸乙二酯等的聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚醯胺醯亞胺薄膜、聚丙烯薄膜、聚苯乙烯薄膜等的塑膠薄膜。載體薄膜的厚度係沒有特別的限制，一般係在  $10 \sim 150\mu\text{m}$  的範圍內適宜選擇。

於載體薄膜上成膜後，以防止塵埃附著於膜表面等為目的，更宜在膜的表面上層合可剝離的覆蓋薄膜。

作為可剝離的覆蓋薄膜，例如可使用聚乙烯薄膜、聚四氟乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、經表面處理的紙等，只要於剝離覆蓋薄膜時，膜與覆蓋薄膜的黏著力膜係小於與載體薄膜的黏著力即可。

具有如以上的組成之本發明的液狀感光性樹脂組成物，視需要可藉由前述有機溶劑調整到適合於塗佈方法的黏度，在基材上以浸塗法、流塗法、輥塗法、桿塗法、網版印刷法、簾幕塗佈法等的方法來塗佈，在約  $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$  的溫度使組成物中所含有的有機溶劑揮發乾燥（暫時乾燥），可形成不發黏的塗膜。又，於前述乾膜形態時，使用熱輥層合機等來貼合於基材上（以前述感光性樹脂組成物層與基材成接觸的方式使貼合）。於上述薄膜的感光性樹脂組成物層上更具備可剝離的覆蓋薄膜之乾膜時，在剝

離覆蓋薄膜後，以上述感光性樹脂組成物層與基材成為接觸的方式，使用熱輥層合機等來貼合。

然後，對於所得到的塗膜（感光性樹脂組成物層）（用上述乾膜時，於層合在基材上後，不剝離載體薄膜），進行曝光（活性能量線的照射）。曝光係可為藉由接觸式（或非接觸方式），通過形成有圖型的光罩，藉由活性能量線進行選擇曝光之方法，或藉由雷射直接曝光機進行直接圖型曝光的方法中任一者。藉由此曝光，塗膜的曝光部（活性能量線所照射的部分）硬化。接著，藉由稀鹼水溶液（例如 0.3～3%碳酸鈉水溶液）使未曝光部顯像而形成抗蝕圖型（用上述乾膜時，曝光後，剝離載體薄膜，進行顯像）。然後再僅加熱硬化，或藉由活性能量線的照射後加熱硬化或加熱硬化後活性能量線的照射使最終硬化（本硬化），可形成電絕緣性、密接性、耐焊熱性、耐藥品性、無電解鍍金耐性等優異的硬化皮膜（硬化物）。於含有熱硬化性成分（D）的感光性樹脂組成物之情況，例如藉由加熱到約 140～180℃的溫度使熱硬化，可使前述含羧基的樹脂（A）之羧基、與分子中具有 2 個以上的環狀醚基及/或環狀硫醚基之熱硬化性成分（D）反應，而形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密接性、電特性等諸特性優異的硬化皮膜。

作為上述基材，可使用預先形成有電路的印刷電路板，尤其撓性印刷電路板，以及紙-酚樹脂、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、用氟樹脂・聚乙烯・PPO・氰酸酯等的複合材之全部等級（FR-4等）的覆銅積層板、或聚醯亞胺薄膜、PET薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

塗佈本發明的感光性樹脂組成物後所進行的揮發乾燥，係可用熱風循環式乾燥爐、IR爐、加熱板、對流烘箱等（用具備蒸氣加熱空氣方式的熱源者，使逆流接觸乾燥機內的熱風之方法，或藉由噴嘴來噴吹支持體的方式）來進行。

作為上述活性能量線照射所用的曝光機，只是搭載高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、短弧水銀燈等之照射350～450nm的範圍之紫外線的裝置即可，亦可使用直接描繪裝置（例如藉由來自電腦的CAD數據以直接雷射描繪圖像的雷射直接成像裝置）。作為直描機的雷射光源，可使用最大波長在350～410nm之範圍的雷射光，可使用氣體雷射、固體雷射中任一者。用於圖像形成的曝光量係隨著膜厚等而不同，一般可為20～800mJ/cm<sup>2</sup>，較佳為在20～600mJ/cm<sup>2</sup>的範圍內。

作為前述顯像方法，可以藉由浸漬法、噴淋法、噴霧法、刷法等；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、胺類等的鹼水溶液。

[實施例]

以下顯示實施例及比較例來具體說明本發明，惟本發明當然不受下述實施例所限定。再者，除了特別預先指明，以下的「份」及「%」皆以質量為基準。

#### 合成例 1

(A-1) 相當於前述含羧基的樹脂(3)，使用脂環式二異氰酸酯之具有雙酚 A 構造的感光性含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂之合成：於可分離式燒瓶中，投入 368.0 克作為雙酚 A 型環氧化合物的日本化藥(股)製 RE310S (2 官能雙酚 A 型環氧樹脂，環氧當量：184 克/當量)、142.7 克丙烯酸(分子量：72.06)、2.94 克作為熱聚合抑制劑的 2,6-二第三丁基對甲酚及 1.53 克作為反應觸媒的三苯膦，在 98℃ 的溫度使反應到反應液的酸價成為 0.5 mgKOH/g 以下為止，得到環氧羧酸酯化合物(a)(理論分子量：510.7)。接著，於此反應液中，添加 588.2 克作為反應用溶劑的卡必醇醋酸酯、105.5 克二羥甲基丙酸(b)(分子量：134.16)，使升溫到 45℃。於此溶液中，以反應溫度不超過 65℃ 的方式，徐徐添加 264.7 克異佛爾酮二異氰酸酯(c)(分子量：222.28)。滴下結束後，使溫度上升到 80℃，藉由紅外吸收光譜測定法，使反應 6 小時直到  $2250\text{cm}^{-1}$  附近的吸收變沒有為止，再於 98℃ 的溫度使反 2 小時，得到含有 60 重量%的鹼水溶液可溶性胺基甲酸乙酯樹脂之樹脂溶液。測定酸價，結果為 28.9 mgKOH/g (固體成分酸價：48.1 mgKOH/g)。以下，

將此反應生成物當作樹脂溶液（A-1）。

## 合成例 2

（A-2）相當於前述含羧基的樹脂（3），使用脂環式二異氰酸酯之具有雙酚 F 構造的感光性含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂之合成：投入 169 份（0.5 莫耳）的雙酚 F 型環氧樹脂（R110，三井化學（股）製，環氧當量 169 克/當量）、36 份（0.5 莫耳）的丙烯酸、74 份（0.5 莫耳）的二羥甲基丁酸、0.10 份的甲基氫醌、185 份的卡必醇醋酸酯，加熱到 100℃，確認上述混合物均勻溶解後，投入 3.0 份的三乙胺，加熱到 110℃，使反應約 25 小時。然後，將反應物冷卻到室溫為止，投入 152 份（1.0 莫耳）的四氫苯二甲酸酐，加熱到 100℃使反應約 5 小時，而得到酸酐改性環氧丙烯酸酯（d）。接著，於氮氣流環境下，投入 832.5 份（3.75 莫耳）異佛爾酮二異氰酸酯、747 份（0.75 莫耳）的聚碳酸酯多元醇（PMHC-1050，（股）KURARAY 製）、222 份（1.5 莫耳）的二羥甲基丁酸、1662 份的卡必醇醋酸酯、6.5 份的二月桂酸二丁錫，加熱到 70℃，使反應約 8 小時。停止氮氣流後，將反應混合物冷卻到室溫為止，在乾燥空氣氣流環境下，投入 2463 份（2.0 莫耳）的上述酸酐改性環氧丙烯酸酯（d），加熱到 80℃，使反應約 6 小時。然後，將反應物冷卻到室溫為止，投入 76 份（0.5 莫耳）的四氫苯二甲酸酐，加熱到 110℃使反應約 4 小時，而得到固體成分酸價 93.5

mgKOH/g、固體成分濃度 60%的感光性含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂。以下，將此反應生成物當作樹脂溶液（A-2）。

### 合成例 3

（A-3）相當於前述含羧基的樹脂（4），使用脂環式二異氰酸酯之感光性含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂之合成：於具備攪拌裝置、溫度計、冷凝器的反應容器中，投入 2400 克（3 莫耳）由 1,5-戊二醇與 1,6-己二醇所衍生的聚碳酸酯二醇（旭化成化學（股）製，數量平均分子量 800）、603 克（4.5 莫耳）二羥甲基丙酸及 238 克（2.6 莫耳）作為單羥基化合物的丙烯酸 2-羥基乙酯。接著，投入 1887 克（8.5 莫耳）作為聚異氰酸酯的異佛爾酮二異氰酸酯，邊攪拌邊加熱到 60℃為止而停止，於反應容器內的溫度開始降低的時間點再度加熱，在 80℃繼續攪拌，藉由紅外線吸收光譜確認異氰酸酯基的吸收光譜（ $2280\text{cm}^{-1}$ ）消失而結束反應。以固體成分成為 50 質量%的方式，添加卡必醇醋酸酯。所得到之感光性含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂之固體成分的酸價為 50mgKOH/g。以下，將此反應生成物當作樹脂溶液（A-3）。

（A-4）相當於前述含羧基的樹脂（6），使用具有聯苯骨架的聯苯酚醛清漆環氧樹脂之感光性含羧基的樹脂：將日本化藥（股）製 ZCR-1601H（固體成分 65%樹脂的酸價為 98mgKOH/g）的樹脂溶液當作 A-4。



(A-5) 相當於前述含羧基的樹脂 (7)，使用雙酚 F 構造的多官能環氧樹脂之感光性含羧基的樹脂：將日本化藥 (股) 製 ZFR-1124 (固體成分 63% 樹脂的酸價為 102 mgKOH/g) 的樹脂溶液當作 A-5。

#### 實施例 1~7 及比較例 1~3

使用上述各樹脂溶液 (A-1) ~ (A-5)，以下述表 1 所示的比例 (質量份) 與表 1 所示的各種成分一起摻合，於攪拌機中預備混合後，藉由三輥磨機進行混煉，而調製阻焊劑用感光性樹脂組成物。此處，所得到的感光性樹脂組成物之分散度係藉由 Erichsen 公司製研磨度計的粒度測定進行評價，結果所有的組成物皆為 15 $\mu$ m 以下。

[表 1]

| 組成(質量份)                        |                                                                               | 實施例 |     |     |     |     |     |     | 比較例 |     |     |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|                                |                                                                               | 1   | 2   | 3   | 4   | 5   | 6   | 7   | 1   | 2   | 3   |
| 含羧基的<br>樹脂清漆                   | A-1                                                                           | 83  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | A-2                                                                           |     | 83  |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | A-3                                                                           |     |     | 90  |     | 90  | 90  | 90  |     |     |     |
|                                | A-4                                                                           |     |     |     | 77  | 77  |     |     | 77  | 77  | 77  |
|                                | A-5                                                                           | 80  | 80  | 80  | 80  |     | 80  | 80  | 80  | 80  | 80  |
| 肟系光聚合引發劑 B* <sup>1</sup>       |                                                                               | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 1.0 | 1.5 | 0.2 |     |     |     |
| 肟系以外的光聚合引發劑 B1a* <sup>2</sup>  |                                                                               | 5   | 5   | 1   | 5   | 1   | 1   | 5   | 15  |     | 5   |
| 肟系以外的無揮發性之引發劑 B1* <sup>3</sup> |                                                                               |     |     |     |     |     |     |     |     | 15  |     |
| 增感劑* <sup>4</sup>              |                                                                               |     | 0.2 |     |     |     |     | 1   | 1   |     |     |
| 含有乙烯性不飽和基的化合物                  | C-1* <sup>5</sup>                                                             | 20  | 20  | 20  | 10  | 10  |     | 20  | 20  | 20  | 20  |
|                                | C-2* <sup>6</sup>                                                             |     |     |     | 60  | 60  | 60  |     |     |     |     |
| 環氧樹脂                           | D-1* <sup>7</sup>                                                             | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  |
|                                | D-2* <sup>8</sup>                                                             | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  | 20  |
| 硫酸鋇                            |                                                                               | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  | 10  |
| 蜜胺                             |                                                                               | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| 酞花青藍                           |                                                                               | 0.4 | 0.3 |     |     |     |     |     |     |     |     |
| 紅色顏料* <sup>9</sup>             |                                                                               |     |     | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 | 0.3 |
| 黃色顏料* <sup>10</sup>            |                                                                               |     | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 | 0.7 |
| 聚矽氧系消泡劑                        |                                                                               | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   | 3   |
| DPM* <sup>11</sup>             |                                                                               | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   | 5   |
| 備註                             | * <sup>1</sup> : OXE02(汽巴特殊化學品公司製)                                            |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>2</sup> : Irgacure 907(汽巴特殊化學品公司製)                                     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>3</sup> : Irgacure 369(汽巴特殊化學品公司製)                                     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>4</sup> : 二乙基噻噸酮(日本化藥(股)製)                                             |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>5</sup> : DPCA60(日本化藥(股)製)                                             |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>6</sup> : 昭和和高分子(股)製含磷多官能丙烯酸酯 HFA-6065P<br>(固體成分 80% : 丙二醇單甲基醚醋酸酯 20%) |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>7</sup> : 雙酚 F 型環氧樹脂(東都化成(股)製 YDF-2001)                                |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>8</sup> : 聯二甲苯酚型環氧樹脂(日本環氧樹脂(股)製 YX-4000)                               |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>9</sup> : C.I.顏料紅 264                                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>10</sup> : C.I.顏料黃 147                                                 |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |
|                                | * <sup>11</sup> : 二丙二醇甲基醚醋酸酯                                                  |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |

性能評價：

< 最合適曝光量 / 感度 >

將銅厚  $35\mu\text{m}$  的電路圖型基板酸洗後，進行水洗，在乾燥後，藉由網版印刷法全面塗佈前述各實施例及各比較例的感光性樹脂組成物，在  $80^\circ\text{C}$  的熱風循環式乾燥爐中使乾燥 60 分鐘。乾燥後，使用搭載有最大波長  $355\text{nm}$  的半導體雷射之直接描繪裝置、搭載有短弧水銀燈的曝光裝置、搭載有高壓水銀燈的直描機，透過梯級光楔片（Kodak No.2）進行曝光，藉由  $30^\circ\text{C}$  的 1wt% 碳酸鈉水溶液，以  $0.2\text{MPa}$  的噴灑壓力進行 60 秒顯像時，將殘留的梯級光楔片之圖型為 6 段時當作最合適曝光量。

< 解像性 >

將線 / 間隙為  $300/300\mu\text{m}$ 、銅厚  $35\mu\text{m}$  的電路圖型基板以拋光輥研磨後，進行水洗，在乾燥後，藉由網版印刷法塗佈前述各實施例及各比較例的感光性樹脂組成物，在  $80^\circ\text{C}$  的熱風循環式乾燥爐中使乾燥 30 分鐘。乾燥後，使用搭載有最大波長  $355\text{nm}$  的半導體雷射之直接描繪裝置進行曝光。曝光圖型係使用對間隙部描繪  $20/30/40/50/60/70/80/90/100\mu\text{m}$  的線之直描用數據。以曝光量成為感光性樹脂組成物的最合適曝光量之方式，照射活性能量線。曝光後，藉由  $30^\circ\text{C}$  的 1wt% 碳酸鈉水溶液進行顯像而描繪圖型，進行  $150^\circ\text{C} \times 60$  分鐘的熱硬化而得到硬化塗膜。

使用經調整到 200 倍的光學顯微鏡，求得所得到的阻

焊劑用感光性樹脂組成物之硬化塗膜的最小殘存線。

#### < 吸光度 >

吸光度的測定係使用紫外可見分光光度計（日本分光（股）製 Ubest-V-570Ds）及積分球裝置（日本分光（股）製 ISN-470）。使用塗佈機，將前述各實施例及各比較例的感光性樹脂組成物塗佈在玻璃板上後，使用熱風循環式乾燥爐在 80℃乾燥 30 分鐘，在玻璃板上製作感光性樹脂組成物的乾燥塗膜。使用紫外可見分光光度計及積分球裝置，在與塗佈有感光性樹脂組成物的玻璃板相同的玻璃板，測定 500~300nm 的吸光度基線。測定所製作之附有乾燥塗膜的玻璃板之吸光度，由基線來算出乾燥塗膜的吸光度，得到目的之光波長 355nm 的吸光度。為了防止塗佈膜厚的偏差所致的吸光度偏差，藉由塗佈機將塗佈厚改變成 4 階段而進行此業，作成塗佈厚與 355nm 的吸光度之曲線圖，由其近似式算出膜厚 25  $\mu$ m 的乾燥塗膜之吸光度，作為各自的吸光度。

#### 特性試驗

評價基板製作法：於形成有銅電路的聚醯亞胺基板上，藉由網版印刷全面塗佈前述各實施例及各比較例的感光性樹脂組成物，在 80℃乾燥 20 分鐘，放置冷卻至室溫為止。對此基板，使用搭載有短弧水銀燈的曝光裝置，以最合適曝光量將阻焊劑圖型曝光，藉由 30℃的 1wt%

$\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液，在 0.2MPa 的噴嘴壓力之條件下進行 60 秒顯像，而得到抗蝕圖型。將此基板在 150℃加熱 60 分鐘而硬化。對於所得到的撓性電路板（評價基板），評價如以下的特性。

#### < 塗膜的顏色 >

對上述各實施例及各比較例的抗蝕圖型，目視判斷硬化物的顏色。

#### < 耐焊熱性 >

將塗佈有松香系助熔劑的評價基板浸漬在預先設定在 260℃的焊料槽中，以改性醇洗淨助熔劑後，目視評側抗蝕層的鼓起・剝落。判定基準係如以下。

○：進行 10 秒浸漬，即使以賽璐玢黏著膠帶進行剝離試驗，也沒有看到剝落。

△：進行 10 秒浸漬，若以賽璐玢黏著膠帶進行剝離試驗，則少許剝落。

×：若進行 10 秒間，則有抗蝕層有鼓起、剝落。

#### < 無電解鍍金耐性 >

對評價基板，使用市售品的無電解鍍鎳浴及無電解鍍金浴，在鎳 0.5 $\mu\text{m}$ 、金 0.03 $\mu\text{m}$  的條件下進行鍍敷，藉由膠帶剝離，評價有無抗蝕層的剝落或有無鍍料的滲入後，藉由膠帶剝離來評價有無抗蝕層的剝落。判定基準係如以

下。

○：未看到鍍料的滲入、抗蝕層的剝落。

△：鍍敷後看到僅僅稍微的滲入，膠帶剝離後亦看到抗蝕層的剝落。

x：鍍敷後有抗蝕層的剝落。

#### < 耐電蝕性 >

代替銅箔基板，使用 IPC B-25 的梳型電極 B 試樣，在上述條件下製作評價基板，對此梳型電極施加 DC100V 的偏壓，確認在 85℃、85%R.H.的恆溫恆濕槽中 1,000 時間後有無遷移。判定基準係如以下。

○：幾乎沒有看到變化者

△：變色者

x：發生遷移者

#### < 耐酸性 >

將評價基板在室溫浸漬於 10vol%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液中 30 分鐘，確認硫酸水溶液的滲入或塗膜的溶出以及膠帶剝離所致的抗蝕層之剝落。判定基準係如以下。

○：沒有硫酸水溶液的滲入、塗膜的溶出、抗蝕層的剝落。

△：確認少許之硫酸水溶液的滲入、塗膜的溶出或抗蝕層的剝落。

x：確認硫酸水溶液的滲入、塗膜的溶出或抗蝕層的

大剝落。

< 翹曲 >

於 50μm 厚的聚醯亞胺薄膜 ( Kapton 300H ) 上，藉由網版印刷全面塗佈感光性樹脂組成物，在 80℃ 乾燥 20 分鐘，放置冷卻到室溫為止。對此基板，使用搭載有短弧水銀燈的曝光裝置，以最合適曝光量將阻焊劑圖型，藉由 30℃ 的 1wt%Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液，在 0.2MPa 的噴嘴壓力之條件下進行 60 秒顯像，而得到抗蝕圖型。將此基板在 150℃ 加熱 60 分鐘而硬化。由所得到的薄膜切出 10cm×10cm，測定翹曲量。

又，亦同樣地測定更將上述薄膜在熱風乾燥爐中於 170℃ 加熱 2 小時後的薄膜翹曲量。（後加熱後的翹曲量）

表 2 及表 3 中顯示評價結果。

[表 2]

| 特性                | 實施例                                                                                                                                            |      |      |      |      |      |      | 比較例  |      |      |
|-------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                   | 1                                                                                                                                              | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 1    | 2    | 3    |
| 吸光度               | 0.78                                                                                                                                           | 0.85 | 0.55 | 0.80 | 0.75 | 0.99 | 0.52 | 0.55 | 4.30 | 0.35 |
| 感度* <sup>12</sup> | 150                                                                                                                                            | 150  | 150  | 250  | 250  | 400  | 400  | 300  | 400  | 700  |
| 感度* <sup>13</sup> | 150                                                                                                                                            | 150  | 150  | 250  | 250  | 400  | 450  | 300  | 400  | 700  |
| 感度* <sup>14</sup> | 150                                                                                                                                            | 150  | 120  | 200  | 200  | 350  | 350  | 300  | 400  | 800  |
| 所使用的<br>曝光機       | * <sup>12</sup> ：使用短弧水銀燈(ORC 公司 EXP2960)<br>* <sup>13</sup> ：使用超高壓水銀燈的直描曝光機(Mercurex)<br>* <sup>14</sup> ：355nm 雷射曝光機(Orbotech 公司 Paragon8000) |      |      |      |      |      |      |      |      |      |

[表 3]

| 特性      | 實施例 |   |   |   |   | 比較例 |   |   |   |   |
|---------|-----|---|---|---|---|-----|---|---|---|---|
|         | 1   | 2 | 3 | 4 | 5 | 6   | 7 | 1 | 2 | 3 |
| 顏色      | 藍   | 綠 | 橙 | 橙 | 橙 | 橙   | 橙 | 橙 | 橙 | 橙 |
| 耐焊熱性    | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | △   | ○ | ○ | ○ | × |
| 無電解鍍金耐性 | ○   |   | ○ | ○ | △ | △   | ○ | ○ | △ | △ |
| 耐電蝕性    | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | △   | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 耐酸性     | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○   | ○ | ○ | ○ | △ |
| 翹曲      | 1   | 1 | 1 | 3 | 2 | 0   | 2 | 3 | 3 | 3 |
| 後加熱後的翹曲 | 2   | 1 | 1 | 4 | 2 | 1   | 2 | 6 | 8 | 4 |

實施例 8 < 乾膜評價 >

以甲基乙基酮將實施例 3 中所使用的組成物稀釋，塗佈在 PET 薄膜上，在 80℃ 乾燥 30 分鐘而形成乾燥厚度 25μm 的感光性樹脂組成物層。再於其上黏貼覆蓋薄膜而得到乾膜。然後，剝離覆蓋薄膜，於以電路厚 35μm 形成有圖型的銅箔基板上，熱層合薄膜，接著使用搭載有最大波長 355nm 的半導體雷射之直接描繪裝置，在 150mj/cm<sup>2</sup> 的條件下進行曝光。曝光後剝離載體薄膜，藉由 150℃ 的熱風乾燥器進行 60 分鐘加熱硬化，而製作試驗基板。對所得到之具有硬化皮膜的試驗基板，藉由前述試驗法及評價法進行各特性的評價試驗。

結果係得到與表 3 中所示實施例 3 之結果大致同等的結果。

如上述表 2 及表 3 中所示地，於用肟酯系光聚合引發劑的本發明之實施例 1~7 及 8 中，可抑制熱硬化後及後加熱後的翹曲之發生。相對於此，於用肟酯系以外的光聚



合引發劑之比較例 1~3 中，無法抑制熱硬化後及後加熱後的翹曲之發生，尤其在用肟酯系以外之無揮發性的光聚合引發劑的比較例 2 中，吸光度高，後加熱後的翹曲之發生係顯著。又，於比較少量用肟酯系以外的光聚合引發劑之比較例 3 中，由於硬化不充分，故耐焊熱性差。

101年12月14日修(更)正本

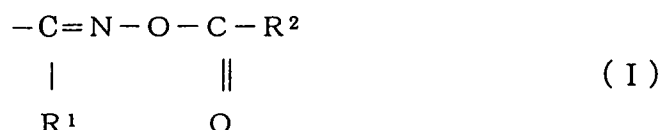
公告本

第097137563號專利申請案中文申請專利範圍修正本

民國 101 年 12 月 14 日修正

## 十、申請專利範圍

1. 一種感光性樹脂組成物，其特徵係：其係含有  
 (A) 具有雙酚 A、雙酚 F、聯苯、聯二甲苯酚骨架或其  
 氫化骨架的構造之含羧基的樹脂、(B) 具有下述通式  
 (I) 所示的基之肟酯系光聚合引發劑、及 (C) 分子中具  
 有 2 個以上的乙烯性不飽和基之化合物的藉由稀鹼水溶液  
 可顯像的組成物，對於 100 質量份的上述含羧基的樹脂  
 (A) 而言，係以 0.1~1.5 質量份之比例含有上述肟酯系  
 光聚合引發劑 (B)；



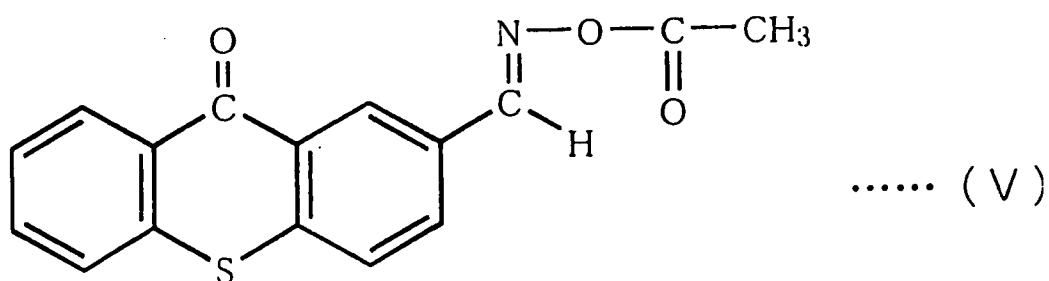
(式中， $R^1$  表示氫原子、苯基 (可經碳數 1~6 的烷基、  
 苯基或鹵素原子所取代)、碳數 1~20 的烷基 (可經 1 個  
 以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原  
 子)、碳數 5~8 的環烷基、碳數 2~20 的烷醯基或苯甲  
 醯基 (可經碳數 1~6 的烷基或苯基所取代)， $R^2$  表示苯  
 基 (可經碳數 1~6 的烷基、苯基或鹵素原子所取代)、  
 碳數 1~20 的烷基 (可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基  
 鏈的中間可有 1 個以上的氧原子)、碳數 5~8 的環烷  
 基、碳數 2~20 的烷醯基或苯甲醯基 (可經碳數 1~6 的

烷基或苯基所取代) ) 。

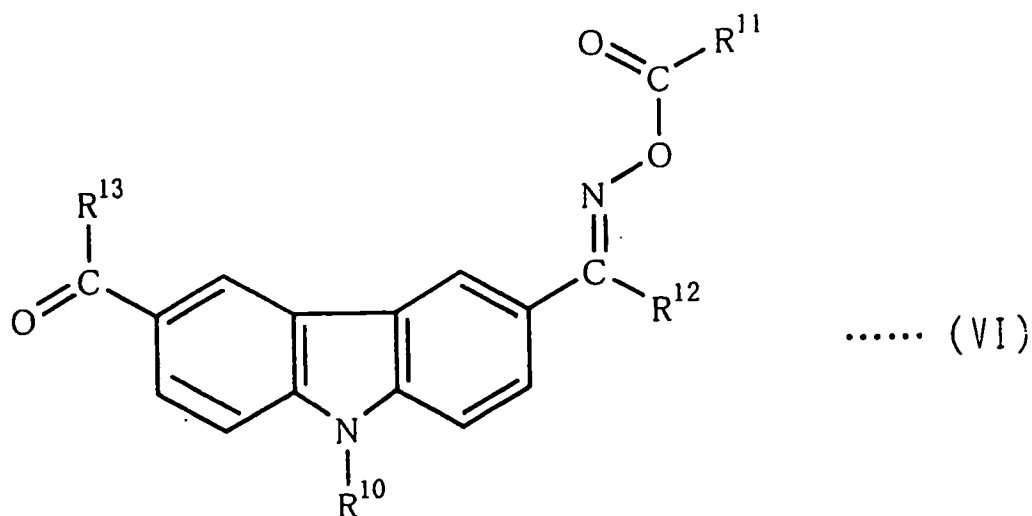
2.如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中該含羧基的樹脂 (A) 進一步具有胺基甲酸乙酯構造。

3.如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中該含羧基的樹脂 (A) 係具有 2 個以上的自由基聚合性不飽和雙鍵之樹脂。

4.如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中該肟酯系光聚合引發劑 (B) 係下述式 (V) 所示的肟酯系光聚合引發劑，



5.如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中該肟酯系光聚合引發劑 (B) 係下述式 (VI) 所示的肟酯系光聚合引發劑，



( 式中， $R^{10}$  表示氫原子、鹵素原子、碳數 1~12 的烷基、環戊基、環己基、苯基、苄基、苯甲醯基、碳數 2~12 的烷醯基、碳數 2~12 的烷氧羰基（於構成烷氧基的烷基之碳數為 2 以上時，烷基可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子）或苯氧羰基； $R^{11}$ 、 $R^{13}$  各自獨立地表示苯基（可經碳數 1~6 的烷基、苯基或鹵素原子所取代）、碳數 1~20 的烷基（可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子）、碳數 5~8 的環烷基、碳數 2~20 的烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1~6 的烷基或苯基所取代）； $R^{12}$  表示氫原子、苯基（可經碳數 1~6 的烷基、苯基或鹵素原子所取代）、碳數 1~20 的烷基（可經 1 個以上的羥基所取代，在烷基鏈的中間可有 1 個以上的氧原子）、碳數 5~8 的環烷基、碳數 2~20 的烷醯基或苯甲醯基（可經碳數 1~6 的烷基或苯基所取代））。

6.如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中作為光聚合引發劑，除了含有該肟酯系光聚合引發劑（B），亦含有在 150℃揮發 50%以上的光聚合引發劑（B1a）。

7.如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂組成物，其中更含有熱硬化性成分（D）。

8.如申請專利範圍第 1 至 7 項中任一項之感光性樹脂組成物，其係乾燥塗膜在 355nm 的吸光度以乾燥膜厚 25 $\mu$ m 計係在 0.3~1.2 的範圍內。

9.一種感光性的乾膜，其特徵係在載體薄膜上塗佈如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之感光性樹脂組成物後乾燥而得。

10.一種硬化物，其特徵係將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之感光性樹脂組成物或如申請專利範圍第 9 項之乾膜在銅上進行光硬化而得。

11.一種硬化物，其特徵係將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之感光性樹脂組成物或如申請專利範圍第 9 項之乾膜，藉由雷射振盪光源進行光硬化而得。

12.一種印刷電路板，其特徵係具有藉由最大波長為 350~410nm 的雷射光使如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之感光性樹脂組成物或如申請專利範圍第 9 項之乾膜進行光硬化後，熱硬化而得之硬化皮膜。