



(21)申請案號：107142660 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 11 月 29 日

(51)Int. Cl. : C08L63/00 (2006.01) C08K9/04 (2006.01)  
G03F7/004 (2006.01) H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2018/03/30 日本 2018-070401

(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：岡田和也 OKADA, KAZUYA (JP)；嶋田沙和子 SHIMADA, SAWAKO (JP)；工藤  
知哉 KUDO, TOMOYA (JP)；植田千穂 UETA, CHIHO (JP)

(74)代理人：林志剛

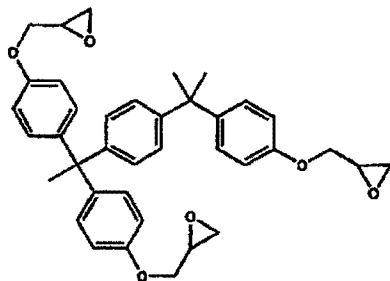
申請實體審查：有 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：0 共 50 頁

## (54)名稱

硬化性樹脂組成物、乾膜、硬化物及印刷配線板

## (57)摘要

本發明係提供可適合用於印刷配線板等之信賴性及密著性優異的硬化性樹脂組成物。本發明係一種硬化性樹脂組成物，其特徵係含有：(A)含羧基樹脂、(B-1)光聚合起始劑、(C)具有以下結構式的環氧樹脂及



(D-1)光反應性之經表面處理的無機填料。

# 【發明說明書】

## 【中文發明名稱】

硬化性樹脂組成物、乾膜、硬化物及印刷配線板

## 【技術領域】

【0001】本發明係有關硬化性樹脂組成物、乾膜、硬化物及印刷配線板。

## 【先前技術】

【0002】以往，形成印刷配線板之阻焊劑、層間絕緣層、覆蓋膜等之永久被膜的材料，例如專利文獻1揭示一種熱硬化性樹脂組成物，其係含有含羧基聚胺基甲酸酯及全氯量為未達0.7質量%之多官能脂肪族環氧丙醚化合物。

【0003】近年，由於半導體零件之急速進步，而電子機器有輕薄短小化、高性能化、多功能化的傾向。追隨此傾向，半導體封裝之小型化、多銷(pin)化已實用化。

具體而言，取代被稱為QFP(quad flat pack package：四方封裝)、SOP(small outline package：小型輪廓封裝)等之IC封裝，而使用被稱為BGA(ball grid array：球格柵陣列)、CSP(chip scale package：晶粒尺寸封裝)等之IC封裝。又，近年，更高密度化之IC封裝，FC-BGA(flipchip ball grid array：覆晶球格柵陣列)亦已實用化。

這種IC封裝所使用之印刷配線板(亦稱為封裝基板)，因SRO(Solder Resist Opening)間距窄，彼此接近所形成，

故在SRO間產生短路或串擾雜訊之疑慮昇高。又，SRO間所形成之阻焊劑，因成為細且薄，故容易產生龜裂。因此，封裝基板所使用之阻焊劑等的永久被膜，要求長期之高度的信賴性，具體而言為高絕緣信賴性。特別是伴隨今後之封裝基板的高密度化，更提高要求信賴性。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

**【0004】**

[專利文獻1]日本專利第5167113號說明書

[專利文獻2]日本特開2010-54912號公報

**【發明內容】**

[發明所欲解決之課題]

**【0005】**但是對於此信賴性，上述專利文獻1所記載的熱硬化性樹脂組成物，在近年仍不足。

又，近年，伴隨IC之pin數之增加，配線之繞線距離急增，故為了提高介電特性，因此盡可能配線不要粗化的傾向。對於這種低粗化或未粗化的配線，要求以往以上的密著性。

對於此密著性，上述專利文獻1所記載的熱硬化性樹脂組成物，近年仍不足。

**【0006】**又，關於著色感光性樹脂組成物，有包含耐熱性及耐溶劑特性優異之特定化學式表示的化合物者(專利文獻2)。但是專利文獻2所記載的感光性樹脂組成物為

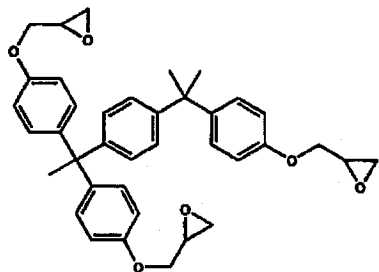
彩色濾光片用的感光性樹脂組成物，被使用於印刷配線板時，嚴苛的高溫加濕條件下，無法得到可充分地維持密著性的特性。

【0007】因此，本發明之目的係提供適用於印刷配線板等之信賴性及密著性優異的硬化性樹脂組成物、具有由該組成物所得之樹脂層的乾膜、該組成物或該乾膜之樹脂層的硬化物、及具有該硬化物的印刷配線板。

[用以解決課題之手段]

【0008】本發明人等對於密著性及信賴性優異之硬化性樹脂組成物，精心研究開發的結果，發現藉由組合使用特定之環氧樹脂與特定之無機填料，可得到密著性及信賴性高的硬化物，而完成本發明。

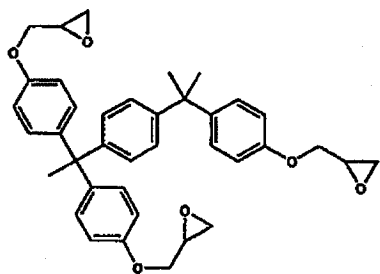
【0009】本發明之硬化性樹脂組成物係含有(A)含羧基樹脂、(B-1)光聚合起始劑、(C)具有以下結構式的環氧樹脂及



(D-1)光反應性之經表面處理的無機填料。

【0010】又，本發明之硬化性樹脂組成物係含有(A)含羧基樹脂、(B-2)光鹼產生劑、(C)具有以下結構式之環

氧樹脂及



(D-2)熱反應性之經表面處理的無機填料。

【0011】本發明之硬化性樹脂組成物係以上述(D-1)或(D-2)中之經表面處理之無機填料的平均粒徑為 $1.0\mu\text{m}$ 以下，且最大粒徑為 $4.0\mu\text{m}$ 以下較佳，上述(D)無機填料之調配比例為25~80質量%較佳。

【0012】本發明之乾膜，其特徵係具有將上述硬化性樹脂組成物塗佈於薄膜上，經乾燥所得的樹脂層者。

又，本發明之硬化物，其特徵係將上述硬化性樹脂組成物或前述乾膜的樹脂層硬化所得者。

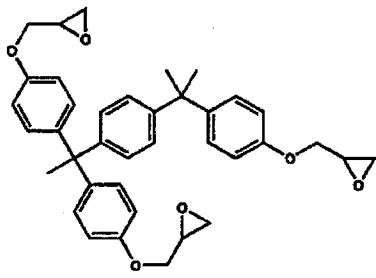
此外，本發明之印刷配線板，其特徵係具有上述硬化物者。

[發明效果]

【0013】依據本發明時，可得到密著性及信賴性優異的硬化物。

[實施發明之形態]

【0014】本發明之硬化性樹脂組成物係包含(A)含羧基樹脂、(C)具有以下結構式之環氧樹脂，



同時包含(B-1)光聚合起始劑及(B-2)光鹼產生劑中之至少一者，且無機填料為當包含該(B-1)光聚合起始劑時，含有光反應性之經表面處理的無機填料，當包含該(B-2)光鹼產生劑時，含有熱光反應性之經表面處理的無機填料。

【0015】本發明之硬化性樹脂組成物為含有具有上述特定結構式的環氧樹脂。此環氧樹脂係因 Gardner 色相低，亦即，光透過率高，故光可到達至塗佈有硬化性樹脂組成物之被膜的深部。因此，包含光反應性之經表面處理的無機填料的組成物的情形時，可與存在於該被膜之深部之光反應性之經表面處理的無機填料的表面處理劑反應。又，包含熱反應性之經表面處理之無機填料之組成物的情形時，藉由存在於其深部之光鹼產生劑，可與熱反應性之經表面處理之無機填料的表面處理劑反應。因此，即使在深部，也可使硬化物充分地硬化，提高耐濕性，可得到信賴性、密著性優異的硬化物。

又，上述具有特定結構式的環氧樹脂，由於具有疏水性、耐熱性的骨架，故可得到耐濕性優異、信賴性、密著性優異的硬化物。

此外，上述具有特定結構式的環氧樹脂，由於具有疏

水性、耐熱性的骨架，故玻璃轉移溫度(Tg)高，另外，由於含有無機填料，故線膨脹係數低，具有優異的龜裂耐性，且具有低翹曲性。

又，上述具有特定結構式的環氧樹脂為 Gardner 色相低，而不會阻礙光反應性，故本發明之樹脂組成物具有高解析性。

基於這種特性，本發明之硬化性樹脂組成物之硬化物為密著性及信賴性高者。

**【0016】** 以下說明本發明之硬化性樹脂組成物之各成分。又，本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係指統稱丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及彼等之混合物的用語，其他類似的敘述也也同樣。

#### **【0017】**

##### **[(A)含羧基樹脂]**

含羧基樹脂可使用分子中具有羧基之以往公知的各種含羧基樹脂。特別是分子中具有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基感光性樹脂，在光硬化性或耐顯影性的方面較佳。乙烯性不飽和雙鍵，較佳為來自丙烯酸或甲基丙烯酸或彼等之衍生物者。僅使用不具有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基樹脂時，為了使組成物進行光硬化性時，必須併用後述分子中具有複數之乙烯性不飽和基的化合物，亦即光反應性單體。

含羧基樹脂之具體例，可列舉如以下的化合物(可為寡聚物及聚合物之任一者)。

【0018】(1)藉由(甲基)丙烯酸等之不飽和羧酸與苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯、低級烷基(甲基)丙烯酸酯、二異丁烯等之含不飽和基之化合物之共聚合所得的含羧基樹脂。

【0019】(2)藉由脂肪族二異氰酸酯、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。

【0020】(3)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、聯二甲苯酚型環氧樹脂、聯苯二酚型環氧樹脂等之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含羧基之胺基甲酸酯樹脂。

【0021】(4)前述(2)或(3)之樹脂合成中，在(甲基)丙烯酸羥基烷酯等之分子內添加具有1個羥基及1個以上(甲基)丙烯醯基的化合物，進行了末端(甲基)丙烯酸化之含羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

【0022】(5)前述(2)或(3)之樹脂合成中，添加異佛爾酮二異氰酸酯與季戊四醇三丙烯酸酯之等莫耳反應物等之分子內具有1個異氰酸酯基與1個以上(甲基)丙烯醯基之化合物，進行了末端(甲基)丙烯酸化之含羧基之感光性胺基

甲酸酯樹脂。

【0023】(6)使2官能或其以上之多官能(固形)環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應，使二元酸酐加成於存在於側鏈上之羥基之含羧基之感光性樹脂。

【0024】(7)使2官能(固形)環氧樹脂的羥基再以環氧氯丙烷進行了環氧化的多官能環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應生成之羥基上加成有二元酸酐之含羧基之感光性樹脂。

【0025】(8)使2官能氧雜環丁烷樹脂與己二酸、苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸等之二羧酸反應生成之1級羥基上加成有鄰苯二甲酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫化鄰苯二甲酸酐等之二元酸酐之含羧基之聚酯樹脂。

【0026】(9)使1分子中具有複數環氧基之環氧化合物，與p-羥基苯乙醇等之1分子中具有至少1個醇性羥基與1個酚性羥基的化合物與、(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的醇性羥基，與馬來酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、己二酸等之多元酸酐反應所得之含羧基的樹脂。

【0027】(10)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所得之反應生成物，與含不飽和基之單羧酸反應所得之反應生成物，再與多元酸酐反應所得之含羧基之感光性樹脂。

【0028】(11)使1分子中具有複數酚性羥基之化合物與碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯等之環狀碳酸酯化合物反應所得之反應生成物，與含不飽和基之單羧酸反應所得之反應

生成物，再與多元酸酐反應所得之含羧基之感光性樹脂。

【0029】(12)前述(1)~(11)之樹脂再加成1分子內具有1個環氧基與1個以上之(甲基)丙烯酸醯基之化合物而成的含羧基之感光性樹脂。

又，本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係指統稱丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其混合物的用語，其他類似的敘述也同樣。

【0030】(A)含羧基樹脂之酸價，較佳為20~200mgKOH/g。(A)含羧基樹脂之酸價為20~200mgKOH/g時，硬化物之圖型形成變得容易。更佳為50~130mgKOH/g。

【0031】又，前述含羧基樹脂之重量平均分子量係因樹脂骨架而異，但是一般為2,000~150,000，更佳為5,000~100,000之範圍者。重量平均分子量為2,000以上時，提高曝光部之被膜的耐顯影性，解析性優異。而重量平均分子量為150,000以下時，未曝光部之溶解性良好，且解析性優異，同時也有提高儲存安定性的情形。重量平均分子量可藉由凝膠滲透層析測量。

【0032】(A)含羧基樹脂之調配量係以除去溶劑後之硬化性樹脂組成物全量為基準，例如10~60質量%，較佳為20~60質量%。藉由設定為10質量%以上，較佳為20質量%以上，可提高塗膜強度。又，藉由設定為60質量%以下，黏性適當，且提高加工性。

此等含羧基樹脂不限於使用前述列舉者，可1種類單獨使用，也可混合複數種使用。其中，如前述含羧基樹脂

(10)、(11)，以苯酚化合物作為起始原料使用所合成之含羧基樹脂，在高電壓下之HAST試驗，亦即B-HAST耐性或、PCT耐性優異，故可適合使用。

**【0033】**

[(B-1)光聚合起始劑或(B-2)光鹼產生劑]

光聚合起始劑只要是作為光聚合起始劑或光自由基發生劑之公知的光聚合起始劑時，皆可使用。

**【0034】**光聚合起始劑可列舉例如，雙-(2,6-二氯苯甲醯基)苯基膦氧化物、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基膦氧化物、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-丙基苯基膦氧化物、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-1-萘基膦氧化物、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)苯基膦氧化物、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基膦氧化物、雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物(IGM Resins公司製Omnirad 819)等之雙醯基膦氧化物類；2,6-二甲氧基苯甲醯基二苯基膦氧化物、2,6-二氯苯甲醯基二苯基膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基膦酸甲基酯、2-甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、三甲基乙醯基苯基膦酸異丙基酯、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物(IGM Resins公司製Omnirad TPO)等之單醯基膦氧化物類；1-羥基-環己基苯基酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-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]苯基}-2-甲基-丙烷-1酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙烷-1酮等之羥基苯乙酮類；苯偶因、

苄基、苯偶因甲醚、苯偶因乙醚、苯偶因n-丙醚、苯偶因異丙醚、苯偶因n-丁醚等之苯偶因類；苯偶因烷醚類；二苯甲酮、p-甲基二苯甲酮、米希勒酮、甲基二苯甲酮、4,4'-二氯二苯甲酮、4,4'-雙二乙基胺基二苯甲酮等之二苯甲酮類；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、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁酮-1、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮、N,N-二甲基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-tert-丁基蔥醌、1-氯蔥醌、2-戊基蔥醌、2-胺基蔥醌等之蔥醌類；苯乙酮二甲基縮醛、苄基二甲基縮醛等之縮醛類；乙基-4-二甲基胺基苯甲酸酯、2-(二甲基胺基)乙基苯甲酸酯、p-二甲基苯甲酸乙基酯等之苯甲酸酯類；1,2-辛烷二酮,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( $\eta^5$ -2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦、雙(環戊二烯基)-雙[2,6-二氟-3-(2-(1-吡啶-1-基)乙基)苯基]鈦等之二茂鈦類；苯基二硫醚2-硝基萘、丁偶因、大茴香偶因乙醚、偶氮雙異丁腈、四甲基秋蘭姆二硫化物等。光聚合起始劑可1種單獨使用，亦可組合2種

以上來使用。其中，較佳為單醯基磷氧化物類、脞酯類，更佳為2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)。

【0035】光聚合起始劑之調配量，相對於(A)含羧基樹脂100質量份，較佳為0.5~20質量份。0.5質量份以上時，表面硬化性為良好，20質量份以下時，不易產生光暈，可得到良好的解析性。

【0036】光鹼產生劑係藉由紫外線或可見光等之光照射，分子結構產生變化，或分子產生開裂，生成可作為熱硬化反應之觸媒功能之1種以上之鹼性物質的化合物。鹼性物質可列舉例如，2級胺、3級胺。

【0037】光鹼產生劑可列舉例如， $\alpha$ -胺基苯乙酮化合物、脞酯化合物、N-甲醯基化芳香族胺基化合物、N-醯化芳香族胺基化合物、硝基苄基胺基甲酸酯化合物、烷氧基苄基胺基甲酸酯(carbamate)化合物等。其中，較佳為脞酯化合物、 $\alpha$ -胺基苯乙酮化合物，更佳為脞酯化合物，更佳為乙酮，1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基脞)。 $\alpha$ -胺基苯乙酮化合物，特別是以具有2個以上的氮原子者為佳。光鹼產生劑可1種單獨使用，亦可組合2種以上來使用。

【0038】其他，光鹼產生劑可列舉四級銨鹽等。

【0039】其他的光鹼產生劑，也可使用WPBG-018(商品名：9-anthrylmethyl N,N'-diethylcarbamate)、WPBG-

027(商品名：(E)-1-[3-(2-hydroxyphenyl)-2-propenoyl] piperidine)、WPBG-082(商品名：guanidinium2-(3-benzoylphenyl) propionate)、WPBG-140(商品名：1-(anthraquinon-2-yl)ethyl imidazolecarboxylate)等。

【0040】此外，前述光聚合起始劑之一部分的物質也可作為光鹼產生劑的功能。作為光鹼產生劑功能的光聚合起始劑，較佳為肟酯系光聚合起始劑及 $\alpha$ -胺基苯乙酮系光聚合起始劑。

【0041】光鹼產生劑之調配量係相對於(A)含羧基樹脂100質量份，較佳為0.1~20質量份。0.1質量份以上時，表面硬化性為良好，20質量份以下時，不易產生光暈，可得到良好的解析性。

#### 【0042】

[(C)具有特定結構式的環氧樹脂]

本發明之硬化性樹脂組成物係包含具有以下結構式的環氧樹脂。

由於包含 Gardner 色相低的上述環氧樹脂，光可到達被膜之深部，可得到密著性、信賴性優異的硬化物。因此，本發明之硬化性樹脂組成物適用於要求在高溫、多濕環境下之信賴性的印刷配線板，其中用於計量器用絕緣材或半導體裝置的層合體等，也適合半導體封裝或車載用。

又，硬化性樹脂組成物係含有上述環氧化合物、後述特定之經表面處理的無機填料作為必須成分者，因此具有耐龜裂性、高溫高濕環境下之優異的密著性等。

【0043】本發明之硬化性樹脂組成物，可包含上述(C)具有特定結構式之環氧樹脂及在不損及本發明特有效果的範圍內，可包含上述(C)具有特定結構式之環氧樹脂以外的環氧樹脂。上述(C)具有特定結構式之環氧樹脂以外的環氧樹脂，可列舉環氧化植物油；雙酚A型環氧樹脂；氫醌型環氧樹脂；雙酚型環氧樹脂；硫醚型環氧樹脂；溴化環氧樹脂；酚醛清漆型環氧樹脂；雙酚酚醛清漆型環氧樹脂；雙酚F型環氧樹脂；氫化雙酚A型環氧樹脂；縮水甘油基胺型環氧樹脂；乙內醯脲型環氧樹脂；脂環式環氧樹脂；三羥基苯基甲烷型環氧樹脂；雙二甲苯酚型或聯苯二酚型環氧樹脂或彼等之混合物；雙酚S型環氧樹脂；雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂；四羥苯基乙烷型環氧樹脂；雜環式環氧樹脂；二縮水甘油基苯二甲酸酯樹脂；四縮水甘油基二甲苯醯基乙烷(tetraglycidylxylenoylethane)樹脂；含萘基之環氧樹脂；具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂；縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚合系環氧樹脂；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；環氧基改質之聚丁二烯橡膠衍生物；CTBN改質環氧樹脂等，但是不限於此等。

【0044】(C)具有特定結構式之環氧樹脂之調配量係相對於(A)含羧基樹脂100質量份，例如為1~100質量份，較佳為10~80質量份，更佳為20~60質量份。(C)具有特定結構式之環氧樹脂之調配量為10質量份以上時，更提高龜裂耐性及絕緣信賴性，100質量份以下時，提高保存安定

性。

**【0045】**

[(D-1)光反應性之經表面處理的無機填料或(D-2)熱反應性之經表面處理的無機填料]

本發明之硬化性樹脂組成物係含有(D-1)光反應性之經表面處理的無機填料或(D-2)熱反應性之經表面處理的無機填料。藉由包含無機填料，而更提高硬化物之龜裂耐性。

在此，藉由經表面處理的無機填料，可提高與(A)含羧基樹脂或(C)環氧樹脂之相溶性。

又，包含(D-1)光反應性之經表面處理的無機填料之本發明的硬化性樹脂組成物係因(B-1)光聚合起始劑藉由穿透光而開裂，與經光反應性之表面處理的無機填料反應，可提高被膜之深部的硬化性。

又，包含(D-2)熱反應性之經表面處理的無機填料之本發明的硬化性樹脂組成物係因(B-2)光鹼產生劑藉由透光而產生鹼，與熱反應性之經表面處理的無機填料反應，而提高被膜之深部的硬化性。

因此，本發明之硬化性樹脂組成物，包含(D-1)光反應性之經表面處理的無機填料時，包含(B-1)光聚合起始劑，而包含(D-2)熱反應性之經表面處理的無機填料時，包含(B-2)光鹼產生劑。又，如前述，光聚合起始劑之一部分的物質也可作為光鹼產生劑產生功能，故未區別光聚合起始劑與光鹼產生劑。

【0046】經表面處理之無機填料，無特別限定，可使用公知慣用的填充劑，例如二氧化矽、結晶性二氧化矽、二氧化矽(Neuburger Kieselerde)、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、礦渣棉、矽酸鋁、矽酸鈣、氧化鋅(Zinc oxide)等之無機填料。其中，較佳為二氧化矽，由於表面積小，應力分散至全體，故不易成為龜裂的起點，故更佳為球狀二氧化矽。

【0047】在此，經表面處理之無機填料係在(D-1)之無機填料中，被施予將作為與(B-1)光聚合起始劑反應之硬化性反應基的光硬化性反應基可導入於無機填料表面的表面處理者，(D-2)之無機填料中，為被施予將作為與(B-2)光鹼產生劑反應之硬化性反應基的熱硬化性反應基可導入於無機填料表面的表面處理者。

(D-1)光反應性之經表面處理之無機填料的光硬化性反應基，可列舉乙烯基、苯乙烯基、甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基等。其中，作為光硬化性反應基，較佳為甲基丙烯酸酯基、丙烯酸酯基、乙烯基。

(D-2)熱反應性之經表面處理之無機填料的熱硬化性反應基，可列舉羥基、羧基、異氰酸酯基、胺基、亞胺基、環氧基、氧環丁基、巯基、甲氧基甲基、甲氧基乙基、乙氧基甲基、乙氧基乙基、噁唑啉基等。其中，較佳為胺基、環氧基。

又，(D-1)之無機填料或(D-2)之無機填料，也可具有2種以上的硬化性反應基。(D)無機填料係以經表面處理之二氧化矽為佳。藉由包含經表面處理之二氧化矽，可降低CTE，提高玻璃轉移溫度。

【0048】硬化性反應基導入於(D)無機填料表面的方法，無特別限定，可使用公知慣用的方法即可，具有硬化性反應基的表面處理劑，例如以具有硬化性反應基之偶合劑等處理無機填料表面即可。

【0049】(D)無機填料之表面處理係藉由偶合劑之表面處理為佳。偶合劑可使用矽烷偶合劑、鈦偶合劑、鋇偶合劑、鋁偶合劑等。其中，以矽烷偶合劑為佳。

【0050】矽烷偶合劑係以可將硬化反應性基導入於(D)無機填料的矽烷偶合劑為佳。可導入熱硬化反應性基之矽烷偶合劑，可列舉具有環氧基之矽烷偶合劑、具有胺基之矽烷偶合劑、具有巰基之矽烷偶合劑、具有異氰酸酯基之矽烷偶合劑，其中，更佳為具有環氧基之矽烷偶合劑。可導入光硬化反應性基之矽烷偶合劑，較佳為具有乙烯基之矽烷偶合劑、具有苯乙烯基之矽烷偶合劑、具有甲基丙烯醯基之矽烷偶合劑、具有丙烯醯基之矽烷偶合劑，其中更佳為具有甲基丙烯醯基之矽烷偶合劑。

【0051】(D-1)或(D-2)的無機填料，只要在經表面處理的狀態下，添加於本發明之硬化性樹脂組成物即可，分別添加表面未處理之無機填料與表面處理劑，在組成物中，無機填料經表面處理即可，但是添加經預先表面處理

之無機填料為佳。藉由添加經預先表面處理的無機填料，可防止分別添加時所殘存之表面處理未被消耗之表面處理劑所造成之龜裂耐性等降低。預先進行表面處理時，在溶劑或樹脂成分中，添加將(D)無機填料進行了預備分散的預備分散液為佳，將進行了表面處理之無機填料預備分散於溶劑中，將該預備分散液添加於組成物或將表面未處理之無機填料預備分散於溶劑時，充分地進行表面處理後，將該預備分散液添加於組成物更佳。

【0052】本發明之硬化性樹脂組成物中，(D-1)之無機填料或(D-2)之無機填料之平均粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下，因龜裂耐性優異，故較佳。更佳為 $0.8\mu\text{m}$ 以下。又，本說明書中，平均粒徑係指D50之值，例如使用日機裝公司製microtrac粒度分析計進行測量之值。

【0053】又，(D-1)之無機填料或(D-2)之無機填料之最大粒徑為 $4.0\mu\text{m}$ 以下，由於可有效地反應，又龜裂耐性、密著性優異，故較佳。更佳為 $3.0\mu\text{m}$ 以下。又，本說明書中，最大粒徑係指D100之值，例如使用日機裝公司製microtrac粒度分析計進行測量之值。

【0054】無機填料之調配量係對於硬化性樹脂組成物之固體成分的全量，較佳為25~85質量%，更佳為30~75質量%，又更佳為35~70質量%。

【0055】光聚合性寡聚物，可列舉不飽和聚酯系寡聚物、(甲基)丙烯酸酯系寡聚物等。(甲基)丙烯酸酯系寡聚物，可列舉苯酚酚醛清漆環氧(甲基)丙烯酸酯、甲酚醛清

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(甲基)丙烯酸酯等。

【0056】光聚合性乙烯基單體，可列舉公知慣用者，例如苯乙烯、氯苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯等之苯乙烯衍生物；乙酸乙烯酯、丁酸乙烯基或苯甲酸乙烯基酯等之乙烯基酯類；乙烯基異丁醚、乙烯基-n-丁醚、乙烯基-t-丁醚、乙烯基-n-戊醚、乙烯基異戊醚、乙烯基-n-十八烷醚、乙烯基環己醚、乙二醇單丁基乙烯醚、三乙二醇單甲基乙烯醚等之乙烯醚類；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；三烯丙基異氰脲酸酯、苯二甲酸二烯丙基、間苯二甲酸二烯丙酯等之烯丙酯化合物；2-乙基己基(甲基)丙烯酸酯、月桂基(甲基)丙烯酸酯、四氫糠基(甲基)丙烯酸酯、異茨基(甲基)丙烯酸酯、苯基(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯等之(甲基)丙烯酸之酯類；羥基乙基(甲基)丙烯酸酯、羥基丙基(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯等之羥基烷基(甲基)丙烯酸酯類；甲氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、乙氧基乙基(甲基)丙烯酸酯等之烷氧基伸烷二醇單(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)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯等之聚氧烷二醇聚(甲基)丙烯酸酯類；羥基新戊酸新戊二醇酯二(甲基)丙烯酸酯等之聚(甲基)丙烯酸酯類；三[(甲基)丙烯醯氧基乙基]異氰脲酸酯等之異氰脲酸酯型聚(甲基)丙烯酸酯類等。此等配合要求特性，可單獨使用或組合2種以上使用。

【0057】具有乙烯性不飽和鍵之化合物之調配量係相對於(A)含羧基樹脂100質量份，較佳為3~40質量份。3質量份以上時，可提高表面硬化性，40質量份以下時，可抑制光暈。更佳為5~30質量份。

#### 【0058】

(熱硬化觸媒)

本發明之硬化性樹脂組成物係以含有熱硬化觸媒為佳。這種熱硬化觸媒，可列舉例如，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-甲基咪唑等之咪唑衍生物；雙氰胺、苄基二甲基胺、4-(二甲基胺基)-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-二甲基苄基胺等之胺化合物、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等之肼化合物；三苯基膦等之磷化合物等。又，也可使用胍胺、乙醯胍胺、苯胍胺、三聚氰

胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三嗪、2-乙炔基-2,4-二胺基-S-三嗪、2-乙炔基-4,6-二胺基-S-三嗪·異三聚氰酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三嗪·異三聚氰酸加成物等之S-三嗪衍生物，較佳為將此等密著性賦予劑產生功能之化合物與熱硬化觸媒併用。

**【0059】** 熱硬化觸媒之調配量係相對於(C)環氧樹脂100質量份，較佳為0.05~40質量份，更佳為0.1~30質量份。

#### **【0060】**

(硬化劑)

本發明之硬化性樹脂組成物可含有硬化劑。硬化劑可列舉酚樹脂、聚羧酸及其酸酐、氰酸酯樹脂、活性酯樹脂、馬來醯亞胺化合物、脂環式烯烴聚合物等。硬化劑可1種單獨使用或組合2種以上使用。

**【0061】** 硬化劑係以(C)環氧樹脂等之熱硬化性樹脂之環氧基等之可熱硬化反應的官能基、與該官能基反應之硬化劑中之官能基之比率成為硬化劑之官能基/可熱硬化反應之官能基(當量比)=0.2~3的比例進行調配為佳。藉由設定為上述範圍，保存安定性與硬化性之平衡優異。

#### **【0062】**

(著色劑)

本發明之硬化性樹脂組成物，也可包含著色劑。著色劑可使用紅、藍、綠、黃、黑、白等之公知的著色劑，也可為顏料、染料、色素之任一者。但是環境負擔降低及對

人體之影響的觀點，不含鹵素為佳。

【0063】著色劑之添加量無特別限制，但是相對於(A)含羧基樹脂100質量份，較佳為10質量份以下，特佳為0.1~7質量份之比例即充分。

【0064】

(有機溶劑)

本發明之硬化性樹脂組成物中，為了組成物之調製或、塗佈於基板或載體薄膜時之黏度調整等之目的，也可含有有機溶劑。有機溶劑可使用甲基乙基酮、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酯、三丙二醇單甲醚等之乙二醇醚類；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、碳酸丙烯酯等之酯類；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公知慣用的有機溶劑。此等之有機溶劑可單獨使用或組合二種類以上使用。

【0065】

(其他的任意成分)

此外，本發明之硬化性樹脂組成物中，也可調配在電子材料領域中公知慣用之其他的添加劑。其他之添加劑，可列舉熱聚合抑制劑、紫外線吸收劑、矽烷偶合劑、可塑

劑、難燃劑、抗靜電劑、防老化劑、抗菌·防黴劑、消泡劑、平坦劑、增黏劑、密著性賦予劑、觸變性賦予劑、光起始助劑、增感劑、熱塑性樹脂、有機填料、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。

【0066】本發明之硬化性樹脂組成物，在不損及本發明效果的範圍內，也可含有(C)環氧樹脂以外的熱硬化性樹脂。熱硬化性樹脂只要是藉由加熱硬化顯示電絕緣性的樹脂即可，可列舉例如(C)環氧樹脂以外之環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、三聚氰胺樹脂、聚矽氧樹脂等，此等可併用。

【0067】本發明之硬化性樹脂組成物也可乾膜化來使用，也可為液狀使用。以液狀使用時，可為1液性或2液性以上。

【0068】其次，本發明之乾膜係具有藉由在載體薄膜上，塗佈本發明之硬化性樹脂組成物，使乾燥所得的樹脂層。形成乾膜時，首先，將本發明之硬化性樹脂組成物以上述有機溶劑稀釋，調整為適當的黏度，藉由缺角輪塗佈機、刮刀塗佈機、唇模塗佈機、桿塗佈機、擠壓塗佈機、逆輥塗佈機、轉移輥塗佈機、凹版塗佈機、噴霧塗佈機等，在載體薄膜上塗佈成均勻的厚度。然後，藉由將塗佈後的組成物，通常在40~130℃之溫度下乾燥1~30分鐘，可形成樹脂層。塗佈膜厚無特別限制，但是一般乾燥後的膜厚為3~150μm，較佳為5~60μm之範圍適宜選擇。

【0069】載體薄膜可使用塑膠薄膜，例如可使用聚對苯二甲酸乙二酯(PET)等之聚酯薄膜、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。關於載體薄膜的厚度無特別限制，但是一般可在10~150 $\mu\text{m}$ 之範圍內適宜選擇。更佳為15~130 $\mu\text{m}$ 之範圍。

【0070】在膜上形成由本發明之硬化性樹脂組成物所成之樹脂層後，為了防止在樹脂層表面附著灰塵等之目的，進一步在樹脂層表面層合可剝離的覆蓋薄膜為佳。可剝離之覆蓋薄膜，例如可使用聚乙烯薄膜或聚四氟乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、經表面處理的紙等。作為覆蓋薄膜，當剝離覆蓋薄膜時，比樹脂層與載體薄膜之接著力小者即可。

【0071】又，本發明也可為藉由在上述覆蓋薄膜上，塗佈本發明之硬化性樹脂組成物，使乾燥形成樹脂層，其表面層合載體薄膜者。亦即，本發明中，製造乾膜時，塗佈本發明之硬化性樹脂組成物的薄膜，可使用載體薄膜及覆蓋薄膜之任一者。

【0072】本發明之印刷配線板為具有由本發明之硬化性樹脂組成物或乾膜之樹脂層所得之硬化物者。本發明之印刷配線板之製造方法，例如將本發明之硬化性樹脂組成物使用上述有機溶劑，調整為適合塗佈方法的黏度，藉由浸漬塗佈法、淋塗法、輥塗法、塗佈棒法、網版印刷法、淋幕式塗佈法等之方法塗佈於基材上後，以60~100 $^{\circ}\text{C}$ 的溫度，藉由使組成物中所含有之有機溶劑揮發乾燥(暫時乾

燥)，形成不黏手的樹脂層。又，乾膜的情形，藉由層合機等，使樹脂層與基材接觸，貼合於基材上後，剝離載體薄膜，在基材上形成樹脂層。

【0073】作為上述基材，除了預先藉由銅等形成電路之印刷配線板或可撓性的印刷配線板外，可列舉利用使用酚醛紙(paper phenol)、環氧紙、環氧玻璃布、玻璃聚醯亞胺、玻璃布/環氧不織布、玻璃布/環氧紙、合成環氧纖維、氟樹脂·聚乙烯·聚苯醚，聚苯醚·氰酸酯等之高頻電路用貼銅層合板等之材質者，所有等級(FR-4等)之貼銅層合板、其他有金屬基板、聚醯亞胺薄膜、PET薄膜、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

【0074】塗佈本發明之硬化性樹脂組成物後所進行之揮發乾燥可使用熱風循環式乾燥爐、IR爐、加熱板、對流加熱烤箱(Convection oven)等(使用具備有以蒸氣之空氣加熱方式的熱源者，使乾燥機內之熱風對流接觸的方法及藉由噴嘴噴吹支撐體的方式)來進行。

【0075】在印刷配線板上形成樹脂層後，通過形成有特定圖型之光罩，藉由活性能量線選擇性曝光，將未曝光部以稀鹼水溶液(例如，0.3~3質量%碳酸鈉水溶液)進行顯影形成硬化物的圖型。此外，對硬化物照射活性能量線後，加熱硬化(例如，100~220℃)、或加熱硬化後，照射活性能量線或僅加熱硬化，使最終硬化(本硬化；final curing)，形成密著性、硬度等之諸特性優異的硬化膜。

又，本發明之硬化性樹脂組成物包含光鹼產生劑時，曝光後顯影前進行加熱為佳，曝光後顯影前的加熱條件，例如在60~150°C下加熱1~60分鐘為佳。

【0076】上述活性能量線照射所使用之曝光機，只要是搭載高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、短弧汞燈等，在350~450nm之範圍照射紫外線的裝置即可，此外，也可使用直接繪圖裝置(例如，藉由電腦之CAD數據直接以雷射繪製圖像之雷射直接成像裝置)。直接成像(direct imaging)裝置之燈光源或雷射光源，可為最大波長為350~450nm之範圍者。圖像形成用之曝光量係因膜厚等而異，一般為10~1000mJ/cm<sup>2</sup>，較佳為20~800mJ/cm<sup>2</sup>之範圍內。

【0077】上述顯影方法可為浸漬法、噴灑法、噴霧法、刷塗法等，而顯影液可使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨、胺類等之鹼水溶液。

【0078】本發明之硬化性樹脂組成物，適用於在印刷配線板上形成硬化膜，更適用於形成永久被膜，更適用於形成阻焊劑、層間絕緣層、覆蓋膜。又，依據本發明之硬化性樹脂組成物時，可得到龜裂耐性及絕緣信賴性優異的硬化物，故可適用於要求高度信賴性之具備精細間距之配線圖型的印刷配線板，例如封裝基板，特別是FC-BGA用之永久被膜(特別是阻焊劑)之形成。

**【實施方式】****[實施例]**

**【0079】** 以下使用實施例詳細地說明本發明，但是本發明不限定於下述實施例者。又，以下中，「份」及「%」無特別聲明時全部為質量基準。

將表1~3所示的各成分，以表1~3所示之比例調配，使用攪拌進行預備混合後，以3輓磨機混練，調製實施例1~20、比較例1~5的硬化性樹脂組成物。對於所得之硬化性組成物，評價諸特性，結果一併記載於表1~3。

**【0080】**

表 1

組成物(以下揮發性固體成分表示)	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
(A-1) 羧基樹脂 carboxylic acid 790g/eq.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
(A-2) 羧基樹脂 carboxylic acid 668g/eq.										
(A-3) 羧基樹脂 carboxylic acid 669g/eq.										
(B-1.1) 光聚合起始劑 TPO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	10.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(B-1,B-2.1) 光聚合起始劑、光敏劑 Irg907										
(B-1,B-2.2) 光聚合起始劑、光敏劑 IrgOXE02	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5
(B-2.1) 光敏劑 WPBG-082										
(C-1) 特殊芳香環系樹脂 epoxide 210 g/eq.	21.3		8.0	34.6	39.9	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3
(C-2) 特殊芳香環系樹脂 epoxide 232 g/eq.		23.5								
(C-3) 環氧樹脂 epoxide 96 g/eq.	8.5	8.5	8.5	8.5		8.5	8.5	8.5	8.5	8.5
(C-4) 環氧樹脂 epoxide 176 g/eq.										
(C-5) 環氧樹脂 epoxide 205 g/eq.										
(C-6) 環氧樹脂 epoxide 170 g/eq.										
(D-1.1) 表面處理無機填料塗料 無機處理→甲基丙烯酸矽烷處理二氧化矽	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0	150.0				
(D-1.2) 表面處理無機填料塗料 無機處理→甲基丙烯酸矽烷處理							150.0			
(D-1.3) 表面處理無機填料塗料 甲基丙烯酸矽烷處理二氧化矽								150.0		
(D-1.4) 表面處理無機填料塗料 丙烯酸矽烷處理二氧化矽									150.0	
(D-1.5) 表面處理無機填料塗料 乙稀基矽烷處理二氧化矽										150.0
(D-1.6) 表面處理無機填料塗料 無機處理→甲基丙烯酸矽烷處理二氧化矽										
(D-2.1) 表面處理無機填料塗料 無機處理→環氧基矽烷處理 二氧化矽										
(D-2.2) 表面處理無機填料塗料 無機處理→環氧基矽烷處理										
(D-2.3) 表面處理無機填料塗料 環氧基矽烷處理 二氧化矽										
(D-2.4) 表面處理無機填料塗料 胺基矽烷處理 二氧化矽										
(D-3) 無機填料塗料 二氧化矽										
(D-4) 無機填料塗料 無機處理										
(D-5) 無機填料塗料 無機處理										
光聚合性單體 DPHA	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
顏料塗料 藍青藍	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
顏料塗料 chromophthal yellow	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
熱硬化劑 三環氧胺	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
熱硬化劑 DICY	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Σ	318.3	320.5	305.0	331.6	328.4	322.8	318.3	318.3	318.3	318.3
評價項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	實施例 6	實施例 7	實施例 8	實施例 9	實施例 10
Tg	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
強韌性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
通曲	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Low-Profile 密著性 初期密著性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Low-Profile 密著性 HAST50後	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	○	○
耐析性	◎	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	○	◎
HAST 耐性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
TCT 耐性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0081 】

表 2

組成物(以不揮發性固體成分表示)	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
(A-1) 羧基樹脂 carboxylic acid 790g/eq.	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0		
(A-2) 羧基樹脂 carboxylic acid 668g/eq.									100.0	
(A-3) 羧基樹脂 carboxylic acid 669g/eq.										100.0
(B-1.1) 光聚合劑 TPO	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
(B-1,B-2.1) 光聚合劑、光敏劑 Irg907										
(B-1,B-2.2) 光聚合劑、光敏劑 IrgOXE02	0.5	0.5	0.5	0.5		0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(B-2.1) 光敏劑 WPBG-082					0.5					
(C-1) 特殊骨架環氧樹脂 epoxide 210 g/eq.	25.1	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	21.3	25.1	25.1
(C-2) 特殊骨架環氧樹脂 epoxide 232 g/eq.										
(C-3) 環氧樹脂 epoxide 96 g/eq.	10.1	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	10.1	10.1
(C-4) 環氧樹脂 epoxide 176 g/eq.										
(C-5) 環氧樹脂 epoxide 205 g/eq.										
(C-6) 環氧樹脂 epoxide 170 g/eq.										
(D-1.1) 表面處理無機填料 無機處理→甲基丙稀基矽烷處理→氧化矽		60.0	950.0						150.0	150.0
(D-1.2) 表面處理無機填料 無機處理→甲基丙稀基矽烷處理										
(D-1.3) 表面處理無機填料 甲基丙稀基矽烷處理→氧化矽										
(D-1.4) 表面處理無機填料 丙稀基矽烷處理→氧化矽										
(D-1.5) 表面處理無機填料 乙稀基矽烷處理→氧化矽										
(D-1.6) 表面處理無機填料 無機處理→甲基丙稀基矽烷處理→氧化矽	150.0									
(D-2.1) 表面處理無機填料 無機處理→環氧基矽烷處理→氧化矽				150.0	150.0					
(D-2.2) 表面處理無機填料 無機處理→環氧基矽烷處理						150.0				
(D-2.3) 表面處理無機填料 環氧基矽烷處理→氧化矽							150.0			
(D-2.4) 表面處理無機填料 胺基矽烷處理→氧化矽								150.0		
(D-3) 無機填料 氧化矽										
(D-4) 無機填料 無機處理劑										
(D-5) 無機填料 組										
光聚合阻聚劑 DPHA	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
顏料 藍青藍	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0
顏料 chromophthal yellow	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
熱硬化劑 二羧酸	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
熱硬化劑 DICY	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Σ	323.7	228.3	1118.3	318.3	318.3	318.3	318.3	318.3	323.7	323.7
評價項目	實施例 11	實施例 12	實施例 13	實施例 14	實施例 15	實施例 16	實施例 17	實施例 18	實施例 19	實施例 20
Tg	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
強韌性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
龜裂	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Low-Profile 密著性 初期密著性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
Low-Profile 密著性 HAST50後	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
解析性	◎	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎
HAST 耐性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	◎
TCT 耐性	◎	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

【 0082 】

表 3

組成物(以不揮發性固體成分表示)	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
(A-1) 醞顯影性樹脂 carboxylic acid 790g/eq.	100	100	100	100	100	100
(A-2) 醞顯影性樹脂 carboxylic acid 668g/eq.						
(A-3) 醞顯影性樹脂 carboxylic acid 669g/eq.						
(B-1.1) 光聚合起始劑 TPO	5	5	5	5	5	5
(B-1,B-2.1) 光聚合起始劑、光醞產生 Irg907						
(B-1,B-2.2) 光聚合起始劑、光醞產生 IrgOXE02	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(B-2.1) 光醞產生劑 WPBG-082						
(C-1) 特殊骨架環氧樹脂 epoxide 210 g/eq.				21.3	21.3	21.3
(C-2) 特殊骨架環氧樹脂 epoxide 232 g/eq.						
(C-3) 環氧樹脂 epoxide 96 g/eq.	8.5	8.5		8.5	8.5	8.5
(C-4) 環氧樹脂 epoxide 176 g/eq.			15.6			
(C-5) 環氧樹脂 epoxide 205 g/eq.		20.8	20.8			
(C-6) 環氧樹脂 epoxide 170 g/eq.	17.2					
(D-1.1) 表面處理無機填料漿料 無機處理→甲基丙烯酸酯基矽烷處理二氧化矽	150	150	150			
(D-1.2) 表面處理無機填料漿料 無機處理→甲基丙烯酸酯基矽烷處理銀						
(D-1.3) 表面處理無機填料漿料 甲基丙烯酸酯基矽烷處理二氧化矽						
(D-1.4) 表面處理無機填料漿料 丙烯酸酯基矽烷處理二氧化矽						
(D-1.5) 表面處理無機填料漿料 乙炔基矽烷處理二氧化矽						
(D-1.6) 表面處理無機填料漿料 無機處理→甲基丙烯酸酯基矽烷處理二氧化矽						
(D-2.1) 表面處理無機填料漿料 無機處理→環氧基矽烷處理二氧化矽						
(D-2.2) 表面處理無機填料漿料 無機處理→環氧基矽烷處理銀						
(D-2.3) 表面處理無機填料漿料 環氧基矽烷處理二氧化矽						
(D-2.4) 表面處理無機填料漿料 胺基矽烷處理二氧化矽						
(D-3) 無機填料漿料 二氧化矽				150		
(D-4) 無機填料漿料 無機處理銀					150	
(D-5) 無機填料漿料 銀						150
光聚合性單體 DPHA	15	15	15	15	15	15
顏料漿料 酞菁藍	7	7	7	7	7	7
顏料漿料 cromophthal yellow	5	5	5	5	5	5
熱硬化觸媒基底 三聚氰胺	5	5	5	5	5	5
熱硬化觸媒基底 DICY	1	1	1	1	1	1
Σ	314.2	317.8	324.9	318.3	318.3	318.3
評價項目	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6
Tg	◎	○	×	○	○	○
強韌性	◎	◎	△	×	×	×
翹曲	×	○	×	◎	○	○
Low-Profile 密著性 初期密著性	○	△	△	○	○	○
Low-Profile 密著性 HAST50後	△	×	×	×	△	×
解析性	△	○	○	◎	◎	◎
HAST 耐性	◎	◎	○	◎	◎	◎
TCT 耐性	◎	○	△	△	×	×

【0083】表1~3中之鹼顯影性樹脂係如下述調製。

[(A-1) 鹼顯影性樹脂之合成]

在具備有溫度計、氮導入裝置兼環氧烷導入裝置及攪拌裝置的高壓鍋中，導入酚醛清漆型甲酚樹脂(昭和電工公司製Shonol CRG951、OH當量：119.4)119.4份、氫氧化鉀1.19份及甲苯119.4份，邊攪拌邊將體系內進行氮取代，加熱昇溫。其次，將環氧丙烷63.8份徐徐滴下，在125~132℃、0~4.8kg/cm<sup>2</sup>下使反應16小時。然後，冷卻至室溫，在此反應溶液中添加混合89%磷酸1.56份，將氫氧化鉀中和得到不揮發分62.1%、羥基價為182.2mgKOH/g(307.9g/eq.)之酚醛清漆型甲酚樹脂的環氧丙烷反應溶液。此為酚性羥基每1當量，加成平均1.08莫耳之環氧丙烷者。

將所得之酚醛清漆型甲酚樹脂之環氧丙烷反應溶液293.0份、丙烯酸43.2份、甲磺酸11.53份、甲基氫醌0.18份及甲苯252.9份導入於具備有攪拌機、溫度計及空氣吹入管的反應器中，以10ml/分鐘的速度吹入空氣，邊攪拌邊在110℃下使反應12小時。反應生成的水係以作為與甲苯之共沸混合物形態，餾出12.6份的水。然後，冷卻至室溫，將所得之反應溶液以15%氫氧化鈉水溶液35.35份中和，接著水洗。然後，使用蒸發器，將甲苯以二乙二醇單乙醚乙酸酯118.1份取代並餾除，得到酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液。其次，將所得之酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶

液 332.5 份及三苯基膦 1.22 份導入於具備攪拌器、溫度計及空氣吹入管的反應器中，以 10ml/分鐘的速度吹入空氣，邊攪拌邊徐徐加入四氫鄰苯二甲酸酐 60.8 份，在 95~101℃ 下使反應 6 小時，冷卻後取出。如此得到固體成分 65%、固體成分之酸價 87.7mgKOH/g 之感光性的含羧基樹脂 A-1 溶液。以下，此含羧基感光性樹脂溶液稱為樹脂溶液 A-1。

#### 【0084】

##### [(A-2) 鹼顯影性樹脂之合成]

在二乙二醇單乙醚乙酸酯 600g 中，投入鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 (DIC 公司製 EPICLON N-695、軟化點 95℃、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，加熱攪拌至 100℃，使均勻溶解。

接著，投入三苯基膦 4.3g，加熱至 110℃，反應 2 小時後，昇溫至 120℃，再反應 12 小時。所得之反應液中，投入芳香族系烴 (Solvesso 150) 415g、四氫鄰苯二甲酸酐 456.0g (3.0 莫耳)，以 110℃ 下反應 4 小時，經冷卻得到感光性之含羧基樹脂溶液。如此所得之樹脂溶液之固體成分為 65%，固體成分的酸價為 89mgKOH/g。以下，此含羧基感光性樹脂溶液稱為樹脂溶液 A-2。

#### 【0085】

##### [(A-3) 鹼顯影性樹脂之合成]

在具備溫度計、攪拌機、滴下漏斗及迴流冷卻器的燒

瓶中，以3小時滴下將作為溶劑之二丙二醇單甲醚325.0份加熱至110℃，甲基丙烯酸174.0份、ε-己內酯改質甲基丙烯酸(平均分子量314)174.0份、甲基丙烯酸甲酯77.0份、二丙二醇單甲醚222.0份及作為聚合觸媒之t-丁基過氧2-乙基己酸酯(日油公司製Perbutyl O)12.0份的混合物，再於110℃下攪拌3小時，使聚合觸媒失活，得到樹脂溶液。

冷卻此樹脂溶液後，加入DAICEL化學工業公司製CyclomerA200(289.0份)、三苯基磷3.0份、氫醌單甲醚1.3份，昇溫至100℃，藉由攪拌進行環氧基之開環加成反應，得到感光性之含羧基樹脂溶液。

如此所得之樹脂溶液係重量平均分子量(Mw)為15,000，且固體成分為57%、固形物之酸價為79.8 mgKOH/g。以下，將此含羧基感光性樹脂溶液稱為樹脂溶液A-3。

【0086】表1~3中，光聚合起始劑係以下者。

(B-1.1)：IGM Resins公司製Omnirad TPO(2,4,6-三甲基苯甲醯基-二苯基-磷氧化物)

(B-1、B-2.1)：IGM Resins公司製Omnirad 907(2-甲基-1-(4-甲基硫苯基)-2-嗎啉基丙烷-1酮)

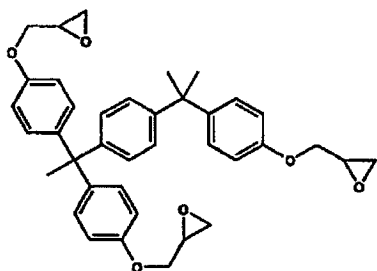
(B-1、B-2.1)：BASFJapan公司製IRGACUREOXE02(乙酮，1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1-(o-乙醯基呋))

(B-2.1)：和光純藥公司製WPBG-082(2-(3-苯甲醯基苯基)丙酸胍(guanidium))

【0087】表1~3中，本發明之(C)具有特定結構式之環

氧樹脂的特殊環氧樹脂係以下者。

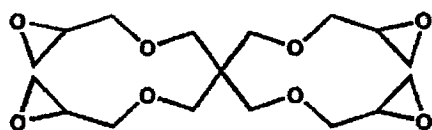
(C-1)：具有下述骨架的環氧樹脂(環氧當量210)



(C-2)：具有上述骨架的環氧樹脂(環氧當量232)

【0088】又，表1~3之硬化樹脂組成物係包含上述(C)特定結構式之環氧樹脂以外的環氧樹脂，例如有包含以下環氧樹脂(C-3)~(C-6)。

(C-3)具有下述骨架的脂環式環氧樹脂(環氧當量96)



(C-4)Dow Chemical公司製DEN431(苯酚酚醛清漆環氧樹脂)

(C-5)DIC公司製N-870 75EA(雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂)

(C-6)DIC公司製HP-7241(三苯酚甲烷型環氧樹脂)

【0089】

[(D-1.1)無機處理→甲基丙烯醯基矽烷處理二氧化矽漿料之調製]

將球狀二氧化矽粒子(admatechs公司製SO-C2、平均粒徑：500nm)50g的水漿料昇溫至70℃後，將10%矽酸鈉水溶液相對於二氧化矽粒子，以二氧化矽粒子換算添加

1%。此漿料中加入鹽酸，使pH為4，熟成30分鐘，再藉由鹽酸使pH維持 $7\pm 1$ ，同時將20%鋁酸鈉( $\text{NaAlO}_2$ )水溶液相對於二氧化矽粒子，以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )換算添加5%。然後，加入20%氫氧化鈉水溶液，pH調整為7，熟成30分鐘。然後，漿料使用壓濾機(filter press)過濾水洗，進行真空乾燥，得到經矽之水合氧化物及鋁之水合氧化物被覆之二氧化矽粒子的固形物。與上述同樣得到使所得之經矽之水合氧化物被覆之二氧化矽粒子50g、作為溶劑之PMA 48g及具有甲基丙烯醯基之矽烷偶合劑(信越化學工業公司製KBM-503)2g均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

#### 【0090】

[(D-1.2) 無機處理→甲基丙烯醯基矽烷處理硫酸鋇漿料之調製]

將硫酸鋇粒子(堺化學工業公司製沉降性鋇100)50g的水漿料昇溫至 $70^\circ\text{C}$ 後，將10%矽酸鈉水溶液相對於二氧化矽粒子，以二氧化矽粒子換算添加1%。此漿料中加入鹽酸，使pH為4，熟成30分鐘，再藉由鹽酸使pH維持 $7\pm 1$ ，同時將20%鋁酸鈉( $\text{NaAlO}_2$ )水溶液相對於二氧化矽粒子，以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )換算添加5%。然後，加入20%氫氧化鈉水溶液，pH調整為7，熟成30分鐘。然後，漿料使用壓濾機過濾水洗，進行真空乾燥，得到經矽之水合氧化物及鋁之水合氧化物被覆之硫酸鋇粒子的固形物。與上述同樣得到使所得之經矽之水合氧化物被覆之硫酸鋇粒子50g、作為溶劑之PMA 48g及具有甲基丙烯醯基之矽烷偶合劑(信越化

學工業公司製 KBM-503)2g 均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

**【0091】**

[(D-1.3) 甲基丙烯醯基矽烷處理二氧化矽漿料之調製]

得到使球狀二氧化矽粒子 (admatechs 公司製 SO-C2、平均粒徑：500nm)50g、作為溶劑之 PMA 48g 及具有甲基丙烯醯基之矽烷偶合劑 (信越化學工業公司製 KBM-503)2g 均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

**【0092】**

[(D-1.4) 丙烯醯基矽烷處理二氧化矽漿料之調製]

得到使球狀二氧化矽粒子 (admatechs 公司製 SO-C2、平均粒徑：500nm)50g、作為溶劑之 PMA 48g 及具有丙烯醯基之矽烷偶合劑 (信越化學工業公司製 KBM-5103)2g 均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

**【0093】**

[(D-1.5) 乙烯基矽烷處理二氧化矽漿料之調製]

得到使球狀二氧化矽粒子 (admatechs 公司製 SO-C2、平均粒徑：500nm)50g、作為溶劑 PMA 48g 及具有乙烯基之矽烷偶合劑 (信越化學工業公司製 KBM-1003)2g 均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

**【0094】**

[(D-1.6) 無機處理 → 甲基丙烯醯基矽烷處理二氧化矽漿料之調製]

將球狀二氧化矽粒子 (Denka 公司製 SFP-20M、平均

粒徑：400nm)50g的水漿料昇溫至70℃後，將10%矽酸鈉水溶液相對於二氧化矽粒子，以二氧化矽粒子換算添加1%。此漿料中加入鹽酸，使pH為4，熟成30分鐘，再藉由鹽酸使pH維持 $7\pm 1$ ，同時將20%鋁酸鈉( $\text{NaAlO}_2$ )水溶液相對於二氧化矽粒子，以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )換算添加5%。然後，加入20%氫氧化鈉水溶液，pH調整為7，熟成30分鐘。然後，漿料使用壓濾機過濾水洗，進行真空乾燥，得到經矽之水合氧化物及鋁之水合氧化物被覆之二氧化矽粒子的固形物。與上述同樣得到使所得之經矽之水合氧化物被覆之二氧化矽粒子50g、作為溶劑之PMA 48g及具有甲基丙烯醯基之矽烷偶合劑(信越化學工業公司製KBM-503)2g均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

### 【0095】

[(D-2.1) 無機處理→環氧基矽烷處理二氧化矽漿料之調製]

將球狀二氧化矽粒子(admatechs公司製SO-C2、平均粒徑：500nm)50g的水漿料昇溫至70℃後，將10%矽酸鈉水溶液相對於二氧化矽粒子，以二氧化矽粒子換算添加1%。此漿料中加入鹽酸，使pH為4，熟成30分鐘，再藉由鹽酸使pH維持 $7\pm 1$ ，同時將20%鋁酸鈉( $\text{NaAlO}_2$ )水溶液相對於二氧化矽粒子，以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )換算添加5%。然後，加入20%氫氧化鈉水溶液，pH調整為7，熟成30分鐘。然後，漿料使用壓濾機過濾水洗，進行真空乾燥，得到經矽之水合氧化物及鋁之水合氧化物被覆之二氧化矽粒

子的固形物。與上述同樣得到使所得之經矽之水合氧化物被覆之二氧化矽粒子 50g、作為溶劑之 PMA 48g 及具有環氧基之矽烷偶合劑(信越化學工業公司製 KBM-403)2g 均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

### 【0096】

[(D-2.2) 無機處理→環氧基矽烷處理硫酸鋇漿料之調製]

將硫酸鋇粒子(堺化學工業公司製沉降性鋇 100)50g 的水漿料昇溫至 70℃ 後，將 10% 矽酸鈉水溶液相對於二氧化矽粒子，以二氧化矽粒子換算添加 1%。此漿料中加入鹽酸，使 pH 為 4，熟成 30 分鐘，再藉由鹽酸使 pH 維持  $7 \pm 1$ ，同時將 20% 鋁酸鈉 ( $\text{NaAlO}_2$ ) 水溶液相對於二氧化矽粒子，以氧化鋁 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 換算添加 5%。然後，加入 20% 氫氧化鈉水溶液，pH 調整為 7，熟成 30 分鐘。然後，漿料使用壓濾機過濾水洗，進行真空乾燥，得到經矽之水合氧化物及鋁之水合氧化物被覆之硫酸鋇粒子的固形物。與上述同樣得到使所得之經矽之水合氧化物被覆之硫酸鋇粒子 50g、作為溶劑之 PMA 48g 及具有環氧基之矽烷偶合劑(信越化學工業公司製 KBM-403)2g 均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

### 【0097】

[(D-2.3) 環氧基矽烷處理二氧化矽漿料之調製]

得到使球狀二氧化矽粒子(admatechs 公司製 SO-C2、平均粒徑：500nm)50g、作為溶劑之 PMA 48g 及具有環氧基之矽烷偶合劑(信越化學工業公司製 KBM-403)2g 均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

**【 0098】**

[(D-2.4)胺基處理二氧化矽漿料之調製]

得到使球狀二氧化矽粒子(admatechs公司製SO-C2、平均粒徑：500nm)50g、作為溶劑之PMA 48g及具有丙烯醯基之矽烷偶合劑(信越化學工業公司製KBM-573)2g均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

**【 0099】**

[(D-3)二氧化矽漿料之調製]

得到使球狀二氧化矽粒子(admatechs公司製SO-C2、平均粒徑：500nm)50g、作為溶劑之PMA 48g及分散劑(BYK-111)2g均勻分散的二氧化矽溶劑分散品。

**【 0100】**

[(D-4)無機處理硫酸鋇漿料之調製]

將硫酸鋇粒子(堺化學工業公司製沉降性鋇100)50g的水漿料昇溫至70℃後，將10%矽酸鈉水溶液相對於二氧化矽粒子，以二氧化矽粒子換算添加1%。此漿料中加入鹽酸，使pH為4，熟成30分鐘，再藉由鹽酸使pH維持 $7\pm 1$ ，同時將20%鋁酸鈉( $\text{NaAlO}_2$ )水溶液相對於二氧化矽粒子，以氧化鋁( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )換算添加5%。然後，加入20%氫氧化鈉水溶液，pH調整為7，熟成30分鐘。然後，漿料使用壓濾機過濾水洗，進行真空乾燥，得到經矽之水合氧化物及鋁之水合氧化物被覆之硫酸鋇粒子的固形物。與上述同樣得到使所得之經矽之水合氧化物被覆之硫酸鋇粒子50g、作為溶劑之PMA 48g及分散劑(BYK-111)2g均勻分散

的二氧化矽溶劑分散品。

**【0101】**

[(D-5)硫酸鋇漿料之調製]

得到使硫酸鋇粒子(堺化學工業公司製沉降性鋇100) 50g、作為溶劑之PMA 48g及分散劑(BYK-111)2g均勻分散的硫酸鋇溶劑分散品。

**【0102】** 又，表1~3的硬化樹脂組成物有包含以下成分的情形。

- 日本化藥公司製DPHA(二季戊四醇六丙烯酸酯)
- NIKKO BICS公司製CZ-601D(藍色著色劑)
- NIKKO BICS公司製CZ-309D(黃色著色劑)
- DICY(雙氰胺)

**【0103】**

(乾膜之製作)

表1~3所示之各實施例、各比較例的硬化性樹脂組成物，分別在各實施例、比較例，將硬化性樹脂組成物使用模塗佈機，塗佈於PET上，以10m/min通過60~120℃的乾燥爐，藉由使溶劑揮發得到乾膜。

**【0104】**

(標準評價基板之製作)

將上述方法所得之乾膜使用真空層合機CVP-300(nikko-materials公司製)層合於試驗基板，得到感光性樹脂組成物的層合體。

對此層合體，使用DXP-3580(ORC公司製、超高壓水

銀燈DI曝光機)以Stouffer41段Step Tablet(曝光表)成為10段之硬化段數，配合評價項目實施圖型曝光。曝光後，10分鐘後，將PET薄膜剝離，以30℃的1質量%碳酸鈉水溶液在顯影點(breakpoint)(最短顯影時間)之2倍的顯影時間進行顯影。然後，使用附輸送帶之UV硬化裝置(ORC公司製、金屬鹵素燈)以累積曝光量2000mJ/cm<sup>2</sup>曝光，藉由以熱循環式Box爐以170℃硬化60分鐘得到評價基板。

### 【0105】

<玻璃轉移溫度Tg>

在銅箔基板上，形成使各硬化性樹脂組成物成為膜厚約40μm，以50mm×3mm之短冊狀的圖型進行曝光。然後，與上述標準評價基板製作相同的條件下進行顯影硬化。

將上述所得之評價基板的硬化被膜自銅箔剝離實施評價。使用TMA測量裝置(島津製作所公司製 機種名：TMA6000)測量進行Tg評價。評價基準如下述。

◎ ...180℃ 以上

○ ...170℃ 以上、未達180

△ ...160℃ 以上、未達170

× ...未達160℃

### 【0106】

<強韌性評價(具備樹脂層之銅箔基板之製作)>

在銅箔基板上，形成硬化性樹脂組成物膜厚約40μm，以80mm×10mm之短冊狀的圖型進行曝光。然後，與上述標準評價基板製作相同的條件下進行顯影硬化。

將上述所得之評價基板的硬化被膜自銅箔剝離實施評價。使用拉伸試驗機(島津製作所公司製 機種名：AGS-G100N)測量，針對最大點應力或斷裂點延伸率進行評價。評價基準如下述。

◎ ...最大點應力80MPa以上、或斷裂點延伸率6%以上

○ ...最大點應力70MPa以上、未達80MPa、或斷裂點延伸率4%以上、未達6%

△ ...最大點應力50MPa以上、未達70MPa、斷裂點延伸率2%以上、未達4%

×...最大點應力未達50MPa、或斷裂點延伸率未達2%

### 【0107】

<翹曲>

以CZ-8101B經蝕刻速率(etching rate) $1.0\mu\text{m}/\text{m}^2$ 之條件處理的 $35\mu\text{m}$ 銅箔基板上，形成使各硬化性樹脂組成物成為膜厚約 $20\mu\text{m}$ ，進行全面曝光。然後，以既定的條件顯影，實施硬化。

將藉由上述所得之評價基板的硬化被膜切成 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ ，使硬化被膜面向下靜置於水平的台上。靜置後，測量自水平的台至Cu箔的距離，測量翹曲量。

◎ ...未達10mm

○ ...10mm以上、未達15mm

△ ...15mm以上、未達20mm

×...未達20mm

### 【0108】

<Low-Profile密著性-初期密著>

以 CZ-8201B 經蝕刻速率  $0.5\mu\text{m}/\text{m}^2$  之條件處理的銅箔上，形成使硬化性樹脂組成物成為膜厚約  $20\mu\text{m}$ ，進行全面曝光。然後，以與上述標準評價基板之製作相同條件顯影，實施硬化。然後，在硬化性樹脂組成物表面上形成熱硬化性接著劑 araldite(nichiban 公司製)，使接著於 FR-4 基材，以  $80^\circ\text{C}$  使硬化 6h。然後，將評價基板以 20mm 間隔裁斷，使 Cu 箔寬成為 10mm 寬將兩側剝離，製作評價短冊。將此評價短冊使用拉伸試驗機(島津製作所公司製 機種名：AGS-G 100N)進行  $90^\circ$  剝離試驗，評價密著性。評價基準如下述。

- ◎：6.0N/cm 以上
- ：5.0 以上、未達 6.0N/cm
- △：4.0 以上、未達 5.0N/cm
- ×：未達 4.0N/cm

【0109】

<Low-Profile密著性-HAST50h後密著>

以 CZ-8201B 經蝕刻速率  $0.5\mu\text{m}/\text{m}^2$  之條件處理的銅箔上，形成使硬化性樹脂組成物成為膜厚約  $20\mu\text{m}$ ，進行全面曝光。然後，以與上述標準評價基板之製作相同條件顯影，實施硬化。然後，在硬化性樹脂組成物表面上形成熱硬化性接著劑 araldite(nichiban 公司製)，使接著於 FR-4 基材，以  $80^\circ\text{C}$  使硬化 6h。然後，將評價基板以 20mm 間隔裁斷，使 Cu 箔寬成為 10mm 寬並將兩側剝離，製作評價短

冊。將此評價短冊以 130℃、85%處理 50h，使用拉伸試驗機(島津製作所公司製 機種名：AGS-G 100N)進行 90°剝離試驗，評價密著性。評價基準如下述。

- ◎：5.0N/cm以上
- ：4.0以上、未達5.0N/cm
- △：3.0以上、未達4.0N/cm
- ×：未達3.0N/cm

### 【0110】

#### <解析性評價>

以 CZ-8101B 經蝕刻速率  $1.0\mu\text{m}/\text{m}^2$  之條件處理之鍍銅基板上，形成使硬化性樹脂組成物成為膜厚約  $20\mu\text{m}$ ，以各種開口圖型進行曝光。然後，以與上述標準評價基板之製作相同條件顯影，並以評價條件實施硬化。

觀測上述所得之評價基板之開口徑，確認未發生光暈、底切進行評價。

- ◎ ...  $60\mu\text{m}$ 、良好的開口徑
- ...  $70\mu\text{m}$ 、良好的開口徑
- △ ...  $80\mu\text{m}$ 、良好的開口徑
- × ...  $80\mu\text{m}$ 、無法得到良好的開口徑或無法顯影

### 【0111】

#### <HAST耐性>

以 CZ-8101B 經蝕刻速率  $1.0\mu\text{m}/\text{m}^2$  之條件處理之形成有  $L/S=20/20\mu\text{m}$  之梳形圖型的基板上，形成使硬化性樹脂組成物成為膜厚約  $20\mu\text{m}$ ，進行全面曝光。然後，以與上述

標準評價基板之製作相同條件顯影，實施硬化。

然後連接電極，在 130℃、85%、5V 之條件下，實施 HAST 試驗。

◎：400h pass

○：350h pass

△：300h pass

×：250h 以內，NG

### 【0112】

#### <TCT 耐性>

以 CZ-8101B 經蝕刻速率  $1.0\mu\text{m}/\text{m}^2$  之條件處理之封裝基板上，形成使硬化性樹脂組成物在 Cu 上成為膜厚約  $18\mu\text{m}$ ，在銅墊片 (Copper pad) 上進行 SRO  $80\mu\text{m}$  曝光。然後，以與上述標準評價基板之製作相同條件顯影、實施硬化。然後，進行鍍 Au 處理、焊錫凸塊形成、安裝 Si 晶片，得到評價基板。

將上述所得之評價基板，置入在  $-65^\circ\text{C}$  與  $150^\circ\text{C}$  之間進行溫度循環的冷熱循環機內，進行 TCT (Thermal Cycle Test)。然後，觀察 600 循環時、800 循環時及 1000 循環時之硬化被膜的表面。判定基準如下述。

◎：1000 循環無異常

○：800 循環無異常，1000 循環產生龜裂

△：600 循環無異常，800 循環產生龜裂

×：600 循環產生龜裂

【0113】由表 1~3 所示的結果，得知本發明之實施例

1~20之硬化性樹脂組成物的硬化物為龜裂耐性及絕緣信賴性、密著性優異。相對於此，使用比較例1~5之硬化性樹脂組成物時，密著性差，不易得到絕緣信賴性。



201942242

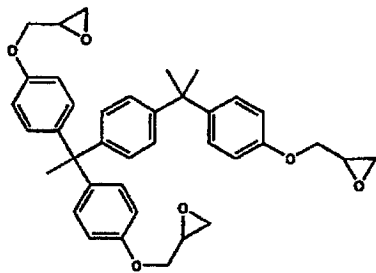
## 【發明摘要】

### 【中文發明名稱】

硬化性樹脂組成物、乾膜、硬化物及印刷配線板

### 【中文】

本發明係提供可適合用於印刷配線板等之信賴性及密著性優異的硬化性樹脂組成物。本發明係一種硬化性樹脂組成物，其特徵係含有：(A)含羧基樹脂、(B-1)光聚合起始劑、(C)具有以下結構式的環氧樹脂及



(D-1)光反應性之經表面處理的無機填料。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

## 【發明申請專利範圍】

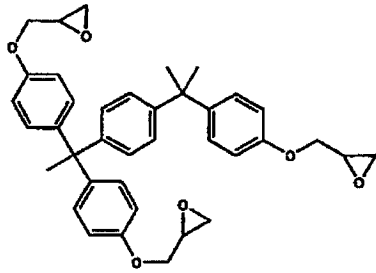
### 【第1項】

一種硬化性樹脂組成物，其特徵係含有：

(A)含羧基樹脂、

(B-1)光聚合起始劑、

(C)具有以下結構式的環氧樹脂及



(D-1)光反應性之經表面處理的無機填料。

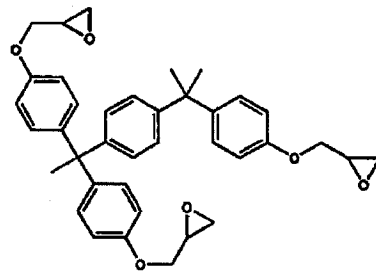
### 【第2項】

一種硬化性樹脂組成物，其特徵係含有

(A)含羧基樹脂、

(B-2)光鹼產生劑、

(C)具有以下結構式之環氧樹脂及



(D-2)熱反應性之經表面處理的無機填料。

### 【第3項】

如請求項1或2之硬化性樹脂組成物，其中前述經表面處理之無機填料的平均粒徑為 $1.0\mu\text{m}$ 以下，且最大粒徑為

4.0 $\mu\text{m}$ 以下。

**【第4項】**

如請求項1~3中任一項之硬化性樹脂組成物，其中前述經表面處理之無機填料之調配比例為25~80質量%。

**【第5項】**

一種乾膜，其特徵係具有將如請求項1~4中任一項之硬化性樹脂組成物塗佈於薄膜上，且進行乾燥所得的樹脂層。

**【第6項】**

一種硬化物，其特徵係將如請求項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。

**【第7項】**

一種印刷配線板，其特徵係具有如請求項6之硬化物。