



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201423264 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：102135070 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日
(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)** **C08K7/00 (2006.01)**
H05K3/28 (2006.01)
(30)優先權：2012/09/28 日本 2012-218556
2013/06/28 日本 2013-137427
(71)申請人：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：北村太郎 KITAMURA, TARO (JP)；柴崎陽子 SHIBASAKI, YOKO (JP)；秋山学
AKIYAMA, MANABU (JP)；峰岸昌司 MINEGISHI, SHOJI (JP)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 57 頁

(54)名稱

光硬化性樹脂組成物、印刷配線板、及光硬化性樹脂組成物之製造方法

(57)摘要

本發明係提供可得到填料經高填充之硬化物的光硬化性樹脂組成物。本發明係一種光硬化性樹脂組成物，其係包含含有羧基之樹脂、光聚合起始劑、與一次粒徑相異之 2 種以上的填料之光硬化性樹脂組成物，其特徵為，前述 2 種以上的填料當中，1 種以上的填料係以粉體摻合、1 種以上的填料係以漿體狀態摻合而成。前述光硬化性樹脂組成物中之粒度分布以 D₅₀ 為 3.0μm 以下、D₉₀ 為 8.0μm 以下較佳。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201423264 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：102135070 (22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 09 月 27 日
(51)Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)** **C08K7/00 (2006.01)**
H05K3/28 (2006.01)
(30)優先權：2012/09/28 日本 2012-218556
2013/06/28 日本 2013-137427
(71)申請人：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：北村太郎 KITAMURA, TARO (JP)；柴崎陽子 SHIBASAKI, YOKO (JP)；秋山学
AKIYAMA, MANABU (JP)；峰岸昌司 MINEGISHI, SHOJI (JP)
(74)代理人：林志剛
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：7 項 圖式數：2 共 57 頁

(54)名稱

光硬化性樹脂組成物、印刷配線板、及光硬化性樹脂組成物之製造方法

(57)摘要

本發明係提供可得到填料經高填充之硬化物的光硬化性樹脂組成物。本發明係一種光硬化性樹脂組成物，其係包含含有羧基之樹脂、光聚合起始劑、與一次粒徑相異之 2 種以上的填料之光硬化性樹脂組成物，其特徵為，前述 2 種以上的填料當中，1 種以上的填料係以粉體摻合、1 種以上的填料係以漿體狀態摻合而成。前述光硬化性樹脂組成物中之粒度分布以 D₅₀ 為 3.0μm 以下、D₉₀ 為 8.0μm 以下較佳。

發明摘要

※申請案號：102135070

G03F 7/00(2006.01)

※申請日：102年09月27日

※IPC分類：

C08K 7/00(2006.01)

H05K 3/28(2006.01)

【發明名稱】(中文/英文)

光硬化性樹脂組成物、印刷配線板、及光硬化性樹脂組成物之製造方法

【中文】

本發明係提供可得到填料經高填充之硬化物的光硬化性樹脂組成物。本發明係一種光硬化性樹脂組成物，其係包含含有羧基之樹脂、光聚合起始劑、與一次粒徑相異之2種以上的填料之光硬化性樹脂組成物，其特徵為，前述2種以上的填料當中，1種以上的填料係以粉體摻合、1種以上的填料係以漿體狀態摻合而成。前述光硬化性樹脂組成物中之粒度分布以 D_{50} 為 $3.0\mu\text{m}$ 以下、 D_{90} 為 $8.0\mu\text{m}$ 以下較佳。

【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

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)

光硬化性樹脂組成物、印刷配線板、及光硬化性樹脂組成物之製造方法

【技術領域】

[0001] 本發明係關於光硬化性樹脂組成物、印刷配線板、及光硬化性樹脂組成物之製造方法，詳而言之，係關於可得到填料經高填充之硬化物的光硬化性樹脂組成物、具備該硬化物之印刷配線板、及該光硬化性樹脂組成物之製造方法。

【先前技術】

[0002] 一般而言，電子機器等所用之印刷配線板中，為了防止焊料附著於不必要的部分，而且防止電路之導體露出，因氧化或濕氣而腐蝕，係於形成有電路圖型之基板上除了連接孔以的區域形成抗焊阻劑。

[0003] 作為於基板上形成所期望圖型之抗焊阻劑的方法之一，係使用利用了光微影術技術之形成方法。例如，將由鹼顯影型之光硬化性樹脂組成物所構成之感光性抗焊阻劑，通過圖型遮罩而曝光後，可藉由鹼顯影，利用曝光部與非曝光部所產生之對鹼顯影液之溶解性的差來形成圖型。

[0004] 以往，作為抗焊阻劑之特性，由因為基板與抗焊阻劑之熱膨脹係數的不同而容易產生龜裂或剝離而言，為了縮小與基板之差，係要求低熱膨脹性，作為其策略，係於抗焊阻劑中摻合二氧化矽等之填料（例如專利文獻 1、2）。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1] 日本特開 2001-053448 號公報

[專利文獻 2] 日本特開 2001-057466 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0006] 為了使低熱膨脹性更進一步提升，係探討於抗焊阻劑中以高填充來摻合填料。但是，為了使填料之填充量上昇，可考慮使用粒徑小之填料，粒徑小之填料因容易凝集，故難以高填充。因而，為了減低粒徑小之填料的凝集，亦探討藉由合併使用粒徑大之填料使填料高填充，但難以以更高填充量來摻合填料。又，即使欲高填充而僅增加填料之摻含量，與其他成分之摻含量的平衡會失去，損及印刷性等之特性，結果無法高填充。

[0007] 因而本發明之目的，係提供可得到填料經高填充之硬化物的光硬化性樹脂組成物、具備該硬化物之印刷配線板、及該光硬化性樹脂組成物之製造方法。

[用以解決課題之手段]

[0008] 本發明者等，為了解決上述課題而努力探討之結果，發現藉由將一次粒徑相異之複數種的填料以粉體與漿體狀態使用，可解決上述課題，而完成了本發明。

[0009] 亦即，本發明之光硬化性樹脂組成物，係包含含有羧基之樹脂、光聚合起始劑、與一次粒徑相異之 2 種以上的填料之光硬化性樹脂組成物。其特徵為前述 2 種以上的填料當中，1 種以上的填料係以粉體摻合、1 種以上的填料係以漿體狀態摻合而成。

[0010] 本發明之光硬化性樹脂組成物，較佳為粒度分布 D_{50} 係 $3.0\mu\text{m}$ 以下、且 D_{90} 係 $8.0\mu\text{m}$ 以下。

[0011] 本發明之光硬化性樹脂組成物，較佳為包含以酚化合物為起始原料而得到之前述含有羧基之樹脂。

[0012] 本發明之光硬化性樹脂組成物，較佳為進一步含有光反應性單體。

[0013] 本發明之乾薄膜，其特徵係將前述任一者之光硬化性樹脂組成物，於薄膜上塗佈乾燥而得到。

[0014] 本發明之印刷配線板，其特徵為具備硬化物，該硬化物為使前述任一者之光硬化性樹脂組成物、或前述乾薄膜，藉由活性能量線照射及加熱之至少任一者硬化而得到。

[0015] 本發明之光硬化性樹脂組成物之製造方法，其特徵在於，包含將一次粒徑相異之 2 種以上的填料，以

1 種以上的填料為粉體、且 1 種以上的填料為漿體狀態摻合之步驟。

[發明之效果]

[0016] 藉由本發明，可提供能夠得到填料經高填充之硬化物的光硬化性樹脂組成物、具備該硬化物之印刷配線板、及該光硬化性樹脂組成物之製造方法。

【圖式簡單說明】

[0017]

[圖 1] 圖 1 係顯示以雷射繞射散射式粒子徑粒度分布測定裝置來測定實施例 5 之光硬化性樹脂組成物之粒度分布的結果的圖。

[圖 2] 圖 2 係顯示以雷射繞射散射式粒子徑粒度分布測定裝置來測定僅摻合粉體之填料的光硬化性樹脂組成物（比較例 3）之粒度分布的結果的圖。

【實施方式】

[0018] 本發明之光硬化性樹脂組成物，係包含含有羧基之樹脂、光聚合起始劑、與一次粒徑相異之 2 種以上的填料之光硬化性樹脂組成物，且係前述 2 種以上的填料當中，1 種以上的填料係以粉體摻合、1 種以上的填料係以漿體狀態摻合而成者。藉由將 1 種以上的填料以漿體狀態摻合，可得到填料經高填充之硬化物。又，藉由不將全

部的填料以漿體狀態摻合，而將 1 種以上的填料以粉體摻合，會抑制溶劑量之增加或乾燥性等之惡化，亦可確保良好的作業性。又，填料經高填充之本發明之硬化物，熱膨脹係數（CTE）低、低熱膨脹性優良。

[0019] 填料於光硬化性樹脂組成物中可形成凝集體，但本發明之光硬化性樹脂組成物，相較於將填料僅以粉體摻合的情況，組成物中之凝集體的粒度會變小。本發明之光硬化性樹脂組成物之粒度分布較佳係 D_{50} 為 $3.0\mu\text{m}$ 以下、 D_{90} 為 $8.0\mu\text{m}$ 以下，更佳係 D_{50} 為 $1.0\mu\text{m}$ 以下、 D_{90} 為 $3.0\mu\text{m}$ 以下。本說明書中，粒度分布測定結果之由小粒徑起的累計%為 50%之時的粒徑稱為粒度分布 D_{50} 、90%之時的粒徑稱為粒度分布 D_{90} 。粒度分布 D_{50} 及 D_{90} 例如可使用日機裝公司製 MT3300EX，藉由雷射繞射散射法測定。

[0020] 以漿體狀態摻合之填料之一次粒徑，較佳為 $1\mu\text{m}$ 以下。其係因一次粒徑小的填料，以粉體摻合時容易凝集，然藉由以漿體狀態摻合，會抑制凝集，因此可高填充之故。

[0021]

[含有羧基之樹脂]

含有羧基之樹脂，可使用於分子中具有羧基之以往公知之各種含有羧基之樹脂。特別是於分子中具有乙烯性不飽和雙鍵的含有羧基之感光性樹脂，就光硬化性或耐顯影性方面而言較佳。乙烯性不飽和雙鍵較佳為來自丙烯酸或

甲基丙烯酸或該等之衍生物。僅使用不具有乙烯性不飽和雙鍵之含有羧基之樹脂時，爲了使組成物成爲光硬化性，有必要合併使用後述之於分子中具有複數個乙烯性不飽和基之化合物、即光反應性單體。

含有羧基之樹脂之具體例子，可列舉如以下之化合物（寡聚物及聚合物均可）。

[0022] (1) 藉由(甲基)丙烯酸等之不飽和羧酸與苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、低級(甲基)丙烯酸烷酯、異丁烯等之含有不飽和基之化合物之共聚合所得之含有羧基之樹脂。

[0023] (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、二羥甲基丁烷酸等之含有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 系環氧烷加成體二醇、具有酚性羥基及醇性羥基之化合物等之二醇化合物的加成聚合反應而得之含有羧基之胺基甲酸酯樹脂。

[0024] (3) 藉由二異氰酸酯，與雙酚 A 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、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)丙烯酸酯或其部分酸酐改質物、含有羧基之二醇化合物及二醇化合物之加成聚合反應而得之含有羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

[0025] (4) 前述 (2) 或 (3) 之樹脂合成中，添加 (甲基) 丙烯酸羥基烷酯等之分子內具有 1 個羥基與 1 個以上之 (甲基) 丙烯醯基之化合物，而末端 (甲基) 丙烯醯化之含有羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

[0026] (5) 前述 (2) 或 (3) 之樹脂合成中，添加異佛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於分子內具有 1 個異氰酸酯基與 1 個以上之 (甲基) 丙烯醯基之化合物，而末端 (甲基) 丙烯醯化之含有羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

[0027] (6) 使 (甲基) 丙烯酸與如後述之 2 官能或其以上之多官能 (固體) 環氧樹脂反應，於存在側鏈之羥基加成 2 元酸酐之含有羧基之感光性樹脂。

[0028] (7) 使 (甲基) 丙烯酸與將如後述之 2 官能 (固體) 環氧樹脂之羥基進一步以表氯醇環氧化之多官能環氧樹脂反應，於所產生之羥基加成 2 元酸酐之含有羧基之感光性樹脂。

[0029] (8) 使己二酸、鄰苯二甲酸、六氫鄰苯二甲酸等之二羧酸與如後述之 2 官能氧雜環丁烷樹脂反應，於所產生之 1 級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 2 元酸酐之含有羧基之聚酯樹脂。

[0030] (9) 使含有不飽和基之單羧酸與使 1 分子中具有複數個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反應，所得之反應生成物再

與多元酸酐反應而得之含有羧基之感光性樹脂。

[0031] (10) 使含有不飽和基之單羧酸與使 1 分子中具有複數個酚性羥基之化合物與碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等之環狀碳酸酯化合物反應而得之反應生成物反應，所得之反應生成物再與多元酸酐反應而得之含有羧基之感光性樹脂。

[0032] (11) 於如前述 (1) ~ (10) 之樹脂進一步加成於 1 分子內具有 1 個環氧基與 1 個以上之 (甲基) 丙烯酸醯基的化合物而成之含有羧基之感光性樹脂。

再者，本說明書中，(甲基) 丙烯酸酯係總稱丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及該等之混合物的用語，其他類似表述亦相同。

[0033] 如前述之含有羧基之樹脂，於主骨架・聚合物之側鏈具有多數羧基，因此能夠以稀鹼水溶液顯影。

又，前述含有羧基之樹脂的酸價，以 40~200mgKOH/g 之範圍為適當，更佳為 45~120mgKOH/g 之範圍。含有羧基之樹脂之酸價為 40mgKOH/g 以上時，鹼顯影成為良好，另一方面，200mgKOH/g 以下時，可抑制顯影液所致之曝光部的溶解，故可抑制線寬必要以上地變細、或依情況產生曝光部與未曝光部無區別地以顯影液溶解剝離，可良好地描繪阻劑圖型。

[0034] 又，前述含有羧基之樹脂之重量平均分子量，雖隨著樹脂骨架而相異，一般而言為 2,000~150,000、進一步以 5,000~100,000 之範圍者較佳。重量平均分子量

為 2,000 以上時，不黏 (tackfree) 性能良好，曝光後塗膜之耐濕性良好，可抑制顯影時膜減少，抑制解像度降低。另一方面，重量平均分子量為 150,000 以下時，顯影性良好，儲藏安定性亦優。

[0035] 如此之含有羧基之樹脂的摻含量，於光硬化性樹脂組成物中，為 20~60 質量%、較佳為 30~50 質量%之範圍為適當。含有羧基之樹脂之摻含量為 20 質量%以上時，被膜強度變得良好，故較佳。另一方面，60 質量%以下時，光硬化性樹脂組成物之黏性不會變得太高，對載體薄膜之塗佈性等變得良好，故較佳。

[0036] 該等含有羧基之樹脂，可不限於前述列舉者地來使用，可 1 種單獨使用、亦可混合複數種使用。特別是前述含有羧基之樹脂之中，具有芳香環之樹脂折射率高、解像性優良，故較佳，進一步地，具有酚醛清漆構造者，不只解像性，PCT 或龜裂耐性優良，故較佳。其中尤以如前述含有羧基之樹脂 (9)、(10) 般，使用酚化合物為起始原料合成之含有羧基之樹脂，HAST 耐性、PCT 耐性優良，又，於本發明中低 CTE 化亦優良，其結果，龜裂耐性亦優良，因此可適合地使用。又，如此之含有羧基之樹脂，亦可作為不具有羥基之樹脂而得到。一般而言，羥基之存在，亦具有氫鍵所致之密合性提高等優良的特徵，但已知耐濕性會顯著降低。具體而言，係將使酚醛清漆樹脂氧化烷基改質之酚樹脂，部分地丙烯酸酯化，導入酸酐，藉此可容易獲得於雙鍵當量 300~550、酸價

40~120mgKOH/g 之範圍理論上不具有羥基之樹脂。

[0037]

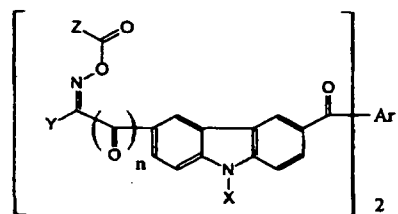
[光聚合起始劑]

光聚合起始劑並無特殊限定，可適合使用選自由具有肪酯基之肪酯系光聚合起始劑、 α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑、醯基氧化磷系光聚合起始劑、二茂鈦系光聚合起始劑所構成群組之 1 種以上的光聚合起始劑。

[0038] 前述肪酯系起始劑係添加量亦少即足夠、且可抑制出氣，故於 PCT 耐性或龜裂耐性係有效果而為佳。前述醯基氧化磷系光聚合起始劑，於 400nm 以上之長波長具有吸收，因此深部硬化性高，故較佳。又，除了肪酯系起始劑以外，合併使用醯基氧化磷系光聚合起始劑時，可得到解像性良好之形狀，故特佳。前述二茂鈦系光聚合起始劑，係光吸收波長區域極廣，深部硬化性優良，且光反應性高，因此硬化所必要之曝光量少即足夠，且能夠高生產，故較佳。

[0039] 肪酯系光聚合起始劑，作為市售品，可列舉 BASF JAPAN 公司製之 CGI-325、Irgacure OXE01、Irgacure OXE02，ADEKA 公司製 N-1919、NCI-831 等。又，亦可適合使用分子內具有 2 個肪酯基之光聚合起始劑，具體而言可列舉具有以下述一般式表示之咪唑構造的肪酯化合物。

[化1]



(式中，X 表示氫原子、碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、苯基、苯基（經碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、胺基、具有碳數 1~8 之烷基的烷基胺基或二烷基胺基取代）、萘基（經碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、胺基、具有碳數 1~8 之烷基的烷基胺基或二烷基胺基取代），Y、Z 係分別表示氫原子、碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、鹵基、苯基、苯基（經碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、胺基、具有碳數 1~8 之烷基的烷基胺基或二烷基胺基取代）、萘基（經碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、胺基、具有碳數 1~8 之烷基的烷基胺基或二烷基胺基取代）、蔥基、吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基，Ar 表示鍵結、或碳數 1~10 之伸烷基、伸乙烯基、伸苯基、伸聯苯基、伸吡啶基、伸萘基、噻吩、伸蔥基、伸噻吩基、伸呋喃基、2,5-吡咯-二基、4,4'-二苯乙烯-二基、4,2'-苯乙烯-二基，n 為 0 或 1 之整數）。

[0040] 特別地，前述一般式中，較佳為 X、Y 分別係甲基或乙基，Z 為甲基或苯基，n 為 0，Ar 為鍵結、或伸苯基、伸萘基、噻吩或伸噻吩基。

報記載之咪唑脞酯化合物等。

[0043] 如此之脞酯系光聚合起始劑之摻含量，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，較佳為 0.01~5 質量份。為 0.01 質量份以上時，於銅上之光硬化性良好，塗膜之剝離被抑制，耐藥品性等之塗膜特性亦成為良好。另一方面，為 5 質量份以下時，於抗焊阻劑塗膜表面之光吸收成為良好，深部硬化性提高。更佳為 0.5~3 質量份。

[0044] α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑，具體可列舉 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉基丙酮-1、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉基苯基)-丁烷-1-酮、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。市售品可列舉 BASF JAPAN 公司製之 Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 379 等。

[0045] 醯基氧化膦系光聚合起始劑，具體而言可列舉 2,4,6-三甲基苄醯基二苯基膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苄醯基)-苯基膦氧化物、雙(2,6-二甲氧基苄醯基)-2,4,4-三甲基-戊基膦氧化物等。市售品可列舉 BASF JAPAN 公司製之 Lucirin TPO、Irgacure 819 等。

[0046] 該等 α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑、醯基氧化膦系光聚合起始劑之摻含量，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，較佳為 0.01~15 質量份。為 0.01 質量份以上時，同樣地於銅上之光硬化性成為良好，塗膜之剝離被抑制，耐藥品性等之塗膜特性成為良好。另一方面，為

15 質量份以下時，出氣減低，且於塗膜表面之光吸收成爲良好，深部硬化性提高。更佳爲 0.5~10 質量份。

[0047] 二茂鈦系光聚合起始劑，具體而言可列舉雙（環戊二烯基）-二-苯基-鈦、雙（環戊二烯基）-二-氯-鈦、雙（環戊二烯基）-雙（2,3,4,5,6 五氟苯基）鈦、雙（環戊二烯基）-雙（2,6-二氟-3-（吡咯-1-基）苯基）鈦等。市售品可列舉 BASF JAPAN 公司製之 Irgacure 784 等。

[0048] 該等二茂鈦系光聚合起始劑之摻含量，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，較佳爲 0.01~15 質量份。爲 0.01 質量份以上時，於銅上之光硬化性成爲良好，塗膜之剝離被抑制，耐藥品性等之塗膜特性成爲良好。另一方面，爲 15 質量份以下時，光吸收量不會過度地變高，深部硬化性成爲良好。更佳爲 0.5~10 質量份。

[0049] 本發明之光硬化性樹脂組成物中，於光聚合起始劑以外，可使用光起始助劑、增感劑。可適合使用之光起始助劑及增感劑，可列舉苯偶姻化合物、苯乙酮化合物、蒽醌化合物、噻吨酮化合物、縮酮化合物、二苯甲酮化合物、3 級胺化合物、及氧雜蒽酮化合物等。

[0050] 苯偶姻化合物，具體而言可列舉例如苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻異丙基醚等。

[0051] 苯乙酮化合物，具體而言可列舉例如苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮等。

[0052] 蔥醌化合物，具體而言可列舉例如 2-甲基蔥醌、2-乙基蔥醌、2-t-丁基蔥醌、1-氯蔥醌等。

[0053] 噻吨酮化合物，具體而言可列舉例如 2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二異丙基噻吨酮等。

[0054] 縮酮化合物，具體而言可列舉例如苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等。

[0055] 二苯甲酮化合物，具體而言可列舉例如二苯甲酮、4-苄醯基二苯基硫醚、4-苄醯基-4'-甲基二苯基硫醚、4-苄醯基-4'-乙基二苯基硫醚、4-苄醯基-4'-丙基二苯基硫醚等。

[0056] 3 級胺化合物，具體而言可列舉例如乙醇胺化合物、具有二烷基胺基苯構造之化合物，例如，市售品中可列舉 4,4'-二甲基胺基二苯甲酮（日本曹達公司製 Nissocure MABP）、4,4'-二乙基胺基二苯甲酮（保土谷化學公司製 EAB）等之二烷基胺基二苯甲酮；7-（二乙基胺基）-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮（7-（二乙基胺基）-4-甲基香豆素）等之含有二烷基胺基之香豆素化合物、4-二甲基胺基安息香酸乙酯（日本化藥公司製 Kayacure EPA）、2-二甲基胺基安息香酸乙酯（Internationalbio-synthetics 公司製 Quantacure DMB）、4-二甲基胺基安息香酸（n-丁氧基）乙酯（Internationalbio-synthetics 公司製 Quantacure BEA）、p-二甲基胺基安息香酸異戊基乙酯（日本化藥公司製 Kayacure DMBI）、4-二甲基胺基安息

香酸 2-乙基己酯 (Van Dyk 公司製 Esolol 507) 等。

[0057] 該等之中，較佳為噻吨酮化合物及 3 級胺化合物。特別以含有噻吨酮化合物，就深部硬化性方面為較佳。其中尤佳為含有 2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二異丙基噻吨酮等之噻吨酮化合物。

[0058] 如此之噻吨酮化合物之摻含量，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，較佳為 20 質量份以下。噻吨酮化合物之摻含量為 20 質量份以下時，厚膜硬化性成為良好，而且可抑制製品之成本增加。更佳為 10 質量份以下。

[0059] 又，作為 3 級胺化合物，較佳為具有二烷基胺基苯構造之化合物，其中尤以二烷基胺基二苯甲酮化合物、最大吸收波長在 350~450nm 範圍內之含有二烷基胺基之香豆素化合物及酮香豆素類特佳。

[0060] 作為二烷基胺基二苯甲酮化合物，以 4,4'-二乙基胺基二苯甲酮毒性亦低故較佳。含有二烷基胺基之香豆素化合物，因為最大吸收波長為 350~410nm 之紫外線區域內，因此著色少，當然可提供無色透明之光硬化性樹脂組成物，且可提供使用著色顏料，反映了著色顏料本身之顏色的著色抗焊阻劑膜。特別以 7-(二乙基胺基)-4-甲基-2H-1-苯并呋喃-2-酮，因為對波長 400~410nm 之雷射光顯示優良的增感效果，故較佳。

[0061] 如此之 3 級胺化合物之摻含量，相對於前述

含有羧基之樹脂 100 質量份，較佳為 0.1~20 質量份。3 級胺化合物之摻合量為 0.1 質量份以上時，可得到良好的增感效果。另一方面，為 20 質量份以下時，3 級胺化合物所致之於乾燥抗焊阻劑塗膜表面的光吸收不會變得太激烈，深部硬化性變得良好。更佳為 0.1~10 質量份。

[0062] 此等光聚合起始劑、光起始助劑及增感劑，可單獨或作為 2 種以上之混合物使用。

如此之光聚合起始劑、光起始助劑、及增感劑之總量，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，較佳為 35 質量份以下。為 35 質量份以下時，可抑制該等之光吸收所致之深部硬化性的降低。

[0063]

[填料]

本發明之光硬化性樹脂組成物中係摻合一次粒徑相異之 2 種以上的填料，本發明者等發現，藉由在 2 種以上的填料中，1 種以上的填料以粉體摻合、1 種以上的填料以漿體狀態摻合，可得到可獲得填料經高填充之硬化物的光硬化性樹脂組成物。又，因為可更高填充地摻合填料，因此以漿體狀態摻合之填料的一次粒徑較佳為 $1\mu\text{m}$ 以下。進一步地，藉由將填料以漿體狀態摻合，可認為因為填料與樹脂之濕潤性提高，可抑制光之散射，因此解像性提高。以漿體狀態摻合之填料量增加時，溶劑量變多，乾燥性等惡化，作業性亦降低，藉由不將全部之填料以漿體狀態摻合，亦以粉體摻合，解像性良好的同時，亦可改善乾

燥性或作業性。

[0064] 本發明中，粉體者只要填料為粉狀則無特殊限定，可使用公知慣用者。本發明中，一次粒徑意指平均一次粒徑（ D_{50} ），可藉由雷射繞射散射法測定。又，以粉體摻合之填料的總量，以質量換算，較佳為全填料總量之 75%以下、更佳為 0.1~60%。填料之摻合量為組成物全體量之 75%以下時，絕緣組成物之黏度不會變得過高，塗佈、成形性良好，硬化物不易變脆。

[0065] 漿體狀態係指將填料分散於水或有機溶劑等之液體的狀態。一次粒徑小之填料，與液體混合時容易凝集，因此係通過過濾膜進行過濾，巨大之凝集體較佳係去除後使用。為了去除巨大的凝集體，較佳通過 $10\mu\text{m}$ 以下之過濾膜進行過濾、更佳通過 $5\mu\text{m}$ 以下之過濾膜進行過濾。漿體中之填料量較佳為 10~90%、更佳為 10~80%。為 10%以上時，可抑制黏度降低等所致之作業性的惡化，為 90%以下時，作為漿體之分散安定性不會變得過低，凝集之抑制變得良好。又，以漿體狀態摻合之填料之固體成分的總量，以質量換算，較佳為全部填料之固體成分總量之 20~90%、更佳為 40~90%、又更佳為 40~80%。為 20%以上時，凝集的抑制成為良好，容易更加高填充。為 90%以下時，可抑制乾燥性及印刷性之惡化。

[0066] 為了成為漿體狀態而與填料混合之液體並無特殊限定，可列舉水或水溶液、後述之有機溶劑等。

[0067] 粉體及漿體狀態之填料的摻合方法各自並無

特殊限定，只要在預備分散前之摻合時與含有羧基之樹脂等其他成分混合時，各自為粉體及漿體狀態即可。

[0068] 本發明中，前述填料可使用公知慣用之無機填料或有機填料。無機填料可列舉碳酸鈣、碳酸鎂、飛灰、脫水污泥、天然二氧化矽、合成二氧化矽、高嶺土、黏土、氧化鈣、氧化鎂、氧化鈦、氧化鋅、硫酸鋇、氫氧化鈣、氫氧化鋁、氧化鋁、氫氧化鎂、滑石、雲母、水滑石、矽酸鋁、矽酸鎂、矽酸鈣、燒成滑石、矽灰石、鈦酸鉀、硫酸鎂、硫酸鈣、磷酸鎂、海泡石、硬矽鈣石、氮化硼、硼酸鋁、二氧化矽球、玻璃碎片、玻璃球、二氧化矽、製鐵熔渣、銅、鐵、氧化鐵、碳黑、三達斯特合金、鋁鎳鈷磁鐵、各種肥粒鐵等之磁性粉、水泥、玻璃粉末、矽藻土、三氧化銻、硫酸氧鎂、水合鋁、水合石膏、明礬等。特別較佳可使用二氧化矽、硫酸鋇、滑石、水滑石等。

[0069] 一次粒徑為 $1\mu\text{m}$ 以下之填料，可列舉例如 SO-E1（一次粒徑： $0.25\mu\text{m}$ ）、SO-E2（一次粒徑： $0.5\mu\text{m}$ ）、SO-E3（一次粒徑： $1.0\mu\text{m}$ ）等之二氧化矽（均為 Admatechs 公司製）、B-30（一次粒徑： $0.3\mu\text{m}$ ）、B-31（一次粒徑： $0.3\mu\text{m}$ ）、B-33（一次粒徑： $0.3\mu\text{m}$ ）、BF-10（一次粒徑： $0.06\mu\text{m}$ ）、BF-1（一次粒徑： $0.05\mu\text{m}$ ）、BF-20（一次粒徑： $0.03\mu\text{m}$ ）、BF-40（一次粒徑： $0.01\mu\text{m}$ ）等之硫酸鋇（均為堺化學公司製）、Higilite H42（一次粒徑： $1\mu\text{m}$ ）、同 H42M（一次粒徑： $1\mu\text{m}$ ）、同 H43（

一次粒徑：0.75 μm ）、同 H43M（一次粒徑：0.75 μm ）等之氫氧化鋁（均為昭和電工公司製）、DHT-4A（一次粒徑：0.4 μm ）、DHT-4A-2（一次粒徑：0.4 μm ）、DHT-4C（一次粒徑：0.4 μm ）、DHT-4H（一次粒徑：0.4 μm ）等之水滑石（均為協和化學公司製）等。該等之中，尤以粒徑特別小、粉體的情況容易凝集而言，較佳為硫酸鋇。

[0070] 又，填料之折射率不同時，光硬化性樹脂組成物之解像性係有惡化的情形，但在本發明，即使以粉體摻合之填料、與以漿體狀態摻合之填料之折射率相異，亦可得到良好的解像性。又，相較於僅以粉體摻合之情況，塗膜之反射率變低，因而可認為填料係均勻地分散。填料之折射率相異時，較佳為將折射率小於 1.5、或大於 1.7 之填料以漿體狀態摻合，又，更佳為將折射率 1.3 以上、未達 1.5，或大於 1.7 之填料以漿體狀態摻合。其係因相較於將如此之填料以粉體摻合的情況，可得到更高之解像性之故。又，以粉體摻合之填料的折射率若較佳為 1.5~1.7、更佳為 1.5~1.65，即可在解像性良好的同時，可改善乾燥性或作業性，故較佳。

[0071] 折射率小於 1.5 之無機填料，可列舉二氧化矽（折射率：1.45）、鉀（折射率：0.07）、碳酸氫鉀（折射率：1.48）。折射率大於 1.7 之無機填料，可列舉硫化鋅（折射率：2.37）、氧化鋯（折射率：2.4）、氧化鋁（折射率：1.76）、氧化鉻（折射率：2.5）、氧化鎘（折射率：2.49）、硫化鎘（折射率：2.5）、氧化鋅（1.95）、

氧化鈦（2.52-2.71）、鐵（折射率：2.36）、氧化銅（折射率：2.71）、硫化銅（折射率：1.73）等。折射率1.5~1.7之無機填料，可列舉硫酸鋇（折射率：1.65）、滑石（折射率：1.54-59）、碳酸鎂（折射率：1.57-1.60）、黏土（折射率：1.55-1.57）、氧化鋁（折射率：1.65）、氫氧化鋁（折射率：1.65）、水鋁石（折射率：1.62-1.65）、雲母粉（折射率：1.59）、水滑石（折射率：1.50）、消石灰（折射率：1.55）、氫氧化鈣（折射率：1.57）、碳酸鈣（折射率：1.58）、硫酸鈣（折射率：1.59）、碳酸鉀（折射率：1.5）。

[0072] 前述有機填料可列舉例如聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚碳酸酯、交聯聚甲基丙烯酸甲酯、交聯聚甲基丙烯酸丁酯、聚醯亞胺、聚醯胺、聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚二乙烯基苯、氟樹脂、聚苯醚、聚苯硫、聚甲基戊烯、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、苯并胍胺樹脂、聚縮醛樹脂、呋喃樹脂、聚矽氧樹脂、環氧樹脂硬化物等，特佳可使用聚乙烯、聚丙烯、交聯聚甲基丙烯酸甲酯、交聯聚甲基丙烯酸丁酯等。

[0073] 折射率小於1.5之有機填料，可列舉甲基丙烯酸甲酯樹脂（折射率：1.49）、聚甲基丙烯酸甲酯（折射率：1.49）、乙酸乙烯酯樹脂（折射率：1.46）、聚矽氧樹脂（折射率：1.43）、聚縮醛樹脂（折射率：1.48）、聚丙烯樹脂（折射率：1.48）。折射率大於1.7之有機填

料，可列舉聚硫胺基甲酸酯系光學材料用樹脂（折射率：1.75）。折射率為 1.5~1.7 之有機填料，可列舉三聚氰胺樹脂（折射率：1.6）、耐綸（折射率：1.53）、聚苯乙烯（折射率：1.6）、聚乙烯（折射率：1.53）、偏二氯乙烯樹脂（折射率：1.61）、聚碳酸酯（折射率：1.59）。

[0074] 填料之折射率，能夠以貝克線法測定。其係將填料成分置入浸液中，滴下至載玻片，蓋上蓋玻片，以光圈調小的顯微鏡觀察填料與浸液之界面可見之貝克線的方法，求得與填料相同折射率之浸液，可測定折射率。

[0075] 前述填料之總量，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，較佳為 500 質量份以下、更佳為 0.1~300 質量份、特佳為 0.1~150 質量份。填料之摻含量為 500 質量份以下時，光硬化性樹脂組成物之黏度不會變得過高，印刷性成為良好，硬化物不易變脆。又，將填料僅以粉體摻合時，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，欲摻合填料 135 質量份以上時，會有摻含量之平衡喪失、損及印刷性的情況，但依照本發明，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，即使摻合填料 135 質量份以上，亦可得到印刷性優良之光硬化性樹脂組成物。另一方面，將填料僅以漿體摻合時，相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份，欲摻合填料 135 質量份以上時，亦會有摻含量之平衡喪失、損及印刷性的情況，因此不佳。

[0076]

（光反應性單體）

本發明之光硬化性樹脂組成物，較佳為含有光反應性單體。光反應性單體係分子中具有 1 個以上乙烯性不飽和基之化合物。光反應性單體係藉由活性能量線照射幫助含有羧基之樹脂之光硬化者。

[0077] 前述光反應性單體，可使用公知慣用之光反應性單體。可列舉例如，慣用公知之聚酯（甲基）丙烯酸酯、聚醚（甲基）丙烯酸酯、胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯、碳酸酯（甲基）丙烯酸酯、（甲基）丙烯酸環氧酯等。具體而言可列舉丙烯酸 2-羥基乙酯、丙烯酸 2-羥基丙酯等之丙烯酸羥基烷酯類；乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等之二醇之二丙烯酸酯類；N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基丙烯醯胺等之丙烯醯胺類；N,N-二甲基胺基乙基丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基丙基丙烯酸酯等之胺基烷基丙烯酸酯類；己二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、參-羥基乙基三聚異氰酸酯等之多元醇或該等之環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物、或 ϵ -己內酯加成物等之多元丙烯酸酯類；苯氧基丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、及該等之酚類之環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物等之多元丙烯酸酯類；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、三縮水甘油基三聚異氰酸酯等之縮水甘油醚之多元丙烯酸酯類；不限於前述，可列舉將聚醚多元醇、聚碳酸酯二醇、羥基末端聚丁二烯、聚酯多元醇等之多元醇予以直接丙烯酸酯化、或透過二異氰酸酯而予以

胺基甲酸酯丙烯酸酯化之丙烯酸酯類及三聚氰胺丙烯酸酯、及對應於前述丙烯酸酯之各甲基丙烯酸酯類之至少任一種等。

[0078] 進一步地，亦可使用使丙烯酸與甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等之多官能環氧樹脂反應而得之丙烯酸環氧酯樹脂、或進一步使季戊四醇三丙烯酸酯等之丙烯酸羥酯與異佛酮二異氰酸酯等之二異氰酸酯之半胺基甲酸酯化合物，與該丙烯酸環氧酯樹脂之羥基反應而得之環氧基胺基甲酸酯丙烯酸酯化合物等，作為光反應性單體。如此之丙烯酸環氧酯系樹脂，可在不使指觸乾燥性降低的情況下，提高光硬化性。

[0079] 作為前述光反應性單體使用之分子中具有乙烯性不飽和基的化合物之摻含量，較佳為相對於含有羧基之樹脂 100 質量份，為 5~100 質量份、更佳為 5~70 質量份之比例。前述摻含量為 5 質量份以上時，光硬化性樹脂組成物之光硬化性成為良好。另一方面，100 質量份以下時，塗膜不易變脆。

[0080]

(熱硬化性成分)

本發明之光硬化性樹脂組成物，以提高耐熱性、絕緣信賴性等之特性為目的，亦可進一步含有熱硬化性成分。熱硬化性成分可使用胺基樹脂、異氰酸酯化合物、封端異氰酸酯化合物、馬來醯亞胺化合物、苯并噁嗪化合物、噁唑啉化合物、碳二醯亞胺化合物、環碳酸酯化合物、多官

能氧雜環丁烷化合物、環硫樹脂、環氧樹脂等之公知慣用之熱硬化性樹脂。

[0081] 前述胺基樹脂，可列舉三聚氰胺衍生物、苯并胍胺衍生物等之胺基樹脂。例如係有羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯并胍胺化合物、羥甲基乙炔脲化合物及羥甲基脲化合物等。進一步地，烷氧基甲基化三聚氰胺化合物、烷氧基甲基化苯并胍胺化合物、烷氧基甲基化乙炔脲化合物及烷氧基甲基化脲化合物，可藉由將各自之羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯并胍胺化合物、羥甲基乙炔脲化合物及羥甲基脲化合物之羥甲基轉換為烷氧基甲基而得到。關於此烷氧基甲基之種類，並無特殊限定，例如可為甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基等。特別以對人體或環境好的甲醛濃度 0.2%以下之三聚氰胺衍生物較佳。

[0082] 前述胺基樹脂之市售品，可列舉例如 Cymel 300、同 301、同 303、同 370、同 325、同 327、同 701、同 266、同 267、同 238、同 1141、同 272、同 202、同 1156、同 1158、同 1123、同 1170、同 1174、同 UFR65、同 300（以上、三井 Cyanamid 公司製）、NIKALAC Mx-750、同 Mx-032、同 Mx-270、同 Mx-280、同 Mx-290、同 Mx-706、同 Mx-708、同 Mx-40、同 Mx-31、同 Ms-11、同 Mw-30、同 Mw-30HM、同 Mw-390、同 Mw-100LM、同 Mw-750LM、（以上、三和化學公司製）等。

[0083] 前述異氰酸酯化合物，可使用分子中具有複

數個異氰酸酯基之聚異氰酸酯化合物。聚異氰酸酯化合物，可使用例如芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯或脂環式聚異氰酸酯。芳香族聚異氰酸酯之具體例子，可列舉 4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-甲伸苯基二異氰酸酯、2,6-甲伸苯基二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、o-二甲伸苯基二異氰酸酯、m-二甲伸苯基二異氰酸酯及 2,4-甲伸苯基二聚物。脂肪族聚異氰酸酯之具體例子，可列舉四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、4,4-亞甲基雙（環己基異氰酸酯）及異佛酮二異氰酸酯。脂環式聚異氰酸酯之具體例子，可列舉雙環庚烷三異氰酸酯。以及可列舉先前列舉的異氰酸酯化合物之加合物體、縮二脲體及三聚異氰酸酯體。

[0084] 封端異氰酸酯化合物中所含之封端化異氰酸酯基，係藉由與封端劑之反應而保護異氰酸酯基，暫時地被不活化之基。加熱至指定溫度時，該封端劑會解離而生成異氰酸酯基。

[0085] 作為封端異氰酸酯化合物，可使用異氰酸酯化合物與異氰酸酯封端劑之加成反應生成物。可與封端劑反應之異氰酸酯化合物，可列舉三聚異氰酸酯型、縮二脲型、加合物型等。為了合成封端異氰酸酯化合物所使用之異氰酸酯化合物，可列舉例如芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯或脂環式聚異氰酸酯。芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯、脂環式聚異氰酸酯之具體例子，可列舉

如先前例示之化合物。

[0086] 作為異氰酸酯封端劑，可列舉例如酚、甲酚、二甲酚、氯酚及乙基酚等之酚系封端劑； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺及 β -丙內醯胺等之內醯胺系封端劑；乙醯乙酸乙酯及乙醯丙酮等之活性亞甲基系封端劑；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、苄基醚、乙醇酸甲酯、乙醇酸丁酯、二丙酮醇、乳酸甲酯及乳酸乙酯等之醇系封端劑；甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟、二乙醯基單肟、環己烷肟等之肟系封端劑；丁基硫醇、己基硫醇、t-丁基硫醇、硫酚、甲基硫酚、乙基硫酚等之硫醇系封端劑；乙酸醯胺、苯并醯胺等之酸醯胺系封端劑；琥珀酸醯亞胺及馬來酸醯亞胺等之醯亞胺系封端劑；二甲苯胺、苯胺、丁基胺、二丁基胺等之胺系封端劑；咪唑、2-乙基咪唑等之咪唑系封端劑；亞甲亞胺及丙烯亞胺等之亞胺系封端劑等。

[0087] 封端異氰酸酯化合物可為市售者，可列舉例如 Sumidur BL-3175、BL-4165、BL-1100、BL-1265、Desmodur TPLS-2957、TPLS-2062、TPLS-2078、TPLS-2117、Desmotherm 2170、Desmotherm 2265（以上、住友拜耳胺基甲酸酯公司製、商品名）、CORONATE 2512、CORONATE 2513、CORONATE 2520（以上、日本聚胺基甲酸酯工業公司製、商品名）、B-830、B-815、B-846、B-870、B-874、B-882（以上、三井武田化學公司製、商

品名)、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80T(以上、旭化成化學品公司製、商品名)等。再者,Sumidur BL-3175、BL-4265係使用甲基乙基肟作為封端劑而得者。

[0088] 前述聚異氰酸酯化合物或封端異氰酸酯化合物之摻含量,相對於前述含有羧基之樹脂 100 質量份,較佳為 1~100 質量份、更佳為 2~70 質量份。前述摻含量為 1 質量份以上時,可得到充分之塗膜的強韌性。另一方面,為 100 質量份以下時,可抑制保存安定性之降低。

[0089] 本發明之光硬化性樹脂組成物中,可進一步添加胺基甲酸酯化觸媒。胺基甲酸酯化觸媒,較佳為使用選自由錫系觸媒、金屬氯化物、金屬乙醯丙酮酸鹽、金屬硫酸鹽、胺化合物及胺鹽所構成群組之 1 種以上的胺基甲酸酯化觸媒。

[0090] 前述錫系觸媒,可列舉例如辛酸亞錫、二月桂酸二丁基錫等之有機錫化合物、無機錫化合物等。

[0091] 前述金屬氯化物,係選自由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 及 Al 所構成群組之金屬的氯化物,可列舉例如氯化鈷(III)、氯化鎳(II)、氯化鐵(III)等。

[0092] 前述金屬乙醯丙酮酸鹽,係選自由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 及 Al 所構成群組之金屬的乙醯丙酮酸鹽,可列舉例如乙醯丙酮酸鈷、乙醯丙酮酸鎳、乙醯丙酮酸鐵等。

[0093] 前述金屬硫酸鹽,係選自由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 及 Al 所構成群組之金屬的硫酸鹽,可列舉例

如硫酸銅等。

[0094] 前述馬來醯亞胺化合物，可列舉多官能脂肪族/脂環族馬來醯亞胺、多官能芳香族馬來醯亞胺。作為多官能脂肪族/脂環族馬來醯亞胺，係有例如 N,N'-亞甲基雙馬來醯亞胺、N,N'-伸乙基雙馬來醯亞胺、將參（羥基乙基）三聚異氰酸酯與脂肪族/脂環族馬來醯亞胺羧酸脫水酯化而得之三聚異氰酸酯骨架之馬來醯亞胺酯化合物、將參（胺基甲酸酯己基）三聚異氰酸酯與脂肪族/脂環族馬來醯亞胺醇胺基甲酸酯化而得之三聚異氰酸酯骨架之馬來醯亞胺胺基甲酸酯化合物等之三聚異氰酸酯骨架聚馬來醯亞胺類；異佛酮雙胺基甲酸酯雙（N-乙基馬來醯亞胺）、三乙二醇雙（馬來醯亞胺乙基碳酸酯）、將脂肪族/脂環族馬來醯亞胺羧酸與各種脂肪族/脂環族多元醇脫水酯化、或將脂肪族/脂環族馬來醯亞胺羧酸酯與各種脂肪族/脂環族多元醇進行酯交換反應而得之脂肪族/脂環族聚馬來醯亞胺酯化合物類；將脂肪族/脂環族馬來醯亞胺羧酸與各種脂肪族/脂環族聚環氧化物進行醚開環反應而得之脂肪族/脂環族聚馬來醯亞胺酯化合物類、將脂肪族/脂環族馬來醯亞胺醇與各種脂肪族/脂環族聚異氰酸酯進行胺基甲酸酯化反應而得之脂肪族/脂環族聚馬來醯亞胺胺基甲酸酯化合物類等。

[0095] 多官能芳香族馬來醯亞胺，係有如將馬來醯亞胺羧酸與各種芳香族多元醇脫水酯化、或將馬來醯亞胺羧酸酯與各種芳香族多元醇進行酯交換反應而得之芳香族

聚馬來醯亞胺酯化合物類、將馬來醯亞胺羧酸與各種芳香族聚環氧化物進行醚開環反應而得之芳香族聚馬來醯亞胺酯化合物類、將馬來醯亞胺醇與各種芳香族聚異氰酸酯進行胺基甲酸酯化反應而得之芳香族聚馬來醯亞胺胺基甲酸酯化合物類之芳香族多官能馬來醯亞胺類等。

[0096] 多官能芳香族馬來醯亞胺之具體例子，可列舉例如 N,N'- (4,4'-二苯基甲烷) 雙馬來醯亞胺、N,N'-2,4-甲伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-2,6-甲伸苯基雙馬來醯亞胺、1-甲基-2,4-雙馬來醯亞胺苯、N,N'-m-伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-p-伸苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-m-二苯乙炔雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-伸聯苯基雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-[3,3'-二甲基-伸聯苯基]雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-[3,3'-二甲基二苯基甲烷]雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-[3,3'-二乙基二苯基甲烷]雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基甲烷雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基丙烷雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基醚雙馬來醯亞胺、N,N'-3,3'-二苯基砜雙馬來醯亞胺、N,N'-4,4'-二苯基砜雙馬來醯亞胺、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3-t-丁基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3-s-丁基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、1,1-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]癸烷、1,1-雙[2-甲基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-5-t-丁基苯基]-2-甲基丙烷、4,4'-環亞己基-雙[1-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-2-(1,1-二甲基乙基)苯]、4,4'-亞甲基-雙[1-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-2,6-

雙(1,1-二甲基乙基)苯]、4,4'-亞甲基-雙[1-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-2,6-二-s-丁基苯]、4,4'-環亞己基-雙[1-(4-馬來醯亞胺苯氧基)-2-環己基苯、4,4'-亞甲基雙[1-(馬來醯亞胺苯氧基)-2-壬基苯]、4,4'-(1-甲基亞乙基)-雙[1-(馬來醯亞胺苯氧基)-2,6-雙(1,1-二甲基乙基)苯]、4,4'-(2-乙基亞己基)-雙[1-(馬來醯亞胺苯氧基)-苯]、4,4'-(1-甲基亞庚基)-雙[1-(馬來醯亞胺苯氧基)-苯]、4,4'-環亞己基-雙[1-(馬來醯亞胺苯氧基)-3-甲基苯]、2,2-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[3-甲基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3-甲基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[3,5-二甲基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3,5-二甲基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]六氟丙烷、2,2-雙[3-乙基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]丙烷、2,2-雙[3-乙基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]六氟丙烷、雙[3-甲基-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]甲烷、雙[3,5-二甲基-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]甲烷、雙[3-乙基-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]甲烷、3,8-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]-三環[5.2.1.02,6]癸烷、4,8-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]-三環[5.2.1.02,6]癸烷、3,9-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]-三環[5.2.1.02,6]癸烷、4,9-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]-三環[5.2.1.02,6]癸烷、1,8-雙[4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]薄荷烷、1,8-雙[3-甲基-4-(4-馬來醯亞

胺苯氧基)苯基]薄荷烷、1,8-雙[3,5-二甲基-4-(4-馬來醯亞胺苯氧基)苯基]薄荷烷等。

[0097] 前述馬來醯亞胺化合物之市售品，可列舉例如 BMI-1000、BMI-1000H、BMI-1000S、BMI-1100、BMI-1100H、BMI-2000、BMI-2300、BMI-3000、BMI-3000H、BMI-4000、BMI-5100、BMI-7000、BMI-7000H、及 BMI-TMH (以上、大和化成工業公司製)、MIA-200 (DIC 公司製) 等。

[0098] 該等之雙馬來醯亞胺衍生物可藉由一般方法合成、亦可使用市售品。特別是於雙馬來醯亞胺衍生物之中，由不對環境造成負荷的觀點而言，較佳為於分子內不含有鹵素原子之物。該等可 1 種單獨，或組合 2 種以上使用。

[0099] 前述苯并噁嗪化合物，可列舉雙酚 A 型苯并噁嗪、雙酚 F 型苯并噁嗪、雙酚 S 型苯并噁嗪等。該等之市售品，可列舉「F-a」(四國化成公司製)。

[0100] 前述噁唑啉化合物，只要含有噁唑啉基則無特殊限定。該等市售品可列舉 Epocros (日本觸媒公司製) 之 K-2010E、K-2020E、K-2030E、WS-500、WS-700、RPS-1005。

[0101] 前述碳二醯亞胺化合物，可列舉二環己基碳二醯亞胺、二異丙基碳二醯亞胺等。

[0102] 前述環碳酸酯化合物，只要係環狀化合物且具有碳酸酯鍵，則無特殊限定。作為例子，可列舉具有多

官能構造之碳酸伸烷酯化合物。

[0103] 前述多官能氧雜環丁烷化合物，除了可列舉雙[(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]醚、1,4-雙[(3-乙基-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、丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁烷基)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷基)甲酯或該等之寡聚物或共聚物等之多官能氧雜環丁烷類以外，可列舉氧雜環丁烷醇與酚醛清漆樹脂、聚(p-羥基苯乙烯)、Cardo型雙酚類、杯芳烴類、間苯二酚杯芳烴類、或倍半矽氧烷等之具有羥基之樹脂的醚化物等。其他亦可列舉具有氧雜環丁烷環之不飽和單體與(甲基)丙烯酸烷酯之共聚物等。

[0104] 前述環硫樹脂，可列舉例如三菱化學公司製之YL7000(雙酚A型環硫樹脂)、或東都化成公司製YSLV-120TE等。又，亦可使用使用了同樣之合成方法，將酚醛清漆型環氧樹脂之環氧基的氧原子取代為硫原子之環硫樹脂等。

[0105] 前述環氧樹脂，可使用1分子中具有至少2個環氧基之公知慣用的多官能環氧樹脂。環氧樹脂可為液狀、亦可為固體或半固體。

[0106] 環氧樹脂可列舉例如三菱化學公司製之jER828、jER834、jER1001、jER1004、DIC公司製之

Epiclon 840、Epiclon 850、Epiclon 1050、Epiclon 2055、東都化成公司製之 Epotohto YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、Dow Chemical 公司製之 D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、住友化學工業公司製之 Sumi-Epoxy ESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128、旭化成工業公司製之 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；三菱化學公司製之 jERYL903、DIC 公司製之 Epiclon 152、Epiclon 165、東都化成公司製之 Epotohto YDB-400、YDB-500、Dow Chemical 公司製之 D.E.R.542、住友化學工業公司製之 Sumi-Epoxy ESB-400、ESB-700、旭化成工業公司製之 A.E.R.711、A.E.R.714 等（均為商品名）之溴化環氧樹脂；三菱化學公司製之 jER152、jER154、Dow Chemical 公司製之 D.E.N.431、D.E.N.438、DIC 公司製之 Epiclon N-730、Epiclon N-770、Epiclon N-865、東都化成公司製之 Epotohto YDCN-701、YDCN-704、日本化藥公司製之 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、NC-3000、住友化學工業公司製之 Sumi-Epoxy ESCN-195X、ESCN-220、旭化成工業公司製之 A.E.R.ECN-235、ECN-299、新日鐵化學公司製之 YDCN-700-2、YDCN-700-3、YDCN-700-5、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704 YDCN-704A、DIC 公司製之 Epiclon N-680、N-690、N-695（均為商品名）等之酚醛清漆型環氧樹脂；DIC 公司製之 Epiclon 830、三菱化學公司製

jER807、東都化成公司製之 Epotohto YDF-170、YDF-175、YDF-2004 等（均為商品名）之雙酚 F 型環氧樹脂；東都化成公司製之 Epotohto ST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等之氫化雙酚 A 型環氧樹脂；三菱化學公司製之 jER604、東都化成公司製之 Epotohto YH-434、住友化學工業公司製之 Sumi-Epoxy ELM-120 等（均為商品名）之縮水甘油基胺型環氧樹脂；之乙內醯脲型環氧樹脂；Daicel 化學工業公司製之 Celloxide 2021 等（均為商品名）之脂環式環氧樹脂；三菱化學公司製之 YL-933、Dow Chemical 公司製之 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；三菱化學公司製之 YL-6056、YX-4000、YL-6121（均為商品名）等之聯二甲苯酚型或聯苯酚型環氧樹脂或該等之混合物；日本化藥公司製 EBPS-200、ADEKA 公司製 EPX-30、DIC 公司製之 EXA-1514（商品名）等之雙酚 S 型環氧樹脂；三菱化學公司製之 jER157S（商品名）等之雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；三菱化學公司製之 jERYL-931 等（均為商品名）之四苯酚基乙烷型環氧樹脂；日產化學工業公司製之 TEPIC 等（均為商品名）之雜環式環氧樹脂；日油公司製 Blemmer DGT 等之鄰苯二甲酸二縮水甘油酯樹脂；東都化成公司製 ZX-1063 等之四縮水甘油基二甲苯醯基乙烷樹脂；新日鐵化學公司製 ESN-190、ESN-360、DIC 公司製 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等之含有萘基之環氧樹脂；DIC 公司製 HP-7200、HP-7200H 等之具有二環戊二

烯骨架之環氧樹脂；日油公司製 CP-50S、CP-50M 等之甲基丙烯酸縮水甘油酯共聚合系環氧樹脂；進而環己基馬來醯亞胺與甲基丙烯酸縮水甘油酯之共聚合環氧樹脂；CTBN 改質環氧樹脂（例如東都化成公司製之 YR-102、YR-450 等）等，但不限於此等。該等之中，尤以雙酚 A 型環氧樹脂、萘型環氧樹脂、酚酚醛清漆型環氧樹脂、聯苯酚型環氧樹脂或該等之混合物較佳。

該等之環氧樹脂，可 1 種單獨使用、亦可組合 2 種以上使用。

[0107]

（熱硬化觸媒）

含有前述熱硬化性成分時，較佳為進一步含有熱硬化觸媒。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；二氰二醯胺、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；三苯基磷等之磷化合物等。又，市售者可列舉例如四國化成工業公司製之 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（均為咪唑系化合物之商品名）、San-Apro 公司製之 U-CAT（註冊商標）3503N、U-CAT3502T（均為二甲基胺之封端異氰酸酯化合物之商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-

CAT5002（均為二環式脒化合物及其鹽）等。不特別地限於此等，只要係促進環氧樹脂或氧雜環丁烷化合物之熱硬化觸媒、或環氧基及氧雜環丁烷基之至少任一者與羧基的反應者即可，可1種單獨使用、亦可作為2種以上之混合物使用。又，亦可使用胍胺、乙醯胍胺、苯并胍胺、三聚氰胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三嗪、2-乙烯基-2,4-二胺基-S-三嗪、2-乙烯基-4,6-二胺基-S-三嗪·三聚異氰酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三嗪·三聚異氰酸加成物等之S-三嗪衍生物，較佳為將亦具有該等密合性賦予劑功能的化合物與前述熱硬化觸媒合併使用。

[0108] 熱硬化觸媒之摻含量，相對於前述熱硬化性成分100質量份，較佳為0.1~20質量份、更佳為0.5~15.0質量份。

[0109]

（著色劑）

本發明之光硬化性樹脂組成物，可摻合著色劑。著色劑可使用紅、藍、綠、黃等之慣用公知的著色劑，顏料、染料、色素均可。具體而言可列舉附有色指數（C.I.；The Society of Dyers and Colourists 發行）編號者。惟就環境負荷降低以及對人體影響之觀點而言，較佳為不含有鹵素之著色劑。

[0110]

紅色著色劑：

紅色著色劑可列舉單偶氮系、雙偶氮系、偶氮色澱系、苯并咪唑酮系、茈系、吡咯并吡咯二酮系、縮合偶氮系、蔥醌系、喹吖啶酮系等。

[0111]

藍色著色劑：

藍色著色劑係有酞菁系、蔥醌系，顏料系係有分類為色素（Pigment）之化合物，上述以外亦可使用金屬取代或無取代之酞菁化合物。

[0112]

綠色著色劑：

綠色著色劑同樣地係有酞菁系、蔥醌系、茈系，上述以外亦可使用金屬取代或無取代之酞菁化合物。

[0113]

黃色著色劑：

黃色著色劑可列舉單偶氮系、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。

[0114] 其他，亦可以調整色調為目的添加紫色、橘色、棕色、黑色等之著色劑。

[0115]

（有機溶劑）

上述之光硬化性樹脂組成物中，為了調製樹脂組成物、或為了將填料調製為漿體狀態，又，為了調整用於塗佈在基板或載體薄膜的黏度，可使用有機溶劑。

[0116] 如此之有機溶劑，可列舉酮類、芳香族烴

類、二醇醚類、二醇醚乙酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴、石油系溶劑等。更具體而言，係甲基乙基酮、環己酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等之芳香族烴類；賽璐蘇、甲基賽璐蘇、丁基賽璐蘇、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二乙基醚、三乙二醇單乙基醚等之二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、二乙二醇單乙基醚乙酸酯（卡必醇乙酸酯）、二丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇甲基醚乙酸酯、丙二醇乙基醚乙酸酯、丙二醇丁基醚乙酸酯等之酯類；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等之醇類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴；石油醚、石油腦、氫化石油腦、溶劑石油腦等之石油系溶劑等。如此之有機溶劑，可 1 種單獨使用、亦可作為 2 種以上之混合物使用。

[0117]

（其他之任意成分）

本發明之光硬化性樹脂組成物中，可依照需要，進一步摻合彈性體、巰基化合物、密合促進劑、嵌段共聚物、抗氧化劑、紫外線吸收劑等之成分。該等可使用電子材料領域中公知之物。又，本發明之光硬化性樹脂組成物中，可摻合微粉二氧化矽、水滑石、有機皂土、蒙脫土等之公知慣用之增黏劑；聚矽氧系、氟系、高分子系等之消泡劑及調平劑之至少任一方；咪唑系、噻唑系、三唑系等之矽烷偶合劑；如防鏽劑等之公知慣用的添加劑類。

[0118] 本發明之光硬化性樹脂組成物，例如以前述

有機溶劑調整為適合塗佈方法之黏度，藉由浸漬塗佈法、流塗佈法、輥塗佈法、棒塗佈（bar coating）法、網版印刷法、淋幕塗佈法等之方法塗佈於基材上，可於約60~100℃之溫度使組成物中所含有的有機溶劑揮發乾燥（臨時乾燥），藉以形成不黏（tackfree）之塗膜。

[0119] 上述基材，除了預先形成有電路之印刷配線板或可撓性印刷配線板以外，可列舉使用使用了紙酚、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·聚乙烯·PPO（聚苯醚，聚氧二甲苯）·氰酸酯等之高頻電路用銅包覆層合版等之材質者，且為全部等級（FR-4等）的銅包覆層合版、其他聚醯亞胺薄膜、PET薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

[0120] 本發明之光硬化性樹脂組成物，亦可於薄膜（以下亦稱為載體薄膜）上塗佈乾燥，而成為乾薄膜之形態。乾薄膜化時，將本發明之光硬化性樹脂組成物以前述有機溶劑稀釋而調整為適切的黏度，以切角輪塗佈器（comma coater）、刮刀塗佈器、唇嘴塗佈器、刮棒塗佈器（rod coater）、擠壓塗佈器、逆轉塗佈器、轉移輥塗佈器、凹版塗佈器、噴霧塗佈器等於載體薄膜上塗佈為均勻的厚度，通常可於50~130℃之溫度乾燥1~30分鐘而得到膜。塗佈膜厚並無特殊限制，一般而言以乾燥後膜厚計係5~150 μm 、較佳為10~60 μm 之範圍適當選擇。

[0121] 載體薄膜，係使用塑膠薄膜，較佳為使用聚

對苯二甲酸乙二酯等之聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚醯胺醯亞胺薄膜、聚丙烯薄膜、聚苯乙烯薄膜等之塑膠薄膜。載體薄膜之厚度並無特殊限制，一般而言係在 5~150 μm 之範圍適當選擇。較佳為 10~150 μm 之範圍。

[0122] 於載體薄膜上使本發明之光硬化性樹脂組成物成膜後，較佳為進一步以防止灰塵附著於膜表面等為目的，於膜表面層合可剝離之被覆薄膜。

作為可剝離之被覆薄膜，例如可使用聚乙烯薄膜、聚四氟乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、經表面處理之紙等，只要剝離被覆薄膜時，膜與被覆薄膜之接著力比膜與載體薄膜之接著力更小者即可。

[0123] 將本發明之乾薄膜藉由疊合機等以與基材接觸的方式於基材上貼合後，藉由將載體薄膜剝除，可形成樹脂絕緣層。

[0124] 將本發明之光硬化性樹脂組成物於基材上或載體薄膜上塗佈後所進行的揮發乾燥，可使用熱風循環式乾燥爐、IR 爐、加熱板、對流烘箱等（使用具備以蒸氣進行的空氣加熱方式之熱源者，使乾燥機內之熱風逆流接觸的方法及由噴嘴對支持體吹送的方式）來進行。

[0125] 藉由對於塗佈本發明之光硬化性樹脂組成物，使溶劑揮發乾燥後所得之塗膜或乾薄膜，進行曝光（活性能量線照射），曝光部（被活性能量線照射的部分）會硬化。又，藉由接觸式（或非接觸方式），通過形成有圖型之光罩選擇性地以活性能量線藉由曝光或雷射直

接曝光機進行直接圖型曝光，將未曝光部以稀鹼水溶液（例如 0.3~3wt%碳酸鈉溶液）顯影而形成阻劑圖型。亦可依需要，藉由雷射加工形成圖型。

[0126] 上述活性能量線照射所用之曝光機，只要係搭載有高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵化物燈、水銀短弧燈等，於 350~450nm 之範圍照射紫外線的裝置即可，進一步亦可使用直接描繪裝置（例如藉由來自電腦的 CAD 數據，直接以雷射描繪影像之雷射直接成像裝置）。直描機之雷射光源，只要使用最大波長於 350~410nm 範圍之雷射光，則氣體雷射、固體雷射均可。用於影像形成之曝光量，雖隨著膜厚等而不同，一般而言為 20~800 mJ/cm²、較佳可為 20~600mJ/cm² 之範圍內。

[0127] 前述顯影方法可用浸漬法、淋浴法、噴霧法、毛刷法等，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。

[0128] 本發明之印刷配線板之製造方法，其特徵為包含將一次粒徑相異的 2 種以上的填料，以 1 種以上的填料為粉體、且 1 種以上的填料為漿體狀態摻合之步驟。如上所述，光硬化性樹脂組成物之粒度分布較佳為 D₅₀ 為 3.0μm 以下、D₉₀ 為 8.0μm 以下。又，前述 2 種以上的填料當中，較佳為 1 種以上的填料其一次粒徑為 1μm 以下、且以漿體狀態摻合。本發明之印刷配線板之製造方法所用之材料係如上所述。

[實施例]

[0129] 以下雖顯示實施例及比較例具體說明本發明，但本發明當然不限定於下述實施例。再者，以下之「部」及「%」，若無特別指明，均為質量基準。

[0130]

(合成例 1：含有羧基之樹脂 (A-1) 之合成)

於二乙二醇單乙基醚乙酸酯 (卡必醇乙酸酯) 600g 中置入鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 (DIC 公司製、EPICLON N-695、軟化點 95°C、環氧基當量 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。接著，置入三苯基膦 4.3g，加熱至 110°C，反應 2 小時後，昇溫至 120°C，進一步進行 12 小時反應。於所得之反應液中置入芳香族系烴 (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，冷卻後，得到固體成分酸價 89mgKOH/g、固體成分 65% 之樹脂溶液。以其為樹脂溶液 A-1。

[0131]

(合成例 2：含有羧基之樹脂 (A-2) 之合成)

於具備溫度計、氮導入裝置兼環氧烷導入裝置及攪拌裝置之高溫高壓釜中，置入酚醛清漆型甲酚樹脂 (昭和電工公司製、Shonol CRG951、OH 當量 : 119.4) 119.4g、氫氧化鉀 1.19g 及甲苯 119.4g，一邊攪拌同時將系統內進

行氮取代，加熱昇溫。接著慢慢滴下環氧丙烷 63.8g， $125\sim 132^{\circ}\text{C}$ 、 $0\sim 4.8\text{kg}/\text{cm}^2$ 反應 16 小時。之後，冷卻至室溫，於該反應溶液中添加混合 89%磷酸 1.56g，中和氫氧化鉀，得到不揮發成分 62.1%、羥基價 182.2g/eq.之酚醛清漆型甲酚樹脂之環氧丙烷反應溶液。此係酚性羥基每 1 當量平均加成 1.08 莫耳之環氧烷者。將所得之酚醛清漆型甲酚樹脂之環氧烷反應溶液 293.0g、丙烯酸 43.2g、甲烷磺酸 11.53g、甲基氫醌 0.18g 及甲苯 252.9g，置入具備攪拌機、溫度計及空氣吹入管之反應器中，將空氣以 10ml/分鐘的速度吹入，一邊攪拌，同時於 110°C 反應 12 小時。藉由反應所生成之水，係作為與甲苯之共沸混合物，餾出了 12.6g 之水。之後，冷卻至室溫，將所得之反應溶液以 15%氫氧化鈉水溶液 35.35g 中和，接著水洗。之後，以蒸發器將甲苯以二乙二醇單乙基醚乙酸酯（卡必醇乙酸酯）118.1g 取代，同時餾去，得到酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液。接著，將所得之酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液 332.5g 及三苯基膦 1.22g，置入具備攪拌器、溫度計及空氣吹入管之反應器中，將空氣以 10ml/分鐘之速度吹入，一邊攪拌，同時慢慢添加四氫鄰苯二甲酸酐 60.8g，於 $95\sim 101^{\circ}\text{C}$ 反應 6 小時。得到固體物之酸價 88mgKOH/g、不揮發成分 71%之含有羧基之感光性樹脂。以其為樹脂溶液 A-2。

[0132]

（折射率之評估）

使用 ERMA 公司製折射率計 ER-7MW，以 589.3nm、25°C 之條件測定上述所得之樹脂溶液 A-1 及 A-2 之樹脂（固體成分）之折射率。將結果與二氧化矽、硫酸鋇、水滑石之折射率一併示於下述表 1。

[0133]

[表 1]

	折射率
樹脂(固體成分) A-1	1.57
樹脂(固體成分) A-2	1.56
二氧化矽	1.45
硫酸鋇	1.65
水滑石	1.50

[0134]

（二氧化矽漿體之調製）

對將正球狀二氧化矽（Admatech 公司製 SO-E2）700g、作為溶劑之二乙二醇單乙基醚乙酸酯（卡必醇乙酸酯）295g、作為矽烷偶合劑之乙烯基矽烷偶合劑 5g 混合攪拌者，與上述同樣地以珠磨機進行分散處理。重複其 3 次，製作經 3 μ m 過濾膜過濾之二氧化矽漿體。

[0135]

（水滑石漿體之調製）

將合成水滑石（協和化學公司製 DHT-4H）700g、作為溶劑之二乙二醇單乙基醚乙酸酯（卡必醇乙酸酯）295g、濕潤分散劑 5g 混合攪拌，與上述同樣地以珠磨機進行分散處理。重複其 3 次，製作經 3 μ m 過濾膜過濾之水滑石漿體。

[0136]

(硫酸鋇漿體之調製)

將硫酸鋇 (堺化學公司製 B-30) 700g、與作為溶劑之二乙二醇單乙基醚乙酸酯 (卡必醇乙酸酯) 295g、濕潤分散劑 5g 混合攪拌，以珠磨機使用 $0.5\mu\text{m}$ 之氧化鋯珠進行分散處理。重複其 3 次，製作經通過 $3\mu\text{m}$ 之過濾膜的鋇漿體。

[0137] 使用上述合成例之樹脂溶液及所調製之漿體，以表 2 所示之各種成分、比例 (質量份) 摻合，以攪拌機預備混合後，以 3 輥磨機混練，調製光硬化性樹脂組成物。以 Erichsen 公司製研磨計進行之粒度測定來評估此處所得之樹脂組成物的分散度後，係 $15\mu\text{m}$ 以下。

[0138]

[表 2]

組成 (質量份)	實施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
樹脂溶液 A-1	155	—	155	155	155	155	155	155
樹脂溶液 A-2	—	141	—	—	—	—	—	—
光聚合起始劑 ^{*1}	5	5	5	5	5	5	5	5
光聚合起始劑 ^{*2}	1	1	1	1	1	1	1	1
感光性化合物 ^{*3}	15	15	15	15	15	15	15	15
三聚氰胺	3	3	3	3	3	3	3	3
Accel M ^{*4}	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
二氧化矽 ^{*5}	35	—	—	—	—	—	35	—
二氧化矽漿體	—	50	50	50	—	50	—	—
水滑石 ^{*6}	30	30	30	30	30	—	30	30
水滑石漿體	—	—	—	—	—	43	—	—
硫酸鋇 ^{*7}	—	—	—	—	—	—	70	70
硫酸鋇漿體	100	100	100	120	100	100	—	—
熱硬化成分 ^{*8}	20	20	20	20	20	20	20	20
熱硬化成分 ^{*9}	20	20	20	20	20	20	20	20
矽系消泡劑	3	3	3	3	3	3	3	3
有機溶劑 ^{*10}	5	5	5	5	5	5	5	5

*1 : 2-甲基-1-(4-甲基苯硫基)-2-嗎啉基丙烷-1-酮
(BASF JAPAN 公司製 Irgacure 907)

*2 : 乙酮 .1-[9-乙基-6-(2-甲基苄醯基)-9H-吡啶-3-基]-
1-(0-乙醯基肟) (BASF JAPAN 公司製 Irgacure OXE-02)

*3 : 二季戊四醇五丙烯酸酯 (日本化藥公司製 DPHA)

*4 : 2-巯基苯并噻唑

*5 : SO-E2 (Admatechs 公司製)

*6 : DHT-4H (協和化學工業公司製)

*7 : B-30 (堺化學公司製)

*8 : 聯苯基酚醛清漆改質型環氧樹脂 (日本化藥公司製
NC3000)

*9 : 聯二甲苯酚型環氧樹脂 (三菱化學公司製 YX-4000)

*10 : 二乙二醇單乙基醚乙酸酯 (卡必醇乙酸酯)

[0139]

粒度分布：

對上述實施例 5 及比較例 3 之光硬化性樹脂組成物，以微追蹤器（日機裝公司製 MT3300EX）測定粒度分布。實施例 5 之結果示於圖 1、比較例 3 之結果示於圖 2。實施例 5 之 D_{50} 為 $0.28\mu\text{m}$ 、 D_{90} 為 $1.2\mu\text{m}$ 。比較例 3 之 D_{50} 為 $6.9\mu\text{m}$ 、 D_{90} 為 $11.2\mu\text{m}$ 。

[0140]

印刷性：

將前述實施例及比較例之光硬化性樹脂組成物，藉由網版印刷法，以膜厚成爲約 $25\mu\text{m}$ 的方式塗佈於玻璃基板上，於 80°C 之熱風循環式乾燥爐乾燥 30 分鐘。由以下基準評估此時之印刷性。

○：可製作膜厚約 $25\mu\text{m}$ 之乾燥塗膜。

×：難以製作膜厚約 $25\mu\text{m}$ 之乾燥塗膜。

[0141]

顯影性：

將前述實施例及比較例之光硬化性樹脂組成物，藉由網版印刷法，以膜厚成爲約 $25\mu\text{m}$ 的方式塗佈於玻璃基板上，於 80°C 之熱風循環式乾燥爐乾燥 30 分鐘。乾燥後，藉由 1wt% 碳酸鈉水溶液進行顯影，以馬錶計測至乾燥塗膜被去除爲止的時間。

[0142]

最大顯影壽命：

將前述實施例及比較例之各光硬化性樹脂組成物，以網版印刷全面塗佈於經圖型形成之銅箔基板上，於 80℃ 乾燥，由 20 分鐘至 80 分鐘為止每隔 10 分鐘將基板取出，放冷至室溫。使 30℃ 之 1wt% 碳酸鈉水溶液以噴霧壓 0.2MPa 之條件對此基板進行 90 秒顯影，以不殘留殘渣之大容許乾燥時間為最大顯影壽命。

[0143]

特性試驗：

將前述實施例及比較例之光硬化性樹脂組成物，以網版印刷全面塗佈於經圖型形成之銅箔基板上，於 80℃ 乾燥 30 分鐘，放冷至室溫，得到評估基板。對所得之評估基板，以下述方式評估特性。

再者，下述之評估中，光硬化性樹脂組成物之圖型形成，係對於所得之評估基板，使用搭載高壓水銀燈之曝光裝置以最佳曝光量使抗焊阻劑圖型曝光，使 30℃ 之 1wt% 碳酸鈉水溶液以噴霧壓 0.2MPa 之條件顯影 90 秒藉以進行。圖型形成後係於 UV 輸送帶爐以累積曝光量 1000 mJ/cm² 之條件進行紫外線照射後，於 160℃ 加熱 60 分鐘而硬化。

[0144]

解像性：

對所得之評估基板，使用具有通孔開口直徑 60μm 之負圖型作為解像性評估用負遮罩，以上述條件於光硬化性樹脂組成物形成抗焊阻劑圖型並硬化。將抗焊阻劑開口部

之底部直徑以 1000 倍之掃描型電子顯微鏡（SEM）進行觀察及測長，由以下之評估基準來評估。

◎：底部直徑 55 以上、未達 60 μm 。

○：底部直徑 50 以上、未達 55 μm 。

x：底部直徑未達 50 μm 。

[0145]

HAST 耐性：

除了於形成有梳型電極（線寬/線距=50 微米/50 微米）之 BT 基板塗佈光硬化性樹脂組成物以取代形成有圖型之銅箔基板以外，係與上述相同條件得到評估基板。將所得之評估基板上之光硬化性樹脂組成物，以與上述相同條件下硬化，而形成硬化塗膜。將如此方式得到之基板，於 130 $^{\circ}\text{C}$ 、濕度 85%環境下置入高溫高濕槽，以電壓 12V 通電，進行 168 小時，槽內 HAST 試驗。遵照下述判斷基準評估 168 小時經過時之槽內絕緣電阻值。

◎：10⁸ Ω 以上

○：超過 10⁶ 未達 10⁸ Ω

x：10⁶ Ω 以下

[0146]

線膨脹係數：

將使所得之評估基板上之光硬化性樹脂以與上述相同條件硬化而得之 3mm \times 10mm 尺寸的硬化塗膜，以 Seiko Instruments 公司製 TMA6100 一邊施加 10g 之荷重，同時以一定的昇溫速度於 0 $^{\circ}\text{C}$ ~260 $^{\circ}\text{C}$ 之溫度範圍進行拉伸試

驗。由相對於溫度之硬化塗膜的延伸量，算出線膨脹係數。

[0147]

乾燥塗膜時之比重：

以樹脂之比重為 1.0，算出前述實施例及比較例之光硬化性樹脂組成物在乾燥塗膜時理論上的比重。

上述各試驗之結果一併示於表 3。

[0148]

[表 3]

特性	實施例					比較例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
印刷性	○	○	○	○	○	×	○	○
顯影性	30	25	30	30	30	-*1	30	30
最大顯影壽命	60	60	60	60	60	-*1	60	60
解像性	○	◎	◎	◎	○	-*1	×	×
硬化塗膜比重	2.1	2.1	2.1	2.3	2.0	-*1	2.1	2.0
HAST 耐性	○	◎	○	○	○	-*1	○	○
線膨脹係數(ppm)	50	46	46	40	52	-*1	53	61
乾燥塗膜時之比重 (g/cm ³)	2.1	2.1	2.1	2.3	2.0	2.1	2.1	2.1

*1：因黏度太低，故缺乏塗膜形成性，無法評估。

[0149] 由表 3 之結果，可知本發明之光硬化性樹脂組成物係填料經高填充、熱膨脹係數 (CTE) 低、且低熱膨脹性優良。比較例 1 因溶劑量過多，因此缺乏印刷性，不可能評估。將與實施例 1 相同的填料量僅以粉體摻合之比較例 2，係解像性不良者。比較例 3，雖將與實施例 5 相同的填料量僅以粉體摻合，但無法得到優良的低膨脹性，且解像性亦不佳。

申請專利範圍

1. 一種光硬化性樹脂組成物，其係包含：含有羧基之樹脂、光聚合起始劑、與一次粒徑相異之 2 種以上的填料之光硬化性樹脂組成物，其特徵在於

前述 2 種以上的填料當中，1 種以上的填料係以粉體摻合、1 種以上的填料係以漿體狀態摻合。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性樹脂組成物，其中前述光硬化性樹脂組成物中之粒度分布 D_{50} 為 $3.0\mu\text{m}$ 以下、且 D_{90} 為 $8.0\mu\text{m}$ 以下。

3. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性樹脂組成物，其中前述含有羧基之樹脂，係包含以酚化合物為起始原料而得到之含有羧基之樹脂。

4. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性樹脂組成物，其中進一步包含光反應性單體。

5. 一種乾薄膜，其特徵在於，將如申請專利範圍第 1 項之光硬化性樹脂組成物於薄膜上塗佈乾燥而得到。

6. 一種印刷配線板，其特徵在於具備：藉由活性能量線照射及加熱之至少任一者，使如申請專利範圍第 1 項之光硬化性樹脂組成物、或將如申請專利範圍第 1 項之光硬化性樹脂組成物於薄膜上塗佈乾燥而得到之乾薄膜硬化而得到之硬化物。

7. 一種光硬化性樹脂組成物之製造方法，其特徵在於，包含將一次粒徑相異之 2 種以上的填料，以 1 種以上的填料為粉體、且 1 種以上的填料為漿體狀態摻合之步驟。

圖式

圖 1

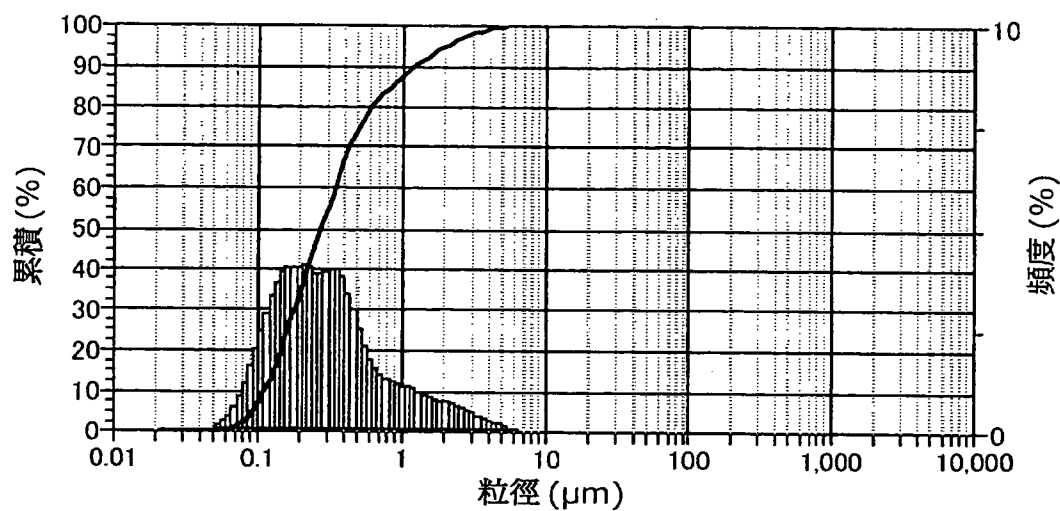


圖 2

