(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 7 月 4 日 (04.07.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/140805 A1

(51) 国际专利分类号:
G03F 7/027 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/00 (2006.01) *H05K 3/28* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/142357

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 27 日 (27.12.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211699738.2 2022年12月28日 (28.12.2022) CN

(71) 申请人:太阳油墨（苏州）有限公司(**TAIYO INK (SUZHOU) CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市苏州高新区泰山路26号, Jiangsu 215129 (CN)。

(72) 发明人:王玉彬(**WANG, Yubin**); 中国江苏省苏州市苏州高新区泰山路26号, Jiangsu 215129 (CN)。姚国荣(**YAO, Guorong**); 中国江苏省苏州市苏州高新区泰山路26号, Jiangsu 215129 (CN)。董思原(**DONG, Siyuan**); 中国江苏省苏州市苏州高新区泰山路26号, Jiangsu 215129 (CN)。加藤贤治(**KATO, Kenji**); 中国江苏省苏州市苏州高新区泰山路26号, Jiangsu 215129 (CN)。王平清(**WANG, Pingqing**); 中国江苏省苏州市苏州高新区泰山路26号, Jiangsu 215129 (CN)。罗景义(**LUO, Jingyi**); 中国江苏省苏州市苏州高新区泰山路26号, Jiangsu 215129 (CN)。

(74) 代理人:北京林达刘知识产权代理事务所（普通合伙）(**LINDA LIU & PARTNERS**); 中国北京市东城区北三环东路36号北京环球贸易中心C座16层, Beijing 100013 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** ALKALI-DEVELOPABLE RESIN COMPOSITION, PHOTOCURABLE DRY FILM AND CURED PRODUCT OBTAINED THEREFROM, AND PRINTED CIRCUIT BOARD FORMED USING SAME

(54) 发明名称: 碱性显影型树脂组合物、其光固化性的干膜及其固化物以及使用其而形成的印刷电路板

(57) **Abstract:** The present invention provides an alkali-developable resin composition capable of forming a solder mask layer having excellent adhesion and resistance to thermal shock, a photocurable dry film and cured product obtained therefrom, and a printed circuit board formed using same. The alkali-developable resin composition is characterized by containing: (A) a vinyl ester resin, (B) a photopolymerization initiator, (C) glass powder, (D) a compound having two or more ethylenically unsaturated groups in one molecule, and (E) an inorganic filler. The (E) inorganic filler contains talc; in percentage by weight, the (C) glass powder contains: SiO_2: 60-65%, Fe_2O_3: 0.01-0.02%, Al_2O_3: 14-20%, CaO: 6-9%, MgO: 1-2%, and B_2O_3: 8-12%; and the Mohs hardness of the (C) glass powder is lower than 6.5.

(57) 摘要: 本发明提供能够形成具有优异的附着力和耐冷热冲击性的阻焊层的碱性显影型树脂组合物、其光固化性的干膜及其固化物以及使用其而形成的印刷电路板。所述碱性显影型树脂组合物的特征在于，含有(A)乙烯基酯树脂、(B)光聚合引发剂、(C)玻璃粉、(D)在一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物及(E)无机填料，所述(E)无机填料包含滑石,以重量%计算，所述(C)玻璃粉包含SiO_2：60～65%，Fe_2O_3：0.01～0.02%，Al_2O_3：14～20%，CaO：6～9%，MgO：1～2%，B_2O_3：8～12%，所述(C)玻璃粉的莫氏硬度低于6.5。

WO 2024/140805 A1

碱性显影型树脂组合物、其光固化性的干膜及其固化物以及使用其而形成的印刷电路板

技术领域

本发明涉及印刷电路板的阻焊层等的形成中适用的碱性显影型树脂组合物、其光固化性的干膜及其固化物，特别涉及能够形成具有优异的附着性和耐冷热冲击性的阻焊层的碱性显影型树脂组合物、其光固化性的干膜及其固化物，以及印刷电路板。

背景技术

现在，在一部分民用印刷电路板以及几乎所有工业用印刷电路板的阻焊层（阻焊膜）的形成中，使用紫外线曝光后显影从而形成图像、并通过热和/或光照射进行完全固化（主固化）的碱性显影型阻焊剂。此外，在用于汽车、火车、船舶和飞机等交通工具的半导体装置中，作为印刷电路板阻焊剂有使用面向高可靠性电子材料的阻焊剂的倾向。

然而，常规的碱显影性阻焊油墨因为热胀冷缩等的原因，通常冷热冲击抗开裂性能较差，对于环境温度变化的可靠性较差。另外，从保护铜电路和美观等的角度出发，阻焊层必须具备优异的附着力。虽然选择滑石作为填料可以改善开裂情况，但附着力较差。或者采用滑石和二氧化硅作为填料时，虽可能满足车载用途的阻焊油墨的耐冷热冲击性的要求，但附着力仍不足。

例如专利文献1的光固化型阻焊油墨中的填料使用二氧化硅、硫酸钡和滑石粉。专利文献2的阻焊层用固化性树脂组合物含有含羧基树脂、热固化成分、阻燃剂及离子捕捉剂，所述离子捕捉剂为水滑石系的离子捕捉剂与水滑石系以外的离子捕捉剂的混合物，无机填料使用氢氧化铝。专利文献3的固化性树脂组合物用于印刷电路板的永久掩膜，其包含：分子内含有烯属不饱和基团和羧基的树脂、光聚合引发剂、光聚合性单体、用氧化铝进行了表面处理的氧化钛、硫酸钡和/或滑石、有机溶剂。专利文献4的紫外光固化液态感光阻焊软板油墨记载了填料为硫酸钡、滑石粉或者二氧化硅。

专利文献1：CN114716868A

专利文献2：CN108137791A

专利文献3：CN101798432A

专利文献4：CN106380929A

发明内容

发明要解决的问题

本发明的目的在于，提供能够形成具有优异的附着力和耐冷热冲击性的

阻焊层的碱性显影型树脂组合物、其光固化性的干膜及其固化物，以及印刷电路板。

用于解决问题的方案

本发明人等为解决所述问题进行反复深入研究，结果发现，填料的种类对耐冷热冲击性有很大的影响。如下所述的碱性显影型树脂组合物可解决上述问题，从而完成本发明，所述碱性显影型树脂组合物的特征在于，含有（A）乙烯基酯树脂、（B）光聚合引发剂、（C）玻璃粉、（D）在一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物及（E）无机填料，所述（E）无机填料包含滑石，以重量%计算，所述（C）玻璃粉包含SiO_2：60～65%，Fe_2O_3：0.01～0.02%，Al_2O_3：14～20%，CaO：6～9%，MgO：1～2%，B_2O_3：8～12%，所述（C）玻璃粉的莫氏硬度低于6.5。

即，本发明的碱性显影型树脂组合物的特征在于，含有（A）乙烯基酯树脂、（B）光聚合引发剂、（C）玻璃粉、（D）在一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物及（E）无机填料，所述（E）无机填料包含滑石，以重量%计算，所述（C）玻璃粉包含SiO_2：60～65%，Fe_2O_3：0.01～0.02%，Al_2O_3：14～20%，CaO：6～9%，MgO：1～2%，B_2O_3：8～12%，所述（C）玻璃粉的莫氏硬度低于6.5。

此外，优选含有除（B）光聚合引发剂和（C）玻璃粉以外的（F）其它添加剂。

此外，优选含有（G）环氧树脂。

此外，优选含有（H）有机溶剂。

此外，本发明的光固化性的干膜的特征在于，是在载体膜上涂布所述碱性显影型树脂组合物并干燥而得到的。

此外，本发明的固化物的特征在于，是将如下的涂膜光固化而得到的，所述涂膜为：将所述碱性显影型树脂组合物涂布在铜上并干燥而得到的涂膜；或将该碱性显影型树脂组合物涂布在载体膜上并干燥，将所得光固化性的干膜层压在铜上而得到的涂膜。

此外，本发明的印刷电路板的特征在于，是将如下的涂膜光固化后进行热固化而得到的，所述涂膜为：将所述碱性显影型树脂组合物涂布在具有铜电路的基材上并干燥而得到的涂膜；或将该碱性显影型树脂组合物涂布在载体膜上并干燥，将所得光固化性的干膜层压在具有铜电路的基材上而得到的涂膜。

本发明的碱性显影型树脂组合物的最大的技术特征在于，包含（A）乙烯基酯树脂、（B）光聚合引发剂、（C）玻璃粉、（D）在一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物及（E）无机填料，所述（E）无机填料包含滑石，以重量%计算，所述（C）玻璃粉包含SiO_2：60～65%，Fe_2O_3：0.01～

0.02%，Al_2O_3：14～20%，CaO：6～9%，MgO：1～2%，B_2O_3：8～12%，所述（C）玻璃粉的莫氏硬度低于6.5。

基于本发明的特征构成，通过组合使用软性复合玻璃粉和滑石，并调整两者的配比，可在保持优异的冷热冲击性能的基础上，提升附着力。

与此相对，现有技术中，同时使用滑石和硫酸钡作为填料，可以满足阻焊油墨的耐冷热冲击性的要求，但附着力会较差（例如专利文献1等）。

如上所述，本发明人等经过反复深入研究发现，滑石作为填料柔韧性较好，在耐冷热冲击循环试验（Temperature Cycle Test，下文有时简称为“TCT试验”）中，抗开裂性能优异，但随着使用量增多附着力变差。玻璃粉特别是软质复合玻璃粉作为填料虽然能够提供优异的附着力，但耐冷热冲击性不足。通过同时使用滑石和玻璃粉作为填料，则可以同时保持优异的耐冷热冲击性和附着力，从而实现了上述本发明的目的。

发明的效果

如上所述，利用本发明，可提供能够形成具有优异的附着力和耐冷热冲击性的阻焊层的碱性显影型树脂组合物、其光固化性的干膜及其固化物，以及印刷电路板。

附图说明

图1为示出实施例中用于评价耐冷热冲击性的阻焊膜开裂的照片。

图2为示出实施例中用于评价耐冷热冲击性的阻焊膜未开裂的照片。

图3为实施例中用于评价附着力时所使用的锭子的示意图。

具体实施方式

以下，对本发明的碱性显影型树脂组合物中的各构成成分进行说明。

本发明的碱性显影型树脂组合物的特征在于含有（C）玻璃粉和（E）无机填料，所述（E）无机填料包含滑石作为必需成分，因此首先对（C）玻璃粉和（E）无机填料进行说明。

（C）玻璃粉

本发明的碱性显影型树脂组合物中使用的（C）玻璃粉是指粉末状的呈玻璃态的非晶性无机物，主要成分为二氧化硅。典型的是通过将无机矿物作为主要原料经过高温烧结而成。

作为本发明的碱性显影型树脂组合物中使用的（C）玻璃粉，从进一步有利于实现本发明目的的角度出发，优选软质复合玻璃粉。（C）玻璃粉可以是未经表面处理的，也可以为经过表面处理的玻璃粉。

作为所述软质复合玻璃粉的成分组成，典型的是SiO_2：60～65%，Fe_2O_3：0.01～0.02%，Al_2O_3：14～20%，CaO：6～9%，MgO：1～2%，B_2O_3：8～12%，

优选SiO_2：61～64%，Fe_2O_3：0.012～0.019%，Al_2O_3：15～19%，CaO：6.5～8.5%，MgO：1.1～1.8%，B_2O_3：9～11%，更优选SiO_2：62～63%，Fe_2O_3：0.014～0.018%，Al_2O_3：16～18%，CaO：7～8%，MgO：1.2～1.6%，B_2O_3：9.5～10.5%。

作为所述软质复合玻璃粉，其莫氏硬度低于6.5，优选为4.8～6.2的范围，更优选为5～6的范围。

本发明人等发现，从兼顾阻焊层耐冷热冲击性和附着力的角度出发，在使用滑石作为填料的同时，进一步配混（C）玻璃粉，可以在保持优异的耐冷热冲击性的情况下，显著提升附着力。此时，两者的配混比例以重量比计，即滑石：玻璃粉为90:10~10:90是合适的，优选为80:20~20:80，更优选为75:25~25:75，进一步优选为70:30~30:70。如此，可以获得能够实现耐冷热冲击性和附着力均优异的阻焊层的碱性显影型树脂组合物。

对于（C）玻璃粉的配混比例，相对于100重量份以固体成分计的所述（A）乙烯基酯树脂为10~90重量份是合适的，优选为20~80重量份，更优选30~70重量份，进一步优选40～60重量份。（C）玻璃粉的使用量位于上述范围内，可确保在获得优异的耐冷热冲击性的同时改善附着力。在超出上述范围的情况下，作为阻焊剂的特性降低故不优选。

作为软质复合玻璃粉的市售产品，可以列举：K10（苏州锦艺新材料科技有限公司制造）、G2C(上海矽比科矿业有限公司制造)等。

（E）无机填料

本发明的碱性显影型树脂组合物中，作为（E）无机填料所使用的滑石是为了提高耐冷热冲击性而使用的。此处的（E）无机填料不包括上述（C）玻璃粉尤其是软质复合玻璃粉。

作为滑石，母岩石为碳酸镁、蛇纹石、二氧化硅/二氧化硅-氧化铝、镁沉积物中的任一种即可，为所谓硅酸盐矿物的一种即可，形状可以为块状也可以为微粉状。可以进行表面处理也可以不进行。滑石的平均粒径为1.0-20.0μm是合适的，更优选2.0~10μm，进一步优选3.0~8.0μm。作为市售品可以列举山东省平度市滑石矿业有限公司制HD25、富士滑石工业株式会社制LMP-100等。

相对于以固体成分计的(A)乙烯基酯树脂100重量份，滑石的量为10~90重量份是适宜的，优选20 ~80重量份，更优选30 ~70重量份。若位于上述范围内，可在确保优异的耐冷热冲击性能的同时提升附着性。

在不影响本发明目的的范围内，也可以配混滑石和上述（C）玻璃粉以外的其它填料，例如二氧化硅。作为该二氧化硅，可以为无定形、晶体中的任意一者，也可以为它们的混合物。特别优选无定形(熔融)二氧化硅。可以进行表面处理也可以不进行。该二氧化硅典型的是莫氏硬度为6.5以上。该二

氧化硅的平均粒径为0.1~10.0μm是合适的，更优选1.0~8.0μm，进一步优选2.0~6.0μm。作为该二氧化硅的市售品，可以列举江苏联瑞新材料股份有限公司制CS1002和CS1002A、矽比科Sibelco有限公司A-8、Tokuyama Co., Ltd.制SE-40、龙森制MSV25G、龙森制MLV-2114、ADMATECHS制 SO-E5、ADMATECHS制SO-E2等。

（A）乙烯基酯树脂

作为本发明的光固化性热固化树脂组合物中的（A）乙烯基酯树脂，从光固化性、耐显影性的方面出发，可以使用分子中含有烯属不饱和双键的公知的树脂。另外，为了赋予碱显影性，特别优选分子中具有烯属不饱和双键的含羧基树脂。此外，更优选该不饱和双键源自丙烯酸或甲基丙烯酸或它们的衍生物。作为（A）乙烯基酯树脂，优选以环氧树脂为起始原料的树脂、具有氨基甲酸酯骨架的聚氨酯树脂、具有不饱和羧酸的共聚结构的共聚树脂、以酚化合物为起始原料的树脂。以下示出（A）乙烯基酯树脂的具体例子。

（1）通过使（甲基）丙烯酸等不饱和羧酸与除此以外的1种以上的具有不饱和双键的化合物共聚而获得的乙烯基酯树脂；

（2）利用（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯等具有环氧基和不饱和双键的化合物、（甲基）丙烯酰氯等，在（甲基）丙烯酸等不饱和羧酸与除此以外的1种以上的具有不饱和双键的化合物的共聚物上以侧基的形式加成烯属不饱和基团而获得的感光性的乙烯基酯树脂；

（3）使（甲基）丙烯酸缩水甘油酯、（甲基）丙烯酸3,4-环氧环己基甲酯等具有环氧基和不饱和双键的化合物和除此以外的具有不饱和双键的化合物的共聚物、与（甲基）丙烯酸等不饱和羧酸反应，并使多元酸酐与所生成的仲羟基反应而获得的感光性的乙烯基酯树脂；

（4）使马来酸酐等具有不饱和双键的酸酐和除此以外的具有不饱和双键的化合物的共聚物、与（甲基）丙烯酸2-羟乙酯等具有羟基和不饱和双键的化合物反应而获得的感光性的乙烯基酯树脂；

（5）使多官能环氧化合物与不饱和单羧酸反应，并使饱和或不饱和多元酸酐与所生成的羟基反应而获得的乙烯基酯树脂；

（6）使聚乙烯醇衍生物等含羟基聚合物与饱和或不饱和多元酸酐反应之后，使1分子中具有环氧基和不饱和双键的化合物与所生成的羧酸反应而获得的含有羟基和羧基的乙烯基酯树脂；

（7）使多官能环氧化合物和不饱和单羧酸与1分子中具有至少1个醇性羟基和与环氧基反应的除醇性羟基以外的1个反应性基团的化合物的反应产物、与饱和或不饱和多元酸酐反应而获得的乙烯基酯树脂；

（8）使不饱和单羧酸与1分子中具有至少2个氧杂环丁烷环的多官能氧杂环丁烷化合物反应，并使饱和或不饱和多元酸酐与所得改性氧杂环丁烷树

脂中的伯羟基反应而获得的乙烯基酯树脂；以及

（9）对于使不饱和单羧酸与多官能环氧树脂反应之后与多元酸酐反应所得到的含羧基树脂，进一步使分子中具有1个氧杂环丙烷环和1个以上烯属不饱和基团的化合物与其反应而获得的乙烯基酯树脂；

（10）使双官能团环氧化合物与不饱和单羧酸反应，使饱和或不饱和多元酸酐与所生成的羟基反应而获得的乙烯基酯树脂。

作为这些例示中特别优选的物质，为所述（2）、（5）、（7）、（9）的乙烯基酯树脂。

需要说明的是，在本说明书中，（甲基）丙烯酸酯是统称丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其混合物的术语，对其他类似的表达也同样。

上述那样的（A）乙烯基酯树脂由于在主链聚合物的侧链上具有多个游离的羧基，因此可以利用稀碱水溶液进行显影。

另外，上述（A）乙烯基酯树脂的酸值优选为40~200mgKOH/g的范围，更优选为45~120mgKOH/g的范围。（A）乙烯基酯树脂的酸值不足40mgKOH/g时，难以碱显影，另一方面，超过200mgKOH/g时，会促进显影液对曝光部的溶解，因此，线变得比所需要的更细，有时曝光部和未曝光部无区别地被显影液溶解剥离，难以描绘正常的抗蚀图案，故不优选。

此外，上述（A）乙烯基酯树脂的重均分子量根据树脂骨架而不同，通常优选为2000～150000、进一步优选为5000～100000的范围。重均分子量不足2000时，有时向基板的涂布、干燥后的不粘手性能变差，此外，有时曝光后的涂膜的耐湿性恶化、显影时产生膜减少、分辨率大幅变差。另一方面，重均分子量超过150000时，有时显影性会显著劣化、保存稳定性会变差。

（A）乙烯基酯树脂的配混量理想的是以固体成分计的全部组合物的20~60质量%的范围，优选为25~50质量%。（A）乙烯基酯树脂的配混量少于所述范围的情况下，涂膜强度降低故不优选。另一方面，多于所述范围的情况下、组合物的粘性变高或涂布性等降低故不优选。

（B）光聚合引发剂

作为本发明的碱性显影型树脂组合物中使用的光聚合引发剂，只要是通常用于碱性显影型树脂组合物的光聚合引发剂则没有特别的限制。

作为光聚合引发剂，可以使用公知的物质，可以举出：苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚等苯偶姻和其烷醚类；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、4-（1-叔丁基二氧基-1-甲基乙基）苯乙酮等苯乙酮类；2-甲基蒽醌、2-戊基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌类；异丙基噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等噻吨酮类；苯乙酮二甲基缩酮、苯偶酰二甲基缩酮等缩酮类；二苯甲酮、4-（1-叔丁基二氧基-1-甲基乙基）二苯甲酮、3,3',4,4'-四（叔丁基二氧基羰基）二苯甲酮等二

苯甲酮类；和氧杂蒽酮类等。

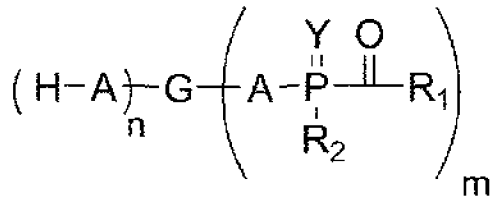
另外，作为光聚合引发剂，也可以使用具有肟酯基的肟酯系光聚合引发剂、烷基苯酮系光聚合引发剂、α-氨基苯乙酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、二茂钛系光聚合引发剂、磷酸酯系光聚合引发剂等。

作为肟酯系光聚合引发剂的市售品，可以举出BASF Japan公司制造的Irgacure OXE01、Irgacure OXE02、ADEKA CORPORATION制造的N-1919、NCI-831等。可以优选使用分子内具有2个肟酯基的光聚合引发剂，具体可以列举具有咔唑环结构的肟酯化合物。

作为烷基苯酮系光聚合引发剂的市售品，可以列举IGM Resins B.V.公司制造的Omnirad 184、Omnirad 1173、Omnirad 2959、Omnirad 127等α-羟烷基苯酮系。

作为α-氨基苯乙酮系光聚合引发剂，具体而言，可以举出2-甲基-1-[4-（甲基硫代）苯基]-2-吗啉基-1-丙酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-（4-吗啉基苯基）-丁烷-1-酮、2-（二甲基氨基）-2-[（4-甲基苯基）甲基]-1-[4-（4-吗啉基）苯基]-1-丁酮、N,N-二甲基氨基苯乙酮等。作为市售品，可以使用IGM Resins B.V.公司制造的Omnirad 907、Omnirad 369、Omnirad 379等。

作为酰基氧化膦系光聚合引发剂，具体而言，可以举出2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基氧化膦、双（2,4,6-三甲基苯甲酰基）-苯基氧化膦、双（2,6-二甲氧基苯甲酰基）-2,4,4-三甲基-戊基氧化膦、3官能以上的酰基膦系光聚合引发剂等。该3官能以上的酰基膦系光聚合引发剂可以为1分子中具有3个以上的酰基氧化膦骨架的光聚合引发剂，可以由下述式（I）表示。



I

式中，

A彼此独立地表示单键、O、S或NR^3；

G是多官能化合物（核芯）G-（A-H）$_{m+n}$的残基，其中A-H各自表示醇基或氨基或硫醇基；

m及n均为整数，且m＋n为3~10之间的整数；

m为3~8之间的整数；

R_1及R_2彼此独立地是C_1-C_{18}的烷基、C_6-C_{12}的芳基及C_5-C_{12}的环烷基，各自不断开或被如下基团断开：1个以上的氧和/或硫原子和/或1个以上的取代或未取代亚氨基，或者R_1及R_2彼此独立地是含有氧和/或氮和/或硫原子的五至六元杂环基，其中，前述基团各自任选被芳基、烷基、芳氧基、烷氧基、

杂原子和/或杂环基团取代；

R_2可以为R_1-（C＝O）-；

Y为O或S；

R_3为氢或C_1~C_4的烷基；

其中，式（I）的光聚合引发剂不含光固化性烯属不饱和基团。

优选的是，式（I）中，m＋n为3~8之间的整数、更优选为3~6之间的整数。例如，式I中，m为3~6之间的整数、更优选为3~5之间的整数。

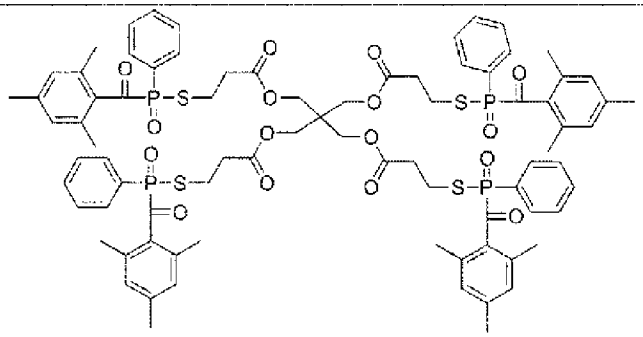
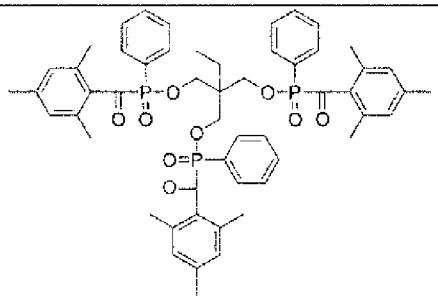
式（I）中，A为氧时，G-（A-H）$_{m+n}$为多羟基（多元羟基）化合物，选自由单体多元醇、低聚物多元醇和聚合物多元醇及其混合物组成的组。A为硫时，G-（A-H）$_{m+n}$为多硫醇化合物。式（I）中，A为氮时，G-（A-H）$_{m+n}$为线型或支链多胺。A为氧和/或氮和/或硫的混合时，G-（A-H）$_{m+n}$为包含不同官能团的化合物、例如包含氨基及羟基的化合物。适于本发明的实施的残基G-不含光固化性烯属不饱和基团。A为单键时，G-为上述列举的G-（A-H）$_{m+n}$中除去羟基和/或氨基和/或巯基后的残基。

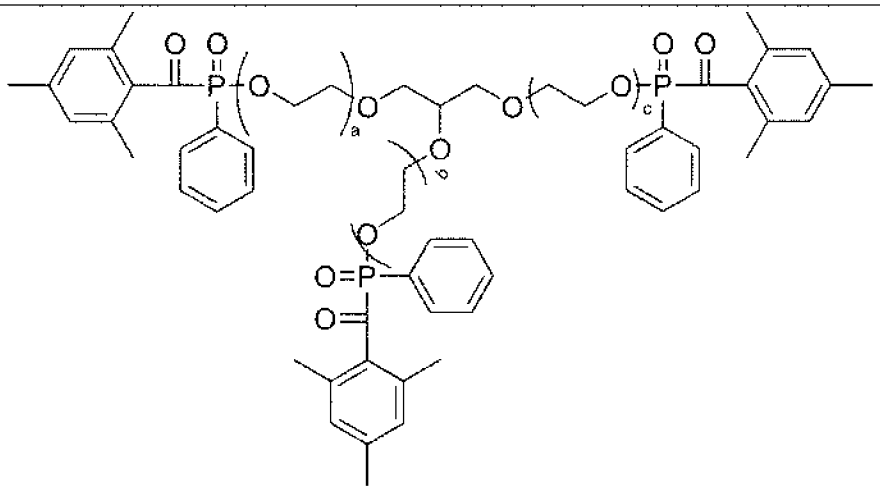
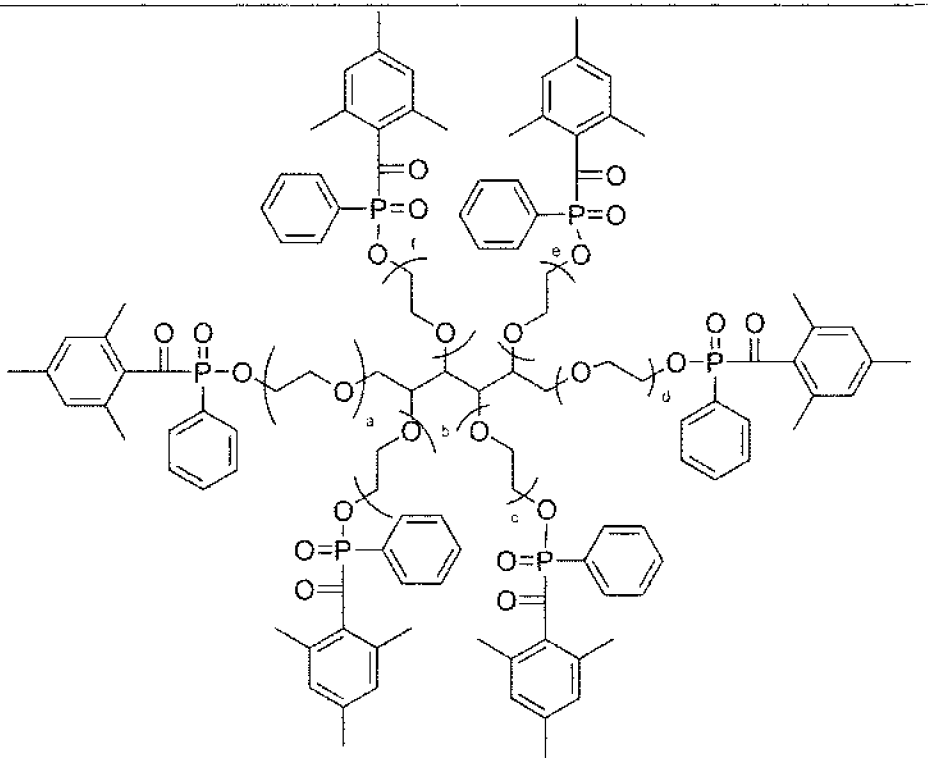
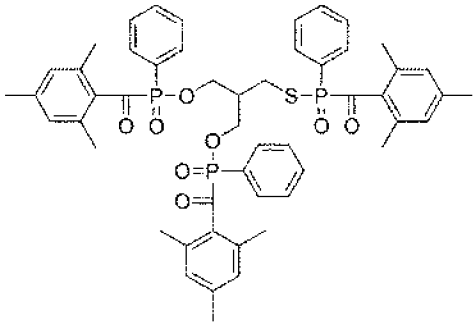
优选的是G-（A-H）$_{m+n}$具有1500以下、更优选800以下、进一步优选500以下的数均分子量。

当n不为0时，式（I）的化合物具有醇性游离基和/或氨基和/或巯基。

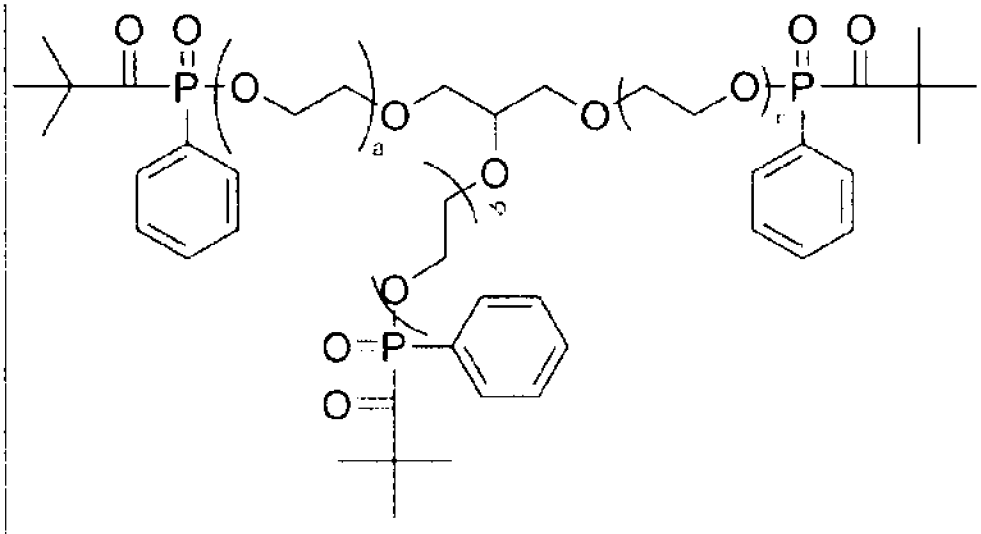
将式（I）中包括的代表性的3官能以上的酰基膦系光聚合引发剂示于表1。这些当中，特别优选PI-3、PI-4、PI-10、PI-11、PI-12、PI-14、PI-17。通过包含这种3官能以上的酰基膦系光聚合引发剂，能够得到排气受到抑制、绝缘可靠性更加优异的固化物。

表1

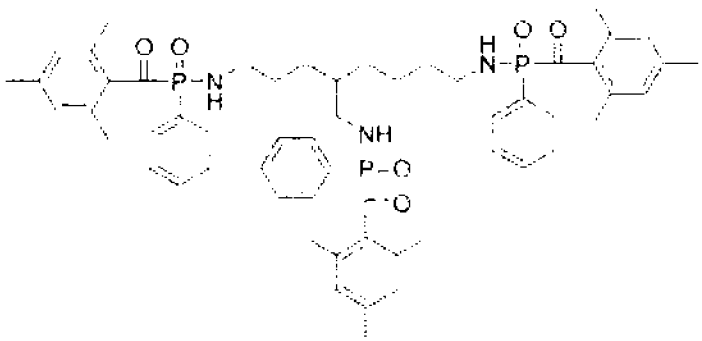
PI-1	
PI-2	

PI-3	
PI-4	
PI-5	

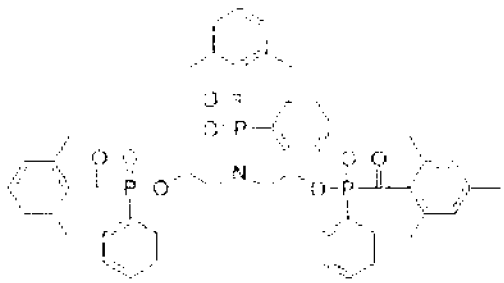
PI-6



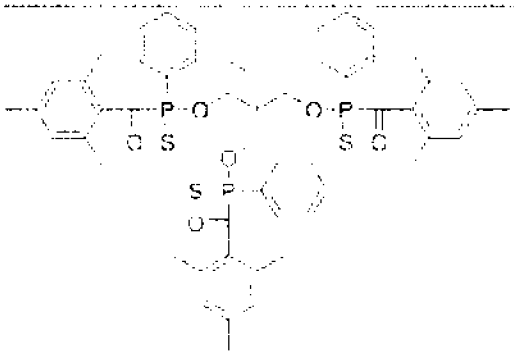
PI-7

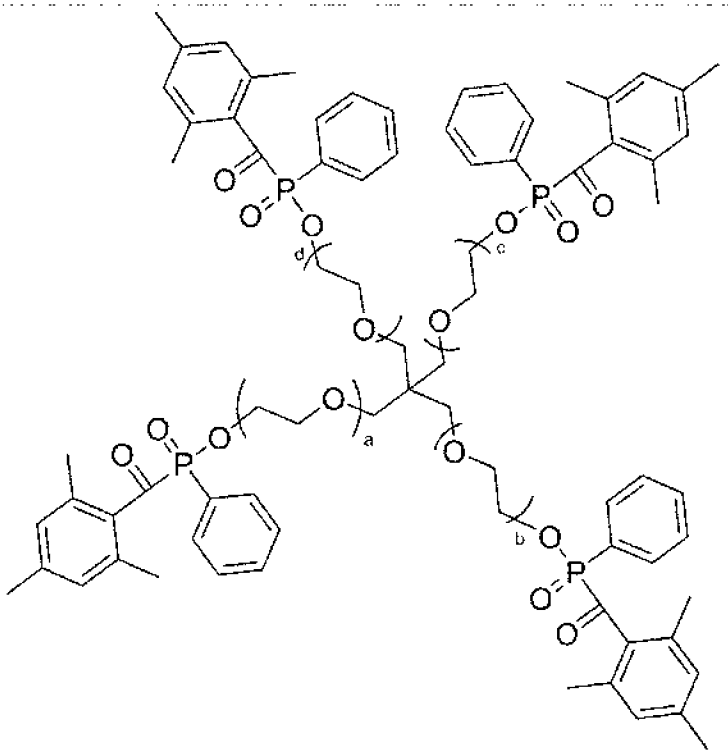
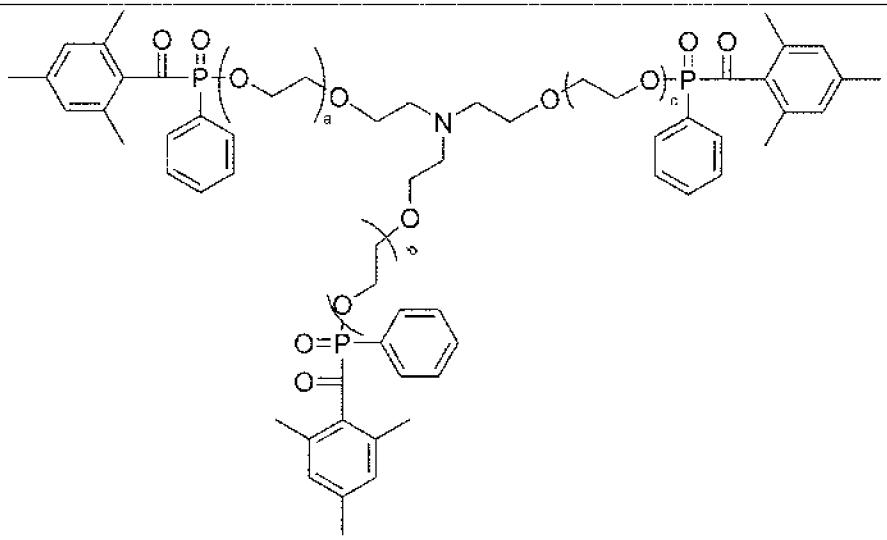


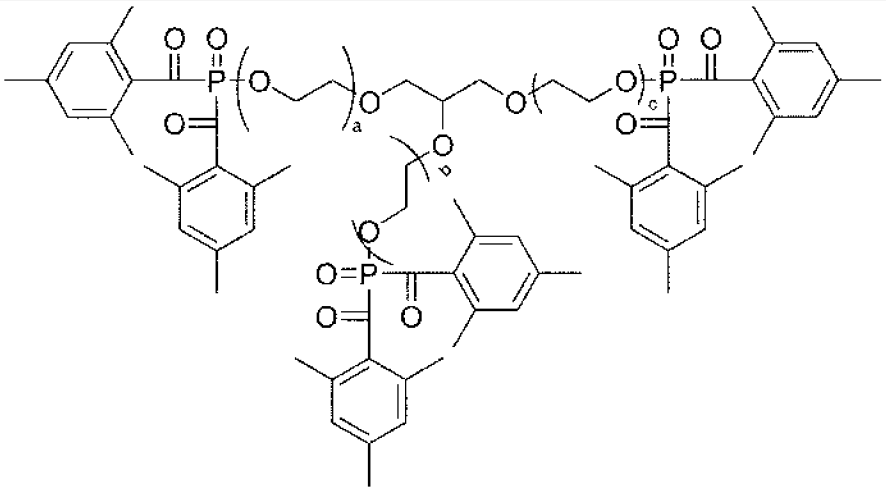
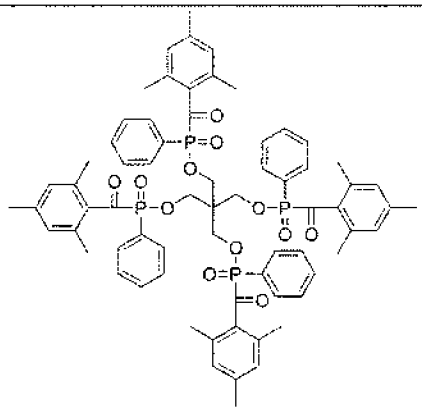
PI-8

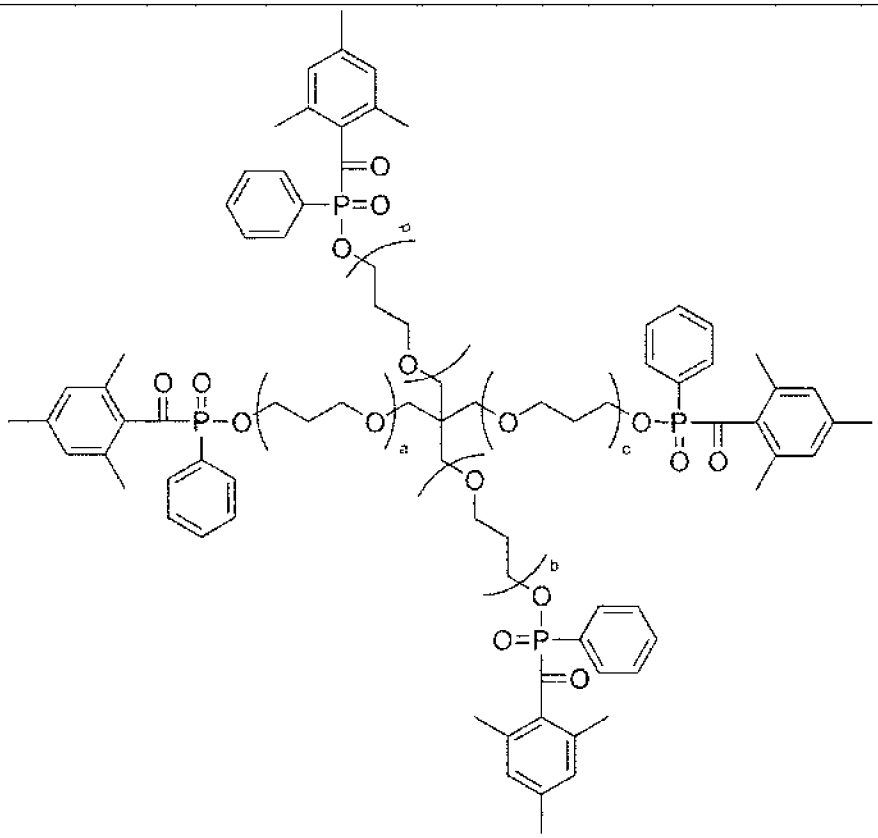
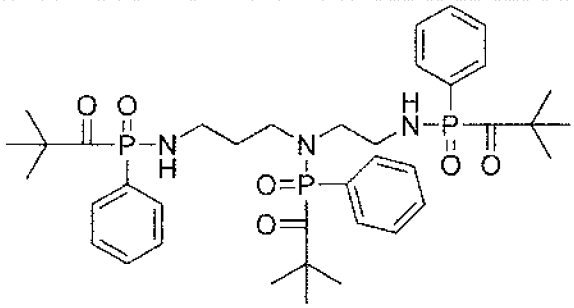
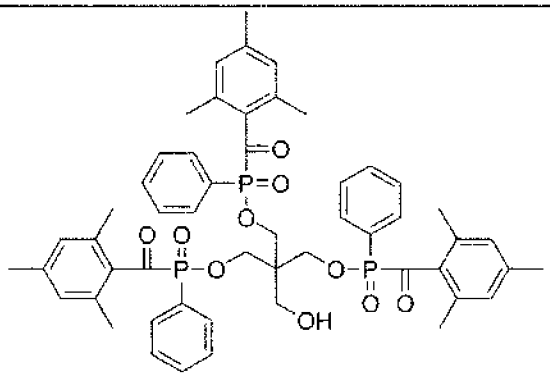


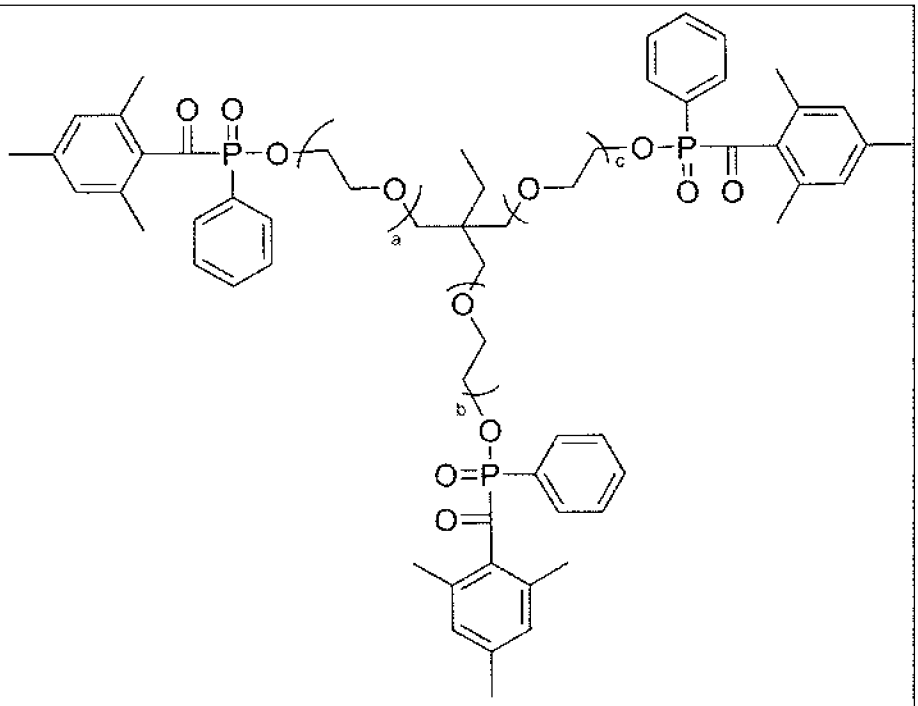
PI-9



PI-10	
PI-11	

PI-12	
PI-13	

PI-14	
PI-15	
PI-16	

PI-17	

这种3官能以上的酰基膦系光聚合引发剂例如可以通过日本特许6599446号中记载的方法来制造。

作为酰基氧化膦系光聚合引发剂的市售品，可以使用IGM Resins公司制造的Omnirad TPO、IGM Resins B.V.公司制的Omnirad 819、Omnipol TP等。

作为前述二茂钛系光聚合引发剂，具体而言，可以举出双（环戊二烯基）-二苯基钛、双（环戊二烯基）-二氯化钛、双（环戊二烯基）-双（2,3,4,5,6五氟苯基）钛、双（环戊二烯基）-双（2,6-二氟-3-（吡咯-1-基）苯基）钛等。作为市售品，可以举出IGM Resins B.V.公司制造的Omnirad 784等。

对于这些光聚合引发剂（B）的配混比例，相对于100重量份以固体成分计的所述（A）乙烯基酯树脂为0.01~30重量份是合适的，优选5~25重量份，更优选10~20重量份。光聚合引发剂的使用量比所述范围少的情况下，组合物的光固化性变差，另一方面，过多的情况下，作为阻焊剂的特性降低故不优选。

需要说明的是，在本说明书中，聚合物是统称均聚物、共聚物及其混合物的术语，对其他类似的表达也同样。

（D）在一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物

本发明的碱性显影型树脂组合物中使用的（D）在一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物是通过照射活性能量射线进行光固化使前述（A）乙烯基酯树脂不溶于碱水溶液、或有助于前述乙烯基酯树脂不溶于碱水溶液的化合物。作为这样的化合物的具体例子，可列举出：

丙烯酸2-羟乙酯、丙烯酸2-羟丙酯等丙烯酸羟烷基酯类；

乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等二醇的单丙烯酸酯或二丙烯酸酯类；

N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二甲氨基丙基丙烯酰胺等丙烯酰胺类；

丙烯酸N,N-二甲氨基乙酯、丙烯酸N,N-二甲氨基丙酯等丙烯酸氨基烷基酯类；

己二醇、三羟甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羟乙基异氰脲酸酯等多元醇或它们的环氧乙烷加成物或环氧丙烷加成物等的多元丙烯酸酯类；

苯氧基丙烯酸酯、双酚A二丙烯酸酯、及这些酚类的环氧乙烷加成物或环氧丙烷加成物等丙烯酸酯类；

甘油二缩水甘油醚、甘油三缩水甘油醚、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚、三缩水甘油基异氰脲酸酯等缩水甘油醚的丙烯酸酯类；

及三聚氰胺丙烯酸酯、及与上述丙烯酸酯对应的各甲基丙烯酸酯类的至少任一种等。

进而，还可以列举出：使甲酚酚醛清漆型环氧树脂等多官能环氧树脂与丙烯酸反应而成的环氧丙烯酸酯树脂、进一步使该环氧丙烯酸酯树脂的羟基与季戊四醇三丙烯酸酯等羟基丙烯酸酯和异佛尔酮二异氰酸酯等二异氰酸酯的半氨基甲酸酯（half urethane）化合物反应而成的环氧氨基甲酸酯丙烯酸酯化合物等。

相对于100重量份以固体成分计的前述（A）乙烯基酯树脂，这样的在一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物（D）的配混量期望为5~100重量份的比例，更优选为10~70重量份的比例。所述配混量相对于100重量份所述（A）乙烯基酯树脂不足5重量份的情况下，所得到的碱性显影型树脂组合物的光固化性降低，难以通过活性能量射线照射后的碱显影形成图案，因此不优选。另一方面，超过100重量份时，对碱水溶液的溶解性降低、固化涂膜变脆，故不优选。

（F）其它添加剂

如上所述，本发明中的其它添加剂是指除（B）光聚合引发剂和（C）玻璃粉以外的添加剂。

作为这样的添加剂，可列举出：酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、双偶氮黄、结晶紫、氧化钛、炭黑、萘黑等公知惯用的着色剂，氢醌、氢醌单甲醚、叔丁基儿茶酚、邻苯三酚、吩噻嗪等公知惯用的热聚合抑制剂，微粉硅石、有机膨润土、蒙脱土等公知惯用的增稠剂、有机硅系、氟系、高分子系等的消泡剂和流平剂的至少任意一种，咪唑系、噻唑系、三唑系等的密合性赋予剂、硅烷偶联剂、苯酚系、磷系、硫系等抗氧化剂、受阻胺类光稳定剂、分散剂

等这样的公知惯用的添加剂类。

这样的(F)其它添加剂的配混比率在碱性显影型树脂组合物总量的0.01重量%以上且20重量%以下是合适的。不足0.01重量%时，不能充分得到相应的效果，超过20重量%时，碱性显影型树脂组合物的印刷性、硬度变差，因此不优选。

（G）环氧树脂

为了赋予耐热性，优选的是，本发明中使用的碱性显影型树脂组合物配混分子中具有至少2个环氧基的环氧树脂，即多官能环氧树脂（G）。

作为市售品，例如可以举出：三菱化学公司制造的jER828、jER834、jER1001、jER1004、DIC株式会社制的EPICLON 840、850、850S、1050、2055、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造的EPOTOTE YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、Dow Chemical Company制造的D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、住友化学工业公司制造制的Sumi-Epoxy ESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128等（均为商品名）双酚A型环氧树脂；三菱化学公司制造的jERYL903、DIC公司制造的EPICLON 152、EPICLON 165、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造的EPOTOTE YDB-400、YDB-500、Dow Chemical Company制的D.E.R.542、住友化学工业公司制造的Sumi-Epoxy ESB-400、ESB-700等（均为商品名）溴化环氧树脂；三菱化学公司制造的jER152、jER154、Dow Chemical Company制的D.E.N.431、D.E.N.438、DIC公司制造的EPICLON N-730、EPICLON N-770、EPICLON N-865、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造的EPOTOTE YDCN-701、YDCN-704、日本化药公司制造的EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、NC-3000、住友化学工业公司制造的Sumi-Epoxy ESCN-195X、ESCN-220、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造的YDCN-700-2、YDCN-700-3、YDCN-700-5、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704、YDCN-704A、DIC株式会社制的EPICLON N-680、N-690、N-695等(均为商品名)酚醛清漆型环氧树脂;DIC公司制造的EPICLON 830、三菱化学公司制造jER807、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造的EPOTOTE YDF-170、YDF-175、YDF-2004等（均为商品名）双酚F型环氧树脂；NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造的EPOTOTE ST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）、三菱化学公司制造的YX8034等氢化双酚A型环氧树脂；三菱化学公司制造的jER604、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造的EPOTOTE YH-434、住友化学工业公司制造的Sumi-Epoxy ELM-120等（均为商品名）缩水甘油胺型环氧树脂；乙内酰脲型环氧树脂；Daicel Corporation制的CELLOXIDE 2021P等（商品名）脂环式环氧树脂；三菱化学公司制造的YL-933、日本化药公司制造的EPPN-501、

EPPN-502等（均为商品名）三羟基苯基甲烷型环氧树脂；三菱化学公司制造的YL-6056、YX-4000、YL-6121（均为商品名）等联二甲苯酚型或联苯酚型环氧树脂或它们的混合物；日本化药公司制造EBPS-200、ADEKA CORPORATION制EPX-30、DIC公司制造的EXA-1514（商品名）等双酚S型环氧树脂；三菱化学公司制造的jER157S（商品名）等双酚A酚醛清漆型环氧树脂；三菱化学公司制造的jERYL-931等（商品名）四羟苯基乙烷型环氧树脂；日产化学工业公司制造的TEPIC等（商品名）杂环式环氧树脂；日油公司制造BRENMAR DGT等苯二甲酸二缩水甘油酯树脂；NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造ZX-1063等四缩水甘油基二甲苯酰基乙烷树脂；NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造ESN-190、ESN-360、DIC公司制造HP-4032、EXA-4750、EXA-4700等含萘骨架氧树脂；日油公司制造CP-50S、CP-50M等甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚系环氧树脂；进而环己基马来酰亚胺与甲基丙烯酸缩水甘油酯的共聚环氧树脂；CTBN改性环氧树脂（例如NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.制造的YR-102、YR-450等）等，但不限定于这些。这些环氧树脂可以使用1种或组合2种以上而使用。

（G）环氧树脂的含量优选相对于以固体成分计的（A）乙烯基酯树脂100重量份为10～100重量份，更优选20~90重量份，进一步更优选30~80重量份。

（H）有机溶剂

对于本发明的碱性显影型树脂组合物中可使用的有机溶剂(H)，为了合成前述乙烯基酯树脂(A)、制备组合物、或为了调整粘度以便涂布在基板、载体膜上，可使用有机溶剂。

作为这样的有机溶剂，可列举出：酮类、芳香族烃类、二醇醚类、二醇醚乙酸酯类、酯类、醇类、脂肪族烃、石油系溶剂等。更具体而言，为甲乙酮、环己酮等酮类；甲苯、二甲苯、四甲苯等芳香族烃类；溶纤剂、甲基溶纤剂、丁基溶纤剂、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚类；醋酸乙酯、醋酸丁酯、二丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇甲醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇丁醚乙酸酯等酯类；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类；辛烷、癸烷等脂肪族烃；石油醚、石脑油、氢化石脑油、溶剂石脑油等石油系溶剂等。上述有机溶剂可以单独使用或以两种以上的混合物的形式使用。

在形成印刷电路板的阻焊层时使用本发明的碱性显影型树脂组合物的情况下，根据需要调整至与涂布方法适应的粘度后，通过丝网印刷法、帘幕印刷法、喷涂法、辊涂法等方法将其涂布在例如在预先形成有电路的印刷电路板上，根据需要例如通过以约60~100℃的温度进行干燥处理，可形成不粘手的涂膜。然后，透过形成有规定的曝光图案的光掩模，选择性地利用活性

光线进行曝光，通过碱性水溶液显影未曝光部，可以形成抗蚀图案，进而，例如通过加热至约140~180℃的温度使其热固化，从而可以促进（G）环氧树脂的固化反应和（A）乙烯基酯树脂的聚合，提高得到的抗蚀覆膜的附着性、耐冷热冲击性、耐热性、耐溶剂性、耐酸性、耐吸湿性、PCT耐受性、密合性、电特性等各种特性。

作为上述显影时使用的碱水溶液，可以使用氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、磷酸钠、硅酸钠、氨、胺类等的碱水溶液。此外，作为用于光固化的照射光源，低压汞灯、中压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、半导体激光器、固体激光、氙气灯或金属卤化物灯等是合适的。

本发明的碱性显影型树脂组合物除了以液态直接涂布于具有铜电路的基材的方法之外，还可以以预先将碱性显影型树脂组合物涂布在载体膜上并干燥而得到的光固化性的干膜的形态来使用。以下示出将本发明的碱性显影型树脂组合物以光固化性的干膜的形式使用的情况。

光固化性的干膜具有将载体膜、树脂层、和根据需要而使用的可剥离的覆盖膜依次层叠而成的结构。树脂层是将本发明的碱性显影型树脂组合物涂布在载体膜上并干燥而得到的层。在载体膜上形成树脂层后，将覆盖膜层叠于其上，从而得到光固化性的干膜。

作为载体膜，可使用2~150μm的厚度的聚酯薄膜等热塑性薄膜。树脂层是将碱性显影型树脂组合物用刮刀涂布机、唇口涂布机、逗点涂布机、薄膜涂布机等在载体膜上以10~150μm的厚度均匀地涂布并干燥而形成的。作为覆盖膜，可以使用聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等，与树脂层的粘接力小于载体膜与树脂层的粘接力的覆盖膜较好。

本申请的固化物是将如下的涂膜光固化而得到的，所述涂膜为：将碱性显影型树脂组合物涂布在铜上并干燥而得到的涂膜；或将该碱性显影型树脂组合物涂布在载体膜上并干燥，将所得光固化性的干膜层压在铜上而得到的涂膜。

对于使用光固化性的干膜在具有铜电路的基材上制作固化物，剥离覆盖膜，将树脂层与具有铜电路的基材重叠，使用层压机等进行贴合，在具有铜电路的基材上形成树脂层。对所形成的树脂层与前述同样地进行曝光、显影、加热固化时，可以形成固化物。载体膜在曝光前或曝光后剥离均可。

碱性显影型树脂组合物适宜用于在印刷电路板上形成固化覆膜。作为固化覆膜，优选为永久绝缘覆膜，特别优选为阻焊层。

实施例

基于实施例及比较例更详细地对本发明进行说明，但本发明的保护范围及其实施方式并不限定于这些。实施例及比较例中的“份”或“%”若无特别说明则为重量基准。通过以下叙述的方法，进行本实施例的组合物的性状值试

验。

合成例

向具有搅拌器及回流冷凝管的四口烧瓶中投入214份甲酚酚醛清漆型环氧树脂EPICLON N-695（DIC制造、环氧当量＝214），添加103份卡必醇醋酸酯、103份石油系烃溶剂（Japan Energy Corporation制造 商品名：Cactus Fines SF-01）加热溶解。接着，添加作为阻聚剂的0.1份氢醌和作为反应催化剂的2.0份三苯基膦。将该混合物加热至95~105℃，缓慢滴加72份丙烯酸，使其反应16小时。将得到的反应生成物冷却至80~90℃，添加91.2份四氢邻苯二甲酸酐使其反应8小时，冷却后取出。如此操作得到的含羧基乙烯基酯树脂的不挥发成分为65%，固体成分的酸值为87.5mgKOH/g。

使用所述合成例的乙烯基酯树脂溶液（清漆），以表1中所示的各种成分和比例（重量份）配混，用搅拌机预混合后，用3辊磨混炼，制备碱性显影型树脂组合物。并根据下述方法评价附着力和耐冷热冲击性。

表1

	比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5	实施例1	实施例2	实施例3
乙烯基酯树脂A	154	154	154	154	154	154	154	154
颜料F	2	2	2	2	2	2	2	2
消泡剂F	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
分散剂F	3	3	3	3	3	3	3	3
引发剂B	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2	12.2
滑石E	70	30	-	-	-	70	50	30
玻璃粉C	-	-	100	-	50	30	50	70
二氧化硅E	30	70	-	100	50	-	-	-
溶剂H	50	50	50	50	50	50	50	50
环氧树脂G	80	80	80	80	80	80	80	80
化合物D	39	39	39	39	39	39	39	39
附着力(MPa)	4.0	5.8	7.5	7.1	7.2	6.0	6.5	6.7
耐冷热冲击性	○ 1000 cycles	△ 750 cycles	× 600 cycles	× 300 cycles	× 400 cycles	○ 2000 cycles	○ 1500 cycles	○ 1000 cycles

“-”表示未添加

A 合成例的含羧基乙烯基酯树脂，固体成分65%，相当于（5）的含羧基乙烯基酯树脂

F 颜料：酞菁绿，大日本油墨化学工业株式会社制Pigment A

F 消泡剂：KS-66，信越化学工业公司制造

F 分散剂：BYK-110，聚合磷酸酯，毕克化学公司制造

B 光聚合引发剂：Omnirad 369 E（化学品名称：2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)丁酮），IGM公司制

C 软质复合玻璃粉：K10，苏州锦艺新材料科技有限公司制造（SiO_2：62.3～62.8%，Fe_2O_3：0.0149～0.017%，Al_2O_3：16.9～17.6%，CaO：7.35～7.66%，MgO：1.4～1.54%，B_2O_3：9.6～10.3%），莫氏硬度：5~6

E 滑石：LMP-100，FUJI TALC INDUSTRIAL公司制造

二氧化硅：A-8 矽比科Sibelco公司制造

H 溶剂：PGMEA，丙二醇单甲醚乙酸酯

G 环氧树脂：N-770-75EA，DIC公司制造，酚醛清漆型的多官能环氧树脂，固体成分75%

D 一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物： MT-3501G，张家港东亚迪爱生化学有限公司制

性能评价：

（1）附着力（Pull off test）

将实施例及比较例的碱性显影型树脂组合物，用丝网印刷以使厚度成为40μm的方式整面涂布在形成了2mm的铜线图案的基板上，用热风循环干燥炉在80℃干燥30分钟。冷却至室温后，使用搭载高压水银灯的曝光装置以300mJ/cm^{2}进行图案曝光，接着在1wt%的碳酸钠水溶液、0.2MPa的压力、液温30℃进行60秒显影后，在热风循环干燥炉中进行150℃、60分钟固化。由此制作了具有固化膜的铜电路基板。

此外，准备美国DeFelsko公司PosiTest AT数字显示拉拔式附着力测试仪（可测量金属、混凝土及其他材质涂层的附着力）。使用美国爱玛森康明黏合剂（LOCTITE ABLESTIK 2332-17高强度结构胶）将锭子（尺寸底部直径1cm）（例如图3的示意图所示）粘附固定（在120℃下加热1小时）于上述固化膜的表面，测量将单位面积的固化膜从铜基板分离所需要的拉力，以MPa表示，依照ATSM D4541进行测量。

○：拉力6.0MPa以上

×：拉力不足6.0MPa

（2）耐冷热冲击性

将实施例及比较例的碱性显影型树脂组合物，用丝网印刷以使厚度成为40μm的方式整面涂布在形成了2mm的铜线图案的基板上，用热风循环干燥炉在80℃干燥30分钟。冷却至室温后，使用搭载高压水银灯的曝光装置以400mJ/cm2进行图案曝光，接着在1wt%的碳酸钠水溶液、0.2MPa的压力、液温30℃进行60秒显影后，在热风循环干燥炉中进行150℃、60分钟固化。通过在UV输送炉中以累计曝光量2000mJ/cm2的条件照射紫外线，制作形成了17个具有直角形状的抗蚀剂图案的冷热循环耐裂纹性评价基板。将多个如上

制作的评价基板放入在-40℃和160℃之间进行温度循环的冷热循环机中并设定不同循环次数，进行了耐冷热冲击循环试验（TCT试验）。然后，观察在各个循环次数下的外观，记录没有发生裂纹的最大循环次数（关于有无裂纹的情况可参见图1和图2），其评价基准如下所示。

○：经过1000次以上的循环没有裂纹

△：经过700以上且低于1000次的循环没有裂纹

×：低于700次循环时产生裂纹

由以上可知，通过调整为实施例1~3的组成，可以得到能够获得耐冷热冲击性和附着力均优异的阻焊层的碱性显影型树脂组合物。与此相对，比较例1、2中，由于填料仅使用滑石和二氧化硅，附着力较低，在滑石用量更少的比较例2中，耐冷热冲击性也降低。比较例3仅使用软质复合玻璃粉，虽然提升了附着力，但耐冷热冲击性较低。比较例4仅使用二氧化硅，同样地虽然提升了附着力，耐冷热冲击性较低。比较例5同时使用软质复合玻璃粉和二氧化硅，同样地虽然提升了附着力，耐冷热冲击性较低。

权 利 要 求 书

1. 一种碱性显影型树脂组合物，其特征在于，含有（A）乙烯基酯树脂、（B）光聚合引发剂、（C）玻璃粉、（D）在一分子中具有两个以上的乙烯性不饱和基团的化合物及（E）无机填料，所述（E）无机填料包含滑石，

以重量%计算，所述（C）玻璃粉包含SiO_2：60～65%，Fe_2O_3：0.01～0.02%，Al_2O_3：14～20%，CaO：6～9%，MgO：1～2%，B_2O_3：8～12%，所述（C）玻璃粉的莫氏硬度低于6.5。

2. 根据权利要求1所述的碱性显影型树脂组合物，其特征在于，其还含有除（B）光聚合引发剂和（C）玻璃粉以外的（F）其它添加剂。

3. 根据权利要求1或2所述的碱性显影型树脂组合物，其特征在于，其还含有（G）环氧树脂。

4. 根据权利要求1或2所述的碱性显影型树脂组合物，其特征在于，其还含有（H）有机溶剂。

5. 根据权利要求3所述的碱性显影型树脂组合物，其特征在于，其还含有（H）有机溶剂。

6. 一种光固化性的干膜，其特征在于，其是将权利要求1~5的任一项所述的碱性显影型树脂组合物涂布在载体膜上并干燥而得到的。

7. 一种固化物，其特征在于，其是将如下的涂膜光固化而得到的，所述涂膜为：将权利要求1~5的任一项所述的碱性显影型树脂组合物涂布在铜上并干燥而得到的涂膜；或将该碱性显影型树脂组合物涂布在载体膜上并干燥，将所得光固化性的干膜层压在铜上而得到的涂膜。

8. 一种印刷电路板，其特征在于，其具备将如下的涂膜光固化后进行热固化而得到的固化物，所述涂膜为：将权利要求1~5的任一项所述的碱性显影型树脂组合物涂布在具有铜电路的基材上并干燥而得到的涂膜；或将该碱性显影型树脂组合物涂布在载体膜上并干燥，将所得光固化性的干膜层压在具有铜电路的基材上而得到的涂膜。

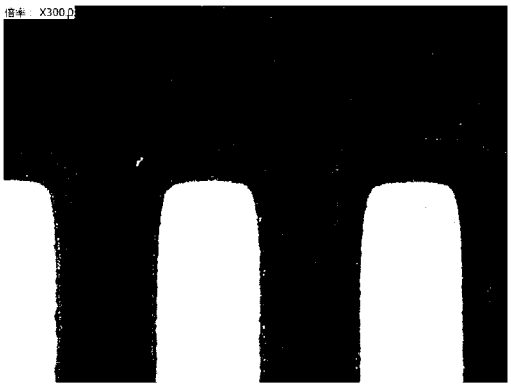


图 1 NG（开裂）



图 2 OK（无开裂）



图 3 锭子示意图

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/142357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/027(2006.01)i; G03F7/00(2006.01)i; G03F7/004(2006.01)i; H05K3/28(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC :G03F H05K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT; CNKI; WPABSC; ENTXTC; WPABS; EXTXT: 太阳油墨, 显影, 滑石, 玻璃粉, 玻璃微球, 玻璃料, 玻璃填料, 摩氏硬度, 莫氏硬度, 软质, 附着力, 粘结力, 粘着力, 粘附力, 黏着力, 粘合力, develop, talc, glass frit, Mohs hardness, MH, soft, adhesion

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104423160 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 18 March 2015 (2015-03-18) description, paragraphs [0012]-[0018] and [0060]	1-8
A	CN 101183215 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 21 May 2008 (2008-05-21) entire document	1-8
A	CN 103045015 A (SHENZHEN VITAYON SCREEN PRINTING EQUIPMENT CO., LTD.) 17 April 2013 (2013-04-17) entire document	1-8
A	CN 106338887 A (SHENZHEN RONGDA PHOTOSENSITIVE SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 January 2017 (2017-01-18) entire document	1-8
A	CN 106814538 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 09 June 2017 (2017-06-09) entire document	1-8
A	CN 110320752 A (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 11 October 2019 (2019-10-11) entire document	1-8

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
12 March 2024	**25 March 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/142357

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	TW 416062 B (TAIYO INK MFG. CO., LTD.) 21 December 2000 (2000-12-21) entire document	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/142357

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 104423160 A	18 March 2015	CN 104423160 B	25 November 2015
CN 101183215 A	21 May 2008	CN 101183215 B	07 December 2011
CN 103045015 A	17 April 2013	CN 103045015 B	11 May 2016
CN 106338887 A	18 January 2017	None	
CN 106814538 A	09 June 2017	None	
CN 110320752 A	11 October 2019	None	
TW 416062 B	21 December 2000	None	

国际检索报告

国际申请号 PCT/CN2023/142357

A. 主题的分类

G03F7/027(2006.01)i；G03F7/00(2006.01)i；G03F7/004(2006.01)i；H05K3/28(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC :G03F H05K

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNTXT;CNKI;WPABSC;ENTXTC;WPABS;EXTXT:太阳油墨，显影，滑石，玻璃粉，玻璃微球，玻璃料，玻璃填料，摩氏硬度，莫氏硬度，软质，附着力，粘结力，粘着力，粘附力，黏着力，粘合力，develop，talc，glass frit，Mohs hardness，MH，soft，adhesion

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104423160 A (太阳油墨制造株式会社) 2015年3月18日 (2015 - 03 - 18) 说明书第[0012]-[0018]、[0060]段	1-8
A	CN 101183215 A (太阳油墨制造株式会社) 2008年5月21日 (2008 - 05 - 21) 全文	1-8
A	CN 103045015 A (深圳市万佳原丝印器材有限公司) 2013年4月17日 (2013 - 04 - 17) 全文	1-8
A	CN 106338887 A (深圳市容大感光科技股份有限公司) 2017年1月18日 (2017 - 01 - 18) 全文	1-8
A	CN 106814538 A (太阳油墨制造株式会社) 2017年6月9日 (2017 - 06 - 09) 全文	1-8
A	CN 110320752 A (太阳油墨制造株式会社) 2019年10月11日 (2019 - 10 - 11) 全文	1-8
A	TW 416062 B (TAIYO INK MFG CO LTD) 2000年12月21日 (2000 - 12 - 21) 全文	1-8

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年3月12日	2024年3月25日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 丁晓燕 电话号码 (+86) 0512-88997437

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/142357

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	104423160	A	2015年3月18日	CN	104423160	B	2015年11月25日
CN	101183215	A	2008年5月21日	CN	101183215	B	2011年12月7日
CN	103045015	A	2013年4月17日	CN	103045015	B	2016年5月11日
CN	106338887	A	2017年1月18日		无		
CN	106814538	A	2017年6月9日		无		
CN	110320752	A	2019年10月11日		无		
TW	416062	B	2000年12月21日		无		