

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95132758

※申請日期：95年09月05日

※IPC分類：

08L101/08, (2006.01)

08K5/33, (2006.01)

G3F7/031, (2006.01)

7/028, (2006.01)

7/16, (2006.01)

H05K3/28, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 樹脂組成物及其硬化物以及使用該等所得印刷配線板

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 太陽油墨製造股份有限公司

(英) TAIYO INK MFG. CO., LTD.

代表人：(中) 1. 釜薙裕一

(英) 1. KAMAYACHI, YUICHI

地 址：(中) 日本國東京都練馬區羽澤二丁目七番一號

(英) 7-1, Hazawa 2-chome, Nerima-ku, Tokyo 176-8508 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 柴崎陽子

(英) SHIBASAKI, YOKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 有馬聖夫

(英) ARIMA, MASAO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ； 2005/09/06 ； 2005-257525 ☒ 有主張優先權

發明專利說明書

公告本

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95132758

※申請日期：95年09月05日

※IPC分類：

08L101/08, (2006.01)

08K5/33, (2006.01)

G3F7/031, (2006.01)

7/028, (2006.01)

7/16, (2006.01)

H05K3/28, (2006.01)

一、發明名稱：

(中) 樹脂組成物及其硬化物以及使用該等所得印刷配線板

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) 太陽油墨製造股份有限公司

(英) TAIYO INK MFG. CO., LTD.

代表人：(中) 1. 釜薙裕一

(英) 1. KAMAYACHI, YUICHI

地 址：(中) 日本國東京都練馬區羽澤二丁目七番一號

(英) 7-1, Hazawa 2-chome, Nerima-ku, Tokyo 176-8508 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 柴崎陽子

(英) SHIBASAKI, YOKO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 有馬聖夫

(英) ARIMA, MASAO

國 籍：(中) 日本

(英) JAPAN

聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

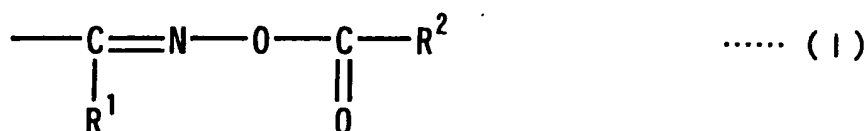
1. 日本 ； 2005/09/06 ； 2005-257525 ☒ 有主張優先權

(4)

發明者等人，爲了達成上述目的而進行致力研究之結果，結果發現含有 (A) 含有羧酸之樹脂、

(B) 含有一般式 (I) 所示之肟酯基的肟酯系光聚合引發劑、

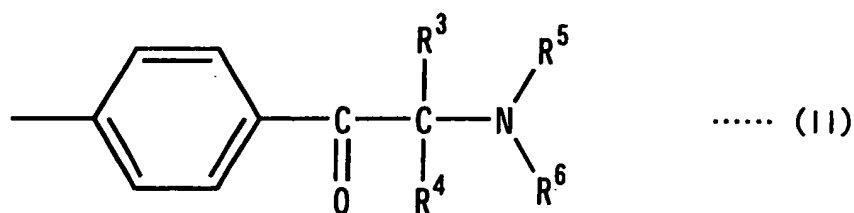
【化 5】



(式中， R^1 爲表示氫原子、碳數 1~7 之烷基、或苯基， R^2 爲表示碳數 1~7 個之烷基、或苯基)

(C) 具有一般式 (II) 所示構造之胺基乙醯苯系光聚合引發劑、

【化 6】



(式中， R^3 、 R^4 爲表示碳數 1~12 個之烷基或芳烷基， R^5 、 R^6 爲表示氫原子、碳數 1~6 個之烷基或結合二個之環狀烷醚基)

(D) 於分子中具有一個以上之乙烯性不飽和基的化合物 (但，含有羧酸之化合物爲除外)

(E) 藍色顏料，

且可經由稀鹼溶液予以顯像的組成物，其塗膜於 400~420nm 波長中的吸光度爲每 25 μm 爲 0.5~1.2 之光硬化性的樹脂組成物，對於 400~420nm 的雷射光可發揮高的光聚合能力，並且取得充分的表面硬化性和深部硬化性

(6)

具有一個以上之乙烯性不飽和基的化合物（但，含有羧酸之化合物為除外）、（E）藍色顏料，可經由稀鹼溶液予以顯像的組成物，其塗膜於 400~420nm 波長中的吸光度為每 25 μ m 為 0.5~1.2 為其特徵的組成物。

即，發現藉由含有前述含有羧酸之樹脂（A）、含有一般式（I）所示之脲酯基的脲酯系光聚合引發劑（B）、一般式（II）所示之胺基乙醯苯系光聚合引發劑（C）、及於分子中具有一個以上之乙烯性不飽和基的化合物（但，含有羧酸之化合物為除外）（D），則可變成以稀鹼水溶液顯像的組成物，更且經由脲酯系光聚合引發劑（B）、胺基乙醯胺系光聚合引發劑（C）、及藍色顏料（E）、則可將其塗膜於 400~420nm 波長中的吸光度，調整至每 25 μ m 為 0.5~1.2，並且可形成表面硬化性和深部硬化性優良的塗膜。

以下，詳細說明關於本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物的各構成成分。

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物中所含之含有羧酸之樹脂（A），可使用分子中含有羧基之公知慣用的樹脂化合物。更且，分子中具有乙烯性不飽和雙鍵之含有羧酸之感光性樹脂（A），由光硬化性和耐顯像性方面而言為更佳。

具體而言，可列舉如下所列之樹脂。

（1）一種含羧酸之樹脂，其係將（甲基）丙烯酸等之不飽和羧酸與具有其他不飽和雙鍵之化合物之一種以上

(7)

，經共聚所得。

(2) 一種含有羧酸之感光性樹脂，其係令(甲基)丙烯酸等不飽和羧酸、與具有其他不飽和雙鍵之化合物之一種以上的共聚物，以(甲基)丙烯酸縮水甘油酯和(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基乙酯等之具有環氧基和不飽和雙鍵之化合物和(甲基)丙烯酸醯氯等，以乙烯性不飽和基為側基加成所得。

(3) 一種含有羧酸之感光性樹脂，其特徵為對(甲基)丙烯酸縮水甘油酯和(甲基)丙烯酸 3,4-環氧環己基乙酯等之具有環氧基和不飽和雙鍵之化合物、與具有其他不飽和雙鍵之化合物的共聚物，以(甲基)丙烯酸等之不飽和羧酸反應，並對生成的二級羥基以多元酸酐反應所得。

(4) 一種含有羧酸之感光性樹脂，其特徵為令順丁烯二酸酐等之具有不飽和雙鍵之酸酐、與具有其他不飽和雙鍵之化合物的共聚物，以(甲基)丙烯酸 2-羥乙酯等之具有羥基和不飽和雙鍵的化合物反應所得。

(5) 一種含有羧酸之感光性樹脂，其特徵為令多官能環氧化合物與(甲基)丙烯酸等之不飽和單羧酸反應，且對生成的羥基以飽和或不飽和多元酸酐反應所得。

(6) 一種含有羥基之含有羧酸之感光性樹脂，其特徵為令聚乙烯醇衍生物等之含有羥基之聚合物，以飽和或不飽和多元酸酐反應後，對生成的羧酸以一分子中具有環氧基和不飽和雙鍵之化合物反應所得。

(8)

(7) 一種含有羧酸之感光性樹脂，其特徵為令多官能環氧化合物、和(甲基)丙烯酸等之不飽和單羧酸、和一分子中具有至少一個醇性羥基、和與環氧基反應之醇性羥基以外之一個反應性基之化合物(例如，二羥甲基丙酸等)的反應產物，以飽和或不飽和多元酸酐反應所得。

(8) 一種含有羧酸之感光性樹脂，其特徵為令一分子中具有至少二個噁丁烷環的多官能噁丁烷化合物以(甲基)丙烯酸等之不飽和單羧酸反應，且對於所得之改質噁丁烷樹脂中的一級羥基以飽和或不飽和多元酸酐反應所得。

(9) 一種含有羧酸之感光性樹脂，其特徵為令多官能環氧樹脂(例如，甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等)以不飽和單羧酸(例如，(甲基)丙烯酸等)反應後，以多元酸酐(例如，四氫苯二甲酸酐等)反應所得之含有羧酸之感光性樹脂，更且，以分子中具有一個環氧乙烷環和一個以上乙烯性不飽和基的化合物(例如，(甲基)丙烯酸縮水甘油酯等)反應所得等，但並非限定於此。

此些例示中較佳者為上述(2)、(5)、(7)、(9)之含有羧酸之感光性樹脂，特別以上述(9)之含有羧酸之感光性樹脂為由光硬化性、硬化塗膜特性之方面而言為佳。

另外，於本說明書中，所謂(甲基)丙烯酸酯為總稱丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其混合物的用語，關於其他類似之表現亦同樣。

(9)

如上述之含有羧酸之樹脂（A）為於骨架-聚合物的側鏈具有多數游離的羧基，故可經由稀鹼水溶液予以顯像。

又，上述含有羧酸之樹脂（A）的酸值為 40～200 mgKOH/g 之範圍，更佳為 45～120 mgKOH/g 之範圍。含羧基之樹脂之酸價未達 40 mgKOH/g 時，鹼顯像困難，另一方面，若超過 200 mgKOH/g，則經由顯像液而進行曝光部的溶解，故線變瘦超出必要，視情況，無法區別曝光部和未曝光部且以顯像液溶解剝離，難以描繪正常的光阻圖案，故為不佳。

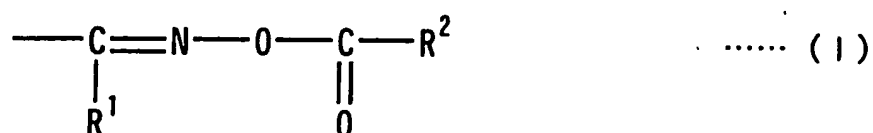
又，上述含有羧酸之樹脂（A）的重量平均分子量為根據樹脂骨架而異，一般為 2,000～150,000，更佳為 5,000～100,000 之範圍為佳。若重量平均分子量為未滿 2,000，則消黏性能差，曝光後之塗膜的耐濕性差且顯像時發生膜減薄，解像度大為變差。另一方面，若重量平均分子量為超過 150,000，則顯像性顯著變差，貯藏安定性差。

此類含有羧酸之樹脂（A）及/或含有羧酸之感光性樹脂（A'）的配合量，於全組成物中，為 20～60 質量%，較佳為 30～50 質量%。少於上述範圍時，塗膜強度降低故為不佳。另一方面，多於上述範圍時，黏度變高，塗佈性等降低故為不佳。

本案發明所用之肟酯系光聚合引發劑（B）為含有下述一般式（I）所示之肟酯基的肟酯系光聚合引發劑，

(10)

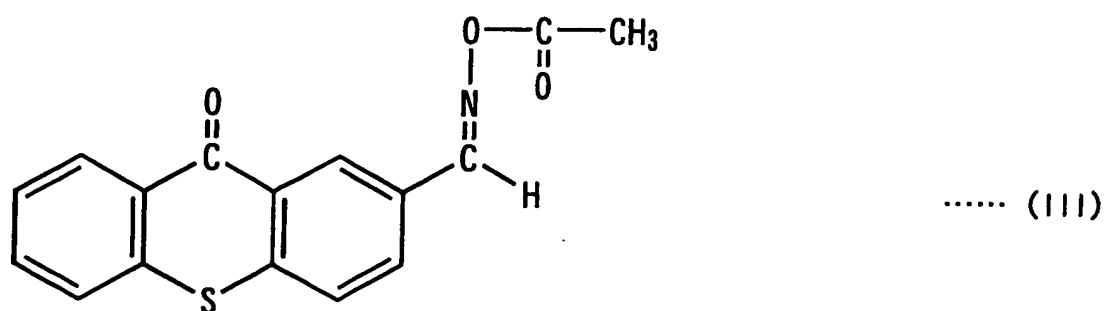
【化 7】



(式中， R^1 為表示氫原子、碳數 1~7 個之烷基、或苯基、 R^2 為表示碳數 1~7 個之烷基、或苯基)

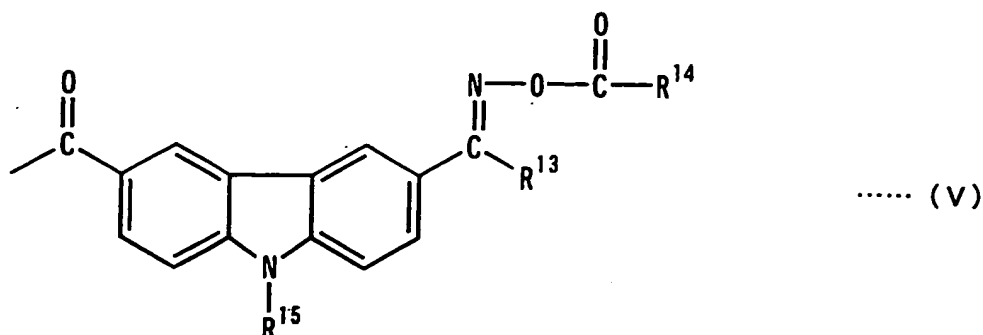
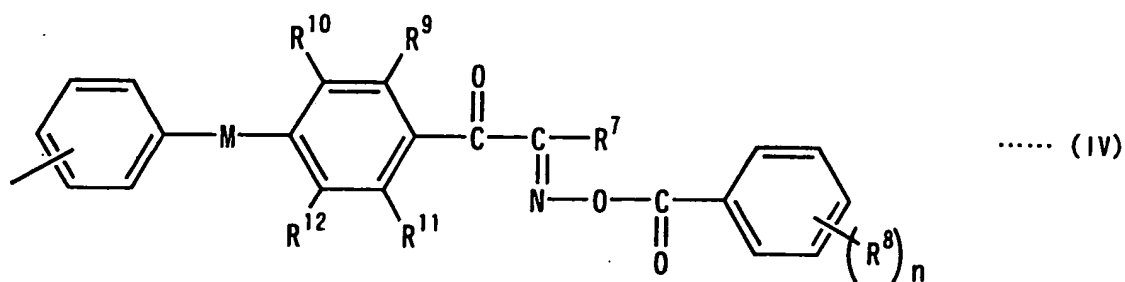
例如，可列舉前述專利文獻 1 所記載者。此類肟酯系光聚合引發劑 (B) 較佳者為下述式 (III) 所示之光聚合引發劑 (2-(乙醯氧亞胺甲基)噻噸-9-酮)、

【化 8】



具有下述一般式 (IV) 所示構造之光聚合引發劑、及
下述一般式 (V) 所示構造之光聚合引發劑

【化 9】



(11)

(式中， R^7 、 R^8 為分別獨立表示碳數 1~12 個之烷基， R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 為分別獨立表示氫原子或碳數 1~6 個之烷基， n 為表示 0~5 之整數。 R^{13} 為表示氫原子或碳數 1~12 個之烷基， R^{14} 、 R^{15} 為表示碳數 1~12 個之烷基)。市售品可列舉 Ciba Specialty Chemicals 公司製之 CGI-325、Irugacure OXE01、Irugacure OXE 02。此些肪酯系光聚合引發劑可單獨或組合使用二種以上。

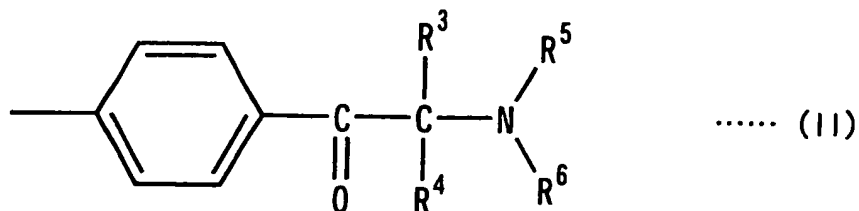
含有此類肪酯系光聚合引發劑 (B) 之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物為單獨塗佈至印刷配線板等之銅上之情況，於與銅之界面與銅原子反應，具有令作為光聚合引發劑之機能失活的問題，必須與後述之胺基乙醯苯系光聚合引發劑 (C) 併用。

此類肪酯系光聚合引發劑 (B) 的配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂 (A) 100 質量份，為 0.01~10 質量份，較佳為 0.01~5 質量份之比例。肪酯系光聚合引發劑 (B) 的配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂 (A) 100 質量份，若未滿 0.01 質量份，則經由光令分子中具有一個以上乙烯性不飽和基的化合物 (D)、及含有羧酸之樹脂 (A) 的硬化不夠充分，硬化被膜的吸濕性變高且 PCT 耐性易降低，又，焊料耐熱性和耐無電解鍍層性亦易變低。另一方面，肪酯系光聚合引發劑 (B) 之配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂 (A) 100 質量份，超過 10 質量份時，易發生硬化塗膜之形狀為比照射雷射光之部分更大感光 (暈光) 的現象，更且亦難取得硬化深度，故為不佳。

(12)

本發明所用之具有下述一般式 (II) 構造之胺基乙醯
 苯系光聚合引發劑 (C) ,

【化 10】



(式中, R^3 、 R^4 為表示碳數 1~12 個之烷基或芳烷基
 , R^5 、 R^6 為表示氫原子、碳數 1~6 個之烷基或結合二個
 之環狀烷醚基)

可列舉例如 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉胺
 基丙酮-1、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁烷-1-
 酮、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎
 啉基)苯基]-1-丁酮、N,N-二甲胺基乙醯苯等。市售品可
 列舉 Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Irugacure 907、
 Irugacure 369、Irugacure 379 等。

此類胺基乙醯苯系光聚合引發劑 (C) 不會阻礙前述
 肟酯系光聚合引發劑 (B) 的聚合, 更且, 進行彌補前述
 肟酯系光聚合引發劑 (B) 於銅上因熱造成失活之現象的
 作用。

此類胺基乙醯苯系光聚合引發劑 (C) 的配合量, 相
 對於前述含有羧酸之樹脂 (A) 100 質量份, 為 0.1~30 質
 量份、較佳為 0.5~15 質量份之比例。胺基乙醯苯系光聚
 合引發劑 (C) 的配合量, 相對於前述含有羧酸之樹脂 (A)
) 100 質量份, 若未滿 0.1 質量份, 則於酮上之光硬化性
 不足, 塗膜剝離, 且耐藥品性等之塗膜特性降低, 故為不

(13)

佳。另一方面，胺基乙醯苯系光聚合引發劑（C）的配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂（A）100 質量份，超過 30 質量份時，令耐熱性和電性特性降低故為不佳。

又，本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物，可含有三級胺化合物和二苯酮化合物作為光引發輔助劑。此類三級胺類可列舉乙醇胺類、4,4'-二甲胺基二苯酮（日本曹達公司製 Nissocure MABP）、4,4'-二乙胺基二苯酮（保土之谷化學工業製 EAB）、4-二甲胺基苯甲酸乙酯（日本化藥公司製 Kayacure EPA）、2-二甲胺基苯甲酸乙酯（International Biosynthetic 公司製 Quantacure DMB）、4-二甲胺基苯甲酸（正丁氧基）乙酯（International Biosynthetic 公司製 Quantacure BEA）、對-二甲胺基苯甲酸異戊基乙酯（日本化藥公司製 Kayacure DMBI）、4-二甲胺基苯甲酸 2-乙基己酯（Van Dyk 公司製 Esolol 507）等。此些公知慣用之三級胺化合物可單獨或使用二種以上的混合物。

其中，特別以 4,4'-二甲胺基二苯酮和 4,4'-二乙胺基二苯酮等二烷胺基二苯酮（F）為佳。特別，以 4,4'-二乙胺基二苯酮為毒性少，且較佳使用。其理由為於波長 400 ~ 420nm 之區域具有大的吸收，對後述之吸光度造成大影響並且達成本發明目的之表面硬化性和硬化深度。

此類二烷胺基二苯酮（F）的配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂（A）100 質量份，為 5 質量份以下，較佳為 0.01 ~ 5 質量份，更佳為 0.1 ~ 2 質量份之比例。二烷胺

(14)

基二苯酮（F）的配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂（A）100 質量份超過 5 質量份時，因為電性特性降低故為不佳。

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物，再視需要，亦可併用苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻異丙醚等之苯偶姻與苯偶姻烷醚類；乙醯苯、2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯、2,2-二乙氧基-2-苯基乙醯苯、1,1-二氯乙醯苯等之乙醯苯類；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-第三丁基蒽醌、1-氯蒽醌等之蒽醌類；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；乙醯苯二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等之縮酮類；二苯酮、4-苯甲醯二硫苯、4-苯甲醯-4-甲基二硫苯、4-苯甲醯-4'-乙基二硫苯、4-苯甲醯-4'-丙基二硫苯等之二苯酮類或咕噸酮類；2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基氧化膦等之氧化膦類等之公知慣用的光聚合引發劑。

其中，特佳者為併用 4-苯甲醯-4'-甲基二硫苯，更佳者為 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系光聚合引發劑，由高感度化之方面而言為佳。此類光聚合引發劑、及光引發輔助劑的配合量為與前述肪酯系光聚合引發劑（B）、胺基乙醯苯系光聚合引發劑（C）、烷胺基二苯酮（F）的總量，相對於前述含有羧酸之樹脂（A）100 質量份，為 20 質量份以下之範圍。多於上述範圍時，令電性特性降低，故為不佳。

(15)

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物所用之分子中具有一個以上乙烯性不飽和基的化合物(D) (但, 前述含有羧酸之感光性樹脂(A')之含有羧酸的化合物為除外), 為經由活性能量線照射, 而光硬化, 係令前述含有羧酸之樹脂(A)於鹼性水溶液中不溶化、或幫助不溶化之物質。

此類化合物(D)可列舉丙烯酸 2-羥乙酯、丙烯酸 2-羥丙酯等之丙烯酸羥烷酯類; 乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等之二元醇的單或二丙烯酸酯類; N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N,N-二甲胺丙基丙烯醯胺等之丙烯醯胺類; 丙烯酸 N,N-二甲胺乙酯、丙烯酸 N,N-二甲胺丙酯等之丙烯酸胺烷酯類; 己二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、三羥乙基異氰脲酸酯等之多元醇或其環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物等之多價丙烯酸酯類; 丙烯酸苯氧酯、雙酚 A 二丙烯酸酯、及其酚類之環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物等之丙烯酸酯類; 甘油二縮水甘油醚、甘油三縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、三縮水甘油基異氰脲酸酯等之縮水甘油醚的丙烯酸類; 及蜜胺丙烯酸酯、及/或對應上述各丙烯酸酯的各甲基丙烯酸酯類。其中, 特別以分子中具有二個以上乙烯性不飽和基之化合物之多官能(甲基)丙烯酸酯化合物為光硬化性優良, 故為佳。

更且, 可列舉令雙酚 A、雙酚 F 型環氧樹脂、苯酚及甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等之多官能環氧樹脂、以丙烯酸

(16)

反應的環氧丙烯酸酯樹脂、和再於此環氧丙烯酸酯樹脂的羥基，以季戊四醇三丙烯酸酯等之羥基丙烯酸酯和異佛爾酮二異氰酸酯等之二異氰酸酯的半胺基甲酸乙酯化合物反應的環氧胺基甲酸乙酯丙烯酸酯化合物。此類環氧丙烯酸酯系樹脂不會令指觸乾燥性降低，且可提高光硬化性。

此類分子中具有一個以上乙烯性不飽和基之化合物（D）的配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂（A）100 質量份，為 5～100 質量份，更佳為 10～70 質量份之比例。前述配合量為未滿 5 質量份時，光硬化性降低，且難經由活性能量線照射後之鹼性顯像，形成圖案，故為不佳。另一方面，超過 100 質量份時，對於鹼性水溶液的溶解性降低，且塗膜變脆，故為不佳。

本發明之特徵之一的藍色顏料（E），為使用通常的著色顏料，但於本發明中使用 400～420nm 之雷射光時，發現以添加藍色顏料（例如，酞菁藍）者可在較低曝光量下取得光澤感度。

此藍色顏料（例如，酞菁藍系顏料）之增感效果的理由並未闡明，但已知例如於本發明範圍之每 25 μm 的吸光度為 0.5 μm 下的樹脂組成物中，添加酞菁藍，則吸光度僅在 0.5 以上即可同時以低曝光量取得充分的表面硬化性和硬化深度。又，此增感效果對於表面的反應性（光澤改善）具有效果，硬化深度為相反地變差。即，進行反應雷射光的舉動。此舉動對於光阻形狀的安定化亦為有效。

例如，觀察光阻的剖面形狀時，不含有酞菁藍，且吸

(18)

二個以上噁丁烷基的化合物，即多官能噁丁烷化合物（G-2）、分子內具有二個以上硫醚基的化合物，即環硫化物樹脂等。

前述多官能性環氧化合物（G-1）可列舉例如 Japan Epoxy Resin 公司製之 Epicoat 828、Epicoat 834、Epicoat 1001、Epicoat 1004、大日本油墨化學工業公司製之 Epiclone 840、Epiclone 850、Epiclone 1050、Epiclone 2055、東都化成公司製之 Epotote 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、Ciba Specialty Chemicals 公司之 Ararudide 6071、Ararudide 6084、Ararudide GY 250、Ararudide GY 260、住友化學工業公司製之 Sumiepoxy 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；Japan Epoxy Resin 公司製之 Epicoat YL 903、大日本油墨化學工業公司製之 Epiclone 152、Epiclone 165、東都化成公司製之 Epotote YDB-40、YDB-500、Dow Chemical 公司製之 D.E.R. 542、Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Ararudide 8011、住友化學工業公司製之 Sumiepoxy 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；Japan Epoxy Resin 公司製之 Epicoat 152、Epicoat 154、Dow Chemical 公司製之 D.E.N. 431、D.E.N. 438、

(19)

大日本油墨化學工業公司製之 Epiclone N-730、Epiclone N-770、Epiclone N-865、東都化成公司製之 Epotate YDCN-701、YDCN-704、Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Ararudide ECN 1235、Ararudide ECN 1273、Ararudide ECN 1299、Ararudide XPY 307、日本化藥公司製之 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、住友化學工業公司製之 Sumiepoxy ESCN-195X、ESCN-220、旭化成工業公司製之 A.E.R.ECN-235、ECN-299 等（均為商品名）之酚醛清漆型環氧樹脂；大日本油墨化學工業公司製之 Epiclone 830、Japan Epoxy Resin 公司製 Epicoat 807、東都化成公司製之 Epotote YDF-170、YDF-175、YDF-2004、Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Ararudide XPY 306 等（均為商品名）之雙酚 F 型環氧樹脂；東都化成公司製之 Epotote ST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等之氫化雙酚 A 型環氧樹脂；Japan Epoxy Resin 公司製之 Epicoat 604、東都化成公司製之 Epotote YH-434、Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Ararudide MY 720、住友化學工業公司製之 Sumiepoxy ELM-120 等（均為商品名）之縮水甘油胺型環氧樹脂；Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Ararudide CY-350（商品名）等之乙內醯脲型環氧樹脂；Diacel 化學工業公司製之 Seroxide 2021、Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Ararudide CY175、CY179 等（均為商品名）之脂環式環氧樹脂；Japan Epoxy Resin 公司製之 YL-933、Dow

(20)

Chemicals 公司製之 T.E.N.、EPPN-501、EPPN-502 等（均為商品名）之三羥苯基甲烷型環氧樹脂；Japan Epoxy Resin 公司製之 YL-6045、YX-4000、YL-6121（均為商品名）等之雙二甲苯基二醇型或聯苯酚型環氧樹脂或其混合物；日本化學公司製 EBPS-200、旭電化工業公司製 EPX-30、大日本油墨化學工業公司製之 EXA-1514（商品名）等之雙酚 S 型環氧樹脂；Japan Epoxy Resin 公司製之 Epicoat 157S（商品名）等之雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；Japan Epoxy Resin 公司製之 Epicoat YL-931、Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Ararudide 163 等（均為商品名）之四苯酚乙烷型環氧樹脂；Ciba Specialty Chemicals 公司製之 Ararudide PT810、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；日本油脂公司製 Brenner DGT 等之二縮水甘油基苯二甲酸酯樹脂；東都化成公司製 ZX-1063 等之四縮水甘油基二甲苯酚乙烷樹脂；新日鐵化學公司製 ESN-190、ESN-360、大日本油墨化學工業公司製 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等之含有萘基之環氧樹脂；大日本油墨化學工業公司製 HP-7200、HP-7200H 等之具有二環戊二烯骨架的環氧樹脂；日本油脂公司製 CP-50S、CP-50M 等之縮水甘油基甲基丙烯酸酯共聚系環氧樹脂；及環己基馬來醯亞胺與縮水甘油基甲基丙烯酸酯之共聚環氧樹脂；環氧改質之聚丁二烯橡膠衍生物（例如 Diacel 化學工業製 PB-3600 等）、CTBN 改質環氧樹脂（例如東都化成公司製之 YR-102、YR-450

(21)

等)等，但並非限定於此。其中特別以酚醛清漆型環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、雙酚 A 型環氧樹脂或其混合物為佳。

前述多官能噁丁烷化合物 (G-2) 可列舉雙[3-甲基-3-噁丁基甲氧基]甲基]醚、雙[(3-乙基-3-噁丁基甲氧基)甲基]醚、1,4-雙[(3-甲基-3-噁丁基甲氧基)甲基]苯、1,4-雙[(3-乙基-3-噁丁基甲氧基)甲基]苯、(3-甲基-3-噁丁基)甲基丙烯酸酯、(3-乙基-3-噁丁基)甲基丙烯酸酯、(3-甲基-3-噁丁基)甲基甲基丙烯酸酯、(3-乙基-3-噁丁基)甲基甲基丙烯酸酯和其低聚物或共聚物等之多官能噁丁烷類、及噁丁烷醇與酚醛清漆樹脂、聚(對-羥苯乙烯)、卡型雙酚類、杯芳烴類、杯間苯二酚芳烴類、或矽倍半噁烷等之具有羥基之樹脂的醚化物等。此外，亦可列舉具有噁丁烷環之不飽和單體與(甲基)丙烯酸烷酯的共聚物等。

前述分子中具有二個以上之環狀硫醚基的化合物可列舉例如 Japan Epoxy Resin 公司製之雙酚 A 型環硫化物樹脂 YL 7000 等。又，使用同樣之合成方法，亦可使用酚醛清漆型環氧樹脂之環氧基的氧原子以硫原子取代的環硫化物樹脂等。

經由此類環狀(硫)醚(G)，則賦予耐熱性時的配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂的羧基 1 當量，為 0.6~2.0 當量，較佳為 0.8~1.5 當量之範圍。環狀(硫)醚(G)的配合量少於上述範圍時，羧基為殘留，且耐熱性

(22)

、耐鹼性、電性絕緣性等降低，故為不佳。另一方面，超過上述範圍時，低分子量之環狀（硫）醚（G）為殘存，令塗膜之強度等降低，故為不佳。

使用上述環狀（硫）醚化合物（G）時，含有熱硬化觸媒為佳。此類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-氰乙基-2-苯基咪唑、1-（2-氰乙基）-2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑衍生物；雙氰胺、苄基二甲胺、4-（二甲胺基）-N,N-二甲基苄胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苄胺、4-甲基-N,N-二甲基苄胺等之胺化合物、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等之肼化合物；三苯膦等之磷化合物等，或市售物質例如四國化成工業公司製之 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ（均為咪唑系化合物的商品名）、Sunapplo 公司製之 U-CAT3503N、U-CAT3502T（均為二甲胺之嵌段異氰酸酯化合物的商品名）、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002（均為二環式脒化合物及其鹽）等。特別，並非限定於此，若為環氧樹脂和噁丁烷化合物之熱硬化觸媒、或促進環氧基及/或噁丁基與羧基之反應者即可，可單獨或混合使用二種以上亦無妨。又，亦可使用作為密黏性賦予劑的胍胺、乙醯胍胺、苯并胍胺、蜜胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧乙基-S-三吡、2-乙烯基-2,4-二胺基-S-三吡、2-乙烯基-4,6-二胺基-S-三吡-異氰脲酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧乙基-S-三吡-異氰脲酸加成物等之 S-三吡衍生物，較佳為將此些亦可作為密

(23)

黏性賦予劑的化合物與前述熱硬化觸媒併用。

此些熱硬化觸媒之配合量為以通常的份量比例即為充分，例如相對於含有羧酸之樹脂（A）或環狀（硫）醚化合物（G）100 質量份，為 0.1～20 質量份，較佳為 0.5～15.0 質量份之比例。

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物，為为了提高塗膜的物理強度等，視需要，可配合充填劑。此類充填劑可使用公知慣用之無機或有機充填劑，特別以硫酸鋇、球狀二氧化矽及滑石為較佳使用。更且，亦可使用於前述具有一個以上乙烯性不飽和基之化合物（D）和前述多官能環氧樹脂（G-1）中分散納米二氧化矽的 Hanse-Chemie 公司製的 NANOCRYL（商品名）XP 0396、XP 0596、XP 0733、XP 0746、XP 0765、XP 0768、XP 0953、XP 0954、XP 1045（均為製品等級名）、和 Hanse-Chemie 公司製之 NANOPOX（商品名）XP 0516、XP 0525、XP 0314（均為製品等級名）。

其可單獨或配合二種以上。

此些充填劑的配合量，相對於前述含有羧酸之樹脂（A）100 質量份，為 300 質量份以下，較佳為 0.1～300 質量份，更佳為 0.1～150 質量份之比例。前述充填劑之配合量超過 300 質量份時，組成物的黏度變高且印刷性降低，硬化性變脆故為不佳。

更且，本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物，為合成前述含有羧酸之樹脂（A）和調整

(24)

組成物，或爲了調整於基板和載體薄膜塗佈之黏度，可使用有機溶劑。

此類有機溶劑可列舉酮類、芳香族烴類、二元醇醚類、二元醇醚醋酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴類、石油系溶劑等。更具體而言，爲甲基乙基酮、環己酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等之芳香族烴類；溶纖劑、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇單乙醚等之二元醇醚類；醋酸乙酯、醋酸丁酯、二丙二醇甲醚醋酸酯、丙二醇乙醚醋酸酯、丙二醇丁醚醋酸酯等之酯類；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等之醇類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴類；石油醚、石腦油、氫化石腦油、溶劑石腦油等之石油系溶劑等。

此類有機溶劑可單獨或使用二種以上之混合物。

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物，再視需要，可配合氫醌、氫醌單甲醚、第三丁基兒茶酚、焦棓酚、吩吡等之公知慣用的熱抑制劑、微粉二氧化矽、有機膨潤土、蒙脫石等之公知慣用的增黏劑、聚矽氧系、氟系、高分子系等之消泡劑及/或勻塗劑、咪唑系、噻唑系、三唑系等之矽烷偶合劑等之公知慣用的添加劑類。

又，本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物，在不會對解像性等造成不良影響之範圍內，可添加藍色顏料以外的著色顏料。

(25)

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物，例如以前述有機溶劑調整至適於塗佈方法的黏度，並於基材上，以浸塗法、流塗法、輥塗法、棒塗法、網版印刷法、幕塗法等之方法予以塗佈，並於約 60~100℃ 之溫度下令組成物中所含之有機溶劑揮發乾燥（假乾燥），則可形成消黏的塗膜。又，將上述組成物於載體薄膜上塗佈、乾燥並以薄膜型式捲繞者貼至基材上，則可形成樹脂絕緣層。其後，以直接描畫裝置（雷射直接描畫裝置）描畫圖案，或以接觸式（或非接觸方式），透過形成圖案之光罩以活性能量線選擇性曝光，且將未曝光部以稀鹼水溶液（例如 0.3~3% 碳酸蘇打水溶液）予以顯像形成光阻圖案。更且，於含有熱硬化性成分時，例如於約 140~180℃ 之溫度中加熱令其熱硬化，使得前述含有羧酸之樹脂（A）的羧基、與分子中具有二個以上環狀醚基及/或環狀（硫）醚基之熱硬化性成分（G）反應，形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密黏性、電性特性等之各特性優良的硬化塗膜。

上述基材可列舉使用紙酚、紙環氧、玻璃布環氧、玻璃聚醯亞胺、環氧布/非織布環氧、玻璃布/紙環氧、合成纖維環氧、氟・聚乙烯・PPO・氰酸酯等之高周波電路用貼銅層合板等之材質者且全部等級（FR-4 等）的貼銅層合板，其他之聚醯亞胺薄膜、PET 薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

將本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂

(26)

組成物塗佈後所進行的揮發乾燥，可使用熱風循環式乾燥爐、IR 爐、熱板、對流烤爐等（使用具備以蒸氣之空氣加熱方式之熱源令乾燥機內的熱風予以向流接觸的方法及由管嘴吹送至支撐體的方式）進行。

上述活性能量線照射所用之曝光機為如前述般，可使用直接描畫裝置（例如根據來自電腦之 CAD 數據直接以雷射光描繪畫像的雷射直接描畫裝置）。活性能量線若使用最大波長為 $400 \sim 420\text{nm}$ 範圍之雷射光即可。又，其曝光量為根據膜厚等而異，一般為 $2 \sim 100\text{mJ/cm}^2$ ，較佳為 $5 \sim 60\text{mJ/cm}^2$ ，更佳為 $10 \sim 30\text{mJ/cm}^2$ 之範圍內。上述直接描畫裝置例如可使用 Pentax 公司製，日立 Viamecanix 公司製，Ball Semiconductor 公司製等，且任一種裝置均可使用。

前述顯像方法為浸漬法、淋洗法、噴霧法、刷塗法等，顯像液可使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨、氫氧化四甲基銨等之鹼性水溶液。

[實施例]

以下，示出實施例及比較例具體說明本發明，但本發明不被下述實施例所限定。

合成例 1

於具備攪拌機、溫度計、迴流冷卻管、滴下漏斗及氮氣導入管的 2 公升可分離式燒瓶中，裝入甲酚酚醛清漆型

(27)

環氧樹脂（日本化藥（股）製，EOCN-104S，軟化點 92°C ，環氧當量 = 220 克/當量）660 克、卡必醇醋酸酯 421.3 克、及溶劑石腦油 180.6 克，並於 90°C 中加熱、攪拌，並溶解。其次，暫時冷卻至 60°C ，加入丙烯酸 216 克、三苯膦 4.0 克、甲基氫醌 1.3 克，並於 100°C 反應 12 小時，取得酸值為 0.2mgKOH/g 的反應產物。於其中裝入四氫苯二甲酸酐 241.7 克，並於 90°C 中加熱，反應 6 小時。如此，取得非揮發成分 65 質量%，固形成分酸值 = 77mgKOH/g 、雙鍵當量（不飽和基每 1 莫耳之樹脂的克重量）= 400 克/當量，重量平均分子量 = 7,000 之含有羧酸之感光性樹脂（A'）的溶液。以下，將此含有羧酸之感光性樹脂的溶液，稱為 A-1 清漆。

合成例 1

於具備攪拌機、溫度計、迴流冷卻管、滴下漏斗及氮氣導入管的 2 公升可分離式燒瓶中，裝入鄰-甲酚酚醛清漆型環氧樹脂（環氧當量 = 215 克/當量，於一分子中具有平均 6 個苯酚核）430 克及丙烯酸 144 克（2 莫耳）。一邊攪拌一邊加熱至 120°C 為止，依舊保持於 120°C 且繼續反應 10 小時。將反應產物暫時冷卻至室溫，加入琥珀酸酐 190 克（1.9 莫耳），並於 80°C 加熱反應 4 小時。再度，將此反應產物冷卻至室溫。此產物固形成分的酸值為 139mgKOH/g 。

於此溶液中加入甲基丙烯酸縮水甘油酯 85.2 克（0.6

(31)

性能評價：

<吸光度>

於吸光度的測定上，使用紫外線可見光分光光度計（日本分光股份有限公司製 Ubest-V-570DS）、及積分球裝置（日本分光股份有限公司製 ISN-470）。將實施例 1～7 及比較例 1～7 之光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物於玻璃板上以塗佈器塗佈後，使用熱風循環式乾燥爐於 80℃ 乾燥 30 分鐘，於玻璃板上製作光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物的乾燥塗膜。使用紫外線可見光分光光度計及積分球裝置，以塗佈光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物之玻璃板相同之玻璃板，測定於 500～300nm 中的吸光度基線。測定所製作之附有乾燥塗膜之玻璃板的吸光度，並由基線則可算出乾燥塗膜的吸光度，取得於目的光波長 405nm 中的吸光度。爲了防止塗佈膜厚不齊所造成的吸光度不齊，乃令此作業以四階段改變塗佈器的塗佈厚進行，作成塗佈厚與 405nm 中之吸光度的空白組，並由其近似式算出膜厚 25 μ m 之乾燥塗膜的吸光度，視爲各別之吸光度。

其評價結果示於表 2。

<最適曝光量>

將貼銅之層合基板以研磨輥研磨後，水洗、乾燥，並將前述實施例 1～7 及比較例 1～7 之光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物以網版印刷法予以塗佈，並以 80℃ 之熱風循環式乾燥爐乾燥 30 分鐘。乾燥後，透過光罩（Eastman

(32)

Coduct 公司製，Step Tablet No.2），使用搭載波長 405nm 之藍紫雷射光的直接描畫裝置予以曝光。將照射者視為試驗片，且以噴霧壓 0.2MPa 之顯像液（碳酸鈉水溶液）進行 60 秒鐘之顯像後，目視判定殘存塗膜的段數。將殘存塗膜之段數為 6 段的曝光量，視為最適曝光量。

其評價結果示於表 2。

<表面硬化性>

將同上述最適曝光量製作之基板，未以光罩予以曝光且同上述顯像取得顯像塗膜。曝光量為以上述最適曝光量評價所得的曝光量。將顯像塗膜以高壓水銀燈照射 1000 mJ/cm² 之紫外線後，進行 150℃，60 分鐘的熱硬化取得硬化塗膜。如此處理所得之硬化塗膜的表面硬化性，使用光澤度計 Microtriglose（Biggadoner 公司製）評價 60° 時的光澤度。評價基準為顯像後之光澤度 50 以上視為良好，光澤度未滿 50 視為不良。

其評價結果示於表 2。

<剖面形狀>

將實施例 1～7 及比較例 1～7 之光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物，以線/空間為 300/300、銅厚 50 μm 之電路圖案基板以研磨輥研磨後，水洗、乾燥後以網版印刷法予以塗佈，並以 80℃ 之熱風循環式乾燥爐乾燥 30 分鐘。乾燥後，使用搭載波長 405nm 之藍紫雷射光的直接描畫裝置

(33)

予以曝光。曝光圖案為使用於基部描畫 20/30/40/50/60/70/80/90/100 μm 線的圖案。曝光量以上述最適曝光量評價所得的曝光量。曝光後，以碳酸鈉水溶液進行顯像形成圖案，並以高壓水銀燈照射 1000mJ/cm 之紫外線後，進行 150℃，60 分鐘的熱硬化取得硬化塗膜。觀察硬化塗膜之設計值 100 μm 線部的交叉部分。

如圖面記載此形狀之模型圖般，分成 A～E 之五階段評價。圖面為示出發生如下現象時的模型圖。特別，A 評價之情況，由設計值之偏差於上部、下部均為 5 μm 以內。其結果示於表 2。

A 評價：如設計寬的理想狀態

B 評價：因耐顯像性不足等發生表面層的侵蝕

C 評價：下旋狀態

D 評價：因暈光作用等發生線變粗

E 評價：發生表面層的線變粗和下旋

[表 2]

	實施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
吸光度	0.63	0.82	0.92	0.71	0.72	0.74	0.75	0.29	0.66	0.35	0.87	0.39	1.32	1.25
適切曝光量(mJ/cm ²)	50	50	50	80	70	70	60	30	30	100<	100<	50	100<	90
表面硬化性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	不良	良好	不良	不良	不良	良好	良好
形狀	A	A	A	A	A	A	A	A	E	C	不可顯像	A	E	E

五、中文發明摘要

發明之名稱：樹脂組成物及其硬化物以及使用該等所得印刷配線板

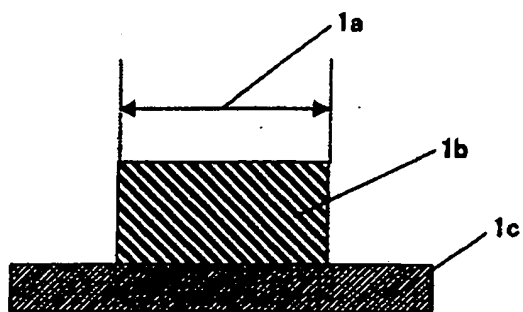
[課題]提供對於 400~420nm 之雷射光可發揮高的光聚合能力，並且取得充分的表面硬化性和深部硬化性，更且熱安定性優良的光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物、及其硬化物及使用該等形成圖型的印刷配線板。

[解決手段]含有 (A) 含有羧酸之樹脂、(B) 含有一般式 (I) 所示之𣎵酯基的𣎵酯系光聚合引發劑、(C) 具有一般式 (II) 所示構造之胺基乙醯苯系光聚合引發劑、(D) 分子中具有一個以上之乙烯性不飽和基的化合物、及 (E) 藍色顏料，且可經由稀鹼溶液予以顯像的組成物，其塗膜於 400~420nm 波長中的吸光度為每 25 μ m 為 0.5~1.2。

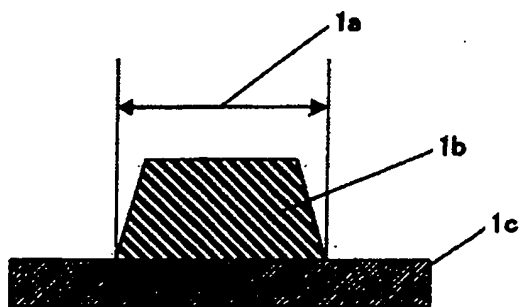
六、英文發明摘要

發明之名稱：

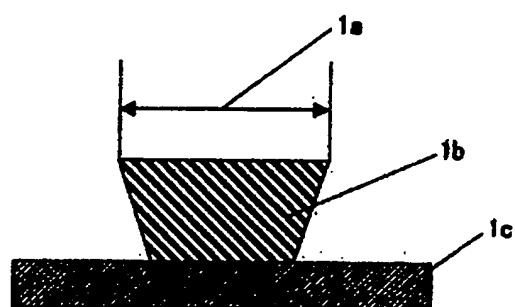
A評價之形狀的模型圖



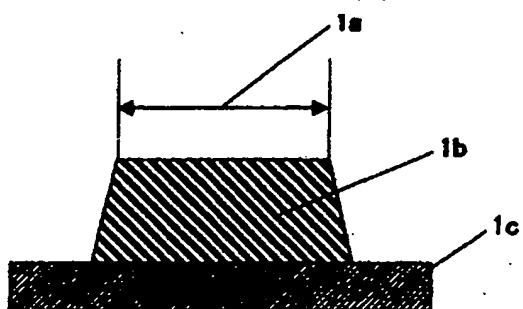
B評價之形狀的模型圖



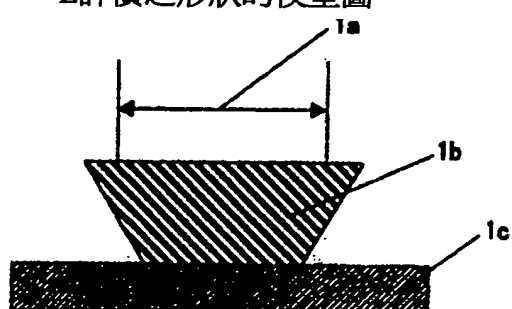
C評價之形狀的模型圖



D評價之形狀的模型圖



E評價之形狀的模型圖



七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式： 無

(1)

九、發明說明

99年1月28日修正替換頁

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於作為製造印刷配線板所用之蝕刻光阻和阻焊劑(solder resist)、及作為各種電子構件之絕緣樹脂層之有用的光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物，及其硬化物以及使用該等所得之印刷配線板，更詳言之，係關於可經由最大波長為 400～420nm 之藍紫雷射光振動光源硬化所得之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物及其硬化物以及使用該等所得之印刷配線板。

【先前技術】

以往，在印刷配線板的最外層，形成阻焊劑膜。所謂阻焊劑，係為覆蓋印刷配線板之表面，於焊料被覆和構件裝配時，防止於電路表面附著不必要之焊料的保護塗層材。更且，永久保護膜係為具有保護印刷配線板之銅箔電路免受濕度和塵埃，同時保護電路免受電性麻煩的絕緣體機能，係為耐藥品性、耐熱性優良，且亦可承受加以焊料時的高熱和鍍金的保護皮膜。阻焊劑的形成方法一般為使用透過光罩圖型照射活性能量線，形成圖案之光微影法。

近年來，作為省資源或省能量之考慮環境的光微影法，已實用以雷射光作為光源的直接描畫方式（雷射直接描畫）。所謂直接描畫裝置，為對於已形成雷射光感光之光硬化性樹脂組成物膜的印刷配線板，將圖案數據直接以高

(2)

速雷射光予以描畫的裝置。其特長為不必要光罩圖案，可縮短製造步驟和大幅削減費用，為適於多品種小批次、短收藏期的手法。

直接描畫裝置因為無法如先前之光罩圖案曝光般令曝光部全面同時曝光，故為了取得與先前之光罩圖案曝光同等的曝光時間，乃必須於高速下曝光。更且，先前之光罩圖案曝光所使用的光源為金屬鹵素燈等之波長為廣至 300 ~ 420nm 者，相對地，直接描畫裝置的波長為依據所用之光源而異，通常為單一波長的光線。例如，藍紫雷射光的波長為 405nm 附近。

但是，即使將先前的阻焊劑，使用波長 405nm 附近的直接描畫裝置予以曝光，亦無法形成可取得阻焊劑所要求之耐熱性和絕緣性的塗膜。其理由為先前之阻焊劑所含有的光聚合引發劑為 α -乙醯苯系引發劑，對於 400 ~ 420nm 的吸收低，僅以 405nm 之單一波長光線無法令光聚合起始能力充分，且必須非常多的曝光時間。因此，由先前之光聚合引發劑所構成的光聚合性組成物，其使用受到顯著限定。

於是，提案出即使以 405nm 之單一波長光線亦可發揮高的光聚合能力的光聚合引發劑、和使用此光聚合引發劑的組成物（例如，參照專利文獻 1、及專利文獻 2）。但是，此些技術，雖然即使以 405nm 的單一光線亦可確實發揮充分的光聚合能力，但無法同時取得深部硬化性和表面硬化性，更且於熱處理後因電路上之光聚合引發劑的失活

99年1月8日修 正替換頁

(3)

令感度顯著降低，於銅電路上產生剝離之問題。

又，以雷射光形成直描畫像，一般因為於大氣環境氣化下進行，故易因氧氣引起反應阻礙，且於曝光後除去不要部分的顯像步驟中，變成除去必要部分的阻劑表面部，結果具有易引起光澤不良的問題。更且，印刷配線板的保護在目的之阻焊劑中，光澤的不良不僅為外觀不良的問題，且因為本來應該反應之部分的反應並未充分，故其皮膜表面為耐藥品性差，更且亦引起電性特性差的問題。

[專利文獻 1]特開 2001-235858 號公報（申請專利之範圍）

[專利文獻 2]國際公開 WO 02/096969 號公報（申請專利之範圍）

【發明內容】

（發明所欲解決之問題）

本發明係以提供對於 400～420nm 之雷射光可發揮高的光聚合能力，並且取得充分的表面硬化性和深部硬化性，更且熱安定性優良的光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物，特別，適合使用作為阻焊劑用途、或、以 400～420nm 之雷射光直接描畫之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物、及其硬化物以及使用該等形成圖案之印刷配線板為其目的。

（解決課題之手段）

(5)

，更且熱安定性優良的組成物，並且達到完成本發明。

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物的提供形態，可為液狀之形態，且，亦可為感光性乾燥薄膜之形態。

又，若根據本發明，則可提供本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物的硬化物、及形成該硬化物之圖案的印刷配線板。

（發明之效果）

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物為表面硬化性和深部硬化性優良，且可經由波長為400～420nm之雷射振動光源形成圖案，可使用作為雷射直接描畫用阻焊劑。

更且，經由使用此類雷射直接描畫用阻焊劑，則變成不要負型圖案，可貢獻於提高初期生產性、低費用化。

又，本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物為表面硬化性和深部硬化性優良，為高感度並且為高解像性，故可提供信賴性高的印刷配線板。

【實施方式】

本發明之光硬化性、或光硬化性・熱硬化性的樹脂組成物為含有（A）含有羧酸之樹脂、（B）含有一般式（I）所示之肟酯基的肟酯系光聚合引發劑、（C）一般式（II）所示之胺基乙醯苯系光聚合引發劑、（D）於分子中

99年1月28日修 正替換頁

(17)

光度為比 0.5 更低時，光阻的剖面形狀為呈底部變廣的形狀，又，塗膜表面部亦無光澤之狀況。又，不含有酞菁藍，且吸光度為比 0.5 更大時，表層部為大為變廣且底部為變細之狀況。但是，於本發明之吸光度的適切範圍內，含有肟酯系光聚合引發劑（B）、胺基乙醯苯系光聚合引發劑（C）、及藍色顏料（E）、或再含有二烷基二苯酮（F）時，發現於光阻膜厚為 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 之範圍內，可取得與雷射光源之照射尺寸具有大約相同尺寸之底部的光阻形狀且可取得表面之光澤。

此類藍色顏料（E）的適切添加量，若乾燥塗膜於 $400 \sim 420\text{nm}$ 波長中之吸光度為每 $25 \mu\text{m}$ 為 $0.5 \sim 1.2$ 之範圍，則可任意添加。

此類藍色顏料（E）可列舉 α 型銅酞菁藍、 α 型單氯銅酞菁藍、 β 型銅酞菁藍、 ϵ 型銅酞菁藍、鈷酞菁藍、無金屬酞菁藍等之酞菁藍系顏料、紺青等之無機顏料，特別以酞菁藍系顏料為佳。

將本發明之光硬化性樹脂組成物，使用作為必須具有阻焊劑等之耐熱性的樹脂組成物時，可配合分子中具有二個以上環狀醚基及/或環狀硫醚基的熱硬化性成分（以下，簡稱為環狀（硫）醚化合物）。

此類環狀（硫）醚化合物為於分子中具有二個以上三、四或五員環之環狀醚基、或環狀硫醚基之任一者或二種基的化合物，可列舉例如於分子內具有至少二個以上環氧基之化合物，即多官能環氧化合物（G-1）、分子內具有

(28)

莫耳)及丙二醇甲醚醋酸酯 45.9 克，一邊攪拌一邊加熱至 110°C ，並依舊保持於 110°C 且繼續反應 6 小時。將此反應產物冷卻至室溫時，取得黏稠之溶液。如此處理，取得非揮發成分 = 65 質量%、固形成分酸值 = 86mgKOH/g 之含有羧酸之感光性樹脂 (A') 的溶液。以下，將此含有羧酸之感光性樹脂的溶液稱為 A-2 清漆。

合成例 3

於具備攪拌機、溫度計、迴流冷卻管、滴下漏斗及氮氣導入管的 2 公升可分離式燒瓶中，裝入甲酚酚醛清漆型環氧樹脂之 Epiclone N-680 (大日本油墨化學工業(股)製、環氧當量 = 215 克/當量) 215 份，並加入卡必醇醋酸酯 266.5 份，且加熱溶解。於此樹脂溶液中，加入作為抑聚劑的氫醌 0.05 份、和作為反應觸媒的三苯膦 1.0 份，將此混合物於 $85\sim 95^{\circ}\text{C}$ 中加熱，且慢慢滴下丙烯酸 72 份，並反應 24 小時。於此環氧丙烯酸酯中，將預先令異佛爾酮二異氰酸酯與季戊四醇三丙烯酸酯以 1:1 莫耳反應的半胺基甲酸乙酯 2.08 份慢慢滴下，並於 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$ 下反應 4 小時。將如此處理所得之分子中具有二個以上乙烯性不飽和基之化合物 (D) 的環氧胺基甲酸乙酯丙烯酸酯清漆 (非揮發成分 = 65 質量%)，以下稱為 D-1 清漆。

使用上述合成例 1~3 之樹脂溶液，以表 1 所示之各種成分和表 1 所示之比例 (質量份) 配合，並以攪拌機預混合後，以三根輥磨予以混煉，調製阻焊劑用之光硬化性。

(29)

熱硬化性之樹脂組成物。此處，所得之光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物的分散度以 Ericusen 公司製粒度計測定黏度並且評價時，為 $15\ \mu\text{m}$ 以下。

(30)

[表 1]

	實施例							比較例						
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7
A-1 清漆	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
A-2 清漆	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125	125
光聚合引發劑 B-1 ^{*1}	2	2	2			1	1	2	2	0	0	2	2	2
光聚合引發劑 B-2 ^{*2}				2		1								
光聚合引發劑 B-3 ^{*3}					2			1						
光聚合引發劑 C-1 ^{*4}	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12	12
光聚合引發劑 C-2 ^{*5}	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6
光聚合引發劑 C-4 ^{*6}	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
酞菁藍	0.6	0.9	1.2	0.6	0.6	0.6	0.6	0	0	0.3	1.2	0.3	1.8	0.9
黃色顏料 ^{*7}	1.5	2.3	3.0	1.5	1.5	1.5	1.5	0	0	0.7	3.0	0.7	4.5	2.3
D-1 清漆	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
化合物(D-2) ^{*8}	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
化合物(D-3) ^{*9}	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
充填劑(E-1) ^{*10}	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130	130
熱硬化成分(F-1) ^{*11}	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
熱硬化成分(F-2) ^{*12}	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
微粉蜜胺	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
聚矽氧系消泡劑	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
DPM ^{*13}	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
#150 ^{*14}	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
備註	*1:2-(乙醯氧亞胺甲基)噻噸-9-酮 *2:Ciba Specialty Chemicals 公司製之肟酯系光聚合引發劑 Irugacure OXE01 *3: Ciba Specialty Chemicals 公司製之肟酯系光聚合引發劑 Irugacure OXE02 *4:2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉胺基丙烷-1-酮 *5:2,4-二乙基噻噸酮 *6:4,4'-雙二乙胺基二苯酮 *7:蒽醌系黃色顏料 *8:二季戊四醇六丙烯酸酯 *9:三羥甲基丙烷三丙烯酸酯 *10:硫酸鋇(堺化學工業公司製 B-30) *11:苯酚酚醛清漆型環氧樹脂(日本化藥公司製 EPPN-201) *12:雙二甲苯基二醇型環氧樹脂(Japan Epoxy Resin 公司製 YX-4000) *13:二丙二醇甲醚醋酸酯 *14:出光石油化學公司製 芳香族系有機溶劑													

(35)

如上述表 2 所示之結果所判斷般，本發明之光硬化性・熱硬化性之樹脂組成物，可提供對於 400～420nm 之藍紫雷射光發揮高的光聚合能力，並且取得充分的深部硬化性，更且為表面硬化性和熱安定性優良的組成物，特別，適合使用作為阻焊劑用途，又，適合使用於以 400～420nm 之雷射光直接描畫的光硬化性・熱硬化性樹脂組成物，以及使用該等形成圖案之印刷配線板。

【圖式簡單說明】

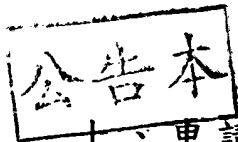
圖 1 為經由曝光・顯像所得之樹脂組成物的剖面形狀模型圖。

【主要元件之符號說明】

1a：線寬之設計值

1b：曝光・顯像後之樹脂組成物

1c：基板



99年1月28日修 正本

申請專利範圍

第 95132758 號 專利 申請 案

中文 申請 專利 範圍 修正 本

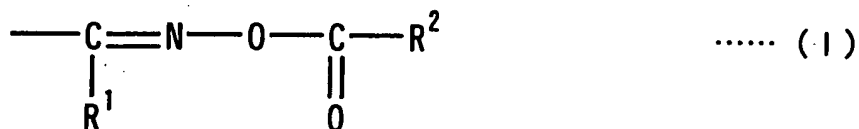
民國 99 年 1 月 28 日 修正

1. 一種光硬化性之樹脂組成物，其特徵為含有

(A) 含有羧酸之樹脂、

(B) 含有下述一般式 (I) 所示之肟酯基的肟酯系光聚合引發劑、

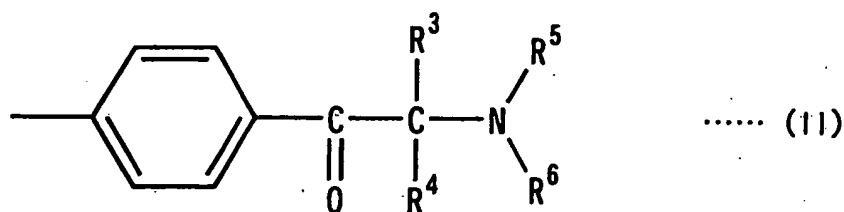
【化 1】



(式中， R^1 為表示氫原子、碳數 1~7 之烷基、或苯基， R^2 為表示碳數 1~7 個之烷基、或苯基)

(C) 具有下述一般式 (II) 所示構造之胺基乙醯苯系光聚合引發劑、

【化 2】



(式中， R^3 、 R^4 為表示碳數 1~12 個之烷基或芳烷基， R^5 、 R^6 為表示氫原子、碳數 1~6 個之烷基或二個鍵結之環狀烷醚基)

(D) 分子中具有一個以上之乙烯性不飽和基的化合物 (但不包括含有羧酸之化合物) 及

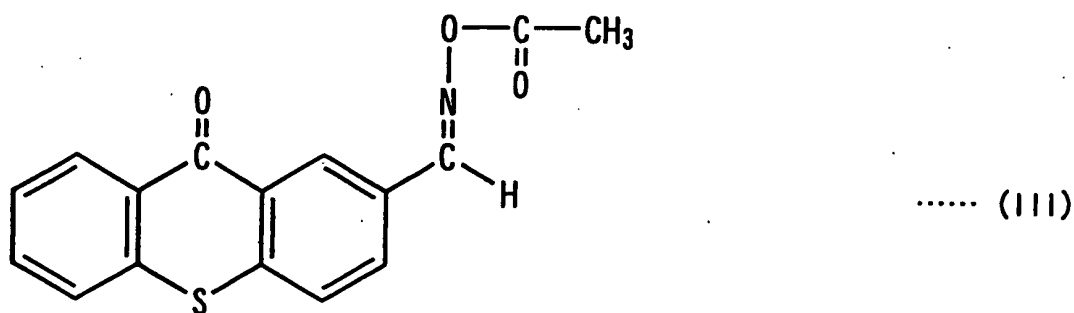
(E) 酞青藍系顏料、

且可經由稀鹼溶液予以顯像的組成物，其塗膜於 400 ~ 420nm 波長中的吸光度為每 25 μ m 為 0.5 ~ 1.2，

該含有羧酸之樹脂 (A) 為於全組成物中，含有 20 ~ 60 質量%，且相對於前述含有羧酸之樹脂 (A) 100 質量份，含有該肟酯系光聚合引發劑 (B) 0.01 ~ 10 質量份、該胺基乙醯苯系光聚合引發劑 (C) 0.1 ~ 30 質量份、該化合物 (D) 5 ~ 100 質量份之比例，且該酞青藍系顏料 (E) 為含有乾燥塗膜於 400 ~ 420nm 波長中之吸光度為每 25 μ m 為 0.5 ~ 1.2 之範圍。

2. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性之樹脂組成物，其中該含有羧酸之樹脂 (A) 為令 (a) 多官能環氧樹脂與 (b) 不飽和單羧酸反應後，使 (c) 多元酸酐反應所得之含有羧酸之樹脂，更與 (d) 分子中具有一個環氧乙烷環和一個以上乙烯性不飽和基之化合物反應所得之含有羧酸的感光性樹脂 (A')。

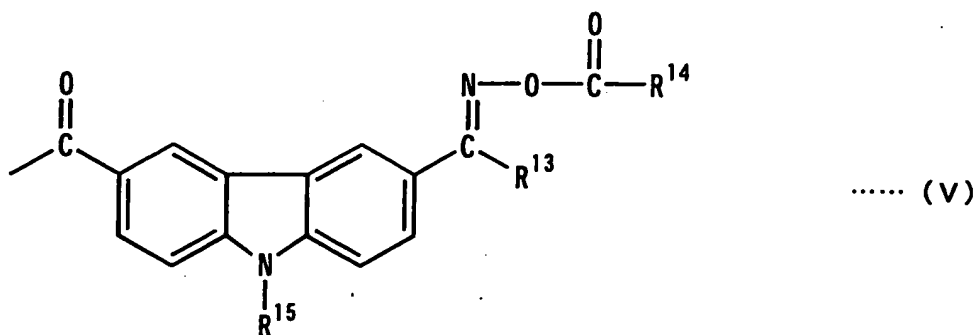
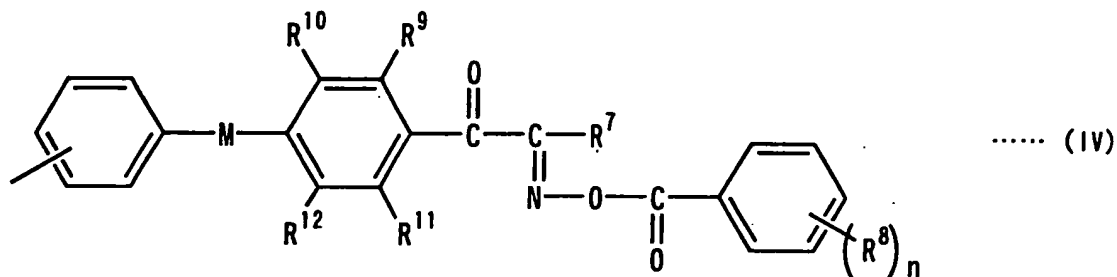
3. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性之樹脂組成物，其中該肟酯系光聚合引發劑 (B) 為含有下述式 (III) 所示之光聚合引發劑
【化 3】



4. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性之樹脂組成物

，其中該肟酯系光聚合引發劑（B）為含有具有下述一般式（IV）所示構造之光聚合引發劑、及/或具有下述一般式（V）所示構造之光聚合引發劑

【化4】



（式中， R^7 、 R^8 為分別獨立表示碳數 1～12 個之烷基， R^9 、 R^{10} 、 R^{11} 、 R^{12} 為分別獨立表示氫原子或碳數 1～6 個之烷基， n 為表示 0～5 之整數， R^{13} 為表示氫原子或碳數 1～12 個之烷基， R^{14} 、 R^{15} 為表示碳數 1～12 個之烷基）。

5. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性之樹脂組成物，其中該於分子中具有一個以上乙烯性不飽和基之化合物（D）為環氧丙烯酸酯系樹脂。

6. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性之樹脂組成物，其中該藍色顏料（E）為酞菁藍系顏料。

7. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性之樹脂組成物，其為再令（F）二烷胺基二苯酮相對於該含有羧酸之樹

脂 (A) 100 質量份，含有 5 質量份以下。

8. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性之樹脂組成物，其中為再令 (G) 於分子中具有二個以上環狀醚基及/或環狀硫醚基之熱硬化性成分，相對於該含有羧酸之樹脂 (A) 之羧基 1 當量，含有 0.6~2.0 當量。

9. 一種光硬化性之乾燥薄膜，其特徵為將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之樹脂組成物，於載體薄膜上塗佈、乾燥所得。

10. 一種光硬化性及熱硬化性之乾燥薄膜，其特徵為將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之樹脂組成物，於載體薄膜上塗佈、乾燥所得。

11. 一種硬化物，其特徵為令如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之樹脂組成物、或如申請專利範圍第 9 項或第 10 項之乾燥薄膜於銅上光硬化而取得。

12. 一種硬化物，其特徵為令如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之樹脂組成物、或如申請專利範圍第第 9 項或第 10 項之乾燥薄膜以雷射振動光源予以光硬化而取得。

13. 一種硬化物，其特徵為如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之樹脂組成物、或如申請專利範圍第 9 項或第 10 項之乾燥薄膜的硬化皮膜為 5~100 μm 。

14. 一種印刷配線板，其特徵為令如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之樹脂組成物、或如申請專利範圍第 9 項或第 10 項之乾燥薄膜，以波長為 350~420nm 之雷射光

予以光硬化後，熱硬化而取得。

15. 一種印刷配線板，其特徵為如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之樹脂組成物、或如申請專利範圍第 9 項或第 10 項之乾燥薄膜的硬化皮膜為 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 。