



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I510855 B

(45)公告日：中華民國 104 (2015) 年 12 月 01 日

(21)申請案號：099104340

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 02 月 11 日

(51)Int. Cl. : G03F7/004 (2006.01)

G03F7/028 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2009/07/02 日本

2009-157992

(71)申請人：太陽控股股份有限公司 (日本) TAIYO HOLDINGS CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：伊藤信人 ITO, NOBUHITO (JP)；有馬聖夫 ARIMA, MASAO (JP)

(74)代理人：陳傳岳；郭雨嵐；鍾文岳

(56)參考文獻：

TW 200417816

TW 200641524

TW 200738771

TW 200912534

CN 101290471A

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：13 項 圖式數：0 共 56 頁

(54)名稱

光硬化性熱硬化性樹脂組成物、使用該組成物之乾膜及硬化物、以及使用該等材料之印刷配線板

(57)摘要

本發明之課題係提供一種光硬化性熱硬化性樹脂組成物、使用該組成物之乾膜及硬化物、以及印刷配線板，其中該光硬化性熱硬化性樹脂組成物可形成在半導體封裝體用焊光阻方面極為重要的耐 PCT 性、耐 HAST 性、耐無電鍍金(electroless gold plating)性、耐冷熱衝擊性的硬化被膜，而該印刷配線板係使用該等材料而形成焊光阻等硬化被膜而成者。本發明之解決手段係可經鹼性水溶液而顯影的光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其含有：含羧基樹脂(A)(其中，使用環氧樹脂作為起始原料之含羧基樹脂除外)、光聚合引發劑(B)、及含官能基彈性體(C)。適當的是進一步含有熱硬化性成分(D)，較佳為進一步含有著色劑(G)。前述含羧基樹脂(A)宜為不含羥基，更宜為具有感光性基。又，前述含官能基彈性體(C)宜為丁二烯衍生物。

公告本

發明專利說明書

99.12.21 頁

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99104340

※申請日：99.2.11

※IPC 分類：G03F7/006 G03F7/028
H05K3/28

一、發明名稱：(中文/英文)

光硬化性熱硬化性樹脂組成物、使用該組成物之乾膜及硬化物、以及使用該等材料之印刷配線板

二、中文發明摘要：

本發明之課題係提供一種光硬化性熱硬化性樹脂組成物、使用該組成物之乾膜及硬化物、以及印刷配線板，其中該光硬化性熱硬化性樹脂組成物可形成在半導體封裝體用焊光阻方面極為重要的耐 PCT 性、耐 HAST 性、耐無電鍍金(electroless gold plating)性、耐冷熱衝擊性的硬化被膜，而該印刷配線板係使用該等材料而形成焊光阻等硬化被膜而成者。

本發明之解決手段係可經鹼性水溶液而顯影的光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其含有：含羧基樹脂(A)(其中，使用環氧樹脂作為起始原料之含羧基樹脂除外)、光聚合引發劑(B)、及含官能基彈性體(C)。適當的是進一步含有熱硬化性成分(D)，較佳為進一步含有著色劑(G)。前述含羧基樹脂(A)宜為不含羥基，更宜為具有感光性基。又，前述含官能基彈性體(C)宜為丁二烯衍生物。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 無 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於可藉由鹼性水溶液而顯影的光硬化性熱硬化性樹脂組成物，尤其是關於經紫外線曝光或雷射曝光進行光硬化之焊光阻(solder resist)用組成物、使用該組成物之乾膜及硬化物、以及使用該等所形成之具有硬化被膜的印刷配線板。

【先前技術】

目前在一部分民生用印刷配線板以及大部分產業用印刷配線板之焊光阻，由高精度、高密度之觀點而言，係使用液狀顯影型焊光阻，其係在紫外線照射後，經顯影而形成畫面，且以熱及/或光照射作最終加工並予硬化(本硬化)。尤其，因對環境問題之顧慮，使用鹼性水溶液作為顯影液的鹼性顯影型之光防焊阻劑(photo solder resist)蔚為主流，而大量使用於實際的印刷配線板之製造中。又，隨著近年來電子設備(electronic equipment)之輕薄短小化，對應於印刷配線板之高密度化，亦對焊光阻要求作業性或高性能化。

但是，現行的鹼性顯影型之光防焊阻劑在耐久性這方面還有很多問題。亦即相較於習知的熱硬化型、溶劑顯影型之焊光阻，鹼性顯影型光防焊阻劑之耐鹼性、耐水性、耐熱性等均不良。吾人考量此係因為鹼性顯影型光防焊阻劑為了可進行鹼性顯影，則將具有親水性基之物作為主成分，而易於滲透藥液、水、水蒸氣等，並使耐藥品性降低或使光阻被膜與銅之密接性降低。結果是作為耐藥品性之耐鹼性弱。尤其是在 BGA(球柵極陣列(ball grid array))或 CSP(晶片尺度封裝(chip scale package))等的半導體封裝體中，特別是亦被稱為耐濕熱性的耐 PCT 性(壓力鍋試驗

(pressure cooker test)耐性)為必須。不過，現況是鹼性顯影型光防焊阻劑在此種嚴格條件下只能保持數小時至十數小時左右。又，鹼性顯影型光防焊阻劑在加濕條件下外加電壓之狀態下的 HAST 試驗(高度加速壽命試驗)中，在大部分情形，可確認在數小時遷移(migration)之發生所致不良。

又，近年來，伴隨著對表面組裝之轉移，又對環境問題之關切，無鉛焊錫之使用等則傾向於施加於封裝體的溫度變得非常高。伴隨於此，封裝體內外部之達到溫度顯著變高，對習知的液狀感光性光阻而言，有著經熱衝擊而在塗膜產生龜裂，或自基板或封閉材料造成剝離之問題，故謀求其改良。

一方面，使用於習知焊光阻的含羧基樹脂，一般係使用經環氧樹脂之改性所衍生的環氧丙烯酸酯改性樹脂。例如在日本特開昭 61-243869 號公報(專利文獻 1)有發表一種焊光阻組成物的報告，其係由感光性樹脂、光聚合引發劑、稀釋劑及環氧化合物所構成，該感光性樹脂係將酸酐加成至酚醛清漆型環氧化合物與不飽和一元酸(monobasic acid)之反應生成物。又，在日本特開平 3-250012 號公報(專利文獻 2)揭示一種由感光性樹脂、光聚合引發劑、有機溶劑等所組成的焊光阻組成物，其係在柳醛(Salicylic aldehyde)與一價酚(monovalent phenol)之反應生成物，使環氧氯丙烷反應所得之環氧樹脂中，加成(甲基)丙烯酸，進而使多元(polybasic)羧酸或其酐反應所得者。

但是，使用在習知焊光阻組成物之含羧基樹脂，其電特性不良。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開昭 61-243869 號公報(申請專利範圍)

[專利文獻 2]日本特開平 3-250012 號公報(申請專利範圍)

【發明內容】**[發明欲解決之課題]**

本發明係鑑於前述之習知技術的問題而完成者，其主要目的係提供一種光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其可形成硬化被膜，該硬化被膜具有在半導體封裝體用焊光阻方面極為重要的耐 PCT 性、耐 HAST 性、耐無電鍍金 (electroless gold plating) 性、耐冷熱衝擊性。

進而本發明之目的係提供前述諸特性均優異之一種乾膜及硬化物，該等材料係藉由使用此種光硬化性熱硬化性樹脂組成物所得，以及提供一種印刷配線板，其使用該乾膜或硬化物而形成焊光阻等硬化被膜。

[解決課題之手段]

為達成該目的，根據本發明係提供一種可經鹼性水溶液而顯影的光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其特徵為含有：含羧基樹脂(A) (其中，以環氧樹脂為起始原料之含羧基樹脂除外)、光聚合引發劑(B)、及含官能基彈性體(C)。

前述含羧基樹脂(A)宜為不含羰基，更宜為具有感光性基。又，前述含官能基彈性體(C)宜為丁二烯衍生物。在適當的態樣中，本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物進一步含有熱硬化性成分(D)，較佳為進一步含有著色劑(G)之焊光阻用光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

進而根據本發明可提供一種乾膜，其特徵在於：乾膜之樹脂組成物層係將該光硬化性熱硬化性樹脂組成物塗佈於薄膜上並乾燥所得者。

進而根據本發明亦可提供一種硬化物，其係將該光硬化性熱硬化性樹脂組成物塗佈於基材上並乾燥而得之塗膜、及使該光硬化性熱硬化性樹脂組成物或塗膜予以光硬化。而本發明之硬化物亦可藉由將該乾膜之樹脂組成物層貼合於基材上並光硬化而得。較佳為在波長 350nm~410nm 之光源予以光硬化成圖型狀所得之硬化物。

進而又根據本發明亦可提供一種印刷配線板，其具有硬化被膜，該硬化被膜係將該光硬化性熱硬化性樹脂組成物塗佈於基材上並乾燥而得之塗膜、或該乾膜經活性能量線之照射，較佳為經紫外線之直接繪圖而予以光硬化成圖型狀後，予以熱硬化所得者。此外，本發明之具有硬化被膜之印刷配線板亦可藉由將該乾膜之樹脂組成物層貼合於基材上，經活性能量線之照射而予以光硬化成為圖案後，予以熱硬化而製得。該活性能量線較佳為紫外線。

[發明效果]

本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，因作為可經鹼性水溶液而顯影之成分，係使用不使環氧樹脂作為起始原料的含羧基樹脂(A)，故所含的氯離子雜質顯著降低，可提高所得硬化塗膜之電特性。又因與該含羧基樹脂(A)組合而含有含官能基彈性體(C)，故可提高硬化塗膜之柔軟性，不僅提高對冷熱循環之耐龜裂性，而且有進一步提高焊光阻之密接性，尤其是耐 PCT 性之效果。因此，藉由使用本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，而可形成硬化被膜，該硬化被膜具有在半導體封裝體用焊光阻方面極為重要的耐 PCT 性、耐 HAST 性、耐無電鍍金性、耐冷熱衝擊性。

【實施方式】

如前述，本發明光硬化性熱硬化性樹脂組成物之特徵在於含有：不以環氧樹脂作為起始原料的含羧基樹脂(A)、光聚合引發劑(B)及含官能基彈性體(C)。

前述含羧基樹脂(A)方面，只要是不以環氧樹脂作為起始原料之含羧基樹脂，則以往習知之各種含羧基樹脂均可使用。尤其，以分子中具有乙烯性不飽和雙鍵的含羧基感光性樹脂，就光硬化性或耐顯影性這方面較佳。又，其不飽和雙鍵宜為丙烯酸或者甲基丙烯酸，或來自該等之衍生

物。另外在僅使用不具有乙烯性不飽和雙鍵的含羧基樹脂時，為了使組成物成為光硬化性，則有必要併用後述之分子中具有一個以上乙烯性不飽和基的化合物(感光性單體)。

在可使用於本發明之含羧基樹脂(A)的具體例方面，宜為以下的化合物(亦可為寡聚物及聚合物之任一種)。

(1)在將雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、酚醛清漆型酚樹脂、聚對羥苯乙烯、萘酚與醛類的縮合物、二氫萘與醛類之縮合物等，一分子中具有二個以上酚性羥基的化合物；及環氧乙烷、環氧丙烷等的環氧烷反應所得反應生成物，使(甲基)丙烯酸等的含不飽和基單羧酸反應，在所得反應生成物，使順丁烯二酸酐、四氫酞酸酐、1,2,4-苯三甲酸酐、均苯四甲酸酐、己二酸等的多元酸酐反應所得之含羧基感光性樹脂。

(2)在將一分子中具有二個以上酚性羥基的化合物；及碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等的環狀碳酸酯化合物反應所得反應生成物，使含不飽和基單羧酸反應，在所得反應生成物使多元酸酐反應所得之含羧基感光性樹脂。

(3)將脂肪族二異氰酸酯、分支鏈脂肪族二異氰酸酯、脂環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等的二異氰酸酯化合物；及聚碳酸酯系聚醇、聚醚系聚醇、聚酯系聚醇、聚烯烴系聚醇、丙烯酸系聚醇、雙酚 A 系烯化氧加成物(adduct)二醇、具有酚性羥基及醇性羥基的化合物等之二醇化合物之加成聚合反應(polyaddition reaction)所致在胺基甲酸酯樹脂之末端上，使酸酐反應而成之含末端羧基胺基甲酸酯樹脂。

(4)在二異氰酸酯；二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等的含羧基二醇化合物；及二醇化合物之加成聚合反應所致含羧基胺基甲酸酯樹脂之合成中，添加在羥烷基(甲基)丙烯酸酯等之分子中具有一個羥基與一個以上(甲基)丙烯醯基的化合物，經末端(甲基)丙烯酸化的含羧基胺基甲酸酯樹脂。

(5)在二異氰酸酯、含羧基二醇化合物、及二醇化合物之加成聚合反應所致含羧胺基甲酸酯樹脂之合成中，添加二異氰酸異佛爾酮酯與三丙烯酸新戊四醇酯的等莫耳反應物等，在分子中具有一個異氰酸酯基與一個以上(甲基)丙烯醯基的化合物，經末端(甲基)丙烯酸化的含羧基胺基甲酸酯樹脂。

(6)藉由(甲基)丙烯酸等的不飽和羧酸、及苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、低級烷基(甲基)丙烯酸酯、異丁烯等的含不飽和基化合物之共聚所得之含羧基樹脂。

(7)在後述之多官能氧雜環丁烷樹脂，使己二酸、酞酸、六氫酞酸等的二羧酸反應，在業已產生的一級羥基，加成酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐等的二元酸酐之含羧基聚酯樹脂中，進而加成(甲基)丙烯酸環氧丙酯、(甲基)丙烯酸 α -甲基環氧丙酯等，一分子中具有一個環氧基與一個以上(甲基)丙烯醯基的化合物而成的含羧基感光性樹脂。

(8)在前述(1)至(7)之含羧基樹脂，加成一分子中具有環狀醚基與(甲基)丙烯醯基的化合物之含羧基感光性樹脂。

又，在本說明書中(甲基)丙烯酸酯係指丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及該等混合物之統稱用語，而關於其他類似之表現亦為同樣。

本發明所使用之含羧基樹脂(A)，由於係不使用環氧樹脂作為起始原料，故有鹵化物含量非常少等的特徵。使用於本發明之含羧基樹脂(A)的氯離子雜質含量為 0~100ppm、較佳為 0~50ppm、更佳為 0~30ppm。

又，使用於本發明之含羧基樹脂(A)可容易獲得不含羥基的樹脂。一般而言，周知是羥基之存在提供氫鍵所致密接性提高等優異的特徵，不過會顯著降低耐濕性。以下說明相較於使用於一般的焊光阻的環氧丙烯酸酯改性樹脂，本發明的含羧基樹脂之優異點。

無氯成分的酚系酚醛清漆樹脂可容易取得。藉由使該

樹脂經烷基化氧(alkyl oxide)改性的酚樹脂之部分地丙烯酸化、及酸酐之導入，而可獲得在雙鍵等量 300~550、酸值 40~120mgKOH/g 之範圍，理論上不具有羥基的樹脂。

一方面，將由類似的酚系酚醛清漆樹脂所合成的環氧樹脂之全部環氧基予以丙烯酸化，當導入酸酐於全部羥基時，造成在雙鍵等量 400~500 之酸值非常地大，即使在曝光後亦無法獲得具有耐顯影性的塗膜。再者，由於酸值高故耐水性不良，使絕緣可靠度、耐 PCT 性顯著降低。亦即要自由類似的酚系酚醛清漆型環氧樹脂所衍生的環氧丙烯酸酯系樹脂完全地消除羥基則非常地困難。

又，胺基甲酸酯樹脂亦可藉由使羥基與異氰酸酯基之當量一致，而可容易地合成不含羥基的樹脂。較佳的樹脂係不使用光氣作為起始原料的異氰酸酯化合物，由不使用表鹵代醇(epihalohydrin)之原料所合成的氯離子雜質量 0~30ppm 之含羧基樹脂，更佳為理論上不含羥基所合成的樹脂。

由此種觀點而言，可特別適宜地使用先前以具體例表示的含羧基樹脂(1)至(5)。

又，相對於由先前所示藉由與含不飽和基化合物之共聚所得之含羧基樹脂(6)，使一分子中具有環狀醚基與(甲基)丙烯醯基之化合物的甲基丙烯酸 3, 4-環氧環己基甲酯反應的含羧基感光性樹脂，由於係使用脂環式環氧基故氯離子雜質少，可適宜使用。

一方面，在含羧基樹脂(6)，使一分子中具有環狀醚基與(甲基)丙烯醯基的化合物的甲基丙烯酸環氧丙酯反應之物，或使含不飽和基化合物的甲基丙烯酸環氧丙酯共聚之物，會顧慮到氯離子雜質量變多。又，在合成胺基甲酸酯樹脂時，亦可使用二醇化合物的環氧丙烯酸酯改性原料。雖然會造成氯離子雜質滲入，不過就可控制氯離子雜質量等的觀點而言是可使用的。

如前述之含羧基樹脂(A)，由於在主幹(back bone)·聚合物之側鏈具有多數羧基，故可進行鹼性水溶液所致的顯影。

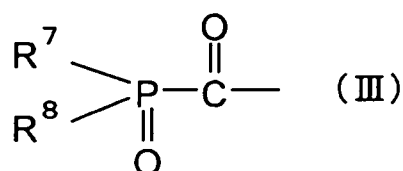
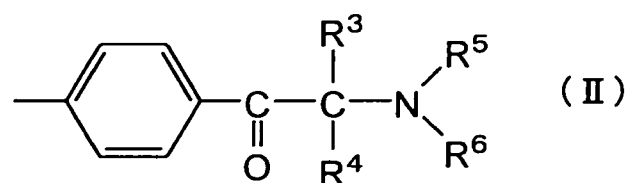
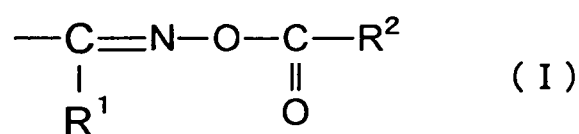
又，前述含羧基樹脂(A)之酸值所期望為 40～150mgKOH/g 之範圍，較佳為 40～130mgKOH/g 之範圍。含羧基樹脂(A)之酸值未達 40mgKOH/g 時，鹼性顯影變得困難，一方面，超過 150mgKOH/g 時，為了進行顯影液所致曝光部之溶解，故使線變細至必要以上。根據情況，不區分曝光部與未曝光部而塗膜因顯影液而溶解剝離，而由於正常光阻圖型之繪圖有所困難故不宜。

又，前述含羧基樹脂(A)之重量平均分子量雖因樹脂骨架而異，不過一般而言宜在 2,000～150,000，進而宜在 5,000～100,000 之範圍。重量平均分子量未達 2,000 時，會使無黏性(tack free)性能不良。因此，曝光後塗膜的耐濕性惡化，在顯影時產生膜變薄，解像度大幅劣化。一方面，重量平均分子量超過 150,000 時，會使顯影性顯著惡化，儲存穩定性劣化。

此種含羧基樹脂(A)之混合量在全組成物中為 20～60 質量%，較佳為 30～50 質量%。該混合量在較前述範圍少時，因使塗膜強度降低等因素故不宜。另一方面，該混合量較前述範圍多時，因黏性變高，或塗佈性等降低故不宜。

在光聚合引發劑(B)方面，宜為使用選自由：具有下述一般式(I)所示之基團的肟酯系光聚合引發劑(B1)；具有下述一般式(II)所示之基團的 α -胺基乙醯苯酮系光聚合引發劑(B2)；及具有下述式(III)所示之基團的氧化醯基磷系光聚合引發劑(B3)所構成群組之一種以上的光聚合引發劑

[化 1]



(式中， R^1 表示氫原子、苯基(可被碳數 1~6 之烷基、苯基、或者鹵原子所取代)、碳數 1~20 之烷基(可被一個以上羥基所取代，在烷鏈中間亦可具有一個以上氧原子)、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯(alkanoyl)基或苯甲醯基(可被碳數 1~6 之烷基或者苯基所取代)； R^2 表示苯基(可被碳數 1~6 之烷基、苯基或者被鹵原子所取代)、碳數 1~20 之烷基(可被一個以上之羥基所取代、在烷鏈中間可具有一個以上之氧原子)、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基(可被碳數 1~6 之烷基或者苯基所取代)；

R^3 及 R^4 表示各自獨立的碳數 1~12 之烷基或芳烷基；

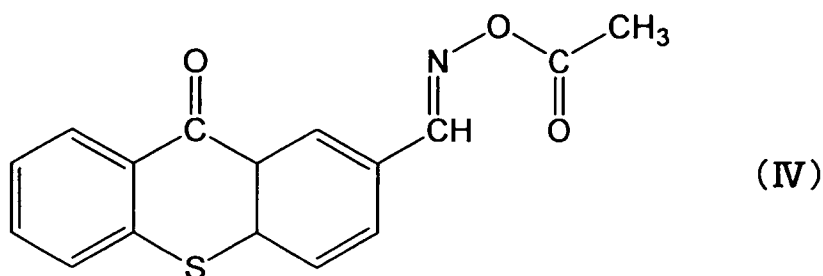
R^5 及 R^6 表示各自獨立的氫原子、碳數 1~6 之烷基、或鍵結有二基的環狀烷醚基；

R^7 及 R^8 表示各自獨立的碳數 1~10 之直鏈狀或分支鏈狀烷基、環己基、環戊基、芳基、或鹵原子、烷基或者被烷氧基所取代的芳基。其中， R^7 及 R^8 之一者可表示 R-C(=O)- 基團(在此 R 為碳數 1~20 之烴基))。

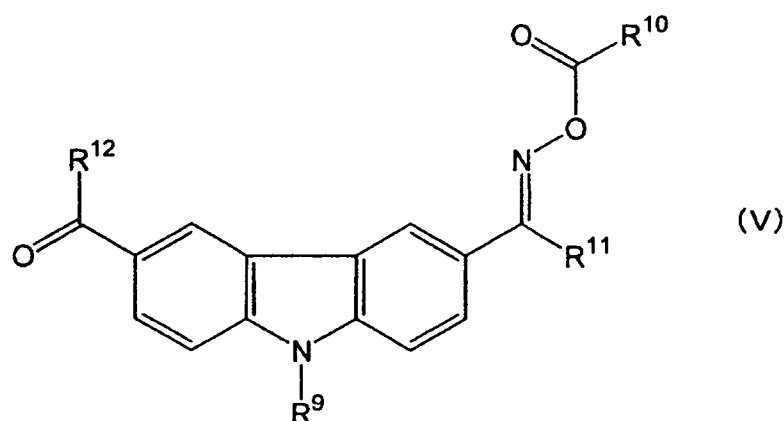
具有該一般式(I)所示之基團的肟酯系光聚合引發劑(B1)方面，較佳可例舉下述式(IV)所示之 2-(乙醯氧亞胺甲基)噻噸-9-酮、下述一般式(V)所示之化合物、下述一般式(VI)

所示之化合物。其中更佳為下述式(IV)所示之 2-(乙醯氧亞胺甲基)硫代吡啶-9-酮、及式(V)所示之化合物。

[化 2]



[化 3]



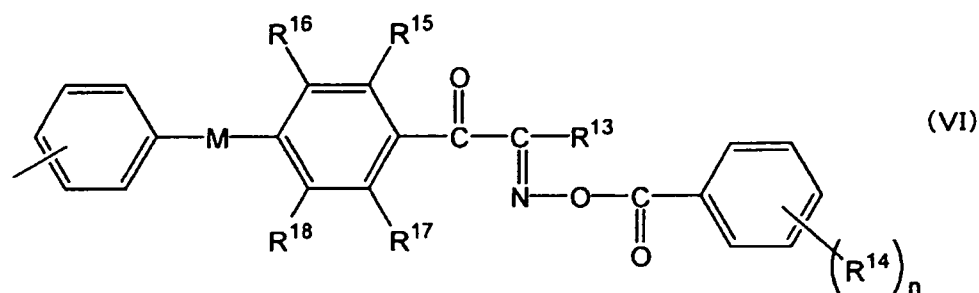
(式中， R^9 係表示氫原子、鹵原子、碳數 1~12 之烷基、環戊基、環己基、苯基、苄基、苯甲醯基、碳數 2~12 之烷醯基、碳數 2~12 之烷氧羰基(構成烷氧基之烷基碳數為 2 以上時，烷基可被一個以上之羥基所取代，在烷鏈中間亦可具有一個以上之氧原子)、或苯氧羰基；

R^{10} 、 R^{12} 表示各自獨立的苯基(可被碳數 1~6 之烷基、苯基或者鹵原子所取代)、碳數 1~20 之烷基(可被一個以上之羥基所取代、在烷鏈中間可具有一個以上之氧原子)、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基(可被碳數 1~6 之烷基或者苯基所取代)；

R^{11} 係表示氫原子、苯基(可被碳數 1~6 之烷基、苯基

或者鹵原子所取代)、碳數 1~20 之烷基(可被一個以上之羥基所取代、亦可在烷鏈中間具有一個以上之氧原子)、碳數 5~8 之環烷基、碳數 2~20 之烷醯基或苯甲醯基(可被碳數 1~6 之烷基或者苯基所取代))

[化 4]



(式中， R^{13} 及 R^{14} 表示各自獨立的碳數 1~12 之烷基；

R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} 及 R^{18} 表示各自獨立的氫原子或碳數 1~6 之烷基；

n 表示 0~5 之整數)

在具有該一般式(I)所示之基團的肟酯系光聚合引發劑(B1)之市售品方面可例舉 Ciba Japan K.K.製之 CGI-325、Irgacure OXE01、Irgacure OXE02 等。該等肟酯系光聚合引發劑(B1)可單獨使用，或組合二種以上使用。

具有該一般式(II)所示之基團的 α -胺基乙醯苯系光聚合引發劑(B2)方面，可例舉 2-甲基-1-[4-(甲硫代)苯基]-2-咪啉基(morpholino)丙酮-1、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-咪啉基苯基)-丁烷-1-酮、2-(二甲胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-咪啉基(morpholinyl))苯基]-1-丁酮、N，N-二甲胺基乙醯苯酮等。市售品方面，可例舉 Ciba Japan K.K.製之 Irgacure 907、Irgacure 369、Irgacure 379 等。

具有該一般式(III)所示之基團的氧化醯基磷系光聚合引發劑(B3)方面，可例舉氧化 2, 4, 6-三甲苯甲醯基二苯磷、氧化雙(2, 4, 6-三甲苯甲醯基)-苯磷、氧化雙(2, 6-二甲氧基

苯甲醯基)-2, 4, 4-三甲基-戊膦等。市售品方面，可例舉 BASF 公司製之 Lucinin TPO、Ciba Japan K.K.製之 Irgacure 819 等。

此種光聚合引發劑(B)之混合量，相對於該含羧基樹脂(A)100 質量份，所期望為 0.01~30 質量份，較佳為 0.5~15 質量份之範圍。該混合量未達 0.01 質量份時，因焊光阻塗膜在銅上之光硬化性不足，塗膜剝離，或耐藥品性等的塗膜特性降低故不適宜。另一方面，該混合量超過 30 質量份時，因會在光聚合引發劑(B)之焊光阻塗膜表面之光吸收變得激烈，傾向於使深部硬化性降低故不適宜。

又，在具有該式(I)所示之基團的肪酯系光聚合引發劑(B1)時，相對於該含羧基樹脂(A)100 質量份，所期望之混合量為選自較佳為 0.01~20 質量份、更佳為 0.01~5 質量份之範圍。

其他可適當使用於本發明光硬化性熱硬化性樹脂組成物的光聚合引發劑(B)、光引發助劑及增感劑方面，可例舉安息香化合物、乙醯苯化合物、蒽醌化合物、9-氧硫吡啶化合物、縮酮化合物、二苯酮化合物、吡酮化合物、及三級胺化合物等。

安息香化合物之具體例，可例舉例如安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚。

乙醯苯化合物之具體例，可例舉例如乙醯苯、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。

蒽醌化合物之具體例，可例舉例如 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-三級丁基蒽醌、1-氯蒽醌。

9-氧硫吡啶化合物之具體例，可例舉例如 2, 4-二甲基 9-氧硫吡啶、2, 4-二乙基 9-氧硫吡啶、2-氯 9-氧硫吡啶、2, 4-二異丙基 9-氧硫吡啶。

縮酮化合物之具體例，可例舉例如乙醯苯二甲縮酮、

苺基二甲縮酮。

二苯酮化合物之具體例，可例舉例如二苯酮、4-苺甲醯基二苺基硫化物、4-苺甲醯基-4'-甲基二苺基硫化物、4-苺甲醯基-4'-乙基二苺基硫化物、4-苺甲醯基-4'-丙基二苺基硫化物。

三級胺化合物之具體例，可例舉例如乙醇胺化合物、具有二烷胺基構造的化合物、例如 4, 4'-二甲胺二苯酮(日本曹達公司製 Nissocure MABP)、4, 4'-二乙胺二苯酮(HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.製 EAB)等的二烷胺二苯酮、7-(二乙胺基)-4-甲基-2H-1-苺并哌喃-2-酮(7-(二乙胺基)-4-甲基香豆素)等之含二烷胺香豆素化合物、4-二甲胺苺甲酸乙酯(Nippon Kayaku Co., Ltd.製 Kayacure EPA)、2-二甲胺苺甲酸乙酯(International Bio-synthetics 公司製 Quantacure DMB)、4-二甲胺苺甲酸(正丁氧基)乙酯(International Bio-synthetics 公司製 Quantacure BEA)、對二甲胺苺甲酸異戊乙酯(Nippon Kayaku Co., Ltd.製 Kayacure DMBI)、4-二甲胺苺甲酸 2-乙基己酯(Van Dyk 公司製 Esolol 507)、4, 4'-二乙胺二苯酮(HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.製 EAB)。

前述中宜為 9-氧硫吡啶化合物及三級胺化合物。在本發明之組成物，由深部硬化性這方面而言，宜為含有 9-氧硫吡啶化合物，其中宜為 2, 4-二甲基嘧啶 9-氧硫吡啶、2, 4-二乙基 9-氧硫吡啶、2-氯硫代吡酮(xanthone)、2, 4-二異丙基 9-氧硫吡啶等之 9-氧硫吡啶化合物。

此種 9-氧硫吡啶化合物之混合量方面，相對於前述含羧基樹脂(A)100 質量份，較佳為 20 質量份以下、更佳為 10 質量份以下之比率。當 9-氧硫吡啶化合物之混合量過多時，因厚膜硬化性降低，與製品之成本提高密切相關，故不適宜。

在三級胺化合物方面，較佳為具有二烷胺基苯構造的

化合物，其中特佳為二烷胺二苯酮化合物，最大吸收波長在 350~410nm 的含二烷胺香豆素化合物。二烷胺苯并苯酮化合物方面，以 4, 4'-二乙胺二苯酮毒性亦低較佳。最大吸收波長在 350~410nm 的含二烷胺香豆素化合物，由於最大吸收波長在紫外線區域，故著色少，而無色透明的感光性組成物一開始就使用著色顏料，而可提供一種焊光阻膜，其反映了著色顏料本身顏色的著色。尤其是，7-(二乙胺基)-4-甲基-2H-1-苯并呋喃(pyran)-2-酮，由於相對於波長 400~410nm 之雷射光顯示優異的增感效果故佳。

在此種三級胺化合物之混合量方面，相對於前述含羧基樹脂(A)100 質量份，較佳為 0.1~20 質量份，更佳為 0.1~10 質量份之比率。三級胺化合物之混合量當為未達 0.1 質量份時，則傾向於無法獲得充分的增感效果。當該混合量超過 20 質量份時，在三級胺化合物所致乾燥焊光阻塗膜表面的光吸收變得激烈，會使深部硬化性傾向於降低。

該等光聚合引發劑(B)、光引發助劑及增感劑可單獨使用，或作為二種以上混合物使用。

相對於該含羧基樹脂(A)100 質量份，此種光聚合引發劑(B)、光引發助劑、及增感劑之總量宜為 35 質量份以下之範圍。超過 35 質量份時，藉由該等光吸收會使深部硬化性傾向於降低。

本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物所使用之含官能基彈性體(C)，不僅係使所得硬化塗膜之柔軟性提高，對冷熱循環之耐龜裂性提高，而且進一步有提高焊光阻之密接性，尤其是提高耐 PCT 性之效果。在此種化合物方面，只要是骨架中具有官能基的化合物則可無特別限定地使用，其中，官能基方面可適當使用具有(甲基)丙烯醯基、酸酐基、羧基、環氧基的化合物。進而，在彈性體之骨架方面，由於丁二烯衍生物可賦予前述特性故為適宜。

含官能基彈性體(C)之具體例表示如下。在含有酸酐基

之物方面，可例舉 Ricon130MA8、Ricon130MA13、Ricon130MA20、Ricon131MA5、Ricon131MA10、Ricon131MA17、Ricon131MA20、Ricon184MA6、Ricon156MA17(以上係 Sertomer 公司製之商品名)等。又，在具有(甲基)丙烯酸基之物方面可例舉 CN301、CN307(以上係 Sertomer 公司製之商品名)、BAC-45(大阪有機化學工業公司製之商品名)等。再者，具有羧基之物方面，可使用兩末端羧基改性丁二烯-丙烯腈共聚物等。又，在具有環氧基、羧基之物方面，可使用具有各種骨架的環氧樹脂之一部分或全部環氧基以兩末端羧酸改性型丁二烯-丙烯腈共聚物所改性的彈性體等。

相對於該含羧基樹脂(A)100 質量份，此種含官能基彈性體(C)之混合量以 5 質量份以上、60 質量份以下較適當，更佳為 10 質量份以上、50 質量份以下。未達 5 質量份時，則無法確認含官能基彈性體之效果，一方面，當超過 60 質量份時，因恐會引起塗膜之黏性惡化、顯影不良等故不適宜。

進而在本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，為了賦予耐熱性，則可添加熱硬化性成分(D)。使用於本發明之熱硬化成分(D)方面，可使用嵌段異氰酸酯化合物、胺基樹脂、順丁烯二醯亞胺化合物、苯并噁唑(oxazine)樹脂、碳二醯亞胺樹脂、環碳酸酯化合物、多官能環氧化合物、多官能氧雜環丁烷(oxetane)化合物、環硫化物(episulfide)樹脂等周知慣用的熱硬化性樹脂。該等中較佳的熱硬化成分(D)係在一分子中具有二個以上環狀醚基及/或環狀硫醚基(以下簡稱環狀(硫)醚基)之熱硬化性成分。具有該等環狀(硫)醚基的熱硬化性成分(D)，市售種類繁多，藉由該構造可賦予多樣的特性。

此種分子中具有二個以上環狀(硫)醚基的熱硬化性成分(D)，係分子中具有 3、4 或 5 員環的環狀醚基、或環狀硫

醚基之任一者，或具有二種基二個以上之化合物，可例舉例如：分子中具有至少二個以上環氧基的化合物，亦即多官能環氧化合物(D-1)；分子中具有至少二個以上氧雜環丁烷基的化合物，亦即多官能氧雜環丁烷化合物(D-2)；分子中具有二個以上硫醚基的化合物，亦即環硫化物樹脂(D-3)等。

該多官能環氧化合物(D-1)方面，可例舉例如日本環氧樹脂公司製之 jER828、jER834、jER1001、jER1004；大日本油墨化學工業公司製之 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；Ciba Japan K.K.之 araldite 6071、araldite 6084、araldite GY250、araldite GY260；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；日本環氧樹脂公司製之 jERYL903；大日本油墨化學工業公司製之 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；Ciba Japan K.K.製之 Araldite 8011；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；日本環氧樹脂公司製之 jER152、jER154；Dow Chemical 公司製之 D.E.N.431、D.E.N.438；大日本油墨化學工業公司製之 Epiclon N-730、Epiclon N-770、Epiclon N-865；東都化成公司製之 Epotot YDCN-701、YDCN-704；Ciba Japan K.K.製之 araldite ECN1235、araldite ECN1273、araldite ECN1299、araldite XPY307；日本化藥公司製 EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、NC-3000H；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 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 Epiclon 830；日本環氧樹脂公司製 jER807；東都化成公司製之 Epotohto YDF-170、YDF-175、YDF-2004；Ciba Japan K.K.製之 araldite XPY306 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；日本環氧樹脂公司製之 jER604；東都化成公司製之 Epotohto YH-434；Ciba Japan K.K.製之 araldite MY720；住友化學工業公司製之 Sumi-epoxy ELM-120 等(均為商品名)之環氧丙基胺型環氧樹脂；Ciba Japan K.K.製之 araldite CY-350(商品名)等之尿囊素(hydantoin)型環氧樹脂；Daicel 化學工業公司製之 Celloside 2021；Ciba Japan K.K.製之 araldite CY175、CY179 等(均為商品名)之脂環式環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製之 YL-933；Dow Chemical 公司製之 T.E.N.、EPPN-501、EPPN-502 等(均為商品名)之三羥苯基甲烷型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製之 YL-6056、YX-4000、YL-6121(均為商品名)等之雙二甲苯酚型或者聯苯酚型環氧樹脂或該等混合物；日本化藥公司製 EBPS-200；旭電化工業公司製 EPX-30；大日本油墨化學工業公司製之 EXA-1514(商品名)等的雙酚 S 型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製之 jER157S(商品名)等之雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製之 jERYL-931；Ciba Japan K.K.製之 araldite 163 等(均為商品名)之四苯基(phenylol)乙烷型環氧樹脂；Ciba Japan K.K.製之 araldite 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 Bremmer DGT 等之鄰苯二酸二環氧丙酯樹脂；東都化成公司製 ZX-1063 等之四環氧丙基二甲苯酚基(xylenolyl)乙烷樹脂；新日鐵化學公司製 ESN-190、ESN-360、大日本油墨化學工業公司製

HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等之含萘基環氧樹脂；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、EXA-4816、EXA-4822、EXA-4850 系列之柔軟強韌環氧樹脂；日本油脂公司製 CP-50S、CP-50M 等之甲基丙烯酸環氧丙酯共聚系環氧樹脂；進一步可例舉環己基順丁烯二醯亞胺與甲基丙烯酸環氧丙酯之共聚環氧樹脂等，不過非限於該等。該等環氧樹脂可單獨使用或組合二種以上使用。該等中特宜為酚醛清漆型環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、雙二甲苯酚型環氧樹脂或該等混合物。

該多官能氧雜環丁烷化合物(D-2)方面，可例舉雙[(3-甲基-3-氧雜環丁烷甲氧基)甲基]醚、雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷甲氧基)甲基]醚、1,4-雙[(3-甲基-3-氧雜環丁烷甲氧基)甲基]苯、1,4-雙[(3-乙基-3-氧雜環丁烷甲氧基)甲基]苯、丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁烷)甲酯、丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷)甲酯、甲基丙烯酸(3-甲基-3-氧雜環丁烷)甲酯、甲基丙烯酸(3-乙基-3-氧雜環丁烷)甲酯或該等寡聚物或共聚物等多官能氧雜環丁烷類，除此之外，可例舉與氧雜環丁烷醇和酚醛清漆樹脂、聚(對羥苯乙烯)、軸節(cardo)型雙酚類、酚醛環狀聚合物(calixarene)類、酚醛間苯二酚環狀聚合物(calix resorcin arene)類、或倍半矽氧烷(silsesquioxane)等之具有羥基之樹脂的醚化物等。其他亦可例舉具有氧雜環丁烷環的不飽和單體與(甲基)丙烯酸烷酯之共聚物等。

該分子中具有二個以上環狀硫醚基的環硫化物樹脂(D-3)方面，可例舉例如日本環氧樹脂公司製之 YL7000(雙酚 A 型環硫化物樹脂)、或東都化成公司(股)製 YSLV-120TE 等。又使用同樣的合成方法，亦可使用環硫化物樹脂等，其係將酚醛清漆型環氧樹脂之環氧基中的氧原子替換為硫原子。

相對於該含羧基樹脂(A)之羧基 1 當量，該分子中具有

二個以上環狀醚(乙硫醚)基的熱硬化性成分(D)之混合量較佳為 0.6~2.5 當量，更佳為 0.8~2.0 當量之範圍。分子中具有二個以上環狀醚(乙硫醚)基的熱硬化性成分(D)之混合量未達 0.6 時，因羧基殘留於焊光阻膜，而降低耐熱性、耐鹼性、電絕緣性等故不宜。一方面，在超過 2.5 當量時，則藉由使低分子量之環狀醚(乙硫醚)基殘存於乾燥塗膜，因降低塗膜之強度等故不宜。

又，可適當使用之熱硬化成分(D)方面，可例舉三聚氰胺衍生物、苯并鳥糞胺衍生物等之胺樹脂。有例如羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯并鳥糞胺化合物、羥甲基乙炔脲化合物及羥甲基脲化合物等。進而，烷氧甲基化三聚氰胺化合物、烷氧甲基化苯并鳥糞胺化合物、烷氧甲基化乙炔脲化合物及烷氧甲基化脲化合物，係藉由將各自羥基三聚氰胺化合物、羥基苯并鳥糞胺化合物、羥基乙炔脲化合物及羥基脲化合物之羥基變換成烷氧甲基而可獲得。關於該烷氧甲基之種類並無特別限定，可為例如甲氧甲基、乙氧甲基、丙氧甲基、丁氧甲基等。特佳為對人體或環境溫和的福馬林濃度 0.2% 以下之三聚氰胺衍生物。

該等市售品方面，可例舉例如 Saimel 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(以上係三井 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、(以上係三和化學公司製)等。

前述熱硬化成分可單獨使用或併用兩種以上。

又，在本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，為了提高組成物之硬化性及所得硬化膜之強韌性，則可添加一

分子中具有二個以上異氰酸酯基或嵌段化異氰酸酯基的化合物(E)。此種一分子中具有二個以上異氰酸酯基或嵌段化異氰酸酯基的化合物(E)，可例舉一分子中具有二個以上異氰酸酯基的化合物，亦即聚異氰酸酯化合物(E-1)；或一分子中具有二個以上嵌段化異氰酸酯基的化合物，亦即嵌段異氰酸酯化合物(E-2)等。

該聚異氰酸酯化合物(E-1)方面，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方面，可例舉二異氰酸 4, 4'-二苯甲烷酯、二異氰酸 2, 4-甲伸苯(tolylene)酯、二異氰酸 2, 6-甲伸苯酯、二異氰酸萘-1, 5-酯、二異氰酸鄰亞二甲苯酯、二異氰酸間亞二甲苯酯及 2, 4-甲伸苯(tolylene)二聚物。脂肪族聚異氰酸酯之具體例方面，可例舉二異氰酸伸丁酯、二異氰酸六亞甲酯、二異氰酸亞甲酯、二異氰酸三甲基六亞甲酯、4, 4-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)及二異氰酸異佛爾酮酯。脂環式聚異氰酸酯之具體例方面可例舉三異氰酸雙環庚烷酯。以及前述所例舉之異氰酸酯化合物之加合物、縮二脲(biuret)體及異三聚氰酸酯體。

嵌段異氰酸酯化合物(E-2)所含的嵌段化異氰酸酯基，係異氰酸酯基藉由與封端劑(blocking agent)之反應而被保護，並暫時的被惰性化之基。在加熱至設定溫度時，該封端劑解離並生成異氰酸酯基。

在嵌段異氰酸酯化合物(E-2)方面，係使用異氰酸酯化合物(c)與異氰酸酯封端劑(d)之加成反應生成物。在與封端劑反應所得異氰酸酯化合物(c)方面，可例舉異三聚氰酸酯型、縮二脲型、加合物型等。該異氰酸酯化合物(c)方面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。在芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯、脂環式聚異氰酸酯之具體例方面，可例舉如前述所例示之化合物。

異氰酸酯封端劑(d)方面，有例如酚、甲酚、二甲苯酚、氯酚及乙酚等之酚系封端劑； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺(Valerolactam)、 γ -丁內醯胺及 β -丙內醯胺(propiolactam)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、乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇單丁醚、二乙二醇單甲醚、丙二醇單甲醚、苜醚、羥乙酸甲酯、羥乙酸丁酯、二丙酮醇、乳酸甲酯及乳酸乙酯等之醇系封端劑；甲醛肟、乙醯肟(acetaldoxime)、丙酮肟(acetoxime)、甲乙酮肟、二乙醯單肟、環己烷肟等之肟系封端劑；丁硫醇、己硫醇、三級丁硫醇、硫酚、甲硫酚、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；琥珀酸醯亞胺基及順丁烯二酸醯亞胺基等之亞胺系封端劑；二甲代苯胺(xylidine)、苯胺、丁胺、二丁胺等之胺系封端劑；咪唑、2-乙基咪唑等之咪唑系封端劑；亞甲亞胺及仲丙亞胺等之亞胺系封端劑等。

嵌段異氰酸酯化合物(E-2)可為市售之物，可例舉例如 Sumidur BL-3175、BL-4165、BL-1100、BL-1265、Desmodur TPLS-2957、TPLS-2062、TPLS-2078、TPLS-2117、Desmosam 2170、Desmosam 2265(以上係住友拜耳胺基甲酸酯公司製，商品名)、Coronet 2512、Coronet 2513、Coronet 2520(以上係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(以上係三井武田化學公司製，商品名)、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80T(以上係旭化成化學品公司製，商品名)等。又，SumidurBL-3175、BL-4265 係使用甲乙肟作為封端劑所得之物。

前述一分子中具有二個以上異氰酸酯基或嵌段化異氰酸酯基的化合物(E)可單獨使用一種或組合二種以上使用。

此種一分子中具有二個以上異氰酸酯基或嵌段化異氰

酸酯基的化合物(E)之混合量，相對於該含羧基樹脂(A)100 質量份，以 1~100 質量份、更佳為 2~70 質量份之比率為適當。該混合量未達一質量份時，則無法獲得充分的塗膜強韌性，並不適宜。一方面，在超過 100 質量份時，因降低保存穩定性故不適宜。

本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，係為了促進羥基或羧基與異氰酸酯基之硬化反應，故可添加胺基甲酸酯化觸媒(F)。胺基甲酸酯化觸媒(F)方面，宜為使用選自由錫系觸媒(F-1)、金屬氯化物(F-2)、金屬乙醯丙酮酸鹽(F-3)、金屬硫酸鹽(F-4)、胺化合物(F-5)、及/或胺鹽(F-6)所構成群組之一種以上胺基甲酸酯化觸媒。

該錫系觸媒(F-1)方面，可例舉例如辛酸亞錫(stannous octoate)、二月桂酸二丁錫鹽等的有機錫化合物、無機錫化合物等。

該金屬氯化物(F-2)方面，可例舉由鉻、錳、鈷、鎳、鐵、銅或鋁所構成金屬之氯化物，例如氯化鈷(III)(cobaltic chloride)、氯化鎳(nickel chloride)、氯化鐵(ferric chloride)等。

該金屬乙醯丙酮酸鹽(F-3)方面，可例舉由鉻、錳、鈷、鎳、鐵、銅或鋁所組成金屬之乙醯丙酮酸鹽、可例舉例如乙醯丙酮酸鈷鹽、乙醯丙酮酸鎳鹽、乙醯丙酮酸鐵鹽等。

該金屬硫酸鹽(F-4)方面，有由鉻、錳、鈷、鎳、鐵、銅或鋁所組成金屬之硫酸鹽，可例舉例如硫酸銅等。

該胺化合物(F-5)方面，可例舉例如以往周知之三伸乙二胺、N, N, N', N'-四甲基-1, 6-己二胺、雙(2-二甲胺乙基)醚、N, N, N', N'', N''-五甲二乙撐三胺、N-甲基咪啉、N-乙基咪啉、N, N-二甲基乙醇胺、二咪啉基二乙醚、N-甲咪唑、二甲胺吡啶、三嗪、N'-(2-羥乙基)-N, N, N'-三甲基-雙(2-胺乙基)醚、N, N-二甲己醇胺、N, N-二甲胺乙氧基乙醇、N, N, N'-三甲基-N'-(2-羥乙基)伸乙二胺、N-(2-羥乙基)-N,

N', N'', N'''-四甲基二伸乙三胺、N-(2-羥丙基)-N, N', N'', N'''-四甲基二伸乙三胺、N, N, N'-三甲基-N'-(2-羥乙基)丙二胺、N-甲基-N'-(2-羥乙基)六氫吡咻、雙(N, N-二甲胺丙基)胺、雙(N, N-二甲胺丙基)異丙醇胺、2-胺奎寧環(quinuclidine)、3-胺奎寧環、4-胺奎寧環、2-奎寧環醇(quinuclidinol)、3-奎寧環醇、4-奎寧環、1-(2'-羥丙基)咪唑、1-(2'-羥丙基)-2-甲咪唑、1-(2'-羥乙基)咪唑、1-(2'-羥乙基)-2-甲咪唑、1-(2'-羥丙基)-2-甲咪唑、1-(3'-胺丙基)咪唑、1-(3'-胺丙基)-2-甲咪唑、1-(3'-羥丙基)咪唑、1-(3'-羥丙基)-2-甲咪唑、N, N-二甲胺丙基-N'-(2-羥乙基)胺、N, N-二甲胺丙基-N', N'-雙(2-羥乙基)胺、N, N-二甲胺丙基-N', N'-雙(2-羥丙基)胺、N, N-二甲胺乙基-N', N'-雙(2-羥乙基)胺、N, N-二甲胺乙基-N', N'-雙(2-羥丙基)胺、三聚氰胺及/或苯并鳥糞胺等。

該胺鹽(F-6)方面，可例舉例如 DBU(1, 8-二吡-雙環[5, 4, 0]十一烯-7)之有機酸鹽系的胺鹽等。

該胺基甲酸酯化觸媒(F)之混合量以通常量的比率為充分，例如相對於含羧基樹脂(A)100 質量份，較佳為 0.1~20 質量份、較佳為 0.5~10.0 質量份。

在使用前述分子中具有二個以上環狀醚(乙硫醚)基之熱硬化性成分(D)時，宜為含有熱硬化觸媒。此種熱硬化觸媒方面，可例舉例如咪唑、2-甲咪唑、2-乙咪唑、2-乙基-4-甲咪唑、2-苯咪唑、4-苯咪唑、1-氰乙基-2-苯咪唑、1-(2-氰乙基)-2-乙基-4-甲咪唑等之咪唑衍生物；二氰化二醯胺、苳二甲胺、4-(二甲胺基)-N, N-二甲基苳胺、4-甲氧基-N, N-二甲基苳胺、4-甲基-N, N-二甲基苳胺等之胺化合物、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等的肼化合物；三苯膦等之磷化合物等。又，市售之物方面，可例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(登錄商

標)3503N、U-CAT3502T(均為二甲胺之嵌段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。尤其是，並非限於該等，只要是環氧樹脂或氧雜環丁烷化合物之熱硬化觸媒，或者可促進環氧基及/或氧雜環丁烷基與羧基反應之物則可單獨使用，或混合二種以上使用亦無妨。又，亦可使用鳥糞胺、乙醯鳥糞胺、苯并鳥糞胺、三聚氰胺、2, 4-二胺基-6-甲基丙烯醯基氧乙基-S-三嗪、2-乙烯-2, 4-二胺基-S-三嗪、2-乙烯-4, 6-二胺基-S-三嗪·異三聚氰酸加成物、2, 4-二胺基-6-甲基丙烯醯基氧乙基-S-三嗪·異三聚氰酸加成物等之 S-三嗪衍生物，較佳為將功用係作為該等賦予密接性劑的化合物與該熱硬化觸媒併用。

該等熱硬化觸媒之混合量，以通常量的比率為充分，例如相對於含羧基樹脂(A)或分子中具有二個以上環狀醚(乙硫醚)基的熱硬化性成分(D)100 質量份，較佳為 0.1~20 質量份、更佳為 0.5~15.0 質量份。

本發明之光硬化性樹脂組成物可混合著色劑(G)。著色劑方面，可使用紅(G-1)、藍(G-2)、綠(G-3)、黃(G-4)等慣用周知的著色劑，亦可為顏料、染料、色素之任一種。然而，以對環境負荷減低以及對人體影響之觀點而言，宜為不含鹵素。

紅色著色劑(G-1)：

紅色著色劑方面，有單偶氮系、二重氮系、偶氮色料(azolake)系、苯并咪唑酮系、茈系、二酮基吡咯并吡咯系、縮合偶氮系、蔥醌系、喹吖酮(quinacridone)系等，具體言之可例舉如以下之附有色指數(C.I.；染整暨色彩師協會(The Society of Dyers and Colourists)發行)號碼者。

單偶氮系：色素紅 1、2、3、4、5、6、8、9、12、

14、15、16、17、21、22、23、31、32、112、114、146、147、151、170、184、187、188、193、210、245、253、258、266、267、268、269。

二重氮系：色素紅 37、38、41。

單偶氮色料(azolake)系：色素紅 48：1、48：2、48：3、48：4、49：1、49：2、50：1、52：1、52：2、53：1、53：2、57：1、58：4、63：1、63：2、64：1、68。

苯并咪唑酮系：色素紅 171、色素紅 175、色素紅 176、色素紅 185、色素紅 208。

茈系：溶劑紅 135、溶劑紅 179、色素紅 123、色素紅 149、色素紅 166、色素紅 178、色素紅 179、色素紅 190、色素紅 194、色素紅 224。

二酮基吡咯并吡咯系：色素紅 254、色素紅 255、色素紅 264、色素紅 270、色素紅 272。

縮合偶氮系：色素紅 220、色素紅 144、色素紅 166、色素紅 214、色素紅 220、色素紅 221、色素紅 242。

蔥醌系：色素紅 168、色素紅 177、色素紅 216、溶劑紅 149、溶劑紅 150、溶劑紅 52、溶劑紅 207。

喹吖酮(quinacridone)系：色素紅 122、色素紅 202、色素紅 206、色素紅 207、色素紅 209。

藍色著色劑(G-2)：

藍色著色劑方面有酞菁系、蔥醌系，顏料系係分類為色素(Pigment)的化合物、具體言之可例舉如下述之物：色素藍 15、色素藍 15：1、色素藍 15：2、色素藍 15：3、色素藍 15：4、色素藍 15：6、色素藍 16、色素藍 60。

染料系方面，可使用溶劑藍 35、溶劑藍 63、溶劑藍 68、溶劑藍 70、溶劑藍 83、溶劑藍 87、溶劑藍 94、溶劑藍 97、溶劑藍 122、溶劑藍 136、溶劑藍 67、溶劑藍 70 等。除了前述以外亦可使用金屬取代或者無取代之酞菁化合物。

綠色著色劑(G-3)：

綠色著色劑方面，同樣地有酞菁系、蒽醌系、芘系，具體言之可使用色素綠 7、色素綠 36、溶劑綠 3、溶劑綠 5、溶劑綠 20、溶劑綠 28 等。除了前述以外亦可使用金屬取代或者無取代之酞菁化合物。

黃色著色劑(G-4)：

黃色著色劑方面則有單偶氮系、二重氮系、縮合偶氮系、苯并咪唑酮系、異吲哚啉酮(isoindolinone)系、蒽醌系等，具體言之可例舉以下之物。

蒽醌系：溶劑黃 163、色素黃 24、色素黃 108、色素黃 193、色素黃 147、色素黃 199、色素黃 202。

異吲哚啉酮系：色素黃 110、色素黃 109、色素黃 139、色素黃 179、色素黃 185。

縮合偶氮系：色素黃 93、色素黃 94、色素黃 95、色素黃 128、色素黃 155、色素黃 166、色素黃 180。

苯并咪唑酮系：色素黃 120、色素黃 151、色素黃 154、色素黃 156、色素黃 175、色素黃 181。

單偶氮系：色素黃 1、2、3、4、5、6、9、10、12、61、62、62：1、65、73、74、75、97、100、104、105、111、116、167、168、169、182、183。

二重氮系：色素黃 12、13、14、16、17、55、63、81、83、87、126、127、152、170、172、174、176、188、198。

其他，在目的為調整色調則亦可添加紫、橘、棕色、黑等之著色劑。

具體例示有色素紫 19、23、29、32、36、38、42、溶劑紫 13、36、C.I.色素橘 1、C.I.色素橘 5、C.I.色素橘 13、C.I.色素橘 14、C.I.色素橘 16、C.I.色素橘 17、C.I.色素橘 24、C.I.色素橘 34、C.I.色素橘 36、C.I.色素橘 38、C.I.色素

橘 40、C.I.色素橘 43、C.I.色素橘 46、C.I.色素橘 49、C.I.色素橘 51、C.I.色素橘 61、C.I.色素橘 63、C.I.色素橘 64、C.I.色素橘 71、C.I.色素橘 73、C.I.色素褐 23、C.I.色素褐 25、C.I.色素黑 1、C.I.色素黑 7 等。

前述著色劑(G)之混合比率並無特別限制，相對於該含羧基樹脂(A)100 質量份，較佳為 0~10 質量份、特佳為 0.1~5 質量份之比率為充分。

本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物所使用之分子中具有二個以上乙烯性不飽和基的化合物(H)，係藉由活性能量線照射而進行光硬化，使該含羧基樹脂(A)在鹼性水溶液中不溶化，或有助於不溶化之物。此種化合物方面，可使用慣用周知之聚酯(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，具體言之，可例舉丙烯酸 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、丙二醇等乙二醇的二丙烯酸酯類；N, N-二甲丙烯醯胺、N-羥甲丙烯醯胺、N, N-二甲胺丙基丙烯酸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；己烷二醇、三羥甲丙烷、新戊四醇、二新戊四醇、參(羥乙基異三聚氰酸酯)等之多價醇或該等之氧化伸乙基加成物、環氧丙烷加成物、或者 ϵ -己內酯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、及該等之酚類的氧化伸乙基加成物或者環氧丙烷加成物等之多價丙烯酸酯類；甘油二環氧丙醚、甘油三環氧丙醚、三羥甲丙烷三環氧丙醚、異三聚氰酸三環氧丙酯等之環氧丙醚之多價丙烯酸酯類；不限於前述，可例舉聚醚聚醇、聚碳酸酯二醇、羥基末端聚丁二烯、聚酯聚醇等之使聚醇直接丙烯酸酯化、或者，經由二異氰酸酯經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/或對應於前述丙烯酸酯的各甲基丙烯酸

酯類等。

進而，可例舉在甲酚酚醛清漆型環氧樹脂等之多官能環氧樹脂，使丙烯酸酸反應之環氧丙烯酸酯樹脂，或進而在該環氧丙烯酸酯樹脂之羥基，使三丙烯酸新戊四醇酯等之丙烯酸羥酯與異佛爾酮二異氰酸酯等之二異氰酸酯之半胺基甲酸酯化合物反應的環氧胺基甲酸酯丙烯酸酯化合物等。此種環氧丙烯酸酯系樹脂不致使指觸乾燥性(dry-to-touch)降低即可提高光硬化性。

此種分子中具有二個以上乙烯性不飽和基的化合物(H)之混合量，相對於該含羧基樹脂(A)100 質量份為 5~100 質量份，較佳為 1~70 質量份之比率。該混合量未達 5 質量份時，光硬化性降低，藉由活性能量線照射後之鹼性顯影則難以形成圖型，故不適宜。另一方面，該混合量超過 100 質量份時，相對於鹼性水溶液之溶解性降低，塗膜變脆故不適宜。

本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物係為了提高該塗膜之物理強度等，故可因應需要混合充填劑(I)。此種充填劑(I)方面，雖可使用周知慣用的無機或有機充填劑，不過特宜為使用硫酸鋇、球狀二氧化矽及滑石。進而，為獲得白色外觀或難燃性則可將氧化鈦或金屬氧化物、氫氧化鋁等之金屬氫氧化物作為底質原料(extender)充填劑使用。該等充填劑(I)之混合量，相對於該含羧基樹脂(A)100 質量份，較佳為 200 質量份以下、更佳為 0.1~150 質量部、特佳為 1~100 質量份。充填劑(I)之混合量超過 200 質量份時，因組成物之黏度變高，印刷性降低，或硬化物變脆故不適宜。

進而本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，係目的在於改善指觸乾燥性、改善操作性等而可使用黏合劑聚合物。例如聚酯系聚合物、聚胺基甲酸酯系聚合物、聚酯胺基甲酸酯系聚合物、聚醯胺系聚合物、聚酯醯胺系聚合物、

丙烯酸系聚合物、纖維素系聚合物、聚乳酸系聚合物、苯氧基系聚合物等。該等黏合劑聚合物可單獨使用，或作為二種以上混合物使用。

進而，本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，係為了前述含羧基樹脂(A)之合成或組成物之調整，或為了用以塗佈基板或載體薄膜之黏度調整，故可使用有機溶劑。

此種有機溶劑方面，可例舉酮類、芳香族烴類、乙二醇醚類、乙二醇醚乙酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴、石油系溶劑等。更具體言之，可例舉甲乙酮、環己酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲苯等之芳香族烴類；賽路蘇(cellosolve)、甲基賽路蘇、丁基賽路蘇、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乙二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、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(naphtha)、氫化石油腦、溶劑油等之石油系溶劑等。此種有機溶劑可單獨使用或作為二種以上之混合物使用。

一般而言，多數高分子材料，當一旦開始氧化時，接連不斷地產生連鎖地氧化劣化，由於會造成高分子材料之功能降低，故在本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，為防止氧化，則可添加(1)自由基捕捉劑(J-1)，以使業已產生的自由基無效化及/或(2)過氧化物分解劑(J-2)等之抗氧化劑(J)，該過氧化物分解劑(J-2)係將業已產生的過氧化物分解成無害的物質，並不使產生新的自由基。尤其是在使用於本發明之丁二烯系彈性體的組成物上，使用抗氧化劑(J)時，耐 PCT 性提高，且 HAST 時之剝離或變色變少，極其有效。

在作用為自由基捕捉劑之抗氧化劑(J-1)方面，具體化合

物可例舉氫醌、4-三級丁基兒茶酚、2-三級丁基氫醌、氫醌單甲醚、2, 6-二三級丁基-對甲酚、2, 2-亞甲基-雙(4-甲基-6-三級丁基酚)、1, 1, 3-參(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷、1, 3, 5-三甲基-2, 4, 6-參(3, 5-二三級丁基-4-羥苄基)苯、1, 3, 5-參(3', 5'-二三級丁基-4-羥苄基)-S-三嗪-2, 4, 6-(1H, 3H, 5H)三酮等之酚系、甲醌、苯醌等之醌系化合物、雙(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶基)-癸二酸酯(sebacate)、啡噻吡(Phenothiazine)等之胺系化合物等等。

自由基捕捉劑(J-1)可為市售之物，例如 Adecastab AO-30、Adecastab AO-330、Adecastab AO-20、Adecastab LA-77、Adecastab LA-57、Adecastab LA-67、Adecastab LA-68、Adecastab LA-87(以上係 ADEKA CORPORATION 製，商品名)、IRGANOX1010、IRGANOX1035、IRGANOX1076、IRGANOX1135、TINUVIN 111FDL、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 292、TINUVIN 5100(以上係 Ciba Japan K.K.製，商品名)等。

在作用為過氧化物分解劑之抗氧化劑(J-2)方面，具體化合物可例舉亞磷酸三苯酯(triphenylphosphite)等之磷系化合物、硫代丙酸新戊四醇四月桂酯、硫代二丙酸二月桂酯、二硬脂醯基 3, 3'-硫代二丙酸酯等之硫系化合物等。

過氧化物分解劑(J-2)亦可為市售之物，可例舉例如 Adecastab TPP(ADEKA CORPORATION 製，商品名)、Mark AO-412S(ADEKA CORPORATION 製，商品名)、sumilizer-TPS(SUMITOMO Chemical Co., Ltd.製，商品名)等。

前述抗氧化劑(J)可單獨使用一種或組合二種以上使用。

又，一般而言，高分子材料係吸收光，藉此產生分解・劣化，故在本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物為了進行對紫外線之穩定化對策，除了前述抗氧化劑(J)之外，可

使用紫外線吸收劑(K)。

在紫外線吸收劑(K)方面，可例舉二苯酮衍生物、苯甲酸酯衍生物、苯并三唑衍生物、三嗪衍生物、苯并噻唑衍生物、桂皮酸酯(cinnamate)衍生物、鄰胺苯甲酸酯(anthraxnilate)衍生物、二苯甲醯基甲烷衍生物等。二苯酮衍生物之具體例方面，可例舉 2-羥基-4-甲氧基二苯酮、2-羥基-4-正辛氧基二苯酮、2, 2'-二羥基-4-甲氧基苯并苯酮及 2, 4-二羥二苯酮等。苯甲酸酯衍生物之具體例方面，可例舉水楊酸 2-乙基己酯、水楊酸苯酯、水楊酸對三級丁基苯酯、2, 4-二三級丁基苯基-3, 5-二三級丁基-4-羥苯甲酸酯及十六基-3, 5-二三級丁基-4-羥苯甲酸酯等。苯并三唑衍生物之具體例方面，可例舉 2-(2'-羥基-5'-三級丁基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑、2-(2'-羥基-3'-三級丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3', 5'-二三級丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲苯基)苯并三唑及 2-(2'-羥基-3', 5'-二三級戊苯基)苯并三唑等。三嗪衍生物之具體例方面，可例舉羥苯三嗪、雙乙基己氧酚甲氧苯基三嗪等。

紫外線吸收劑(K)方面，可為市售之物，可例舉例如 TINUVIN PS、TINUVIN 99-2、TINUVIN 109、TINUVIN 384-2、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130、TINUVIN 400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 479(以上係 Ciba Japan K.K.製，商品名)等。

前述紫外線吸收劑(K)可單獨使用一種或組合二種以上使用，藉由與該抗氧化劑(J)併用，則可謀求以本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物所得成形物之穩定化。

在本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，為了提高感度，可使用作為鏈轉移劑的公知慣用的 N 苯甘胺酸類、苯氧乙酸類、硫苯氧乙酸類、氫硫噻唑等。鏈轉移劑之具體例，可例舉例如氫硫琥珀酸、氫硫乙酸、氫硫丙酸、甲

硫胺酸、胱胺酸(cystine)、硫柳酸及其衍生物等之具有羧基的鏈轉移劑；氫硫乙醇、氫硫丙醇、氫硫丁醇、氫硫丙烷二醇、氫硫丁烷二醇、羥基苯硫醇及其衍生物等之具有羥基的鏈轉移劑；1-丁硫醇、丁基-3-氫硫丙酸酯、甲基-3-氫硫丙酸酯、2,2-(仲乙二氧)二乙硫醇、乙硫醇、4-甲苯硫醇、十二硫醇、丙硫醇、丁硫醇、戊硫醇、1-辛硫醇、環戊硫醇、環己硫醇、硫甘油、4,4-硫雙苯硫醇等。

又，可使用多官能性硫醇系化合物，雖無特別限定，不過可使用例如己烷-1,6-二硫醇、癸烷-1,10-二硫醇、二氫硫二乙醚、二氫硫二乙基硫化物等之脂肪族硫醇類、亞二甲苯二硫醇、4,4'-二氫硫二苯硫化物、1,4-苯二硫醇等之芳香族硫醇類；乙二醇雙(氫硫乙酸酯)、聚乙二醇雙(氫硫乙酸酯)、丙二醇雙(氫硫乙酸酯)、甘油參(氫硫乙酸酯)、三羥甲基乙烷參(氫硫乙酸酯)、三羥甲基丙烷參(氫硫乙酸酯)、新戊四醇肆(氫硫乙酸酯)、二新戊四醇陸(氫硫乙酸酯)等多價醇之聚(氫硫乙酸酯)類；乙二醇雙(3-氫硫丙酸酯)、聚乙二醇雙(3-氫硫丙酸酯)、丙二醇雙(3-氫硫丙酸酯)、甘油參(3-氫硫丙酸酯)、三羥甲基乙烷參(氫硫丙酸酯)、三羥甲基丙烷參(3-氫硫丙酸酯)、新戊四醇肆(3-氫硫丙酸酯)、二新戊四醇陸(3-氫硫丙酸酯)等多價醇之聚(3-氫硫丙酸酯)類；1,4-雙(3-氫硫丁醯氧)丁烷、1,3,5-參(3-氫硫丁氧乙基)-1,3,5-三嗪-2,4,6(1H,3H,5H)-三酮、新戊四醇肆(3-氫硫丁酸酯)等之聚(氫硫丁酸酯)類。

該等市售品方面，可例舉例如 BMPA、MPM、EHMP、NOMP、MBMP、STMP、TMMP、PEMP、DPMP、及 TEMPIC(以上係堺化學工業公司製)、Calends MT-PE1、Calends MT-BD1、及 Calends-NR1(以上、昭和電工公司製)等。

進而，作用為鏈轉移劑之具有氫硫基的雜環化合物方面，可例舉例如，氫硫基-4-丁內酯(其他名稱：2-氫硫基-4- γ -丁內酯(butanolide))、2-氫硫基-4-甲基-4-丁內酯、2-氫硫基

-4-乙基-4-丁內酯、2-氫硫基-4-丁硫內酯(butyro-thiolactone)、2-氫硫基-4-丁內醯胺、N-甲氧基-2-氫硫基-4-丁內醯胺、N-乙氧基-2-氫硫基-4-丁內醯胺、N-甲基-2-氫硫基-4-丁內醯胺、N-乙基-2-氫硫基-4-丁內醯胺、N-(2-甲氧基)乙基-2-氫硫基-4-丁內醯胺、N-(2-乙氧基)乙基-2-氫硫基-4-丁內醯胺、2-氫硫基-5-戊內酯、2-氫硫基-5-戊內醯胺、N-甲基-2-氫硫基-5-戊內醯胺、N-乙基-2-氫硫基-5-戊內醯胺、N-(2-甲氧基)乙基-2-氫硫基-5-戊內醯胺、N-(2-乙氧基)乙基-2-氫硫基-5-戊內醯胺、2-氫硫基-5-戊內醯胺、2-氫硫基-6-ε-己內醯胺、2, 4, 6-三氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet F)、2-二丁胺基-4, 6-二氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet DB)、及2-苯胺基-4, 6-二氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet AF)等。

尤其是，在不致損及光硬化性熱硬化性樹脂組成物之顯影性的屬鏈轉移劑之具有氫硫基的雜環化合物方面，宜為氫硫基-5-戊內醯胺、2-氫硫基-5-戊內醯胺、2-氫硫基-6-ε-己內醯胺、2, 4, 6-三氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet F)、2-二丁胺基-4, 6-二氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet DB)、及2-苯胺基-4, 6-二氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet AF)等。

在本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，為了提高層間密接性、或感光性樹脂層與基材之密接性，則可使用促進密接劑。試例舉具體例則有例如，苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、2-氫硫基-5-戊內醯胺、2-氫硫基-6-ε-己內醯胺、2, 4, 6-三氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet F)、2-二丁胺基-4, 6-二氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet DB)、及2-苯胺基-4, 6-二氫硫基-s-三嗪(三協化成(株)製：商品名 Zisnet AF)等。

本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物進而可因應需要添加細粉石英(pulverized silica)、有機皂土(Bentonite)、蒙脫石、水滑石(hydrotalcite)等之觸變化劑。作為觸變化劑

之經時間變化穩定性宜為有機皂土(Bentonite)、水滑石(hydrotalcite)。尤其是水滑石之電特性優異。又，可混合熱聚合抑制劑、或聚矽氧(silicone)系、氟系、高分子系等之消泡劑及/或均平劑、咪唑系、噻唑系、三唑系等之矽烷偶合劑、除銹劑，再者亦可混合雙酚系、三嗪硫醇系等之抗銅氧化劑(copper inhibitor)等般之周知慣用的添加劑類。

該熱聚合抑制劑可用於防止該聚合性化合物之熱的聚合或經時間變化的聚合。熱聚合抑制劑方面，可例舉例如4-甲氧酚、氫醌、烷基或芳基取代氫醌、三級丁基兒茶酚、五倍子酚、2-羥二苯酮、4-甲氧基-2-羥二苯酮、氯化銅(I)(copper(I) chloride)、啡噻吡(Phenothiazine)、四氯苯醌(chloranil)、茶胺、 β -萘酚、2,6-二三級丁基-4-甲酚、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁酚)、吡啶、硝基苯、二硝基苯、苦味酸(picric acid)、4-甲苯胺、亞甲基藍、銅與有機螯合劑反應物、水楊酸甲酯、及吩噻嗪(phenothiazine)、亞硝基化合物、亞硝基化合物與鋁之螯合等。

本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物係例如調整黏度以適合於以該有機溶劑之塗佈方法，藉由浸漬塗佈法、流動塗佈法、輥塗佈法、棒塗佈法、網版印刷法、簾塗佈法等之方法塗佈於基材上。接著，在約60~100℃之溫度使含於組成物中的有機溶劑進行揮發乾燥(暫時乾燥)，即可形成無黏性(tackfree)之塗膜。其後，藉由接觸式(或非接觸方式)而通過業已形成圖型的光罩，以選擇性活性能量線予以曝光，或者藉由雷射直接曝光機進行直接圖型曝光，將未曝光部可經鹼性水溶液(例如0.3~3%碳酸鈉(sodium carbonate)水溶液)進行顯影而形成光阻圖型。進而，在含有熱硬化性成分(D)之組成物時，例如藉由加熱至約140~180℃之溫度予以熱硬化，而使該含羧基樹脂(A)之羧基，與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(D)反應，即可形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密

接性、電特性等的諸特性優異的硬化塗膜。另外，即使不含有熱硬化性成分(D)時，由於藉由熱處理，而在曝光時於未反應之狀態下殘留的光硬化性成分之乙烯性不飽和鍵進行熱自由基聚合，提高了塗膜特性，故依目的・用途亦可予以熱處理(熱硬化)。

前述基材方面，除了預先形成電路的印刷配線板或可撓性印刷配線板之外，尚可使用紙-酚樹脂、紙-環氧樹脂、玻璃布-環氧樹脂、玻璃-聚醯亞胺、玻璃布/不織布-環氧樹脂、玻璃布/紙-環氧樹脂、合成纖維-環氧樹脂、使用到氟樹脂・聚乙烯・PPO・氰酸酯等之複合材料的全部等級(FR-4等)之銅箔(copper foil)積層板、聚醯亞胺薄膜、PET 薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

在塗佈本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物後進行之揮發乾燥，可使用熱風循環式乾燥爐、IR 爐、熱板、對流烤爐(convection oven)等(使用具備了蒸氣所致空氣加熱方式之熱源，使乾燥機內之熱風予以逆流接觸(countercurrent contacting)之方法及藉由噴嘴噴塗(spraying)於支持體之方式)來進行。

如下述，在塗佈本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，並經揮發乾燥後，對所得塗膜，進行曝光(活性能量線之照射)。塗膜是硬化曝光部(被活性能量線所照射的部分)。

在使用於前述活性能量線照射之曝光機方面，可使用直接繪圖裝置(例如藉由來自電腦之 CAD 數據以直接雷射描繪畫面之雷射直接成像裝置)、搭載了金屬鹵素燈之曝光機、搭載了(超)高壓水銀燈之曝光機、搭載了水銀短弧燈之曝光機、或者使用到(超)高壓水銀燈等之紫外線燈之直接繪圖裝置。在活性能量線方面，只要可使用最大波長在 350~410nm 之範圍的雷射光，則亦可為氣體雷射、固體雷射之任一者。又，該曝光量因膜厚等而異，不過一般而言宜為 5~200mJ/cm²、較佳為 5~100mJ/cm²、更佳為 5~

50mJ/cm² 之範圍內。前述直接繪圖裝置方面，例如可使用日本 Orbotech 公司製、Pentax 公司製等物，只要是可進行最大波長 350~410nm 之雷射光震盪之裝置則任意裝置均可使用。

該顯影方法方面可使用浸漬法、沖洗法、噴灑法、刷洗法等，在顯影液方面，可使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨、胺類等之鹼性水溶液。

本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，除了以液狀直接塗佈於基材之方法以外，亦可預先將焊光阻塗佈於聚對酞酸乙二酯等之薄膜，並乾燥而形成之具有焊光阻層的乾膜之形態下使用。在使本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物作為乾膜使用時，係如下述。

乾膜係具有依照載體薄膜、焊光阻層、及可因應需要使用之可剝離的覆蓋膜之順序所積層的構造之物。焊光阻層，係將鹼性顯影性之光硬化性熱硬化性樹脂組成物塗佈於載體薄膜或覆蓋膜並乾燥所得之層。在形成焊光阻層於載體薄膜後，可使覆蓋膜積層於其上，或形成焊光阻層於覆蓋膜，若將該積層物積層於載體薄膜時，則可獲得乾膜。

載體薄膜方面，係使用 2~150μm 厚度之聚酯薄膜等之熱可塑性薄膜。

焊光阻層之形成，係將鹼性顯影性光硬化性熱硬化性樹脂組成物以刀塗佈機、壓邊塗佈機(lip coater)、切角塗佈機(comma coater)、薄膜塗佈機等以 10~150μm 之厚度均一地塗佈於載體薄膜或覆蓋膜，並乾燥而形成。

覆蓋膜方面，雖可使用聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等，不過宜為與焊光阻層之接著力較載體薄膜更小之物。

要使用乾膜在印刷配線板上製作保護膜(永久保護膜)，就得剝離覆蓋膜，重疊焊光阻層與電路所形成之基材，使用疊合機(laminator)等貼合，形成焊光阻層於電路所形成

之基材上。相對於所形成的焊光阻層，只要與前述同樣地進行曝光、顯影、加熱硬化，即可形成硬化塗膜。載體薄膜，可在曝光前或曝光後之任一情形剝離。

[實施例]

茲例示實施例及比較例根據本發明具體說明如下，然而本發明一開始就非限定於下述實施例。另外，在下述之「質量份」及「%」，除非事先告知則全部係指質量基準。

合成例 1

在具備溫度計、氮導入裝置兼烯化氧導入裝置及攪拌裝置的高壓釜，裝入酚醛清漆型甲酚樹脂(昭和高分子公司(股)製，商品名「Shonol CRG951」、OH 當量：119.4)119.4g、氫氧化鉀 1.19g 及甲苯 119.4g，一邊攪拌一邊使系內以氮取代，予以加熱升溫。又，緩緩地滴下環氧丙烷 63.8g，在 $125 \sim 132^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \sim 4.8\text{kg/cm}^2$ 進行 16 小時反應。其後冷卻至室溫，添加 89% 磷酸 1.56g 於該反應溶液，並混合，中和氫氧化鉀，獲得不揮發成分 62.1%、羥價 182.2g/當量的酚醛清漆型甲酚樹脂之環氧丙烷反應溶液。此係每酚性羥基 1 當量，加成烯化氧平均 1.08 莫耳之物。

又，將所得之酚醛清漆型甲酚樹脂之烯化氧反應溶液 293.0g、丙烯酸 43.2g、甲烷磺酸 11.53g、甲基氫醌 0.18g 及甲苯 252.9g 裝入具備攪拌機、溫度計及空氣吹入管的反應器，以 10ml/分之速度吹入空氣，一邊攪拌，一邊在 110°C 反應 12 小時。因反應而生成之水，作為與甲苯之共沸混合物，餾出 12.6g 之水。其後，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，接著予以水洗。其後，在蒸發器以二乙二醇單乙醚乙酸酯 118.1g 取代甲苯同時予以餾除，獲得酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液。又，將所得之酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液 332.5g 及三苯膦 1.22g

裝入具備攪拌器、溫度計及空氣吹入管的反應器，以 10ml/分之速度吹入空氣，一邊攪拌，一邊緩緩添加四氫酞酸酐 60.8g，在 95～101℃ 反應 6 小時。獲得固形物之酸值 88mgKOH/g、不揮發成分 71%之含羧基感光性樹脂之樹脂溶液。以下，此稱為清漆 A-1。

合成例 2

在具備溫度計、攪拌機及環流冷卻器的 5 升可分離燒瓶，投入聚合物聚醇的聚己內酯二醇(Daicel 化學工業公司(股)製 PLACCEL 208、分子量 830)1,245g、具有羧基之二羧基化合物的二羧甲基丙酸 201g、聚異氰酸酯的異佛爾酮二異氰酸酯 777g、及具有羧基之(甲基)丙烯酸酯的 2-羧乙基丙烯酸酯 119g，進而投入對甲氧酚及二三級丁基羧甲苯各 0.5g。一邊攪拌一邊加熱至 60℃ 且停止，並添加二月桂酸二丁錫鹽 0.8g。要是反應容器內溫度開始降低，則再度加熱，在 80℃ 持續攪拌，以紅外線吸收光譜確認異氰酸酯基之吸收光譜(2280cm^{-1})業已消失而完成反應，獲得黏稠液體的胺基甲酸酯丙烯酸酯化合物。使用卡必醇乙酸酯調整至不揮發成分=50 質量%。獲得固形物之酸值 47mgKOH/g、不揮發成分 50%之具有羧基的胺基甲酸酯(甲基)丙烯酸酯化合物之樹脂溶液。以下，此係稱為清漆 A-2。

合成例 3

在具備攪拌機、溫度計、回流冷卻器、滴下漏斗及氮導入管的 2 升可分離燒瓶，添加溶劑的二乙二醇二甲醚 900g、及聚合引發劑的三級丁基過氧 2-乙基己酸酯(日油(株)製，商品名；過丁基 O)21.4g，並加熱至 90℃。加熱後，在此添加甲基丙烯酸 309.9g、甲基丙烯酸甲酯 116.4g、及內酯改性 2-羧乙基甲基丙烯酸酯(Plaxel FM1：Daicel 化學工業公司(股)製)109.8g，並與屬聚合引發劑的雙(4-三級丁基

環己基)過氧二碳酸酯(日油(株)製，商品名；Peroyl TCP)21.4g 一起經 3 小時滴下，進而藉由 6 小時熟成，而獲得含羧基共聚樹脂。又，反應係在氮氬圍下進行。

又，在所得含羧基共聚樹脂，添加丙烯酸 3, 4-環氧環己基甲酯(Daicel 化學工業公司(股)製，商品名；Cyclomer A200)363.9g、開環觸媒的二甲苄胺 3.6g、聚合抑制劑的氫醌單甲醚 1.80g，藉由加熱至 100°C，且攪拌而進行環氧基之開環加成反應。在 16 小時後，獲得固形物酸值 108.9mgKOH/g、重量平均分子量 25,000、固形物 54%之樹脂溶液。以下，此稱為清漆 A-3。

比較合成例 1

裝入鄰甲酚酚醛清漆型環氧樹脂(大日本油墨化學工業公司(股)製、EPICLON N-695、軟化溫度 95°C、環氧當量 214、平均官能基數 7.6)1070g(環氧丙基數(芳香環總數):5.0 莫耳)、丙烯酸 360g(5.0 莫耳)、及氫醌 1.5g 於二乙二醇單乙醚乙酸酯 600g，加熱至 100°C 並攪拌，予以均一溶解。又，裝入三苯膦 4.3g，加熱至 110°C，反應 2 小時後，升溫至 120°C，進而進行 12 小時反應。裝入芳香族系烴(Solvesso 150)415g、四氫酞酸酐 456.0g(3.0 莫耳) 於所得之反應液，在 110°C 進行 4 小時反應，冷卻後，獲得固形物酸值 89mgKOH/g、固形物 65%之樹脂溶液。以下，其稱為清漆 R-1。

比較合成例 2

裝入甲酚酚醛清漆型環氧樹脂(日本化藥公司(股)製、EOCN-104S、軟化點 92°C、環氧當量 220)2200 份、二羥甲丙酸 134 份、丙烯酸 648.5 份、甲基氫醌 4.6 份、卡必醇乙酸酯 1131 份及溶劑油 484.9 份，加熱至 90°C 並攪拌、溶解反應混合物。又，使反應液冷卻至 60°C，裝入三苯膦 13.8

份，加熱至 100°C，使反應約 32 小時，獲得酸值 0.5mgKOH/g 之反應物。又，對此添加四氫酞酸酐 364.7 份、卡必醇乙酸酯 137.5 份及溶劑油 58.8 份，加熱至 95°C，反應約 6 小時，予以冷卻，獲得固形物酸值 40mgKOH/g、不揮發成分 65% 之含羧基感光性樹脂之樹脂溶液。以下，此稱為清漆 R-2。

比較合成例 3

將環氧當量 800、軟化溫度 79°C 之雙酚 F 型固型環氧樹脂 400 份溶解表氯醇 925 份與二甲亞碲 462.5 份後，在攪拌下於 70°C 經 100 分鐘添加 98.5%NaOH 81.2 份。添加後進而在 70°C 進行反應 3 小時。又，將過剩未反應的表氯醇及二甲亞碲的大部分在減壓下餾除，將含有副產鹽與二甲亞碲的反應生成物溶解於甲基異丁酮 750 份，進而添加 30%NaOH 10 份，在 70°C 反應 1 小時。反應完成後，以水 200 份進行二次水洗。在油水分離後，藉由油層使甲基異丁酮蒸餾回收，獲得環氧當量 290、軟化溫度 62°C 之環氧樹脂(a-1)370 份。裝入所得之環氧樹脂(a-1)2900 份(10 當量)、丙烯酸 720 份(10 當量)、甲基氫醌 2.8 份、卡必醇乙酸酯 1950 份，加熱至 90°C、攪拌、溶解反應混合物。又，使反應液冷卻至 60°C，裝入三苯膦 16.7 份，加熱至 100°C，進行約 32 小時反應，獲得酸值 1.0mgKOH/g 之反應物。又，在此裝入琥珀酸酐 786 份(7.86 莫耳)、卡必醇乙酸酯 423 份，加熱至 95°C，進行約 6 小時反應，獲得固形物酸值 100mgKOH/g、固形物 65% 之樹脂溶液。以下，此稱為清漆 R-3。

實施例 1、2 及比較例 1~3

使用前述各合成例所得之樹脂溶液，與下述表 1 所示各種成分同時以表 1 所示比率(質量份)混合，以攪拌機預備混合後，使用三輥磨捏合，且調製光硬化性熱硬化性樹脂

組成物。根據 JPCA 規格將所得光硬化性熱硬化性樹脂組成物使用燒瓶燃燒處理離子層析法，藉此以定量鹵化物含量（氯物與溴物之合計）。其結果併於表 1 表示。

[表 1]

組成(質量份)	實施例		比較例		
	1	2	1	2	3
清漆 A-1	141				
清漆 A-2		200			
清漆 R-1			154		
清漆 R-2				154	
清漆 R-3					154
光聚合引發劑 乙酮，1-[9-乙基-6-(2-甲基苯 甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1, 1-(O-乙醯肟) (Irgacure OXE 02 : Ciba Japan K.K.製)	1	1	1	1	1
順丁烯二酸改性聚丁二烯 Ricon130MA8(Sartomer 公司 製)	5	5	5	5	5
鹵化物含量(ppm)	8	21	256	298	332

如前述表 1 所示結果顯然可知，使用到不使環氧樹脂作為起始原料的含羧基樹脂(A-1、A-2)的實施例 1、2 之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，相較於使用到使環氧樹脂作為起始原料之含羧基感光性樹脂(R-1、R-2、R-3)的比較例 1～3 之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，鹵素量顯著的少。

實施例 3～13 及比較例 4～6

使用前述合成例之樹脂溶液，與下述表 2 所示各種成分一起以表 2 所示比率(質量份)混合，在攪拌機進行預備混合後，以三輥磨捏合，並調製焊光阻用感光性樹脂組成物。在此，所得感光性樹脂組成物之分散度係以 Eriksen 公司製粒度計(grind meter)之粒度測定來評價，則為 15 μ m 以下。

[表 2]

組成 (質量份)		實施例											比較例		
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6
清漆	A-1	141	141	141	141	141	141	141	141	99	99	85	141		
	A-2									60					
	A-3										56				
	R-1											62		77	
	R-2													77	
	R-3														154
光聚 合引 發劑	(B-1)* 1	15													
	(B-2)* 2	1													
	(B-3)* 3		1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
熱硬 化性 成分	(D-1)* 4			15	15	15	15	15					15	15	
	(D-2)* 5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Ricon130MA 8*6		7.5	10	22			10	15	15	15	15	15		20	15
Ricon131MA 5*7					22										
CN301*8						22									
CN307*9							15								
Poly bd*10								10							
PB3600*11		20	20						17	17	17	17			15
苯并鳥糞胺		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0

三聚氰胺	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	2.0
著 色 劑 (G-1) ^{*12}	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
著 色 劑 (G-2) ^{*13}	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
啡噻咁	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Accel M ^{*14}	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
IRGANOX1 010 ^{*15}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
硫酸鋇 ^{*16}	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
DHT-4A ^{*17}	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
聚矽氧系消 泡劑	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
有機溶劑 ^{*18}	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
DPHA ^{*19}	15	15	15	15	7.5	10	15	15	15	15	15	15	15	15
TPA-B80E ^{*20}								17.5						17.5
Mw-100LM [*] 21	12.5		12.5	12.5			12.5		12.5	12.5	12.5		12.5	

備註	*1：2-甲基-1-(4-甲硫苯基)-2-咪啉丙烷-1-酮 (Irgacure 907：Ciba Japan K.K.製) *2：2，4-二乙基 9-氧硫吡啶(KAYACURE DETX-S 日本化藥公司(股)製) *3：乙酮，1-[9-乙基-6-(2-甲苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-1,1-(O-乙醯肟) (Irgacure OXE 02：Ciba Japan K.K.製) *4：酚系酚醛清漆型環氧樹脂(RE306CA90：日本化藥公司(股)製) *5：二羥基二甲苯(bixylenol)型環氧樹脂(YX-4000：日本環氧樹脂公司(股)製) *6：順丁烯二酸改性聚丁二烯(Sartomer 公司製) *7：順丁烯二酸改性聚丁二烯(Sartomer 公司製) *8：二甲基丙烯酸聚丁二烯酯(Sartomer 公司製) *9：二丙烯酸聚丁二烯酯(Sartomer 公司製) *10：羥基末端液狀聚丁二烯(出光興產公司(股)製) *11：環氧化聚丁二烯(Daicel 化學工業公司(股)製) *12：C.I.色素藍 15：3 *13：C.I.色素黃 147 *14：2-氫硫苯并噻唑 *15：抗氧化劑(Ciba Japan K.K.製) *16：B-30(堺化學公司(股)製) *17：水滑石(協和化學工業公司(股)製) *18：二乙二醇單乙醚乙酸酯 *19：五丙烯酸二新戊四醇酯 *20：嵌段異氰酸酯(旭化成化學品公司(股)製) *21：甲基化三聚氰胺樹脂(三和化學公司(股)製)
----	---

性能評價：

<最適曝光量>

將銅厚度 18 μ m 之電路圖型基板以銅表面粗化處理 (Mec 公司(股)製 Mec H bond CZ-8100)後，水洗、乾燥後，藉由網版印刷法全面地塗佈該實施例及比較例之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，以 80℃ 熱風循環式乾燥爐乾燥 60

分。乾燥後，使用搭載高壓水銀燈的曝光裝置，經由階段式曝光表(Kodak No.2)予以曝光，於進行顯影(30℃、0.2MPa、1wt%碳酸鈉水溶液)60 秒時，殘存之階段式曝光表的圖型係以 7 段作為最適曝光量。

<顯影性>

在銅貼面基板(copper solids substrate)上藉由網版印刷法塗佈該實施例及比較例之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，以使乾燥後的膜厚成為約 25μm，以 80℃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，以馬錶計測除去乾燥塗膜為止之時間。

<最大顯影週期(maximum developing life)>

以網版印刷全面塗佈該實施例及比較例之組成物於圖型所形成之銅箔基板上，於 80℃乾燥，自 20 分至 80 分以每隔 10 分取出基板，放冷至室溫為止。在該基板以噴灑壓 0.2MPa 之條件使 30℃之 1wt%碳酸鈉水溶液進行顯影 60 秒，使不殘留殘渣的最大容許乾燥時間作為最大顯影週期。

<黏性(tack)>

以網版印刷將該實施例及比較例之組成物全面塗佈於圖型所形成之銅箔基板上，以 80℃之熱風循環式乾燥爐乾燥 30 分鐘，放冷至室溫。使 PET 製負片覆上該基板，以 ORC 公司製 HMW-GW20 在 1 分鐘減壓條件下予以按壓，其後以下述基準評價使負片薄膜剝離時，薄膜之黏貼狀態。

- ：當剝離薄膜時，完全無阻力，塗膜上無痕跡殘留。
- △：當剝離薄膜時，稍有阻力，塗膜上帶有一些痕跡。
- ×：當剝離薄膜時，有阻力，塗膜上留有明顯痕跡。

特性試驗：

以網版印刷全面塗佈該實施例及比較例之組成物於圖型所形成之銅箔基板上，於 80℃ 乾燥 30 分，放冷至室溫。在該基板使用搭載了高壓水銀燈的曝光裝置以最適曝光量使焊光阻圖型曝光，在噴灑壓 0.2MPa 之條件下使 30℃ 之 1wt% 碳酸鈉水溶液進行顯影 90 秒，獲得光阻圖型。在累計曝光量 1000mJ/cm² 之條件下，使用 UV 輸送帶爐 (UV conveyor furnace) 將該基板經紫外線照射後，於 160℃ 加熱 60 分並硬化。對所得印刷基板 (評價基板) 以如下述方式評價特性。

<耐酸性>

在室溫將評價基板浸漬於 10vol% H₂SO₄ 水溶液中 30 分鐘，以目視確認滲透 (infiltration) 或塗膜之洗脫 (elute)，進一步確認帶剝離所致剝離。

○：無法確認變化

△：僅僅一些變化

×：塗膜上有膨脹或膨脹脫落

<耐鹼性>

在室溫將評價基板浸漬於 10vol% NaOH 水溶液 30 分鐘，以目視確認滲透或塗膜之洗脫，進而確認帶剝離所致剝離。

○：確認無變化

△：僅僅一些變化

×：塗膜上有膨脹或膨脹脫落

<焊錫耐熱性>

將業已塗佈松香系焊劑 (flux) 的評價基板，預先浸漬於設定在 260℃ 的焊錫槽，以改性醇洗淨焊劑後，根據目視所見光阻層之膨脹、剝離予以評價。判定基準係如下述。

- ：即使 10 秒浸漬重複三次以上亦無確認剝離。
- △：當 10 秒浸漬重複三次以上時有一些剝離。
- ×：10 秒浸漬在三次以內，光阻層有膨脹、剝離。

<耐無電鍍金性>

使用市售品之無電鍍鎳浴及無電鍍金浴，在鎳 5 μ m、金 0.05 μ m 之條件下進行鍍敷，藉由帶剝離(tape peeling)來評價有無光阻層之剝離或有無鍍敷之滲透後，藉由帶剝離來評價有無光阻層之剝離。判定基準係如下述。

- ◎：無觀察到滲透、剝離。
- ：可確認在鍍敷後之一些滲透，不過在帶剝離後則無剝離。
- △：可觀察到鍍敷後之稍許滲透，在帶剝離後亦有剝離。
- ×：在鍍敷後有剝離。

<耐 PCT 性>

使用 PCT 裝置(Espec 公司(股)製 HAST SYSTEM TPC-412MD)，在 121 $^{\circ}$ C、飽和、0.2MPa 之條件下將形成了焊光阻硬化塗膜的評價基板經 168 小時處理，評價塗膜之狀態。判定基準係如下述。

- ：無膨脹、剝離、變色、溶離
- △：有若干膨脹、剝離、變色、溶離
- ×：觀察到多數膨脹、剝離、變色、溶離

<耐冷熱衝擊性>

製作評價基板，其具有形成去掉□、去掉○圖型的焊光阻硬化塗膜。將所得之評價基板以冷熱衝擊試驗器(ETAC 公司(股)製)使-55 $^{\circ}$ C/30 分~150 $^{\circ}$ C/30 分作為一循環進行 1000 循環的耐性試驗。試驗後，以目視觀察處理後的硬化

膜，以下述基準判斷龜裂之發生狀況。

○：龜裂發生率未達 30%

△：龜裂發生率 30～50%

×：龜裂發生率 50%以上

<HAST 特性>

在形成有梳子(comb)型電極(線/空間=30 微米/30 微米)之 BT 基板，形成焊光阻硬化塗膜，並製作評價基板。將該評價基板置入 130℃、濕度 85% 氛圍下的高溫高濕槽，進行帶有電壓 5V、168 小時、槽內 HAST 試驗。將經過 168 小時的槽內絕緣電阻值依照下述判斷基準予以評價。

○： $10^8 \Omega$ 以上

△： $10^6 \sim 10^8 \Omega$

×： $10^6 \Omega$ 以下

[表 3]

特性	實施例											比較例		
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	4	5	6
最適曝光量 (mJ/cm ²)	400	150	150	150	150	150	150	150	120	120	150	150	150	100
顯影性(秒)	33	35	33	32	30	31	27	27	35	33	36	33	35	48
最大顯影週 期(分)	70	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	40
黏性	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	△	○	×
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐鹼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焊錫耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐無電鍍金 性	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○
耐 PCT 性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×

耐冷熱衝擊性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○
HAST 特性	○	○	○	○	△	△	○	○	○	○	△	○	×	×

實施例 14~21 及比較例 7~9

以表 2 所示混合比率所調製之實施例 3、4、6、8、10、11、12、13 及比較例 4、5、6 之各組成物使用甲乙酮稀釋，塗佈於 PET 薄膜上，在 80℃ 乾燥 30 分，形成厚度 20μm 之感光性樹脂組成物層。進而在其上，貼合覆蓋膜並製作乾膜，各自作為實施例 14~21 及比較例 7~9。

<乾膜評價>

自以前述方式所得之乾膜剝離覆蓋膜，在形成有圖型的銅箔基板上使薄膜熱貼合，又，在與使用到該實施例之塗膜特性評價的基板同樣的條件下曝光。曝光後，剝離載體薄膜，在噴灑壓 0.2MPa 之條件下使 30℃ 之 1wt%碳酸鈉水溶液進行 90 秒顯影，獲得光阻圖型。在 UV 輸送帶爐以累計曝光量 1000mJ/cm² 之條件下，使該基板進行紫外線照射後，於 160℃ 加熱 60 分並硬化。根據具有所得硬化被膜的試驗基板，使用前述試驗方法及評價方法進行各特性之評價試驗。結果如表 4 所示。

[表 4]

特性	實施例								比較例		
	14	15	16	17	18	19	20	21	7	8	9
最適曝光量 (mJ/cm ²)	400	150	150	150	150	120	120	150	150	150	100
顯影性 (秒)	35	37	35	33	39	38	35	38	35	38	51

耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐鹼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焊錫耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐無電鍍金性	○	◎	○	○	○	○	○	○	○	△	○
耐 PCT 性	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
耐冷熱衝擊性	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△	○
HAST 特性	○	○	○	△	○	○	○	△	○	×	×

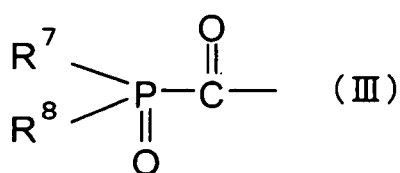
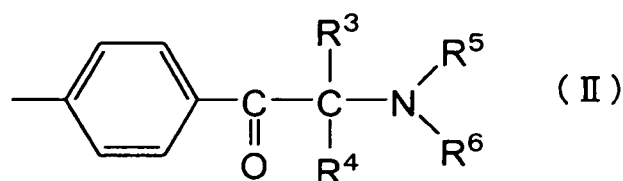
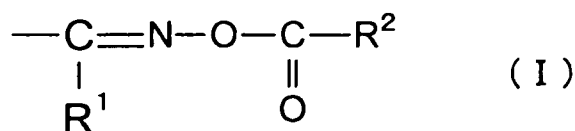
如該表 3 及表 4 所示結果顯然可確認，本發明之光硬化性熱硬化性樹脂組成物兼具在半導體封裝體用焊光阻為必須的耐 PCT 性、耐冷熱衝擊性、HAST 特性(電特性)，作為光硬化性熱硬化性樹脂組成物極為有用。

公告本

七、申請專利範圍：

1. 一種可經鹼性水溶液而顯影的光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其特徵為含有：
含羧基樹脂(A)、光聚合引發劑(B)、及含官能基彈性體(C)，
前述含羧基樹脂(A)不包含使用環氧樹脂作為起始原料之含羧基樹脂；
其中，該含羧基樹脂(A)之混合量為該組成物之 20~60 質量%；
其中，該含羧基樹脂(A)以 100 質量份計，則該光聚合引發劑(B)之混合量為 0.01~30 質量份，該含官能基彈性體(C)之混合量為 5~60 質量份；
其中，該含官能基彈性體(C)之該官能基係選自(甲基)丙烯醯基、酸酐基及環氧基所構成之群之至少一種含官能基彈性體(C)。
2. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其中該含羧基樹脂(A)係不含羥基，且係具有感光性基。
3. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其中該含羧基樹脂(A)之酸值為 40~150 mg KOH/g。
4. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其中該含羧基樹脂(A)之重量平均分子量為 2,000~150,000。
5. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其中該光聚合引發劑(B)係選自由具有下述一般式(I)所示之基團的肟酯系光聚合引發劑(B1)；具有下述一般式(II)所示之基團的 α -胺基乙醯苯酮系光聚合引發劑(B2)；及具有下述式(III)所示之基團的氧化醯基磷系光聚合引發劑(B3)所構成群組之一種以上

的光聚合引發劑：



其中， R^1 表示氫原子；經碳數 1~6 之烷基、苯基、或者鹵原子取代或未取代之苯基；經一個以上羥基取代或未取代且在烷鏈中間係具有一個以上氧原子或不具有氧原子之碳數 1~20 之烷基；碳數 5~8 之環烷基；碳數 2~20 之烷醯(alkanoyl)基；或經碳數 1~6 之烷基或者苯基取代或未取代之苯甲醯基； R^2 表示經碳數 1~6 之烷基、苯基或者鹵原子取代或未取代之苯基；經一個以上羥基取代或未取代且在烷鏈中間係具有一個以上氧原子或不具有氧原子之碳數 1~20 之烷基；碳數 5~8 之環烷基；碳數 2~20 之烷醯基；或經碳數 1~6 之烷基或者苯基取代或未取代之苯甲醯基；

R^3 及 R^4 表示各自獨立的碳數 1~12 之烷基或芳烷基；

R^5 及 R^6 表示各自獨立的氫原子、碳數 1~6 之烷基、或鍵結有二基的環狀烷醯基；

R^7 及 R^8 表示各自獨立的碳數 1~10 之直鏈狀或分支鏈狀烷基、環己基、環戊基、芳基、或鹵原子、烷基或者被烷氧基所取代的芳基，其中， R^7 及 R^8 之一者可表示 $R-C(=O)-$ 基團，而 R 為碳數 1~20 之烴基。

6. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其中該含官能基彈性體(C)係丁二烯衍生物。
7. 如申請專利範圍第 1 項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其進一步含有熱硬化性成分(D)及著色劑(G)。
8. 如申請專利範圍第 7 項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物，其中該熱硬化性成分(D)係在一分子中具有二個以上環狀醚基及環狀硫醚基，或是在一分子中具有二個以上環狀醚基或環狀硫醚基。
9. 一種乾膜，其特徵在於：乾膜之樹脂組成物層係將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物塗佈於薄膜上並乾燥所得者。
10. 一種硬化物，其係將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物塗佈於基材上並乾燥而得到之塗膜予以光硬化所得者。
11. 一種硬化物，係將如申請專利範圍第 9 項之乾膜之樹脂組成物層貼合於基材上並光硬化而得。
12. 一種印刷配線板，其具有硬化被膜，該硬化被膜係將如申請專利範圍第 1 至 8 項中任一項之光硬化性熱硬化性樹脂組成物塗佈於基材上並乾燥而得的塗膜，經活性能量線之照射而予以光硬化成為圖案後，予以熱硬化所得者。
13. 一種印刷配線板，其具有硬化被膜，該硬化被膜係將如申請專利範圍第 9 項之乾膜之樹脂組成物層貼合於基材上，經活性能量線之照射而予以光硬化成為圖

案後，予以熱硬化所得者。