



(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 I528107 B

(45)公告日：中華民國 105 (2016) 年 04 月 01 日

(21)申請案號：100104108

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 08 日

(51)Int. Cl. : G03F7/028 (2006.01)

C08K9/06 (2006.01)

C09D201/08 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/08 日本

2010-025485

(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)；岡本大地 OKAMOTO, DAICHI (JP)；吉田貴大 YOSHIDA, TAKAHIRO (JP)；有馬聖夫 ARIMA, MASAO (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200941138A

JP 6-27666A

US 6332291B1

審查人員：韓薰蘭

申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 59 頁

(54)名稱

光硬化樹脂組成物，乾薄膜，硬化物及印刷電路板

(57)摘要

本發明係提供一種可鹼顯像，具有優異解像性，同時可形成耐(濕)熱性、冷熱衝擊耐性優異之硬化物的光硬化性樹脂組成物、乾薄膜、及此等硬化物及使用此等硬化物的印刷電路板。

本發明之光硬化性樹脂組成物，其特徵係含有含羧基樹脂、光聚合起始劑、及經施予表面處理後的二氧化矽粒子。

公告本

780413

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100104108

※申請日：100 年 02 月 08 日

※IPC 分類：

G03F7/628 (2006.01)
C08K9/66 (2006.01)
C09D20/68 (2006.01)
H05K3/48 (2006.01)

一、發明名稱：(中文／英文)

光硬化樹脂組成物，乾薄膜，硬化物及印刷電路板

二、中文發明摘要：

本發明係提供一種可鹼顯像，具有優異解像性，同時可形成耐(濕)熱性、冷熱衝擊耐性優異之硬化物的光硬化性樹脂組成物、乾薄膜、及此等硬化物及使用此等硬化物的印刷電路板。

本發明之光硬化性樹脂組成物，其特徵係含有含羧基樹脂、光聚合起始劑、及經施予表面處理後的二氧化矽粒子。

三、英文發明摘要：

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：無

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關例如用於阻焊劑（solder resist）等之光硬化性樹脂組成物、乾薄膜、及此等硬化物及使用此等硬化物的印刷電路板。

【先前技術】

近年，部份民生用印刷電路板，及幾乎所有的產業用印刷電路板之阻焊劑中，從高精度、高密度的觀點，使用紫外線照射後，藉由顯像形成圖像，經由熱及/或光照射，進行最終硬化（主硬化）的液狀顯像型阻焊劑。又，近年隨著電子機器之輕薄短小化，印刷電路板之高密度化，因此需要提高阻焊劑之作業性或高性能化。

又，考慮環境問題時，使用鹼顯像液作為顯像液之鹼顯像型之阻焊劑為主流。此種鹼顯像型之阻焊劑，一般使用藉由環氧樹脂改質所衍生之環氧丙烯酸酯改質樹脂。

例如專利文獻 1 中揭示一種阻焊劑組成物，其係由將酸酐加成於酚醛清漆型環氧化合物與不飽和一元酸之反應產物的感光性樹脂、光聚合起始劑、稀釋劑及環氧化合物所構成的阻焊劑組成物。又，專利文獻 2 中揭示一種阻焊劑組成物，其係由將（甲基）丙烯酸加成於由水楊醛與一元酚之反應產物與環氧氯丙烷反應所得之環氧樹脂上，再與多元羧酸或其酸酐反應所得之感光性樹脂、光聚合起始劑、有機溶劑等所構成之阻焊劑組成物。

然而，現行的鹼顯像型之光阻焊劑相較於以往之熱硬化型、溶劑顯像型者，在耐鹼性、耐水性、耐熱性等、耐久性方面仍不足。此乃是鹼顯像型光阻焊劑爲了可鹼顯像，因此以具有親水性基者成爲主成分，因藥液、水、水蒸氣等容易滲透，使鹼耐性等、耐藥品性或光阻皮膜與銅之密著性降低的緣故。

特別是 BGA（球柵矩陣）或 CSP（晶片尺寸構裝）等之半導體構裝時，特別需要耐濕熱性。但是目前的狀態係高濕高溫下進行之 PCT（壓力鍋試驗）下，僅能忍受數小時~十數小時左右。此外，在高濕高溫下施加電壓進行的 HAST（高度加速壽命試驗），發現幾乎所有的情形，在數小時因產生遷移（migration）造成的不良。

此外，隨著轉移至表面組裝或考慮環境問題而使用無鉛焊料等，構裝內外部之到達溫度明顯升高。而且因熱經歷產生塗膜劣化，或特性變化，產生剝離或 PCT 耐性或 HAST 耐性劣化的問題。

另外，阻焊劑與銅、矽晶片、基材或構裝樹脂等之基板形成材料的線膨脹係數（CTE）之差較大，TCT（熱循環試驗）時有光阻產生龜裂的問題。因此，藉由在阻焊劑中高度填充硫酸鋇或碎片氧化矽、或熔融氧化矽等的無機填料，可使 CTE 降低。但是此等無機填料會阻礙光反應，使解像性降低，因此有高充填困難的問題。

[先行技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]特開昭 61-243869 號公報（申請專利範圍）

[專利文獻 2]特開平 3-250012 號公報（申請專利範圍）

【發明內容】

[發明概要]

[發明欲解決的課題]

本發明係有鑑於此種以往技術的問題而完成者，本發明係提供可鹼顯像，具有優異解像性，同時可形成耐（濕）熱性、冷熱衝擊耐性優異之硬化物的光硬化性樹脂組成物、乾薄膜、及此等硬化物及使用此等硬化物的印刷電路板。

[解決課題的手段]

本發明之一態樣的光硬化性樹脂組成物，其特徵係含有含羧基樹脂、光聚合起始劑、及二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子。藉由此種構成，可鹼顯像，且具有優異解像性，同時可形成耐（濕）熱性、冷熱衝擊耐性優異之硬化物。

本發明之一態樣的光硬化性樹脂組成物，其中二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子較佳為實施表面處理者。藉由實施表面處理可提高與樹脂之潤濕性。

本發明之一態樣的光硬化性樹脂組成物，較佳為再含有矽烷偶合劑者。藉由含有矽烷偶合劑可提高與樹脂之潤濕性。

本發明之一態樣的乾薄膜，其特徵係具備將上述光硬化性樹脂組成物塗佈於薄膜上，經乾燥而得的乾燥塗膜。藉由此種構成，可顯像，具有優異解像性，同時可形成耐（濕）熱性、冷熱衝擊耐性優異之硬化物。

本發明之一態樣的硬化物，其特徵係將上述光硬化性樹脂組成物塗佈於基材上，或將上述乾薄膜黏貼於基材上後，藉由照射活性能量線使其硬化所得者。藉由此種構成，可得到耐（濕）熱性、冷熱衝擊耐性。

本發明之一態樣的印刷電路板，其特徵係具備此種硬化物者。藉由此種構成，而具有耐（濕）熱性、冷熱衝擊耐性，可抑制因熱經歷造成的劣化，變性。

[發明效果]

依據本發明之一態樣時，可得到可顯像，具有優異解像性，同時可形成耐（濕）熱性、冷熱衝擊耐性優異之硬化物的光硬化性樹脂組成物、乾薄膜、及此等硬化物及使用此等硬化物的印刷電路板。

[實施發明的形態]

以下詳細說明本發明之實施形態。

本發明之一實施形態的光硬化性樹脂組成物，其特徵

係含有含羧基樹脂、光聚合起始劑、及二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子。

含羧基樹脂可使用公知的含羧基的樹脂。其中較佳為使用不以環氧樹脂作為起始原料使用的含羧基樹脂。這種含羧基樹脂係鹵化物離子含有非常少，可抑制絕緣可靠性知劣化。特別是分子中具有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基感光性樹脂，在光硬化性或耐顯像性方面較佳。此外，該不飽和雙鍵較佳為來自丙烯酸或甲基丙烯酸或彼等衍生物者。又，僅使用不含有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基樹脂時，為了使組成物成為光硬化性，必須併用如後述分子中具有 1 個以上之乙烯性不飽和基的化合物（感光性單體）。

本實施型態可用之含羧基樹脂的具體例，如以下的化合物（寡聚物及聚合物中任一皆可）。

（1）使用（甲基）丙烯酸與如後述之 2 官能或 2 官能以上之多官能（固形）環氧樹脂反應，使苯二甲酸酐、四氫苯二甲酸酐、六氫苯二甲酸酐等之 2 元酸酐加成於存在於側鏈之羥基的含羧基感光性樹脂。

（2）如後述之 2 官能或 2 官能以上之多官能（固形）環氧樹脂的羥基以環氧氯丙烷進行環氧化的多官能環氧樹脂，與（甲基）丙烯酸反應，使 2 元酸酐加成於生成的羥基上的含羧基感光性樹脂。

（3）1 分子中具有 2 個以上之環氧基之環氧化合物與 1 分子中具有至少 1 個醇性羥基與 1 個酚性羥基的化合物、（甲基）丙烯酸等含有不飽和基單羧酸反應，對於所得之反

應產物之醇性羥基，再與馬來酸酐、四氫苯二甲酸酐、偏苯三酸酐、均苯四甲酸酐、己二酸等多元酸酐反應所得之含羧基感光性樹脂。

(4) 雙酚 A、雙酚 F、雙酚 S、酚醛清漆型酚樹脂、聚-p-羥基苯乙烯、萘酚與醛類之縮合物、二羥基萘與醛類之縮合物等之 1 分子中具有 2 個以上之酚性羥基的化合物與環氧乙烷、環氧丙烷等之環氧化物反應所得之反應產物，再與(甲基)丙烯酸等含不飽和基之單羧酸進行反應所得之反應產物，再與多元酸酐反應所得之含羧基感光性樹脂。

(5) 1 分子中具有 2 個以上之酚性羥基的化合物與環氧乙烷、環氧丙烷等之環氧化物反應所得之反應產物，再與含不飽和基之單羧酸進行反應所得之反應產物，再與多元酸酐反應所得之含羧基感光性樹脂。

(6) 脂肪族二異氰酸酯、分支脂肪族二異氰酸酯、脂環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等二異氰酸酯化合物、與聚碳酸酯系多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚烯烴系多元醇、丙烯酸系多元醇、雙酚 A 系環氧化物加成物二醇、具有酚性羥基及醇性羥基之化合物等二醇化合物之聚加成反應之胺基甲酸乙酯樹脂的末端與酸酐反應所成之含有末端羧基胺基甲酸乙酯樹脂。

(7) 二異氰酸酯與二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等含羧基二醇化合物與二醇化合物之聚加成反應之含羧基胺基甲酸乙酯樹脂之合成中，添加於羥基烷基(甲基)丙烯酸

酸酯等之分子中具有 1 個羥基與 1 個以上之（甲基）丙烯酸酯基的化合物，經末端（甲基）丙烯酸酯基化之含有羧基的胺基甲酸乙酯樹脂。

（8）在二異氰酸酯與含羧基二醇化合物與二醇化合物之聚加成反應的含羧基胺基甲酸乙酯樹脂之合成中，添加異佛爾酮二異氰酸酯與季戊四醇三丙烯酸酯之等莫耳反應物等，分子中具 1 個異氰酸酯基與 1 個以上之（甲基）丙烯酸酯基的化合物，經末端（甲基）丙烯酸酯基化之含羧基胺基甲酸乙酯樹脂。

（9）藉由（甲基）丙烯酸等不飽和羧酸與苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、低級烷基（甲基）丙烯酸酯、異丁烯等含不飽和基化合物之共聚合所得的含羧基樹脂。

（10）如後述多官能氧雜環丁烷樹脂與己二酸、苯二甲酸、六氫苯二甲酸等二羧酸反應，生成的 1 級羥基上加成 2 元酸酐後的含羧基聚酯樹脂，再加成環氧丙基（甲基）丙烯酸酯、 α -甲基環氧丙基（甲基）丙烯酸酯等 1 分子中具 1 個環氧基與 1 個以上之（甲基）丙烯酸酯基的化合物所成的含羧基感光性樹脂。

（11）於前述（1）～（10）之含羧基樹脂上加成 1 分子中具環狀醚基與（甲基）丙烯酸酯基之化合物的含羧基感光性樹脂。

在此（甲基）丙烯酸酯係統稱丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及彼等混合物的用語，以下其他類似的敘述也相同。

這種含羧基樹脂之中，如上述，可使用不以環氧樹脂

作為出發原料使用的含羧基樹脂。因此，上述含羧基樹脂之具體例中，特佳為使用（4）～（8）。

如上述，不以環氧樹脂作為出發原料使用，可抑制氯離子雜質量至非常低，例如 100ppm 以下。本實施型態適用的含羧基樹脂之氯離子雜質含有量為 0~100ppm，較佳為 0~50ppm，更佳為 0~30ppm。

又，不以環氧樹脂作為出發原料使用，可容易得到不含羥基的樹脂。一般，羥基之存在雖具有因氫鍵而提高密著性等優異的特徵，但是明顯降低耐濕性已為人知，因此不含羥基可提高耐濕性。

相較於含有較多羥基的含羧基樹脂時，不含羥基的含羧基樹脂係在二氧化矽粒子與矽烷偶合劑之處理或添加時，可得到優異的 PCT 耐性。此乃是含有較多羥基的含羧基樹脂時，矽烷偶合劑之矽烷醇基係與樹脂之羥基反應，而非在填料表面反應，不利於填料與樹脂之結合的緣故。此外，另外的側面係不含羥基之含羧基樹脂係對於矽烷偶合劑安定，因此從保存安定性的觀點較佳。

具體而言，將不含氯離子雜質之酚醛樹脂進行烷基化氧（alkyloxide）改質後的酚樹脂，部分進行丙烯酸化，導入酸酐可得到雙鍵等量 300~550、酸價 40~120mgKOH/g 之範圍，理論上不具有羥基的樹脂。此外，也可容易得到不含氯離子雜質的酚醛樹脂。

使用一般的阻焊劑使用的環氧基丙烯酸酯改質樹脂時，將由類似的酚醛樹脂所合成之環氧樹脂之環氧基全部丙

烯酸化，在全部的羥基中導入酸酐時，雙鍵等量 400~500 的狀態下，酸價變得非常大，即使曝光後，也無法得到具有耐顯像性的塗膜。此外，因酸價高，因此耐水性差，絕緣可靠性、PCT 耐性明顯降低。換言之，由類似的酚醛型環氧樹脂所衍生之環氧基丙烯酸酯系樹脂中，完全去除羥基是非常困難的。

不以光氣作為出發原料使用之異氰酸酯化合物、不使用環氧氯丙烷的原料所合成，氯離子雜質量為 0~30ppm 之含羧基之胺基甲酸酯樹脂也適合使用。這種胺基甲酸酯樹脂中，配合羥基與異氰酸酯基的當量，可容易合成不含羥基的樹脂。

此外，胺基甲酸酯樹脂之合成時，二醇化合物可使用環氧基丙烯酸酯改質原料。雖含有氯離子雜質，但是可控制氯離子雜質量的觀點，也可使用。

從這種觀點，例如為了得到具有更優異之 PCT 耐性、HAST 耐性、冷熱衝擊耐性之阻焊劑組成物作為半導體構裝用阻焊劑時，較佳為使用上述含羧基樹脂（4）~（8）。

又，對於如前述所示，與含不飽和基化合物共聚合所得的含羧基樹脂（9），使作為一分子中具有環狀醚基與（甲基）丙烯酸酯基之化合物的 3,4-環氧環己基甲基甲基丙烯酸酯進行反應的含羧基感光性樹脂也使用脂環式環氧基，因此氯離子雜質較少，適合使用。

另外，含羧基樹脂（9）與作為 1 分子中具有環狀醚

基與（甲基）丙烯酸鹽基之化合物的環氧丙基甲基丙烯酸酯進行反應者、或與作為含不飽和基之化合物的環氧丙基甲基丙烯酸酯共聚合者，有氯離子雜質量變多的疑慮。

這種含羧基樹脂係因主鏈（backbone）·聚合物之側鏈具有多數的羧基，因此可以鹼水溶液顯像。

又，這種含有羧基樹脂之酸價較佳為 40~150mgKOH/g。這種含有羧基樹脂之酸價未達 40mgKOH/g 時，鹼顯像困難。又，超過 150mgKOH/g 時，因顯像液會促進曝光部之溶解，故會造成線路狹窄至必要程度以上，有時未區別曝光部與未曝光部而被顯像液溶解剝離，故描繪正常光阻圖型變得困難。更佳為 0~130mgKOH/g。

又，這種含羧基樹脂的重量平均分子量係因樹脂骨架而異，一般較佳為 2,000~150,000。重量平均分子量未達 2,000 時，有不黏性能差的情況，有曝光後之塗膜之耐濕性差，顯像時產生膜減少，解像度大幅劣化的情況，而重量平均分子量超過 150,000 時，有時顯像性明顯變差，儲藏安定性差的情形。更佳為 5,000~100,000。

這種含羧基樹脂之調配量係在全組成物中，較佳為 20~60 質量%。少於 20 質量%時，塗膜強度降低。另外，超過 60 質量%時，黏性變高，塗佈性等降低。更佳為 30~50 質量%。

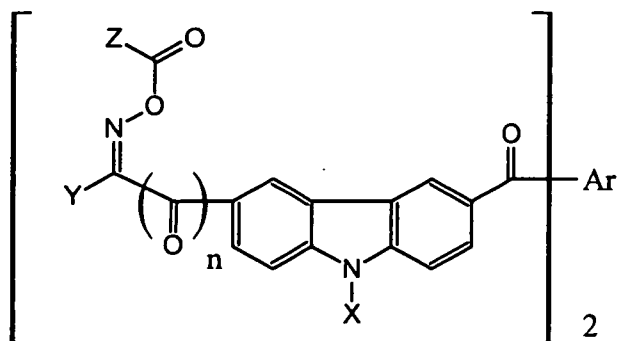
本實施形態所用的光聚合起始劑可使用具有肟酯基之肟酯系光聚合起始劑、 α -胺基乙鹽苯系光聚合起始劑、鹽

基磷氧化物系光聚合起始劑，此等中使用至少 1 種以上為佳。

肟酯系光聚合起始劑例如有市售品為 Ciba Specialty Chemicals Inc.公司製之 CGI-325、IRGACURE (註冊商標) OXE01、IRGACURE OXE02、ADEKA 公司製之 N-1919、ADEKA ARKLS (註冊商標) NCI-831 等。

又，也可使用分子內具有 2 個肟酯基的光聚合起始劑，具體例有具有以下述一般式表示之吡啶構造的肟酯化合物。

【化 1】



(式中，X 係氫原子、碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、苯基、苯基 (被碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、胺基、具有碳數 1~8 之烷基之烷基胺基或二烷基胺基所取代)、萘基 (被碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、胺基、具有碳數 1~8 之烷基之烷基胺基或二烷基胺基所取代)，Y、Z 係各自表示氫原子、碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、鹵素基、苯基、苯基 (被碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、胺基、具有碳數 1~8

之烷基之烷基胺基或二烷基胺基所取代)、萘基(被碳數 1~17 之烷基、碳數 1~8 之烷氧基、胺基、具有碳數 1~8 之烷基之烷基胺基或二烷基胺基所取代)、蒽基、吡啶基、苯並呋喃基、苯並噻吩基, Ar 係表示碳數 1~10 之伸烷基、伸乙烯基、亞苯基、亞聯苯基、伸吡啶基、亞萘基、噻吩基、伸蒽基、亞噻吩基、伸呋喃基、2,5-吡咯-二基、4,4'-茈-二基、4,2'-苯乙烯-二基, n 為 0 或 1 之整數)

特別是式中, X、Y 係各自表示甲基或乙基, Z 為甲基或苯基, n 為 0, Ar 較佳為亞苯基、亞萘基、噻吩或亞噻吩基。

這種肪酯系光聚合起始劑之調配量係相對於含羧基樹脂 100 質量份, 較佳為 0.01~5 質量份。未達 0.01 質量份時, 銅上之光硬化性不足, 塗膜剝離同時耐藥品性等之塗膜特性降低。另外, 超過 5 質量份時, 阻焊劑塗膜表面之光吸收變得激烈, 深部硬化性有降低的傾向。更佳為 0.5~3 質量份。

α -胺基乙醯苯系光聚合起始劑, 具體例如有 2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-嗎啉代丙酮-1、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉代苯基)-丁烷-1-酮、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎啉基)苯基]-1-丁酮、N,N-二甲基胺基乙醯苯等。市售品例如有 Ciba・Speciality・Chemicals 公司製之 IRGACURE907、IRGACURE369、IRGACURE379 等。

醯基膦氧化物系光聚合起始劑, 具體例如有 2,4,6-三

甲基苯甲醯二苯基膦氧化物、雙(2,4,6-三甲基苯甲醯)-
 苯基膦氧化物、雙(2,6-二甲氧基苯甲醯)-2,4,4-三甲基-
 戊基膦氧化物等。市售品例如有 BASF 公司製之 Lucirin
 TPO、Ciba·Speciality·Chemicals 公司製之 IRGACURE819
 等。

此等 α -胺基乙醯苯系光聚合起始劑、醯基膦氧化物
 系光聚合起始劑之調配量係相對於含羧基樹脂 100 質量份
 ，較佳為 0.01~15 質量份。未達 0.01 質量份時，同樣在
 銅上之光硬化性不足，塗膜剝離，同時耐藥品性等之塗膜
 特性降低。另外，超過 15 質量份時，無法獲得足夠釋氣
 降低的效果，此外有阻焊劑塗膜表面之光吸收變得激烈，
 深部硬化性降低的傾向。更佳為 0.5~10 質量份。

此外，可用於本實施形態之光硬化性樹脂組成物的光
 聚合起始劑、光起始助劑及增感劑，例如有苯偶姻化合物
 、乙醯苯化合物、蒽醌化合物、噻噸酮化合物、縮酮化
 合物、二苯甲酮化合物、3 級胺化合物、及咕噸酮化合物等
 。

苯偶姻化合物具體例有苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻
 乙醚、苯偶姻異丙醚等。

乙醯苯化合物具體例如有乙醯苯、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。

蒽醌化合物具體例如有 2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-
 t-丁基蒽醌、1-氯蒽醌等。

噻噸酮化合物具體例如有 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。

縮酮化合物具體例如有乙醯苯二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等。

二苯甲酮化合物具體例如有二苯甲酮、4-苯甲醯二苯基硫化物、4-苯甲醯-4'-甲基二苯基硫化物、4-苯甲醯-4'-乙基二苯基硫化物、4-苯甲醯-4'-丙基二苯基硫化物等。

3 級胺化合物具體例如有乙醇胺化合物、具有二烷基胺基苯構造的化合物，市售品例如有 4,4'-二甲基胺基二苯甲酮（日本曹達（股）製 Nisso Cure（註冊商標）MABP）、4,4'-二乙基胺基二苯甲酮（保土谷化學工業（股）製 EAB）等之二烷基胺基二苯甲酮、7-（二乙基胺基）-4-甲基-2H-1-苯並吡喃-2-酮（7-（二乙基胺基）-4-甲基香豆素）等之含二烷基胺基之香豆素化合物、4-二甲基胺基苯甲酸乙酯（日本化藥（股）製 Kayacure（註冊商標）EPA）、2-二甲基胺基苯甲酸乙酯（International Bio-Synthetics 公司製 Quantacure DMB）、4-二甲基胺基苯甲酸（n-丁氧基）乙酯（International Bio-Synthetics 公司製 Quantacure BEA）、p-二甲基胺基苯甲酸異戊基乙酯（日本化藥（股）製 Kayacure DMBI）、4-二甲基胺基苯甲酸 2-乙基己酯（Van Dyk 公司製 Esolol 507）等。

此等中，較佳為噻噸酮化合物及 3 級胺化合物。特別是藉由含有噻噸酮化合物，可提高深部硬化性。

此種噻噸酮化合物之調配量係相對於含羧基樹脂 100

質量份，較佳為 20 質量份以下。噻噸酮化合物的調配量超過 20 質量份時，厚膜硬化性降低，且製品成本升高。更佳為 10 質量份以下。

又，3 級胺化合物較佳為具有二烷基胺基苯構造的化合物，其中特佳為以二烷基胺基二苯甲酮化合物、最大吸收波長在 350~450nm 之含二烷基胺基香豆素化合物及香豆素酮類特佳。

二烷基胺基二苯甲酮化合物，例如 4,4'-二乙基胺基二苯甲酮毒性低，故較佳。含二烷基胺基之香豆素化合物係因最大吸收波長為 350~410nm，及在紫外線區域，故著色少，且無色透明之感光性組成物一開始係使用著色顏料，可得到反映著色顏料本身之顏色的著色阻焊劑膜。特別是 7-(二乙基胺基)-4-甲基-2H-1-苯並吡喃-2-酮對於波長 400~410nm 之雷射光具有優異增感效果，故特佳。

此種 3 級胺化合物之調配量係相對於含羧基樹脂 100 質量份，較佳為 0.1~20 質量份。3 級胺化合物之調配量未達 0.1 質量份時，有無法得到足夠增感效果的傾向。另外，超過 20 質量份時，因 3 級胺化合物在塗膜表面之光吸收變得激烈，因此有深部硬化性降低的傾向。更佳為 0.1~10 質量份。

此等光聚合起始劑、光起始助劑及增感劑可單獨或以 2 種類以上之混合物來使用。

此等光聚合起始劑、光起始助劑、及增感劑的總量係相對於含羧基樹脂 100 質量份，較佳為 35 質量份以下。

超過 35 質量份時，因此等之光吸收而有深部硬化性降低的傾向。

又，此等光聚合起始劑、光起始助劑、及增感劑係吸收特定的波長，因此，有時感度變低，而作為紫外線吸收劑的功用。然而，此等並非僅用於提高組成物之感度。必要時，吸收特定波長的光，提高表面的光反應性，使光阻劑的線形狀及開口變化為垂直、錐狀、逆錐狀，同時可提高線寬或開口徑的加工精度。

本實施形態所用的二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子係被稱為 Sillitin、Sillikolloid 之天然的結合物，具有球狀的氧化矽與板狀的高嶺土彼此鬆結合的構造者。因此種構造，可賦予例如硫酸鋇或破碎、或熔融氧化矽等的填料所無法得到之優異的硬化物物性。

這種二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子不僅對於硬化物之低 CTE 化發揮大的效果，且與使用的樹脂類，折射率（ $n=1.55$ ）相近，因此即使高充填也不會降低解像性，可兼具提高物性與優異的解像性。

又，二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子係由氧化矽與高嶺土所構成，因此後述的矽烷偶合劑非常有效的產生作用，對於樹脂類可得到充分的潤濕性。

以往作為填料使用的硫酸鋇或滑石係與矽烷偶合劑之反應點的矽烷醇基的親和性較低，因此幾乎無法得到藉由矽烷偶合處理提高潤濕性或物性。又，氧化矽（silica）可與矽烷醇基反應，因此充分具有矽烷偶合劑的效果，但

是折射率為 1.47，與含有許多適用於高可靠性之光阻之芳香環的感光性（含羧基）樹脂的折射率（1.52-1.59）極大不同。因此，藉由高充填時，例如阻焊劑之開口形狀產生光暈，變成遠大於設計值的形狀，藉由高充填提高物性有困難。

這種二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子容易取得，但是因為礦物，故粒徑較大。但是藉由粉碎容易成為小粒徑，因此使用於電子材料時，藉由形成最佳粒徑，可更適合使用。

例如作為要求高可靠性之印刷電路板用的光硬化性樹脂組成物使用時，較佳為粒徑 $D_{50}=2.0\mu\text{m}$ 以下。此外，為了完全去除粗大的粒子，較佳為再度以噴射磨、珠磨機等分散機分散，再分級或形成膠漿，過濾後使用。此時，最大粒徑較佳為 $5.0\mu\text{m}$ 以下。使最大粒徑為 $5.0\mu\text{m}$ 以下，例如作為阻焊劑使用時，不僅解像性優異，且未發現由開口側面之粒子的突起物等，可得到非常乾淨的粒子。更佳為 $3.0\mu\text{m}$ 以下。

二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子之調配量係相對於含羧基樹脂 100 質量份，較佳為 5 質量份以上、300 部質量份以下。未達 5 質量份時，不具有該效果，而超過 300 質量份時，作為光硬化性樹脂組成物，有時產生分散不良、或明顯的搖變性提昇等。更佳為 20~250 質量份。

二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子例如有

SillitinV85 、 SillitinV88 、 SillitinN82 、 SillitinN85 、 SillitinN87 、 SillitinZ86 、 SillitinZ89 、 SillikolloidP87 、 SillitinN85puriss 、 SillitinZ86puriss 、 SillitinZ89puriss 、 SillikolloidP87puriss 、 (均 為 商 品 名 ； (Hoffmann-mineral) 公 司 製) 等 。 此 等 可 單 獨 或 組 合 2 種 以 上 使 用 。

這 種 二 氧 化 矽 (Neuburger Kieselerde) 粒 子 對 於 樹 脂 類 為 了 得 到 充 分 的 潤 濕 性 ， 較 佳 為 施 予 表 面 處 理 。 例 如 藉 由 胺 基 矽 烷 、 氫 硫 基 矽 烷 或 乙 烯 基 矽 烷 、 甲 基 丙 烯 酸 矽 烷 、 環 氧 基 矽 烷 、 烷 基 矽 烷 等 進 行 表 面 處 理 (矽 烷 偶 合 處 理) 。

經 過 表 面 處 理 後 的 二 氧 化 矽 (Neuburger Kieselerde) 粒 子 ， 例 如 有 Aktisil VM56 、 Aktisil MAM 、 Aktisil MAM-R 、 AktisileM 、 Aktisil AM 、 Aktisil MM 、 Aktisil PF777 (均 為 商 品 名 ； (Hoffmann-mineral) 公 司 製) 等 。 此 等 可 單 獨 或 組 合 2 種 以 上 使 用 。

此 外 ， 本 實 施 形 態 之 光 硬 化 性 樹 脂 組 成 物 為 了 提 高 二 氧 化 矽 (Neuburger Kieselerde) 粒 子 與 樹 脂 類 之 潤 濕 性 ， 可 使 用 矽 烷 偶 合 劑 。 矽 烷 偶 合 劑 係 由 有 機 物 (有 機 基) 與 矽 所 構 成 的 化 合 物 ， 分 子 中 具 有 2 個 以 上 之 不 同 的 反 應 基 。 因 此 ， 具 有 可 結 合 通 常 狀 態 下 非 常 難 結 合 的 有 機 材 料 與 無 機 材 料 的 功 能 ， 可 使 用 於 提 高 複 合 材 料 之 強 度 、 樹 脂 之 改 質 、 表 面 改 質 等 。

如 上 述 ， 二 氧 化 矽 (Neuburger Kieselerde) 粒 子 係

由氧化矽與高嶺土所構成，因此，矽烷偶合劑非常有用。藉由添加矽烷偶合劑時，對於樹脂類可得到充分的潤濕性。

未（表面）處理之二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子係藉由使用矽烷偶合劑，進行表面處理，可有效的提高對樹脂之潤濕性。經表面處理後的二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子也可得到進一步提高潤濕性。例如上述，使用噴射磨、珠磨機等的分散機進行分散、分級時，因表面積增加，藉由再添加矽烷偶合劑，可確實進行表面處理。

矽烷偶合劑之調配量係相對於含羧基樹脂 100 質量份，較佳為 0.1 質量份以上、10 質量份以下。未達 0.1 質量份時，其效果未被確認，而超過 10 質量份時，光硬化性樹脂組成物之增黏或成本增加。更佳為 5 質量份以下，或相對於使用之二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子的量為 5 重量 % 以下。

矽烷偶合劑所含有的有機基，例如有乙烯基、環氧基、苯乙烯基、甲基丙烯酸基、丙烯酸基、胺基、脲基、氯丙基、氫硫基、聚硫基、異氰酸酯基等。

矽烷偶合劑之市售品，例如有 KA-1003、KBM-1003、KBE-1003、KBM-303、KBM-403、KBE-402、KBE-403、KBM-1403、KBM-502、KBM-503、KBE-502、KBE-503、KBM-5103、KBM-602、KBM-603、KBE-603、KBM-903、KBE-903、KBE-9103、KBM-9103、KBM-573、KBM-

575、KBM-6123、KBE-585、KBM-703、KBM-802、KBM-803、KBE-846、KBE-9007（以上均為商品名；信越silicon公司製）等。此等可1種或可組合2種以上使用。

如此，藉由二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子之表面處理、或添加矽烷偶合劑，可得到對樹脂類之充分的潤濕性，使得樹脂類與二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子之界面消失，可進一步提高絕緣可靠性、PCT耐性、硬化物物性等諸特性。

必要時，爲了提高塗膜或硬化物之物理強度時，可併用其他的填料。這種填料可使用公知的無機或有機填料，但是較佳爲硫酸鋇、球狀氧化矽及滑石。此外，爲了得到白色的外觀或難燃性，可使用氧化鈦或金屬氧化物、氫氧化鋁等之金屬氫氧化物作爲填料。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物爲了提供耐熱性，可添加熱硬化性成分。熱硬化成分可使用例如異氰酸酯、嵌段異氰酸酯化合物、胺基樹脂、多官能環氧化合物、多官能氧環丁烷化合物、環氧環氧硫化物樹脂、三聚氰胺衍生物、苯並鳥糞胺衍生物、馬來醯亞胺化合物、苯並噁嗪樹脂、碳二醯亞胺樹脂、環碳酸酯化合物等公知的熱硬化性樹脂。

其中，異氰酸酯、嵌段異氰酸酯化合物或胺基樹脂可容易與羥基或羧基反應。藉由使此等反應，可被納入強固的3次元網絡中，可得到明顯賦予柔軟性的硬化物。

特別是上述熱硬化性成分中，較佳為 1 分子中具有 2 個以上環狀醚基及 / 或環狀硫醚基（以下簡稱為環狀（硫基）醚基）的熱硬化性成分。此等具有環狀（硫基）醚基之熱硬化性成分，其市售之種類的大部分，藉由其構造可賦予多樣的特性。

這種分子中具有 2 個以上之環狀（硫基）醚基的熱硬化性成分係分子中具有 2 個以上之 3、4 或 5 員環之環狀醚基或環狀硫醚基之任一者或 2 種類之基團的化合物，例如有分子中具有至少 2 個以上之環氧基的化合物，即多官能環氧化合物、分子中具有至少 2 個以上之氧環丁烷基的化合物，即多官能氧環丁烷化合物，分子中具有 2 個以上之硫醚基的化合物，即環氧硫化物樹脂等。

多官能環氧化合物例如有雙酚 A 型環氧樹脂、溴化環氧樹脂、酚醛清漆型環氧樹脂、雙酚 F 型環氧樹脂、氫化雙酚 A 型環氧樹脂、縮水甘油胺型環氧樹脂、乙內醯尿型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、三羥苯基甲烷型環氧樹脂、聯二甲酚型或雙酚型環氧樹脂或彼等之混合物、雙酚 S 型環氧樹脂、雙酚 A 酚醛清漆型環氧樹脂、四酚基（PHENYLOL）乙烷型環氧樹脂、雜環式環氧樹脂、二縮水甘油苯甲酸酯樹脂、四縮水甘油二甲酚乙烷樹脂、含有萘基之環氧樹脂、具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂、縮水甘油甲基丙烯酸酯共聚合系環氧樹脂、環己基馬來醯亞胺與縮水甘油甲基丙烯酸酯之共聚合環氧樹脂、環氧改質之聚丁二烯橡膠衍生物、CTBN 改質環氧樹脂等，但並不侷限

於此等。此等多官能環氧樹脂可單獨或將 2 種以上組合使用。

多官能氧環丁烷化合物例如有雙[(3-甲基-3-氧環丁基甲氧基) 甲基]醚、雙[(3-乙基-3-氧環丁基甲氧基) 甲基]醚、1,4-雙[(3-甲基-3-氧環丁基甲氧基) 甲基]苯、1,4-雙[(3-乙基-3-氧環丁基甲氧基) 甲基]苯、(3-甲基-3-氧環丁基) 甲基丙烯酸酯、(3-乙基-3-氧環丁基) 甲基丙烯酸酯、(3-甲基-3-氧環丁基) 甲基丙烯酸甲酯、(3-乙基-3-氧環丁基) 甲基丙烯酸甲酯或彼等之低聚物或共聚合物等多官能氧環丁烷類外，尚有氧環丁烷醇與酚醛清漆樹脂、聚(p-羥基苯乙烯)、CARDO 型雙酚類、籠狀芳烴類、籠狀間苯二酚芳烴類，或倍半矽氧烷等之具有羥基之樹脂的醚化物等。其他，例如具有氧環丁烷環之不飽和單體與烷基(甲基)丙烯酸酯之共聚合物等。此等多官能氧環丁烷化合物可單獨或可併用 2 種以上。

環狀硫化物樹脂例如有雙酚 A 型環氧硫化物樹脂等。又，也可使用同樣之合成方法，將酚醛清漆型環氧樹脂之環氧基的氧原子以硫原子取代所得之環氧硫化物樹脂等。此等環狀硫化物樹脂可單獨或可併用 2 種以上。

這種分子中具有 2 個以上之環狀(硫基)醚基之熱硬化性成分的添加量係相對於含羧基樹脂之羧基 1 當量，較佳為 0.6~2.5 當量。分子中具有 2 個以上之環狀(硫基)醚基之熱硬化性成分的添加量未達 0.6 時，阻焊劑膜中會殘留羧基，而會造成耐熱性、耐鹼性、電絕緣性等降低。

又，超過 2.5 當量時，因低分子量之環狀（硫基）醚基會殘留於塗膜上，故造成塗膜之強度等降低。更佳為 0.8~2.0 當量。

此外，較適用的熱硬化性成分，例如有三聚氰胺衍生物、苯並鳥糞胺衍生物等。例如羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯並鳥糞胺化合物、羥甲基甘脲化合物及羥甲基尿素化合物等。此外，烷氧甲基化三聚氰胺化合物、烷氧甲基化苯並鳥糞胺化合物、烷氧甲基化甘脲化合物及烷氧甲基化尿素化合物係藉由將各自的羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯並鳥糞胺化合物、羥甲基甘脲化合物及羥甲基尿素化合物之羥甲基轉變成烷氧基甲基而製得。此烷氧基甲基之種類並未特別限定，例如可為甲氧基甲基、乙氧基甲基、丙氧基甲基、丁氧基甲基等。更佳為對人體或環境溫和之甲醛濃度為 0.2% 以下之三聚氰胺衍生物為佳。此等三聚氰胺衍生物、苯並鳥糞胺衍生物可單獨或可併用 2 種以上。

異氰酸酯或嵌段化異氰酸酯化合物，例如有 1 分子中具有 2 個以上之異氰酸酯基的化合物、即聚異氰酸酯化合物或 1 分子中具有 2 個以上之嵌段化異氰酸酯基的化合物、即嵌段異氰酸酯化合物等。使用此等可提高組成物之光硬化性樹脂組成物的硬化性及所得之硬化物的強韌性。

聚異氰酸酯化合物可使用例如芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯或脂環式聚異氰酸酯。

芳香族聚異氰酸酯之具體例，例如有 4,4'-二苯基甲

烷二異氰酸酯、2,4-甲苯二異氰酸酯、2,6-甲苯二異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、o-苯二甲基二異氰酸酯、m-苯二甲基二異氰酸酯及2,4-甲苯二聚物。

脂肪族聚異氰酸酯之具體例有四亞甲基二異氰酸酯、六亞甲基二異氰酸酯、亞甲基二異氰酸酯、三甲基六亞甲基二異氰酸酯、4,4'-亞甲基雙(環己基異氰酸酯)及異佛爾酮二異氰酸酯。

脂環式聚異氰酸酯之具體例有二環庚烷三異氰酸酯。以及前述所列舉的異氰酸酯化合物之加成物、縮二脲物及三聚異氰尿酸酯物。

嵌段異氰酸酯化合物所含之嵌段化異氰酸酯基係藉由異氰酸酯基與嵌段劑反應而被保護，暫時性鈍化的基團。加熱至所定溫度時，該嵌段劑會解離而生成異氰酸酯基。

嵌段異氰酸酯化合物可使用於異氰酸酯化合物與異氰酸酯嵌段劑之加成反應產物。可與嵌段劑反應之異氰酸酯化合物，例如有三聚異氰尿酸酯型、縮二脲型、加成物等。此異氰酸酯化合物可使用例如上述芳香族聚異氰酸酯、脂肪族聚異氰酸酯或脂環式聚異氰酸酯。

異氰酸酯嵌段劑例如有酚、甲酚、二甲酚、氯基酚及乙基酚等之酚系嵌段劑； ϵ -己內醯胺、 δ -戊內醯胺、 γ -丁內醯胺及 β -丙內醯胺等之內醯胺系嵌段劑；乙醯乙酸乙酯及乙醯丙酮等之活性亞甲基系嵌段劑；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、苄醚、甘醇酸

甲酯、甘醇酸丁酯、二丙酮醇、乳酸甲酯及乳酸乙酯等之醇系嵌段劑；甲醛肟、乙醛肟、乙醯肟、甲基乙酮肟、二乙醯單肟、環己烷肟等之肟系嵌段劑；丁基硫醇、己基硫醇、t-丁基硫醇、硫酚、甲基硫酚、乙基硫酚等之硫醇系嵌段劑；乙酸醯胺、苯並醯胺等之酸醯胺系嵌段劑；琥珀酸醯亞胺及馬來酸醯亞胺等之醯亞胺系嵌段劑；二甲苯胺、苯胺、丁基胺、二丁基胺等之胺系嵌段劑；咪唑、2-乙基咪唑等之咪唑系嵌段劑；亞甲基亞胺及仲丙基亞胺等之亞胺系嵌段劑等。

此等聚異氰酸酯化合物、嵌段異氰酸酯化合物，可單獨 1 種或組合 2 種以上使用。

這種聚異氰酸酯化合物、嵌段異氰酸酯化合物的添加量係相對於含有羧基樹脂 100 質量份，較佳為 1~100 質量份。添加量未達 1 質量份時，無法得到充分之塗膜的強韌性，又，超過 100 質量份時，會降低組成物之保存安定性。更佳為 2~70 質量份。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物，為了促進羥基或羧基與異氰酸酯基之硬化反應時，可添加胺基甲酸酯化觸媒。胺基甲酸酯化觸媒較佳為使用選自由錫系觸媒、金屬氯化物、金屬乙醯丙酮鹽、金屬硫酸鹽、胺化合物或/及胺鹽所成群之 1 種以上的胺基甲酸酯化觸媒。

錫系觸媒例如有辛酸亞錫、二丁基錫月桂酸酯等之有機錫化合物、無機錫化合物等。

金屬氯化物例如有由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 或

Al 所構成之金屬的氯化物，例如有氯化鈷、氯化鎳、氯化鐵等。

金屬乙醯丙酮鹽例如有由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 或 Al 所構成之金屬的乙醯丙酮鹽，例如乙醯丙酮鈷、乙醯丙酮鎳、乙醯丙酮鐵等。

金屬硫酸鹽例如有由 Cr、Mn、Co、Ni、Fe、Cu 或 Al 所構成之金屬的硫酸鹽，例如硫酸銅等。

胺化合物例如有以往公知之三乙二胺、N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、雙(2-二甲基胺基乙基)醚、N,N,N',N'',N'''-五甲基二乙撐三胺、N-甲基嗎啉、N-乙基嗎啉、N,N-二甲基乙醇胺、二嗎啉基二乙醚、N-甲基咪唑、二甲基胺基吡啶、三吡嗪、N'-(2-羥基乙基)-N,N,N'-三甲基-雙(2-胺基乙基)醚、N,N-二甲基己醇胺、N,N-二甲基胺基乙氧乙醇、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羥基乙基)乙二胺、N-(2-羥基乙基)-N,N',N'',N'''-四甲基二乙撐三胺、N-(2-羥基丙基)-N,N',N'',N'''-四甲基二乙撐三胺、N,N,N'-三甲基-N'-(2-羥基乙基)丙二胺、N-甲基-N'-(2-羥基乙基)吡嗪、雙(N,N-二甲基胺基丙基)胺、雙(N,N-二甲基胺基丙基)異丙醇胺、2-胺基奎寧、3-胺基奎寧、4-胺基奎寧、2-奎寧醇、3-奎寧醇、4-奎寧醇、1-(2'-羥基丙基)咪唑、1-(2'-羥基丙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羥基乙基)咪唑、1-(2'-羥基乙基)-2-甲基咪唑、1-(2'-羥基丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-胺基丙基)咪唑、1-(3'-胺基丙基)-2-甲基咪唑、1-(3'-羥基丙基)咪

唑、1-(3'-羥基丙基)-2-甲基咪唑、N,N-二甲基胺基丙基-N'-(2-羥基乙基)胺、N,N-二甲基胺基丙基-N',N'-雙(2-羥基乙基)胺、N,N-二甲基胺基丙基-N',N'-雙(2-羥基丙基)胺、N,N-二甲基胺基乙基-N',N'-雙(2-羥基乙基)胺、N,N-二甲基胺基乙基-N',N'-雙(2-羥基丙基)胺、三聚氰胺或/及苯並鳥糞胺等。

胺鹽例如有 DBU (1,8-二氮雜-二環[5,4,0]-十一烯-7) 之有機酸鹽系的胺鹽等。

此等胺基甲酸酯化觸媒之調配量係以一般量的比例即可，例如相對於含羧基樹脂 100 質量份，較佳為 0.1~20 質量份，更佳為 0.5~10.0 質量份。

使用上述分子中具有 2 個以上之環狀(硫)醚基之熱硬化性成份時，較佳為含有熱硬化觸媒。這種熱硬化觸媒例如有咪唑、2-甲基咪唑、2-乙基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、2-苯基咪唑、4-苯基咪唑、1-氰基乙基-2-苯基咪唑、1-(2-氰基乙基)-2-乙基-4-甲基咪唑等之咪唑衍生物；二氰二醯胺、苄基二甲胺、4-(二甲基胺基)-N,N-二甲基苄基胺、4-甲氧基-N,N-二甲基苄基胺、4-甲基-N,N-二甲基苄基胺等之胺化合物、己二酸二醯肼、癸二酸二醯肼等之醯肼化合物；三苯基磷等之磷化合物、二甲胺之嵌段異氰酸酯化合物、二環式脒化合物及其鹽等。

特別是不限於此等，只要是環氧樹脂或氧雜環丁烷化合物之熱硬化觸媒或促進環氧基及/或氧雜環丁烷基與羧基之反應者即可，可單獨使用或混合 2 種以上使用。又，

也可使用鳥糞胺、乙醯基鳥糞胺、苯并鳥糞胺、蜜胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三嗪、2-乙烯基-2,4-二胺基-S-三嗪、2-乙烯基-4,6-二胺基-S-三嗪・三聚異氰酸加成物、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三嗪・三聚異氰酸加成物等之 S-三嗪衍生物。較佳為將此等具有作為密接性賦予劑之機能的化合物與熱硬化觸媒併用。

此等熱硬化觸媒之調配量，以一般量的比例即可，例如相對於含羧基樹脂或在分子中具有 2 個以上之環狀（硫）醚基之熱硬化性成分 100 質量份，較佳為 0.1～20 質量份，更佳為 0.5～15.0 質量份。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物可添加著色劑。著色劑可使用紅、藍、綠、黃等之公知的著色劑，可為顏料、染料、色素之任一者。但就減輕對環境負擔及對人體影響等觀點，以不含鹵素者為佳。

紅色著色劑可使用單偶氮系、二偶氮系、單偶氮螯合物系、苯并咪唑酮系、茚系、二酮吡咯吡咯烷系、縮合偶氮系、蒽醌系、喹吖酮系等。

藍色著色劑例如有酞菁系、蒽醌系等。其他也可使用金屬取代或無取代之酞菁化合物。

綠色著色劑同樣的例如有酞菁系、蒽醌系、茚系等。除上述外，也可使用金屬取代或無取代之酞菁化合物。

黃色著色劑例如有單偶氮系、二偶氮系、縮合偶氮系、苯并咪唑啉酮系、異吲哚啉酮系、蒽醌系等。

其他，爲了調整色調，可添加紫、橙、茶色、黑等之著色劑。

此等著色劑之添加比例，並未有特別限制，相對於含羧基樹脂 100 質量份，較佳爲 0~10 質量份，更佳爲 0.1~5 質量份。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物中，藉由活性能量線照射進行光硬化，爲了使含羧基樹脂在鹼水溶液不溶化、或幫助含羧基樹脂不溶化，可含有分子中具有 2 個以上之乙烯性不飽和基的化合物。這種化合物可使用公知的聚酯（甲基）丙烯酸酯、聚醚（甲基）丙烯酸酯、胺基甲酸乙酯（甲基）丙烯酸酯、碳酸酯（甲基）丙烯酸酯、環氧（甲基）丙烯酸酯等，具體例有 2-羥基乙基丙烯酸酯、2-羥基丙基丙烯酸酯等之羥基烷基丙烯酸酯類；乙二醇、甲氧基四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇等之二醇之二丙烯酸酯類；N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、N,N-二甲基胺基丙基丙烯醯胺等之丙烯醯胺類；N,N-二甲基胺基乙基丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基丙基丙烯酸酯等之胺基烷基丙烯酸酯類；己二醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二季戊四醇、參-羥基乙基三聚異氰酸酯等之多元醇或此等之氧化乙烯加成物、氧化丙烯加成物、或 ϵ -己內酯加成物等之多價丙烯酸酯類；苯氧基丙烯酸酯、雙酚 A 二丙烯酸酯及此等之酚類的氧化乙烯加成物或氧化丙烯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、三羥甲基丙烷三環氧丙醚、三環氧丙基三聚異氰酸酯等之環氧

丙醚之多價丙烯酸酯類；不限於上述，例如有使聚醚多元醇、聚碳酸酯二醇、羥基末端聚丁二烯、聚酯多元醇等之多元醇直接丙烯酸酯化、或透過二異氰酸酯進行胺基甲酸乙酯丙烯酸酯化的丙烯酸酯類及三聚氰胺丙烯酸酯、及/或與此等丙烯酸酯對應的各甲基丙烯酸酯類等。

此外，例如有甲酚醛型環氧樹脂等之多官能環氧樹脂與丙烯酸反應後的環氧丙烯酸酯樹脂或該環氧丙烯酸酯樹脂的羥基與季戊四醇三丙烯酸酯等之羥基丙烯酸酯與異佛爾酮二異氰酸酯等之二異氰酸酯之半胺基甲酸乙酯化合物反應後的環氧胺基甲酸乙酯丙烯酸酯化合物等。此種環氧丙烯酸酯系樹脂不會使指觸乾燥性降低，且可提高光硬化性。

這種分子中具有 2 個以上之乙烯性不飽和基之化合物的調配量係相對於含羧基樹脂 100 質量份，較佳為 5~100 質量份。調配量未達 5 質量份時，光硬化性降低，活性能量線照射後之鹼顯像，形成圖型變得困難。另外，超過 100 質量份時，對鹼水溶液之溶解性降低，塗膜變脆。更佳為 1~70 質量份。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物為了改善指觸乾燥性、操控性等，可含有黏結劑聚合物。可使用例如聚酯系聚合物、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。此等黏結劑聚合物可單獨或以 2 種類以上之混合物形

式使用。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物爲了賦予柔軟性、改善硬化物之脆度等，可使用彈性體。

特別是含有羥基彈性體，其羥基與藉由羧基與環狀（硫）醚基（例如環氧基）反應產生之羥基生成之羥基反應，或進一步該羥基彼此反應，可形成強固的 3 次元網絡。因此，藉由使用與容易與羥基或羧基反應的胺基樹脂或異氰酸酯、嵌段異氰酸酯類，可得到明顯賦予柔軟性的硬化物。

其他，例如可使用聚酯系彈性體、聚胺基甲酸酯系彈性體、聚酯胺基甲酸酯系彈性體、聚醯胺系彈性體、聚醯醯胺系彈性體、丙烯酸系彈性體、烯烴系彈性體等。又，也可使用使具有各種骨架之環氧樹脂的一部份或全部之環氧基以兩末端之羧酸改質型丁二烯-丙烯腈橡膠改質後的樹脂等。又，也可使用含有環氧基之聚丁二烯系彈性體、含有丙烯酸之聚丁二烯系彈性體。此些彈性體可單獨或以 2 種類以上之混合物形式使用。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物爲了含羧基樹脂之合成或組成物之調整，或調整塗佈於基板或載體薄膜之黏度，可含有有機溶劑。

這種有機溶劑例如有酮類、芳香族烴類、二醇醚類、二醇醚乙酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴、石油系溶劑等。更具體而言，例如有甲基乙基酮、環己酮等之酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等之芳香族烴類；賽路蘇（

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二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁基、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、丙二醇等醇類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴；石油醚、石油腦、氫化石油腦、溶劑腦等石油系溶劑等。這種有機溶劑可單獨或以 2 種以上之混合物方式使用。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物爲了防止氧化，可添加氧化防止劑。一般高分子材料大多一經氧化後，會引起接連的氧化劣化，導致高分子素材的功能降低，但是藉由添加氧化防止劑可抑制功能降低。

氧化防止劑例如有使產生之自由基無效化的自由基捕捉劑或將產生之過氧化物分解成爲無害的物質，作爲過氧化物分解劑以避免產生新自由基之功能的氧化防止劑者。

作爲自由基捕捉劑功能之氧化防止劑，具體的化合物例如有氫醌、4-t-丁基兒茶酚、2-t-丁基氫醌、氫醌單甲醚、2,6-二-t-丁基-p-甲酚、2,2-亞甲基-雙-(4-甲基-6-t-丁基酚)、1,1,3-三(2-甲基-4-羥基-5-t-丁基苯基)丁烷、1,3,5-三甲基-2,4,6-三(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)苯、1,3,5-三(3',5'-二-t-丁基-4-羥基苄基)-S-三嗪-2,4,6-(1H,3H,5H)三酮等之酚系、甲基醌、苯并醌等醌系化合物、雙(2,2,6,6-四甲基-4-六氫吡啶基)-癸二酸酯、酚噻

噻等胺系化合物等。

作為過氧化物分解劑作用的氧化防止劑，具體例有三苯基亞磷酸酯等磷系化合物、季戊四醇四月桂基硫丙酸酯、二月桂基硫二丙酸酯、二硬脂醯基 3,3'-硫二丙酸酯等硫系化合物等。

此等氧化防止劑可單獨使用 1 種或組合 2 種以上使用。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物可含有紫外線吸收劑。又，一般高分子材料會吸收光，產生分解、劣化，但是添加紫外線吸收劑，可對紫外線安定化。

紫外線吸收劑例如有二苯甲酮衍生物、苯甲酸酯衍生物、苯並三唑衍生物、三嗪衍生物、苯並噻唑衍生物、肉桂酸酯衍生物、鄰胺苯甲酸酯衍生物、二苯甲醯基甲烷衍生物等。

二苯甲酮衍生物之具體例有 2-羥基-4-甲氧基二苯甲酮、2-羥基-4-*n*-辛氧基二苯甲酮、2,2'-二羥基-4-甲氧基二苯甲酮及 2,4-二羥基二苯甲酮等。

苯甲酸酯衍生物之具體例有 2-乙基己基水楊酸酯、苯基水楊酸酯、*p*-*t*-丁基苯基水楊酸酯、2,4-二-*t*-丁基苯基-3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯甲酸酯及十六烷基-3,5-二-*t*-丁基-4-羥基苯甲酸酯等。

苯並三唑衍生物之具體例有 2-(2'-羥基-5'-*t*-丁基苯基)苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑、2-(2'-羥基-3'-*t*-丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯並三唑、2-(

2'-羥基-3',5'-二-t-丁基苯基)-5-氯苯並三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯並三唑及2-(2'-羥基-3',5'-二-t-戊基苯基)苯並三唑等。

三嗪衍生物之具體例有羥基苯基三嗪、雙乙基己氧基酚甲氧基苯基三嗪等。

此等紫外線吸收劑可單獨使用1種或組合2種以上使用。與氧化防止劑併用，可使由本實施形態之光硬化性樹脂組成物所得之硬化物安定化。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物，爲了提高感度，作爲鏈轉移劑可使用公知的N-苯基甘胺酸類、苯氧基乙酸類、硫苯氧基乙酸類、氫硫基噻唑等。

具體例例如有氫硫基琥珀酸、氫硫基乙酸、氫硫基丙酸、蛋胺酸、半胱胺酸、硫水楊酸及其衍生物等具有羧基之連鎖移動劑；氫硫基乙醇、氫硫基丙醇、氫硫基丁醇、氫硫基丙烷二醇、氫硫基丁烷二醇、羥基苯硫醇及其衍生物等具有羥基之鏈轉移劑；1-丁烷硫醇、丁基-3-氫硫基丙酸酯、甲基-3-氫硫基丙酸酯、2,2-(伸乙基二氧基)二乙烷硫醇、乙烷硫醇、4-甲基苯硫醇、十二烷基硫醇、丙烷硫醇、丁烷硫醇、戊烷硫醇、1-辛烷硫醇、環戊烷硫醇、環己烷硫醇、硫甘油、4,4'-硫聯苯硫醇等。

此外，可使用多官能性硫醇系化合物。多官能性硫醇系化合物無特別限定，具體例有己烷-1,6-二硫醇、癸烷-1,10-二硫醇、二氫硫基二乙醚、二氫硫基二乙基硫化物等脂肪族硫醇類、伸苯二甲基二硫醇、4,4'-二氫硫基二苯

基硫化物、1,4-苯二硫醇等芳香族硫醇類；乙二醇雙（氫硫基乙酸酯）、聚乙二醇雙（氫硫基乙酸酯）、丙二醇雙（氫硫基乙酸酯）、甘油參（氫硫基乙酸酯）、三羥甲基乙烷參（氫硫基乙酸酯）、三羥甲基丙烷參（氫硫基乙酸酯）、季戊四醇肆（氫硫基乙酸酯）、二季戊四醇陸（氫硫基乙酸酯）等多元醇之聚（氫硫基乙酸酯）類；乙二醇雙（3-氫硫基丙酸酯）、聚乙二醇雙（3-氫硫基丙酸酯）、丙二醇雙（3-氫硫基丙酸酯）、甘油參（3-氫硫基丙酸酯）、三羥甲基乙烷參（氫硫基丙酸酯）、三羥甲基丙烷參（3-氫硫基丙酸酯）、季戊四醇肆（3-氫硫基丙酸酯）、二季戊四醇陸（3-氫硫基丙酸酯）等多元醇的聚（3-氫硫基丙酸酯）類；1,4-雙（3-氫硫基丁醯氧基）丁烷、1,3,5-參（3-氫硫基丁氧基乙基）-1,3,5-三嗪-2,4,6（1H,3H,5H）-三酮、季戊四醇肆（3-氫硫基丁酸酯）等聚（氫硫基丁酸酯）類。

鏈轉移劑可使用具有氫硫基的雜環化合物。具體例有氫硫基-4-丁內酯（別名：2-氫硫基-4- γ -丁內酯）、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-硫代丁內酯（BUTYROTHIOLACTONE）、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-氫硫基苯並噻唑、2-氫硫基-5-甲基硫-噻二唑、2-氫硫基-6-己內醯胺、2,4,6-三氫硫基-s-三嗪、2-二丁基胺基-4,6-二氫硫基-s-三嗪及2-苯胺基-4,6-氫硫基-s-三嗪等。

特佳為不影響光硬化性樹脂組成物之顯像性之氫硫基苯並噻唑、3-氫硫基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑、5-甲基-1,3,4-噻二唑-2-硫醇、1-苯基-5-氫硫基-1H-四唑。此等鏈轉移劑可單獨或併用2種以上。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物，為为了提高層間密著性、或感光性樹脂層與基材之密著性，可含有密著促進劑。具體例有苯並咪唑、苯並噁唑、苯並噻唑、2-氫硫基苯並咪唑、2-氫硫基苯並噁唑、2-氫硫基苯並噻唑、3-嗎啉代甲基-1-苯基-三唑-2-硫酮、5-胺基-3-嗎啉代甲基-噻唑-2-硫酮、2-氫硫基-5-甲基硫-噻二唑、三唑、四唑、苯並三唑、羧基苯並三唑、含胺基苯並三唑、矽烷偶合劑等。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物，必要時，可含有微粉氧化矽、有機膨潤土、蒙脫土、水滑石等之觸變劑。有機膨潤土、水滑石係作為觸變劑之經時安定性高，特別是水滑石係電特性優異。

其他可添加熱聚合抑制劑或聚矽氧系、氟系、高分子系等之消泡劑及/或平坦劑、咪唑系、噻唑系、三唑系等

之矽烷偶合劑、防鏽劑、雙酚系、三嗪硫醇系等之防銅害劑等公知的添加劑類。

熱聚合抑制劑係使用於防止聚合性化合物之熱聚合或經時性聚合。熱聚合抑制劑例如有 4-甲氧基酚、氫醌、烷基或芳基取代氫醌、t-丁基兒茶酚、五倍子酚、2-羥基二苯甲酮、4-甲氧基-2-羥基二苯甲酮、氯化亞銅、吩噻嗪、四氫醌、蔡基胺、 β -蔡酚、2,6-二-t-丁基-4-甲酚、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-t-丁基酚)、吡啶、硝基苯、二硝基苯、苦味酸、4-甲苯胺、甲基藍、銅與有機螯合劑反應物、水楊酸甲酯，及吩噻嗪、亞硝基化合物、亞硝基化合物與 A1 之螯合劑等。

如此構成之本實施形態之光硬化性樹脂組成物，例如可經如下述調整後使用。

首先，使用有機溶劑調整至適合塗布方法的黏度，於基材上使用浸漬塗佈法、流動塗佈法、滾筒塗佈法、棒塗佈法、網版印刷法、簾幕塗佈法等方法塗布。以於約 60~100℃ 的溫度下，使組成物中所含之有機溶劑揮發乾燥（暫時乾燥），形成不黏著的塗膜。

接著，以選擇性照射活性能量線進行圖型曝光硬化。未曝光部以鹼水溶液（例如 0.3~3% 碳酸鈉水溶液）進行顯像形成圖型。

對於形成後的圖型，必要時，可進行熱處理（熱硬化）。含有熱硬化性成分時，例如藉由加熱至約 140~180℃ 的溫度使熱硬化，使含羧基樹脂的羧基與分子中具有 2 個

以上之環狀醚基及/或環狀硫醚基之熱硬化性成分反應，可形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密著性、電特性等之諸特性優異的硬化物。又，即使不含熱硬化性成分時，藉由熱處理，曝光時以未反應狀態殘留之光硬化性成分的乙烯性不飽和鍵進行熱自由基聚合，可提昇塗膜特性。

在此，形成塗膜的基材，除預先形成有電路的印刷電路板或撓性印刷電路板外，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、使用氟樹脂・聚乙烯・PPO・氰酸酯等複合材之全部等級（FR-4 等）的貼銅層合板、聚醯亞胺薄膜、PET 薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

揮發乾燥可使用熱風循環式乾燥爐、IR 爐、加熱板、對流烤箱等使用具備以蒸氣之空氣加熱方式的熱源者，使乾燥機內熱風對流接觸的方法或經噴嘴吹至支持體的方法等進行揮發乾燥。

活性能量線照射時，可使用光照（接觸、非接觸），對塗膜進行圖型曝光之曝光機或藉由電腦之 CAD 數據，對塗膜以直接描繪圖像的直接描繪裝置。

曝光機之光源，可使用例如有金屬鹵素燈、（超）高壓水銀燈、水銀短弧燈等。直接描畫裝置之光源可使用例如，氣體雷射、固體雷射之任一雷射或（超）高壓水銀燈等之紫外線燈等。這種直接描繪裝置可使用例如日本 Orbotech 公司製、Pentax 公司製等的描繪裝置。

活性能量線只要是最大波長為 $350\sim410\text{nm}$ 之範圍即可，其曝光量係因膜厚等而異，一般為 $5\sim500\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，較佳為 $5\sim200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

顯像方法可使用浸漬法、淋浴法、噴霧法、毛刷法等。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、胺類等的鹼水溶液。

本實施形態之光硬化性樹脂組成物，除了將液狀之組成物直接塗佈於基材的形態外，也可以乾薄膜的形態來使用。

乾薄膜係具有依序層合載體薄膜、塗佈光硬化性樹脂組成物，經乾燥所得的乾燥塗膜、必要時使用之可剝離之保護薄膜的構造者。

這種乾薄膜係於載體薄膜上形成乾燥塗膜後，將保護薄膜層合於其上或保護薄膜上形成乾燥塗膜，將此層合體層合於載體薄膜所得。此時，乾燥塗膜係例如將液狀光硬化性樹脂組成物，藉由刮刀塗佈機、模唇塗佈機、雙輥筒塗佈機（Comma Coater）、薄膜塗佈機等，以 $10\sim150\mu\text{m}$ 之厚度均勻塗佈，經乾燥而形成。

載體薄膜可使用 $2\sim150\mu\text{m}$ 厚之聚酯薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯等熱可塑性薄膜。保護薄膜可使用聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等，但與阻焊劑層之接著力以小於載體薄膜者為佳。

使用這種乾薄膜，例如在印刷電路板上製作保護膜（永久保護膜）時，必要時，保護薄膜經剝離後，將光硬化

性樹脂組成物之乾燥塗膜與形成有電路的基材重疊，使用層合機等貼合，在形成有電路的基材上形成光硬化性樹脂組成物層。同樣進行曝光、顯像、必要時進行熱處理（熱硬化），可形成硬化物（硬化塗膜）。此時，載體薄膜係在曝光前或曝光後剝離即可。

【實施方式】

實施例

以下揭示實施例及比較例，具體說明本實施形態，但是本發明不限於下述實施例。下述中，「份」及「%」在無特別聲明時，均為質量基準。

（含羧基樹脂之合成）

合成例 1

於具備溫度計、氮導入裝置兼環氧化物導入裝置及攪拌裝置之高壓鍋中，裝入酚醛型甲酚樹脂（昭和高分子（股）製、商品名「Shonol（註冊商標）CRG951」、OH當量：119.4）119.4g、氫氧化鉀 1.19g 及甲苯 119.4g，攪拌同時使體系內進行氮氣取代，接著加熱昇溫。

其次，徐徐滴加環氧丙烷 63.8g，在 125~132℃、 $0\sim 4.8\text{ kg/cm}^2$ 下進行反應 16 小時。然後，冷卻至室溫，於此反應溶液中添加混合 89%磷酸 1.56g，中和氫氧化鉀，得到不揮發分 62.1%、羥基價為 182.2g/eq 之酚醛清漆型甲酚樹脂的環氧丙烷反應溶液。此為酚性羥基每 1 當量加

成平均 1.08 莫耳的環氧化物者。

將所得之酚醛清漆型甲酚樹脂的環氧化物反應溶液 293.0g、丙烯酸 43.2g、甲烷磺酸 11.53g、甲基氫醌 0.18g 及甲苯 252.9g，裝入至具備攪拌機、溫度計及空氣吹入管的反應器中，以 10ml/分鐘的速度吹入空氣，一邊攪拌一邊以 110℃進行 12 小時反應。經由反應所生成的水係與甲苯之共沸混合物的方式，蒸餾出 12.6g 的水。

然後，冷卻至室溫，將所得之反應溶液使用 15%氫氧化鈉水溶液 35.35g 中和，接著進行水洗。然後，使用蒸發器將甲苯以二乙二醇單乙醚乙酸酯 118.1g 取代同時蒸餾除去，得到酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液。接著，將所得之酚醛清漆型丙烯酸酯樹脂溶液 332.5g 及三苯基膦 1.22g，裝入至具備攪拌器、溫度計及空氣吹入管的反應器中，將空氣以 10ml/分鐘的速度吹入，一邊攪拌一邊慢慢地添加四氫苯二甲酸酐 60.8g，以 95~101℃進行 6 小時反應。

如此得到固形物的酸價 88mgKOH/g、不揮發分 71% 之含羧基感光性樹脂的樹脂溶液。以下稱此樹脂溶液為清漆 A-1。

合成例 2

於具備溫度計、攪拌機及迴流冷卻器之 5 公升 5 的可分離式燒瓶中，裝入作為聚合物多元醇之聚己內酯二醇（Daicel 化學工業（股）製、商品名；PLACCEL（註冊商

標) 208、分子量 830) 1,245g、作為具羧基之二羥基化合物之二羥甲基丙酸 201g、作為聚異氰酸酯之異佛爾酮二異氰酸酯 777g 及作為具羥基之(甲基)丙烯酸酯之 2-羥基乙基丙烯酸酯 119g, 及 p-甲氧基酚及二-t-丁基-羥基甲苯各 0.5g。

邊攪拌邊加熱至 60℃後停止, 再添加二丁基錫二月桂酸酯 0.8g。反應容器內之溫度開始降低後再度加熱, 以 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}) 消失後, 結束反應, 得到黏稠液體之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯化合物。將所得之胺基甲酸乙酯丙烯酸酯化合物, 使用卡必醇乙酸酯調整不揮發分=50 質量%。

如此得到固形物的酸價 47mgKOH/g、不揮發分 50%之具羧基之胺基甲酸乙酯(甲基)丙烯酸酯化合物的樹脂溶液。以下將此稱為清漆 A-2。

合成例 3

於具備攪拌機、溫度計、迴流冷卻器、滴下漏斗及氮導入管的 2 公升之可分離式燒瓶中, 裝入溶劑二乙二醇二甲醚 900g、及聚合起始劑 t-丁基過氧 2-乙基己酸酯(日油(股)製、商品名; PERBUTYL(註冊商標) O) 21.4g, 加熱至 90℃。

加熱後, 將甲基丙烯酸 309.9g、甲基丙烯酸甲酯 116.4g、及內酯改質 2-羥基乙基甲基丙烯酸酯(Daicel 化

學工業（股）製、商品名：PLACCEL（註冊商標）FM1）
109.8g 與作為聚合起始劑之雙（4-t-丁基環己基）過氧二
碳酸酯（日油（股）製、商品名：PEROYL（註冊商標）
TCP）21.4g 一同花費 3 小時滴下添加，再以 6 小時熟成
，得到含羧基共聚合樹脂。又，反應係在氮環境下進行。

接著，藉由於所得之含羧基共聚合樹脂中添加 3,4-環
氧環己基甲基丙烯酸酯（Daicel 化學工業（股）製、商品
名：CYCLMER A200）363.9g、開環觸媒：二甲基苄基胺
3.6g、聚合抑制劑：對苯二酚單甲醚 1.80g，加熱至 100℃
，藉由攪拌進行環氧基之開環加成反應 16 小時。

如此得到固形分酸價為 108.9mgKOH/g、重量平均分
子量為 25,000、固形分 54%的樹脂溶液。以下將此稱為清
漆 A-3。

合成例 4

於二乙二醇單乙醚乙酸酯 600g 中加入鄰甲酚酚醛清
漆型環氧樹脂（大日本油墨化學工業（股）製、商品名：
EPICLON N（註冊商標）-695、軟化點 95℃、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）、及對苯二
酚 1.5g，加熱至 100℃進行攪拌使均勻溶解。

接著，添加三苯基磷 4.3g，加熱至 110℃反應 2 小時
後，升溫至 120℃，再進行 12 小時反應。於得之反應液中
添加芳香族系烴（Solvesso150）415g、四氫苯二甲酸酐

456.0g (3.0 莫耳) , 在 110℃ 下反應 4 小時後冷卻。

如此得到固形分酸價 89mgKOH/g、固形分 65%之樹脂溶液。以下將此稱為清漆 R-1。

合成例 5

加入甲酚酚醛清漆型環氧樹脂 (日本化藥 (股) 製、EOCN (註冊商標) -104S、軟化點 92℃、環氧當量 220) 2200 份、二羥甲基丙酸 134 份、丙烯酸 648.5 份、甲基對苯二酚 4.6 份、卡必醇乙酸酯 1131 份及溶劑石油腦 484.9 份，加熱至 90℃，攪拌使反應混合物溶解。

其次，使反應液冷卻至 60℃，添加三苯基膦 13.8 份，加熱至 100℃，反應約 32 小時，得到酸價為 0.5mgKOH/g 的反應物。接著，於此中添加四氫苯二甲酸酐 364.7 份、卡必醇乙酸酯 137.5 份及溶劑石油腦 58.8 份，加熱至 95℃，反應約 6 小時後冷卻。

如此得到固形分酸價 40mgKOH/g、不揮發分 65%之含羧基感光性樹脂的樹脂溶液。以下將此稱為清漆 R-2。

合成例 6

使環氧當量 800、軟化點 79℃的雙酚 F 型固型環氧樹脂 400 份溶解於表氯醇 925 份與二甲基亞碲 462.5 份後，攪拌下，在 70℃下，將 98.5%NaOH 81.2 份花費 100 分鐘添加。添加後，以 70℃反應 3 小時。

接著，使過量之未反應表氯醇及二甲基亞碲的大部分

在減壓蒸餾除去，使含副產鹽與二甲基亞碲之反應產物溶解於甲基異丁基酮 750 份中，再添加 30%NaOH 10 份，以 70℃ 反應 1 小時。反應終了後，以水 200 份水洗 2 次。油水分離後，自油層中蒸餾回收甲基異丁基酮後，得到環氧當量 290、軟化點 62℃ 的環氧樹脂 (a-1) 370 份。

加入所得之環氧樹脂 (a-1) 2900 份 (10 當量)、丙烯酸 720 份 (10 當量)、甲基對苯二酚 2.8 份、卡必醇乙酸酯 1950 份，加熱至 90℃，攪拌使反應混合物溶解。其次，使反應液冷卻至 60℃，添加三苯基膦 16.7 份，加熱至 100℃，反應約 32 小時，得到酸價為 1.0mgKOH/g 的反應物。接著，於此中添加琥珀酸酐 786 份 (7.86 莫耳)、卡必醇乙酸酯 423 份，加熱至 95℃，反應約 6 小時。

如此得到固形分酸價 100mgKOH/g、固形分 65% 之樹脂溶液。以下將此稱為清漆 R-3。

(二氧化矽 (Neuburger Kieselerde) 粒子膠漿之調製)

SillitinN85puriss 膠漿之調製；

將 SillitinN85 puriss (HOFFMANN MINERAL 公司製) 500g 與溶劑：卡必醇乙酸酯 500g、矽烷偶合劑：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 15g 混合攪拌，以珠磨機使用 0.5 μ m 之氧化鋯珠進行分散處理。此重複 2 次，通過 3 μ m 之過濾器調製 SillitinN85puriss 膠漿。

Aktisil AM 膠漿之調製；

將 Aktisil AM (HOFFMANN MINERAL 公司製) 500g

與溶劑：卡必醇乙酸酯 500g、矽烷偶合劑：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 15g 混合攪拌，以珠磨機使用 $0.5\mu\text{m}$ 之氧化鋯珠進行分散處理。此重複 2 次，通過 $3\mu\text{m}$ 之過濾器調製 Aktisil AM 膠漿。

Aktisil MM 膠漿之調製：

Aktisil MM (HOFFMANN MINERAL 公司製) 500g 與溶劑：卡必醇乙酸酯 500g、矽烷偶合劑：N-苯基-3-胺基丙基三甲氧基矽烷 15g 混合攪拌，以珠磨機使用 $0.5\mu\text{m}$ 之氧化鋯珠進行分散處理。此重複 2 次，通過 $3\mu\text{m}$ 之過濾器調製 Aktisil MM 膠漿。

(實施例 1~11 及比較例 1~3 之光硬化性樹脂組成物之調製)

使用此等合成例之樹脂溶液，依表 1 所示比例 (質量份) 調配，以攪拌機進行預先混合後，以 3 輥研磨機混練，調製光硬化性樹脂組成物。於此，所得之光硬化性樹脂組成物之分散度，使用 Eriksen 公司製研磨粒測量器測定粒度進行評價為 $15\mu\text{m}$ 以下。

[表1]

組成 (質量份)		實施例											比較例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
清漆	A-1	141	141	141	141	99	99	99	141	141	141		141		
	A-2					60									
	A-3						56								
	R-1											108		77	
	R-2							46						77	
	R-3											46			154
光聚合起始劑	B-1 ^{*1}											7.5			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	
	B-4 ^{*4}				1.0	1.0	1.0	1.0							
熟硬化性成分	E-1 ^{*5}	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
	E-2 ^{*6}	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
二氧化矽粒子 (Neuburger kieselerde)	^{*7}	200				40									
	^{*8}		200	160	160	160	160	160		500					
	^{*9}								340		160	160			
三聚氰胺		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	3.0
著色劑	G-1 ^{*10}	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
	G-2 ^{*11}	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
氧化防止劑	^{*12}	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
	^{*13}	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
鏈轉移劑 ^{*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
填料	^{*15}		30										180	25	120
	^{*16}					5	5	5	5	5	5	5		160	
	^{*17}			30	30	20	30	30			30	30		20	10
搖變 ^{*18}		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
矽烷偶合劑 ^{*19}									3	3			3	3	3
有機溶劑 ^{*20}		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
DPHA ^{*21}		15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
熟硬化性成分	^{*22}						5								
	^{*23}					5									
備註	*1 2-甲基-1-(4-甲基硫代苯基)-2-噁嗪基丙烷-1-酮 (IRGACURE 907: Ciba・Speciality・Chemicals公司製)														
	*2 2,4-二乙基噁嗪酮 (KAYACURE DETX-S: 日本化藥公司製)														
	*3 乙酮・1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯)-9H-呋嗪-3-基]-1-(0-乙醯肟) (IRGACURE OXE 02: Ciba・Speciality・Chemicals公司製)														
	*4 ADEKA ARKLS NCI-831 (股) ADEKA製														
	*5 聯苯基酚醛清漆型環氧樹脂 (NC3000HCA75: 日本化藥 (股))														
	*6 雙二甲酚型環氧樹脂 (YX-4000: 日本環氧樹脂 (股) 製)														
	*7 Sillitin N85 puriss 膠漿														
	*8 Aktisil AM 膠漿														
	*9 Aktisil MM 膠漿														
	*10 C.I.Pigment Blue 15: 3														
	*11 C.I.Pigment Yellow 147														
	*12 吩噻嗪														
	*13 IRGANOX 1010: Ciba・Speciality・Chemicals公司製														
	*14 2-氫硫基苯並噁嗪 (AKUSEL (註冊商標) M: 川口化學工業 (股) 公司製)														
	*15 硫酸鋇 (B-30: 堺化學 (股) 製)														
	*16 球狀氧化矽 (SO-E3: (股) Adomtex公司製)														
	*17 滑石 (SG-2000: 日本 TALC (股) 製)														
	*18 菱水鎂鋁石 (協和化學工業 (股) 製)														
	*19 kbm-573 (信越化學工業 (股) 製)														
	*20 二乙二醇單乙基醚乙酸酯														
	*21 二季戊四醇六丙烯酸酯														
	*22 環氧化聚丁二烯 (PB3600: Daicel化學工業 (股) 製)														
	*23 甲基三聚氰胺樹脂 ((股) 三和chemical製)														

塗膜特性評價：

<最佳曝光量>

將銅厚 $18\mu\text{m}$ 之電路圖型基板經銅表面粗化處理（Mec（股）製 MEC etchBOND（註冊商標）CZ-8100）後，再經水洗、乾燥。使用輥塗佈機將實施例 1~11 及比較例 1~3 的光硬化性樹脂組成物，塗佈於基板全面，使乾燥膜厚成為 $20\mu\text{m}$ ，然後，以 80°C 的熱風循環式乾燥爐進行 60 分鐘乾燥。

乾燥後，使用搭載高壓水銀燈的曝光裝置，介於 Step Tablet（Kodak No.2）進行曝光。顯像（ 30°C ， 0.2MPa ， $1\text{wt}\%$ 碳酸鈉水溶液）60 秒，殘存之 Step Tablet 之圖型為 7 段時的曝光量作為最佳曝光量。

<最大顯像壽命>

使用輥塗佈機將實施例 1~11 及比較例 1~3 的光硬化性樹脂組成物，塗佈於形成有圖型之銅箔基板全面，使乾燥膜厚成為 $20\mu\text{m}$ ，然後，以 80°C 乾燥。由 20 分鐘~80 分鐘為止，每隔 10 分鐘取出基板，分別放冷至室溫。

對於乾燥時間不同之基板，分別藉由 30°C 之 $1\text{wt}\%$ 碳酸鈉水溶液，以噴霧壓 0.2MPa 的條件顯像 60 秒，未有殘留殘渣之最大容許乾燥時間作為最大顯像壽命。

硬化物特性評價：

使用輥塗佈機將實施例及比較例的光硬化性樹脂組成

物，塗佈於形成有圖型之銅箔基板全面，使乾燥膜厚成為 $20\mu\text{m}$ ，然後，以 80°C 乾燥 30 分鐘，放冷至室溫。對此基板使用搭載有高壓水銀燈之曝光裝置，以最佳曝光量使圖型曝光後，藉由 30°C 之 1wt% 碳酸鈉水溶液，以噴壓 0.2MPa 的條件顯像 90 秒，得到圖型。

將此基板於 UV 運送爐以累積曝光量 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之條件照射紫外線後，以 150°C 加熱 60 分鐘使其硬化，得到形成有硬化物圖型的評價基板。

使用所得之評價基板，以下方式評價耐酸性、耐鹼性、焊接耐熱性、耐無電鍍金性、PCT 耐性。此外，同樣製作評價基板，以下方式評價耐冷熱衝擊性、HAST 耐性、CTE 測定、解像性。

<耐酸性>

將評價基板於室溫下，於 10vol% H_2SO_4 水溶液中浸漬 30 分鐘，以目視方式確認是否有滲入或塗膜之溶出，再以膠布拉離方式確認剝離狀態。判斷基準如下。

○：未發現有變化

△：僅有些許變化

×：塗膜發生膨漲或發生膨潤脫落

<耐鹼性>

將評價基板在室溫下，於 10vol% NaOH 水溶液中浸漬 30 分鐘，以目視方式確認是否有滲入或塗膜之溶出，再

以膠布拉離方式確認剝離狀態。判斷基準如下。

○：並未確認到變化者

△：稍有變化者

×：於被膜上有膨脹或膨潤脫落者

<焊接耐熱性>

將塗佈松香系助熔劑的評價基板，浸漬於預先設定成 260℃ 的焊接槽。再以改質醇洗淨助熔劑後，藉由目視評價光阻層之膨脹、剝落。判定基準如下所示。

○：即使重複 3 次以上之 10 秒浸漬，也未確認有剝落。

△：重複 3 次以上之 10 秒浸漬時，有少許剝落。

×：3 次以內之 10 秒浸漬，光阻層有膨脹、剝落。

<耐無電鍍金性>

對於評價基板，使用市售品之無電鍍及無電鍍金浴，以鎳 5 μ m、金 0.05 μ m 之條件進行鍍敷。鍍敷後的評價基板中，藉由膠帶拉離評價光阻層有無剝落或鍍敷之滲入之有無後，藉由膠帶拉離評價光阻層有無剝落。判定基準如下所示。

○：鍍敷後，未發現滲入，膠帶拉離後並無剝落。

△：鍍敷後，有白化，但是膠帶拉離後並無剝落。

×：鍍敷後，稍微有滲入，膠帶拉離後發現剝落。

<PCT 耐性>

與耐無電鍍金性之評價同樣，將實施無電鍍金後之評價基板，使用 PCT 裝置（Espec（股）製 HAST SYSTEM TPC-412MD），以 121℃、飽和、0.2MPa 的條件下，處理 168 小時，以塗膜之狀態評價 PCT 耐性。判定基準如以下。

○：無膨脹、剝落、變色、溶出者

△：有若干膨脹、剝落、變色、溶出者

×：有許多膨脹、剝落、變色、溶出者

<耐冷熱衝擊性>

同樣，對於在基板上形成有□沖孔、○沖孔之硬化物圖型所得之耐冷熱衝擊性評價基板，使用冷熱衝擊試驗器（EDAK（股）製）以 -55℃/30 分鐘~150℃/30 分鐘作為 1 循環，進行 1000 循環之耐性試驗。

試驗後，以目視方式觀察處理後之硬化物圖型，評價龜裂之發生狀況。判斷基準如下所示。

○：龜裂發生率未達 30%

△：龜裂發生率為 30~50%

×：龜裂發生率為 50%以上

<HAST 特性>

於形成有梳型電極（線/間距=30μm/30μm）之 BT 基板上，同樣形成光硬化性樹脂組成物之硬化物圖型，製作 HAST 耐性評價基板。將此評價基板放入 130℃、濕度

85%之氣氛下的高溫高濕槽中，施加電壓 12V，進行 168 小時之槽內 HAST 試驗。

測定經過 168 小時後之槽內絕緣電阻值，評價 HAST 耐性。判定基準如以下所示。

○： $10^8 \Omega$ 以上

△： $10^6 \sim 10^8 \Omega$

×： $10^6 \Omega$ 以下

<CTE 測定>

形成約 $40 \mu\text{m}$ 厚之光硬化性樹脂組成物的硬化物，藉由 TMA（SII NanoTechnology（股）公司製 TMA/SS 6100）測定線膨脹係數（CTE）。測定係排除硬化收縮等之影響，因此以 1stRun 進行退火處理，以 2ndRun 之測定計算得到 CTE。又，測定之 CTE 之值係以 $30^\circ\text{C} \sim 80^\circ\text{C}$ 之平均值來決定。

<解像性評價>

在基板形成具有 $100 \mu\text{m}$ 之開口之光硬化性樹脂組成物的硬化物圖型，藉由 SEM（掃描型電子顯微鏡）觀察。測定所得之開口徑，藉由對負片尺寸之解像性之變化率來評價。評價基準如下述。

○：開口徑縮小率未達 15%

×：開口徑縮小率 15%以上

[表2]

特 性	實施例											比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	1	2	3
最佳曝光量 (mJ/cm ²)	200	200	200	150	130	130	150	150	100	200	200	200	150	350
最大顯像生命 (分鐘)	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	50	60	60	40
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐鹼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焊接耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐無電解 鍍金性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
PCT耐性	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	△	○	×	×
冷熱衝擊耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△
HAST耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
CTE ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)	47	46	41	42	42	40	40	35	30	41	43	56	45	54
解像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

實施例 12~22 及比較例 4~6

將以表 1 所示之調配比例調製之實施例 1~11 及比較例 1~3 之各光硬化性樹脂組成物，使用甲基乙基酮稀釋，塗佈於 PET 薄膜上。將此以 80℃ 乾燥 30 分鐘，形成厚度 20 μm 的乾燥塗膜，在於其上貼合保護薄膜製作實施例 12~22、比較例 4~6 的乾薄膜。

所得之乾薄膜如下述評價。

<乾薄膜之評價>

自所得之乾薄膜上，將保護薄膜剝離，於形成有圖型之銅箔基板上，熱層合乾薄膜。其次，對於此基板使用搭載有高壓水銀燈之曝光裝置，以最佳曝光量使圖型曝光。

曝光後，將載體薄膜剝離，藉由 30℃ 之 1wt% 碳酸鈉水溶液，以噴霧壓 0.2MPa 的條件顯像 90 秒，得到圖型。將此基板，使用 UV 運送爐以累積曝光量 1000mJ/cm² 之

條件照射紫外線後，以 150℃ 加熱 60 分鐘進行硬化，得到形成有硬化物圖型之評價基板。

對於所得之評價基板，與實施例 1~11、比較例 1~3 之評價，進行各特性之評價。結果如表 3 所示。

[表3]

特 性	實施例											比較例		
	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	4	5	6
最佳曝光量 (mJ/cm ²)	200	200	200	150	130	130	150	150	100	200	200	200	150	350
耐酸性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐鹼性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
焊接耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
耐無電解 鍍金性	○	○	○	○	△	○	○	○	○	○	○	○	△	△
PCT耐性	○	○	○	○	○	△	△	○	○	○	△	○	×	×
冷熱衝擊耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○	△
HAST耐性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	○	×	×
CTE (×10 ⁻⁶ /°C)	47	46	41	42	42	40	40	35	30	41	43	56	45	54
解像性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	○

由表 2 及表 3 所示結果可知，本實施形態之光硬化性樹脂組成物及其乾薄膜，具有優異的塗膜特性，其硬化物具有例如半導體構裝用阻焊劑所必要之 PCT 耐性、冷熱衝擊耐性、HAST 耐性，同時兼具優異之硬化物性、解像性。

七、申請專利範圍：

1. 一種印刷電路板用光硬化性樹脂組成物，其特徵係含有：(A)分子中包含乙烯性不飽和雙鍵與芳香環之含羧基感光性樹脂、

(B)光聚合起始劑及

(C)由氧化矽與高嶺土所構成之二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子，

前述含羧基感光性樹脂為下述樹脂（3）～（5）及（9）中之任一種，

（3）1 分子中具有 2 個以上之環氧基之環氧化合物與 1 分子中具有至少 1 個醇性羥基與 1 個酚性羥基的化合物、含有不飽和基單羧酸反應，使所得之反應產物之醇性羥基與多元酸酐反應所得之含羧基感光性樹脂

（4）使 1 分子中具有 2 個以上之酚性羥基的化合物與環氧化物反應所得之反應產物，再與含不飽和基之單羧酸進行反應所得之反應產物，再與多元酸酐反應所得之含羧基感光性樹脂

（5）1 分子中具有 2 個以上之酚性羥基的化合物與環狀碳酸酯化合物反應所得之反應產物，再與含不飽和基之單羧酸進行反應所得之反應產物，再與多元酸酐反應所得之含羧基感光性樹脂

（9）1 分子中具環狀醚基與（甲基）丙烯鹽基之化合物加成於前述（3）～（5）之含羧基樹脂的含羧基感光性樹脂。

2.如申請專利範圍第 1 項之光硬化性樹脂組成物，其中前述二氧化矽（Neuburger Kieselerde）粒子係經實施表面處理者。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項之光硬化性樹脂組成物，其係再含有矽烷偶合劑者。

4.一種乾薄膜，其特徵係具備將如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之光硬化性樹脂組成物塗佈於薄膜上，經乾燥而得的乾燥塗膜。

5.一種硬化物，其特徵係將如申請專利範圍第 1~3 項中任一項之光硬化性樹脂組成物塗佈於基材上，經乾燥或將如申請專利範圍第 4 項之乾薄膜黏貼於基材上，將形成於基材上之乾燥塗膜照射活性能量線，使其硬化所得者。

6.一種印刷電路板，其特徵係具備如申請專利範圍第 5 項之硬化物者。