



(21) 申請案號：113109915

(22) 申請日：中華民國 113 (2024) 年 03 月 18 日

(51) Int. Cl. :

B32B27/08 (2006.01)

C08G59/17 (2006.01)

C08G18/67 (2006.01)

C08F2/44 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/027 (2006.01)

G03F7/031 (2006.01)

G03F7/032 (2006.01)

G03F7/09 (2006.01)

H05K3/28 (2006.01)

(30) 優先權：2023/03/20 日本

2023-044627

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

日本

(72) 發明人：佐佐木正樹 SASAKI, MASAKI (JP)

(74) 代理人：劉法正；尹重君

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：8 項 圖式數：1 共 33 頁

(54) 名稱

積層結構體、硬化物及印刷配線板

(57) 摘要

本發明課題提供一種可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者之層合的積層結構體。作為解決手段之本發明積層結構體，特徵在於：具備第一薄膜與形成於前述第一薄膜上之樹脂層；並且

前述樹脂層係由感光性樹脂組成物之乾燥塗膜構成；

前述感光性樹脂組成物在 50°C 下之熔融黏度為 1000Pa·s 以上且 20000Pa·s 以下，而在 100°C 下之熔融黏度為 50Pa·s 以上且 2000Pa·s 以下；且

前述樹脂層之膜厚大於 80μm 且在 300μm 以下。

指定代表圖：

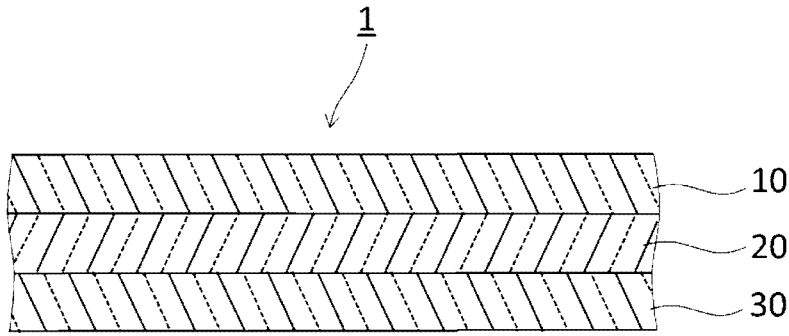
符號簡單說明：

1:積層結構體

10:第一薄膜

20:樹脂層

30:第二薄膜



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】

積層結構體、硬化物及印刷配線板

【中文】

本發明課題提供一種可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者之層合的積層結構體。

作為解決手段之本發明積層結構體，特徵在於：具備第一薄膜與形成於前述第一薄膜上之樹脂層；並且

前述樹脂層係由感光性樹脂組成物之乾燥塗膜構成；

前述感光性樹脂組成物在 50°C 下之熔融黏度為 1000Pa·s 以上且 20000Pa·s 以下，而在 100°C 下之熔融黏度為 50Pa·s 以上且 2000Pa·s 以下；
且

前述樹脂層之膜厚大於 80 μ m 且在 300 μ m 以下。

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

1:積層結構體

10:第一薄膜

20:樹脂層

30:第二薄膜

【特徵化學式】

(無)

【發明說明書】

【中文發明名稱】

積層結構體、硬化物及印刷配線板

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種積層結構體。並且，本發明涉及使用該積層結構體形成之硬化物及具備其之印刷配線板。

【先前技術】

【0002】 一般來說，用於電子機器等之印刷配線板中，於印刷配線板安裝電子零件時，為了防止焊料附著於非必要部分，而於形成有電路圖案之基板上之連接孔外之區域形成有阻焊層。

【0003】 隨著近幾年電子機器的輕薄短小化所帶來的印刷配線板之高精度、高密度化，現在主流係阻焊層藉由於基板上塗佈感光性樹脂組成物、將之乾燥並藉由曝光、顯影形成圖案後，將經圖案形成之樹脂藉由加熱或光照射使其正式硬化，即藉由所謂的光阻焊劑來形成。

【0004】 又，還提出了不使用如上述之液態感光性樹脂組成物，而使用具備感光性樹脂層(感光層)之積層結構體(感光性薄膜)來形成阻焊層。所述積層結構體一般係於支持薄膜上具備藉由感光性樹脂組成物形成之感光性樹脂層者。所述積層結構體可藉由加熱壓接而層合於配線基板，且於曝光前或從支持薄膜側曝光後，剝離支持薄膜並進行顯影，藉此形成經圖案形成之阻焊層。

【0005】 例如，專利文獻1中提出了一種感光性薄膜，其特徵在於：具有支持體且於該支持體上至少具有感光層；並且，前述感光層係由至少含有具有交聯性基之黏結劑的感光性組成物構成；用以於前述黏結劑中導入交聯性基之觸媒之殘存量為200ppm以下；在24°C下之熔融黏度為 $1.0 \times 10^5 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 1.0 \times 10^7 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ，而在60°C~90°C下之熔融黏度為 $1.0 \times 10^2 \text{Pa} \cdot \text{s} \sim 5.0 \times 10^4 \text{Pa} \cdot \text{s}$ ；將前述感光

性薄膜捲繞成捲狀而製成捲材體時，捲取張力為1.6kg/10cm以上；且，前述感光性薄膜於前述捲材體之兩端面具有端面按壓件。並且，專利文獻1中記載了：使用具有厚度為30 μ m之薄型感光層的感光性薄膜，利用真空層合機層合於基板上。

先前技術文獻

專利文獻

【0006】 專利文獻1：日本專利特開2009-237494號公報

【發明內容】

【0007】 發明欲解決之課題

然而，本案發明人發現到，當感光性薄膜之感光層厚時(例如大於80 μ m)，會依層合機之種類不同而在層合時發生氣泡進入基板與感光層之間等之埋入不良。具體而言，發現了感光性樹脂組成物在低溫側(例如50 $^{\circ}$ C)下之熔融黏度高時，利用真空輥壓層合機進行層合時會發生因樹脂流量不足所致之埋入不良。另一方面，發現了感光性樹脂組成物在高溫側(例如100 $^{\circ}$ C)下之熔融黏度低時，利用輸送式層合機進行層合時會因包風困氣(air trap)(由已熔融之樹脂夾入空氣而即便真空化也無法去除)而混入氣泡。

【0008】 因此，本發明目的在於提供一種可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者之層合的積層結構體。又，本發明另一目的在於提供一種使用積層結構體形成之硬化物及具備其之印刷配線板。

【0009】 用以解決課題之手段

本案發明人發現，在具備第一薄膜與形成於第一薄膜上之樹脂層且樹脂層係由感光性樹脂組成物之乾燥塗膜構成的積層結構體中，即便在樹脂層之厚度大於80 μ m且在300 μ m以下這樣厚之情況下，藉由調節感光性樹脂組成物在50 $^{\circ}$ C及100 $^{\circ}$ C下之熔融黏度，可提供一種可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者

之層合的積層結構體。本發明係依所述知識見解而成者。

【0010】 亦即，根據本發明，提供以下發明。

[1]一種積層結構體，特徵在於：具備第一薄膜與形成於前述第一薄膜上之樹脂層；並且

前述樹脂層係由感光性樹脂組成物之乾燥塗膜構成；

前述感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度為1000Pa·s以上且50000Pa·s以下，而在100°C下之熔融黏度為50Pa·s以上且2000Pa·s以下；且

前述樹脂層之膜厚大於80 μ m且在300 μ m以下。

[2]如[1]之積層結構體，其中前述感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度為3000Pa·s以上且40000Pa·s以下，而在100°C下之熔融黏度為100Pa·s以上且1500Pa·s以下。

[3]如[1]或[2]之積層結構體，其中前述感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度相對於在100°C下之熔融黏度的比值為10以上且200以下。

[4]如[1]至[3]中任一項之積層結構體，其中前述感光性樹脂組成物包含(A)硬化性樹脂、(B)光聚合引發劑及(C)無機填料。

[5]如[1]至[4]中任一項之積層結構體，其於前述樹脂層上更具備第二薄膜。

[6]如[1]至[5]中任一項之積層結構體，其可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者之層合。

[7]一種硬化物，特徵在於：係使如[1]至[6]中任一項之積層結構體的樹脂層硬化而得。

[8]一種印刷配線板，特徵在於具備如[7]之硬化物。

【0011】 發明效果

根據本發明，可提供一種可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者之層合的積層結構體。又，根據本發明，可提供一種使用積層結構體形成之硬化物

及具備其之印刷配線板。

【圖式簡單說明】

【0012】 圖1係顯示本發明積層結構體之一實施形態的概略剖面圖。

【實施方式】

【0013】 用以實施發明之形態

<積層結構體>

本發明積層結構體係具備第一薄膜與形成於第一薄膜上之樹脂層者，亦可於樹脂層上更具備第二薄膜。

【0014】 一邊參照圖式一邊說明本發明積層結構體。圖1係顯示本發明積層結構體之一實施形態的概略剖面圖。圖1所示積層結構體1具備有：第一薄膜10；樹脂層20，其係設於第一薄膜10之一面上；及，第二薄膜30，其係設於樹脂層20之與設有第一薄膜10之面為相反之面上。以下，針對構成本發明之積層結構體的各構成要素進行說明。

【0015】 [樹脂層]

樹脂層係由感光性樹脂組成物之乾燥塗膜構成且藉由光照射而硬化之感光層。在本發明中，樹脂層宜為單層。

【0016】 樹脂層之膜厚大於 $80\mu\text{m}$ 且在 $300\mu\text{m}$ 以下，宜為 $85\mu\text{m}$ 以上且 $250\mu\text{m}$ 以下，較宜為 $90\mu\text{m}$ 以上且 $200\mu\text{m}$ 以下。本發明中，即便在樹脂層之膜厚如上述數值範圍那樣厚之情況下，仍可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者之層合。

【0017】 (感光性樹脂組成物)

感光性樹脂組成物在 50°C 下之熔融黏度為 $1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $50000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，宜為 $3000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $40000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，較宜為 $5000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $30000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，更宜為 $10000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $25000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下，又更宜為 $15000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上且 $20000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下。

s以下。

感光性樹脂組成物在100°C下之熔融黏度為50Pa·s以上且2000Pa·s以下，宜為100Pa·s以上且1500Pa·s以下，較宜為150Pa·s以上且1250Pa·s以下，更宜為200Pa·s以上且1000Pa·s以下。

感光性樹脂組成物在50°C及100°C下之熔融黏度若在上述數值範圍內，則即便在樹脂層之膜厚如上述數值範圍那樣厚之情況下，仍可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者之層合。

此外，在本發明中，感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度係藉由旋轉型流變儀之動態黏彈性測定裝置測定之值。

【0018】 感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度相對於在100°C下之熔融黏度的比值(在50°C下之熔融黏度(Pa·s)/在100°C下之熔融黏度(Pa·s))宜為10以上且200以下，較宜為10以上且100以下，更宜為10以上且50以下。感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度相對於在100°C下之熔融黏度的比值若在上述數值範圍內，便可抑制熔融黏度因溫度而變化，從而在輸送式及真空輥壓層合機兩者之層合性良好。

【0019】 感光性樹脂組成物宜包含(A)硬化性樹脂、(B)光聚合引發劑及(C)無機填料，亦可更包含光聚合性單體、著色劑、有機溶劑及其他添加成分等。在本發明中，藉由調節感光性組成物中所含之各成分種類或摻混量，可將感光性樹脂組成物在50°C及100°C下之熔融黏度調節成上述適宜之數值範圍。

以下，詳細說明感光性樹脂組成物之各成分。

【0020】 ((A)硬化性樹脂)

硬化性樹脂宜包含鹼可溶性樹脂，亦可更包含熱硬化性樹脂。

【0021】 (鹼可溶性樹脂)

鹼可溶性樹脂具有可溶於鹼水溶液之鹼可溶性基。鹼可溶性基例如為酚性

經基、硫醇基及羧基中之任一種。鹼可溶性樹脂可舉例如：具有2個以上酚性經基之化合物、含羧基樹脂、具有酚性經基及羧基之化合物、具有2個以上硫醇基之化合物。鹼可溶性樹脂若為含羧基樹脂或酚樹脂，與基底之密著性便會提升。尤其，鹼可溶性樹脂若為含羧基樹脂，顯影性便優異。含羧基樹脂宜為具有乙烯性不飽和基之含羧基感光性樹脂，亦可為不具乙烯性不飽和基之含羧基樹脂。僅使用不具乙烯性不飽和基之含羧基樹脂時，為了使組成物為感光性，必須併用後述之光聚合性單體。

【0022】 含羧基樹脂之具體例可舉如以下列舉之化合物(可為寡聚物及聚合物中之任一者)。

(1)一種含羧基樹脂，係藉由(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共聚而得者。

(2)一種含羧基胺甲酸酯樹脂，係藉由二異氰酸酯、以及含羧基二醇化合物及二元醇化合物之聚加成反應而得者，前述二異氰酸酯為脂肪族二異氰酸酯、分枝脂肪族二異氰酸酯、脂環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等，前述含羧基二醇化合物為二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等，前述二元醇化合物為聚碳酸酯系多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚烯烴系多元醇、丙烯酸系多元醇、雙酚A系環氧烷加成物二元醇、具有酚性經基及醇性經基之化合物等。

(3)一種末端含羧基之胺甲酸酯樹脂，係藉由二異氰酸酯與二元醇化合物之聚加成反應使酸酐對胺甲酸酯樹脂之末端反應而成者，前述二異氰酸酯為脂肪族二異氰酸酯、分枝脂肪族二異氰酸酯、脂環式二異氰酸酯、芳香族二異氰酸酯等，前述二元醇化合物為聚碳酸酯系多元醇、聚醚系多元醇、聚酯系多元醇、聚烯烴系多元醇、丙烯酸系多元醇、雙酚A系環氧烷加成物二元醇、具有酚性經基及醇性經基之化合物等。

(4)一種含羧基胺甲酸酯樹脂，係藉由二異氰酸酯與2官能環氧樹脂之(甲基)

丙烯酸酯或其部分酸酐改質物、含羧基二醇化合物及二元醇化合物之聚加成反應而得者，前述2官能環氧樹脂為雙酚A型環氧樹脂、氫化雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、聯二甲苯酚型環氧樹脂、聯苯酚型環氧樹脂等。

(5)一種含羧基胺甲酸酯樹脂，係於上述(2)或(4)之樹脂合成中，加入(甲基)丙烯酸羧烷基酯等分子中具有1個羥基與1個以上(甲基)丙烯醯基之化合物並進行末端(甲基)丙烯醯化者。

(6)一種含羧基胺甲酸酯樹脂，係於上述(2)或(4)之樹脂合成中，加入異佛酮二異氰酸酯與新戊四醇三丙烯酸酯之等莫耳反應物等分子中具有1個異氰酸酯基與1個以上(甲基)丙烯醯基之化合物並進行末端(甲基)丙烯醯化者。

(7)一種含羧基樹脂(酸改質環氧丙烯酸酯樹脂)，係使(甲基)丙烯酸對多官能環氧樹脂反應，並使酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐等2元酸酐加成至存在於側鏈之羥基而得者。

(8)一種含羧基樹脂(酸改質環氧丙烯酸酯樹脂)，係使(甲基)丙烯酸對進一步以環氧氯丙烷將2官能環氧樹脂之羥基進行環氧化的多官能環氧樹脂反應，並使2元酸酐加成至所生成之羥基者。

(9)一種含羧基聚酯樹脂，係使二羧酸對多官能氧雜環丁烷樹脂反應，並使2元酸酐加成至所生成之1級羥基而成者。

(10)一種含羧基樹脂，係使含不飽和基之單羧酸對使1分子中具有複數個酚性羥基之化合物與氧化乙烯、氧化丙烯等環氧烷進行反應而得之反應產物進行反應，並使多元酸酐對所得反應產物進行反應而得者。

(11)一種含羧基樹脂，係使含不飽和基之單羧酸對使1分子中具有複數個酚性羥基之化合物與碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯等環狀碳酸酯化合物進行反應而得之反應產物進行反應，並使多元酸酐對所得反應產物進行反應而得者。

(12)一種含羧基樹脂，係使對羥基苯乙醇等1分子中具有至少1個醇性羥基與1個酚性羥基之化合物及(甲基)丙烯酸等含不飽和基之單羧酸對1分子中具有複數個環氧基之環氧化合物進行反應，並使馬來酸酐、四氫酞酸酐、偏苯三甲酸酐、焦蜜石酸酐、己二酸酐等多元酸酐對所得反應產物之醇性羥基進行反應而得者。

(13)一種含羧基樹脂，係對上述(1)至(12)等所記載之含羧基樹脂進一步加成(甲基)丙烯酸環氧丙酯、 α -甲基環氧丙基(甲基)丙烯酸酯等分子中具有1個環氧基與1個以上(甲基)丙烯醯基之化合物而成者。

【0023】 具有酚性羥基之化合物可列舉例如：具有聯苯骨架或伸苯基骨架或者其兩骨架之化合物；或是，使用酚、鄰甲酚、對甲酚、間甲酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、兒茶酚、間苯二酚、氫醌、甲基氫醌、2,6-二甲基氫醌、三甲基氫醌、五倍子酚、間苯三酚等進行合成之具有各種骨架之酚樹脂。又，具有酚性羥基之化合物可列舉例如：苯酚酚醛清漆樹脂、烷基苯酚酚醛清漆樹脂、雙酚A酚醛清漆樹脂、二環戊二烯型酚樹脂、Xylok型酚樹脂、萘烯改質酚樹脂、聚乙烯基酚類、雙酚F、雙酚S型酚樹脂、聚-對羥基苯乙烯、萘酚與醛類之縮合物、二羥基萘與醛類之縮合物等公知慣用的酚樹脂。

【0024】 鹼可溶性樹脂可單獨使用上述化合物之1種或組合2種以上來使用。

【0025】 此外，在本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係統稱丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其等之混合物的用語，關於其他類似表現亦同。

【0026】 鹼可溶性樹脂之酸值宜為30mgKOH/g以上且150mgKOH/g以下。藉由將含羧基感光性樹脂之酸值設為30mgKOH/g以上，鹼性顯影便良好。又，藉由將酸值設為150mgKOH/g以下，可容易描繪良好之抗蝕圖案。

【0027】 鹼可溶性樹脂之重量平均分子量會因樹脂骨架而異，一般宜為2,000~150,000。藉由重量平均分子量設為2,000以上，可提升無黏性性能或解析度。又，藉由重量平均分子量設為150,000以下，可提升顯影性或儲存穩定性。

【0028】 相對於感光性樹脂組成物之總量，鹼可溶性樹脂之摻混量以固體成分換算計，宜為30質量%以上且70質量%以下，較宜為35質量%以上且60質量%以下。鹼可溶性樹脂之摻混量若在上述數值範圍內，顯影時便可去除未曝光部而無殘渣，從而解析性良好。

【0029】 (熱硬化性樹脂)

熱硬化性樹脂若為藉由加熱可與硬化性樹脂之官能基進行反應、硬化而展現電絕緣性之樹脂即可，可舉例如環氧化合物、氧雜環丁烷化合物、三聚氰胺樹脂、聚矽氧樹脂等。尤其在本發明中，可適宜使用環氧化合物及氧雜環丁烷化合物，該等亦可併用。

【0030】 上述環氧化合物可使用具有1個以上環氧基之公知慣用的化合物，其中又以具有2個以上環氧基之化合物為佳。可列舉例如下述化合物：丁基環氧丙基醚、苯基環氧丙基醚、(甲基)丙烯酸環氧丙酯等單環氧化合物、雙酚A型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、苯酚酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、三羥甲丙烷聚環氧丙基醚、苯基-1,3-二環氧丙基醚、聯苯-4,4'-二環氧丙基醚、1,6-己二醇二環氧丙基醚、乙二醇或丙二醇之二環氧丙基醚、山梨醇聚環氧丙基醚、參(2,3-環氧丙基)三聚異氰酸酯、三環氧丙基參(2-羥乙基)三聚異氰酸酯等之1分子中具有2個以上環氧基之化合物。該等可配合要求特性而單獨使用或組合2種以上來使用。

【0031】 環氧樹脂可列舉例如：Mitsubishi Chemical Co.製之jER828、jER834、jER1001、jER1004、DIC公司製之EPICLON 840、850、850-S、1050、2055、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製之Epotolto

YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、Dow Chemical公司製之D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、住友化學股份公司製之SUMI-EPOXY ESA-011、ESA-014、ELA-115、ELA-128等(皆為商品名)之雙酚A型環氧樹脂；Mitsubishi Chemical Co.製之jERYL903、DIC公司製之EPICLON 152、165、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製之Epotohto YDB-400、YDB-500、Dow Chemical公司製之D.E.R.542、住友化學股份公司製之SUMI-EPOXY ESB-400、ESB-700等(皆為商品名)之溴化環氧樹脂；Mitsubishi Chemical Co.製之jER152、jER154、Dow Chemical公司製之D.E.N.431、D.E.N.438、DIC股份公司製之EPICLON N-730、N-770、N-865、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製之Epotohto YDCN-701、YDCN-704、日本化藥股份公司製之EPPN-201、EOCN-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、NC-3000、NC-3000L、住友化學股份公司製之SUMI-EPOXY ESCN-195X、ESCN-220、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製之YDCN-700-2、YDCN-700-3、YDCN-700-5、YDCN-700-7、YDCN-700-10、YDCN-704 YDCN-704A、DIC股份公司製之EPICLON N-680、N-690、N-695(皆為商品名)之酚醛清漆型環氧樹脂；DIC股份公司製之EPICLON 830、Mitsubishi Chemical Co.製jER807、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製之Epotohto YDF-170、YDF-175、YDF-2004等(皆為商品名)之雙酚F型環氧樹脂；NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製之Epotohto ST-2004、ST-2007、ST-3000(商品名)、Mitsubishi Chemical Co.製之YX8034等之氫化雙酚A型環氧樹脂；Mitsubishi Chemical Co.製之jER604、NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製之Epotohto YH-434、住友化學股份公司製之SUMI-EPOXY ELM-120等(皆為商品名)之環氧丙基胺型環氧樹脂；乙內醯脲型環氧樹脂；股份公司DAICEL製之CELLOXIDE 2021P等(商品名)之脂環式環氧

樹脂；Mitsubishi Chemical Co.製之YL-933、日本化藥股份公司製EPPN-501、EPPN-502等(皆為商品名)之三羥苯基甲烷型環氧樹脂；Mitsubishi Chemical Co.製YL-6056、YX-4000、YL-6121(皆為商品名)等之聯二甲苯酚型或聯苯酚型環氧樹脂或其等之混合物；日本化藥股份公司製EBPS-200；ADEKA CO., LTD.製EPX-30、DIC股份公司製之EXA-1514(商品名)等之雙酚S型環氧樹脂；Mitsubishi Chemical Co.製之jER157S(商品名)等之雙酚A酚醛清漆型環氧樹脂；Mitsubishi Chemical Co.製之jERYL-931等(皆為商品名)之四羥苯基乙烷型環氧樹脂；日產化學股份公司製之TEPIC等(皆為商品名)之雜環式環氧樹脂；日油股份公司製Blemmer DGT等之異酞酸二環氧丙酯樹脂；NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製ZX-1063等之四環氧丙氧醯基乙烷樹脂；NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製造ESN-190、ESN-360、DIC股份公司製HP-4032、EXA-4750、EXA-4700等之含萘骨架之環氧樹脂；DIC股份公司製HP-7200、HP-7200H等之具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂；日油股份公司製CP-50S、CP-50M等之環氧丙基甲基丙烯酸酯之共聚系環氧樹脂；進一步，環己基馬來醯亞胺與環氧丙基甲基丙烯酸酯之共聚環氧樹脂；CTBN改質環氧樹脂(例如，NIPPON STEEL Chemical & Material Co., Ltd.製之YR-102、YR-450等等)，惟不受該等所限。該等環氧樹脂可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0032】 氧雜環丁烷化合物之具體例可列舉：3-乙-3-羥甲基氧雜環丁烷(東亞合成股份公司製OXT-101)、3-乙-3-(苯氧基甲基)氧雜環丁烷(東亞合成股份公司製OXT-211)、3-乙-3-(2-乙基己氧基甲基)氧雜環丁烷(東亞合成股份公司製OXT-212)、1,4-雙{[(3-乙-3-氧雜環丁烷基)甲氧基]甲基}苯(東亞合成股份公司製OXT-121)、雙(3-乙-3-氧雜環丁烷基甲基)醚(東亞合成股份公司製OXT-221)等。並且，還可舉苯酚酚醛清漆型氧雜環丁烷化合物等。該等氧雜環

丁烷化合物可與上述環氧化合物併用，又亦可單獨使用。

【0033】相對於感光性樹脂組成物之總量，熱硬化性樹脂之摻混量以固體成分換算計，宜為5質量%以上且50質量%以下，較宜為10質量%以上且40質量%以下。熱硬化性樹脂之摻含量若在上述數值範圍內，便能適當形成熱硬化反應後之交聯物，因此焊接耐熱性、高溫放置耐性等熱耐性良好。

【0034】((B)光聚合引發劑)

光聚合引發劑係用以藉由曝光使上述鹼可溶性樹脂或後述光聚合性單體進行反應者。光聚合引發劑可使用任何公知之物。光聚合引發劑可單獨使用1種，亦可組合2種以上來使用。

【0035】光聚合引發劑具體上可列舉例如：雙-(2,6-二氯苯甲醯基)苯基膦氧化物、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基膦氧化物、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-4-丙基苯基膦氧化物、雙-(2,6-二氯苯甲醯基)-1-萘基膦氧化物、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)苯基膦氧化物、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基戊基膦氧化物、雙-(2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,5-二甲基苯基膦氧化物、雙-(2,4,6-三甲基苯甲醯基)-苯基膦氧化物等之雙醯基膦氧化物類；2,6-二甲氧基苯甲醯基二苯基膦氧化物、2,6-二氯苯甲醯基二苯基膦氧化物、2,4,6-三甲基苯甲醯基苯基異次磷酸甲酯、2-甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物、三甲基乙醯基苯基異次磷酸異丙酯、2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基膦氧化物等之單醯基膦氧化物類；苯基(2,4,6-三甲基苯甲醯基)異次磷酸乙酯、1-羥基-環己基苯基酮、1-[4-(2-羥基乙氧基)-苯基]-2-羥基-2-甲基-1-丙-1-酮、2-羥基-1-{4-[4-(2-羥基-2-甲基-丙醯基)-苄基]苯基}-2-甲基-丙-1-酮、2-羥基-2-甲基-1-苯基丙-1-酮等之羥基苯乙酮類；苯偶姻、二苯乙二酮(benzil)、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚、苯偶姻正丙基醚、苯偶姻異丙基醚、苯偶姻正丁基醚等之苯偶姻類；苯偶姻烷基醚類；二苯基酮、對甲基二苯基酮、米其勒酮、甲基二苯基酮、4,4'-二氯二苯基酮、4,4' -

雙二乙基胺基二苯基酮等之二苯基酮類；苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮、1-羥基環己基苯基酮、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎福林基丙-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎福林基苯基)-丁-1-酮、2-(二甲基胺基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-嗎福林基)苯基]-1-丁酮、N,N-正二甲基胺基苯乙酮等之苯乙酮類；9-氧硫吡啶、2-乙基9-氧硫吡啶、2-異丙基9-氧硫吡啶、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-氧硫吡啶等之9-氧硫吡啶類；蔥醌、氯蔥醌、2-甲基蔥醌、2-乙基蔥醌、2-三級丁基蔥醌、1-氯蔥醌、2-胺蔥醌、2-胺基蔥醌等之蔥醌類；苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等之縮酮類；乙基-4-二甲基胺基苯甲酸酯、2-(二甲基胺基)乙基苯甲酸酯、對二甲基苯甲酸乙酯等之苯甲酸酯類；1,2-辛二酮，1-[4-(苯基硫基)苯基]-,2-(O-苯甲醯基肟)、乙酮,1-[9-乙基-6-(2-甲基苯甲醯基)-9H-吡啶-3-基]-,1-(O-乙醯基肟)等之肟酯類；雙(η 5-2,4-環戊二烯-1-基)-雙(2,6-二氟-3-(1H-吡咯-1-基)苯基)鈦、雙(環戊二烯基)-雙[2,6-二氟-3-(2-(1-吡咯-1-基)乙基)苯基]鈦等之二茂鈦類；苯基二硫化物2-硝基萘、丁偶姻、大茴香偶姻乙基醚、偶氮雙異丁腈、四甲基秋蘭姆二硫化物等。

【0036】 α -胺基苯乙酮系光聚合引發劑之市售物可舉IGM Resins公司製之Omnirad 907、369、369E、379等。

醯基磷氧化物系光聚合引發劑之市售物可舉IGM Resins公司製之Omnirad 819等。

肟酯系光聚合引發劑之市售物可列舉：BASF Japan股份公司製之Irgacure OXE01、OXE02；股份公司ADEKA製N-1919、ADEKA ARKLS NCI-831、NCI-831E；常州強力電子新材料公司製TR-PBG-304等。

【0037】相對於鹼可溶性樹脂100質量份，光聚合引發劑之摻混量以固體成分換算計宜為0.1質量份以上且20質量份以下，較宜為0.5質量份以上且18質

量份以下，更宜為1質量份以上且15質量份以下。為0.1質量份以上時，樹脂組成物之光硬化性良好，耐藥品性等被膜特性也會良好；另一方面，為20質量份以下時，在抗蝕膜(硬化被膜)表面之光吸收良好，從而深部硬化性不易降低。

【0038】亦可與上述光聚合引發劑併用並使用光引發助劑或敏化劑。光引發助劑或敏化劑可列舉苯偶姻化合物、蔥醌化合物、9-氧硫吡啶化合物、縮酮化合物、二苯基酮化合物、三級胺化合物及吡酮化合物等。特別宜使用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-異丙基9-氧硫吡啶、4-異丙基9-氧硫吡啶等9-氧硫吡啶化合物。藉由包含9-氧硫吡啶化合物，可提升深部硬化性。該等化合物有時亦可作為光聚合引發劑使用，惟宜與光聚合引發劑併用來使用。又，光引發助劑或敏化劑可單獨使用1種，亦可併用2種以上。

【0039】(光聚合性單體)

光聚合性單體係具有乙烯性不飽和雙鍵之單體。所述光聚合性單體可使用例如公知慣用之光聚合性寡聚物、光聚合性乙烯基單體等。光聚合性單體可單獨使用1種，亦可併用2種以上。又，光聚合性單體亦可作為反應性稀釋劑使用，調節感光性樹脂組成物之黏度。

【0040】光聚合性寡聚物可舉不飽和聚酯系寡聚物、(甲基)丙烯酸酯系寡聚物等。(甲基)丙烯酸酯系寡聚物可列舉：苯酚酚醛清漆環氧(甲基)丙烯酸酯、甲酚酚醛清漆環氧(甲基)丙烯酸酯、雙酚型環氧(甲基)丙烯酸酯等環氧(甲基)丙烯酸酯、胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、環氧胺甲酸酯(甲基)丙烯酸酯、聚酯(甲基)丙烯酸酯、聚醚(甲基)丙烯酸酯、聚丁二烯改質(甲基)丙烯酸酯。此外，在本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係統稱丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及其等之混合物的用語，關於其他類似表現亦同。

【0041】光聚合性乙烯基單體可舉公知慣用者，例如：三聚異氰酸三烯丙

酯、酞酸二烯丙酯、異酞酸二烯丙酯等多官能烯丙基化合物；乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、丁二醇二(甲基)丙烯酸酯類、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等伸烷基多元醇聚(甲基)丙烯酸酯；二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲丙烷三丙烯酸酯、丙氧基化三羥甲丙烷三(甲基)丙烯酸酯等聚氧伸烷基二醇聚(甲基)丙烯酸酯類；羥基三甲基乙酸新戊二醇酯二(甲基)丙烯酸酯等聚(甲基)丙烯酸酯類；參[(甲基)丙烯醯氧基乙基]三聚異氰酸酯等異三聚氰酸型聚(甲基)丙烯酸酯類等。

【0042】 相對於鹼可溶性樹脂100質量份，光聚合性單體之摻混量以固體成分換算計宜為1質量份以上且50質量份以下，較宜為5質量份以上且45質量份以下。光聚合性單體之摻混量若在上述數值範圍內，曝光部之硬化便會充分進行而在顯影時展現充分之耐顯影性，故解析性良好。

【0043】 ((C)無機填料)

無機填料可使用以往公知之無機填料。無機填料可使用例如：二氧化矽、結晶性二氧化矽、諾伊堡矽土、氫氧化鋁、玻璃粉末、滑石、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、天然雲母、合成雲母、氫氧化鋁、硫酸鋇、鈦酸鋇、氧化鐵、非纖維狀玻璃、水滑石、礦物綿、矽酸鋁、矽酸鈣、鋅華等。

【0044】 又，無機填料亦可為為了提高在感光性樹脂組成物中之分散性而經表面處理者。藉由使用經表面處理之填料，可抑制凝集。表面處理方法無特別限定，使用公知慣用之方法即可，惟宜以具有硬化性反應基之表面處理劑、例如具有硬化性反應基作為有機基之耦合劑等來處理無機填料之表面。

【0045】 耦合劑可使用矽烷系、鈦酸酯系、鋁酸鹽系及銻鋁酸鹽系等之耦合劑。其中又以矽烷系耦合劑為佳。所述矽烷系耦合劑之例可列舉：乙烯基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙氧基矽烷、N-(2-胺基甲基)-3-胺丙基甲基二甲氧基矽

烷、N-(2-胺乙基)-3-胺丙基三甲氧基矽烷、3-胺丙基三乙氧基矽烷、3-苯胺丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧丙基甲基二甲氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷、3-甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、3-巯丙基三甲氧基矽烷等，該等可單獨使用、或可併用來使用。該等矽烷系耦合劑宜預先藉由吸附或反應而固定化在填料表面。在此，耦合劑對無機填料100質量份之處理量宜為0.5~10質量份。

【0046】 相對於鹼可溶性樹脂100質量份，無機填料之摻混量以固體成分換算計宜為1質量份以上且300質量份以下，較宜為5質量份以上且150質量份以下。無機填料之摻含量若在上述數值範圍內，焊接耐熱性、高溫放置耐性等熱特性便良好。

【0047】 (著色劑)

著色劑可使用紅、藍、綠、黃、黑等公知之著色劑，可為顏料、染料及色素中之任一者，惟由減低環境負荷或對人體影響少之觀點來看，以不含鹵素之著色劑為佳。

【0048】 紅色著色劑有單偶氮系、雙偶氮系、偶氮色澱(azo lake)系、苯并咪唑酮系、芘系、吡咯并吡咯二酮系、縮合偶氮系、蔥醌系、喹吖酮系等，具體上可舉附有如下之顏料索引(C.I.; 染料及色彩師學會(The Society of Dyers and Colourists)發行)號數者。[0095]單偶氮系紅色著色劑可列舉：顏料紅(Pigment Red)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等。又，雙偶氮系紅色著色劑可舉顏料紅37、38、41等。又，單偶氮色澱系紅色著色劑可舉顏料紅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等。又，苯并咪唑酮系紅色著色劑可舉顏料紅

171、175、176、185、208等。又，茈系紅色著色劑可舉溶劑紅(Solvent Red)135、179；顏料紅123、149、166、178、179、190、194、224等。又，吡咯并吡咯二酮系紅色著色劑可舉顏料紅254、255、264、270、272等。又，縮合偶氮系紅色著色劑可舉顏料紅220、144、166、214、220、221、242等。又，蔥醌系紅色著色劑可舉顏料紅168、177、216；溶劑紅52、149、150、207等。又，喹吖酮系紅色著色劑可舉顏料紅122、202、206、207、209等。

【0049】藍色著色劑有酞青系、蔥醌系，顏料系可舉分類成顏料(Pigment)之化合物，例如顏料藍(Pigment Blue)15、15：1、15：2、15：3、15：4、15：6、16、60。染料系可使用溶劑藍(Solvent Blue)35、63、67、68、70、83、87、94、97、122、136等。除上述以外，亦可使用金屬取代或無取代之酞青化合物。

【0050】黃色著色劑可舉單偶氮系、雙偶氮系、縮合偶氮系、苯并咪唑酮系、異吲哚啉酮系、蔥醌系等，例如蔥醌系黃色著色劑可舉溶劑黃(Solvent Yellow)163；顏料黃(Pigment Yellow)24、108、193、147、199、202等。異吲哚啉酮系黃色著色劑可舉顏料黃110、109、139、179、185等。縮合偶氮系黃色著色劑可舉顏料黃93、94、95、128、155、166、180等。苯并咪唑酮系黃色著色劑可舉顏料黃120、151、154、156、175、181等。又，單偶氮系黃色著色劑可舉顏料黃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等。又，雙偶氮系黃色著色劑可舉顏料黃12、13、14、16、17、55、63、81、83、87、126、127、152、170、172、174、176、188、198等。

【0051】黑色著色劑可舉碳黑、顏料黑(Pigment Black)1、6、7、8、9、10、11、12、13、18、20、25、26、28、29、30、31、32等。

【0052】此外，亦可加入紫、橘、褐色、白等之著色劑。具體上可舉顏料

紫(Pigment Violet)19、23、29、32、36、38、42；溶劑紫(Solvent Violet)13、36、C.I.顏料索引顏料橘(Pigment Orange)1、5、13、14、16、17、24、34、36、38、40、43、46、49、51、61、63、64、71、73；顏料褐(Pigment Brown)23、25；氧化鈦等。

【0053】著色劑之摻混量無特別限定，惟相對於鹼可溶性樹脂100質量份，以固體成分換算計宜為0.1質量份以上且10質量份以下。

【0054】 [有機溶劑]

為了調節黏度，亦可於感光性樹脂組成物中摻混有機溶劑。有機溶劑可使用下述公知慣用之有機溶劑：甲乙酮、環己酮等酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烴類；賽璐蘇、甲賽璐蘇、丁賽璐蘇、卡必醇、甲卡必醇、丁卡必醇、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二乙基醚、二乙二醇單甲基醚乙酸酯、三丙二醇單甲基醚等甘醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、賽璐蘇乙酸酯、丁賽璐蘇乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單甲基醚乙酸酯、碳酸仲丙酯等酯類；辛烷、癸烷等脂肪族烴類；石油醚、石油腦、溶劑石油腦等石油系溶劑等。該等有機溶劑可單獨使用1種或組合2種以上來使用。

【0055】 [其他添加成分]

於感光性樹脂組成物中更可視需求摻混：彈性物、巰基化合物、胺甲酸酯化觸媒、觸變化劑、密著促進劑、嵌段共聚物、鏈轉移劑、聚合抑制劑、銅腐蝕抑制劑、抗氧化劑、防鏽劑、有機膨土、蒙脫石等增稠劑、聚矽氧系、氟系、高分子系等消泡劑及調平劑中之至少任1種、異次磷酸鹽、磷酸酯衍生物、膦氮烯化合物等磷化合物等阻燃劑等成分。該等可使用在電子材料之領域中公知之物。

【0056】 (第一薄膜)

第一薄膜係指在支持樹脂層(即，由感光性樹脂組成物構成之乾燥塗膜)的同時，藉由加熱等進行層合使積層結構體之樹脂層側接觸基板上而一體成形時接著於樹脂層者。第一薄膜亦可在層合後之步驟中從積層結構體剝離。在本發明中，第一薄膜宜在曝光後之步驟中從積層結構體剝離。

【0057】 第一薄膜可無特別限制地使用，可適宜使用例如聚對苯二甲酸乙二酯或聚萘二甲酸乙二酯等聚酯薄膜、聚醯亞胺薄膜、聚醯胺醯亞胺薄膜、聚丙烯薄膜、聚苯乙烯薄膜等由熱塑性樹脂構成之薄膜，惟由光學特性、耐熱性、機械性強度、處理性等觀點來看，在該等之中可適宜使用聚酯薄膜。第一薄膜可為單層亦可積層有2層以上。

【0058】 又，如上述之熱塑性樹脂薄膜為了提升強度，宜使用往單軸方向或雙軸方向延伸之薄膜。

【0059】 第一薄膜之厚度無特別限制，惟可在例如10~150 μm 之範圍內視用途適當選擇。

【0060】 (第二薄膜)

本發明積層結構體亦可為了防止於樹脂層表面附著灰塵等以及提升處理性，而於樹脂層之另一面(與第一薄膜為相反側的面)具備第二薄膜。第二薄膜意指在藉由加熱等進行層合使積層結構體之樹脂層側接觸基板上而一體成形時，會在層合前從積層結構體剝離者。

【0061】 第二薄膜例如與第一薄膜同樣地可適宜使用由上述熱塑性樹脂構成之薄膜。又，於使用積層結構體時，為了容易剝離第二薄膜，亦可對第二薄膜之與樹脂層相接之面施行如上述之脫模處理。

【0062】 第二薄膜之厚度無特別限制，惟可在例如10~150 μm 之範圍內視用途適當選擇。

【0063】 對第二薄膜之與樹脂層相接之面亦可施行有脫模處理。例如，可

藉由輥塗法、噴塗法等塗覆法、凹版印刷法、網版印刷法等公知手段，將使蠟類、聚矽氧蠟、醇酸系樹脂、胺甲酸酯系樹脂、三聚氰胺系樹脂、聚矽氧系樹脂等脫模劑溶解或分散至適當溶劑中所調製之塗敷液塗佈至第二薄膜表面並乾燥，來實施脫模處理。

【0064】 [硬化物及印刷配線板之製造方法]

本發明硬化物可使上述積層結構體之樹脂層(感光性樹脂組成物之乾燥塗膜)硬化而得。說明硬化物之形成方法及製造形成有電路圖案之基板上具備上述硬化物(硬化被膜)之印刷配線板的方法。舉一例說明使用具備第二薄膜之積層結構體來製造印刷配線板之方法。首先，i)從上述積層結構體剝離第二薄膜，使樹脂層露出；ii)於前述形成有電路圖案之基板上貼合前述積層結構體之樹脂層；iii)從前述積層結構體之第一薄膜上進行曝光；iv)從前述積層結構體剝離第一薄膜並進行顯影，藉此於前述基板上形成經圖案化之樹脂層；v)藉由光照射或熱使前述經圖案化之樹脂層硬化而形成硬化被膜，藉此形成印刷配線板。此外，使用未設有第二薄膜之積層結構體時，則不需要第二薄膜之剝離步驟(i步驟)，此理自明。以下，說明各步驟。

【0065】 首先，將第二薄膜從積層結構體剝離使樹脂層露出，並於形成有電路圖案之基板上貼合積層結構體之樹脂層。形成有電路圖案之基板可舉預先經電路形成之印刷配線板或撓性印刷配線板，除此之外還可舉使用採用了酚醛紙(paper phenol)、環氧紙、環氧玻璃布、聚醯亞胺玻璃、環氧玻璃布/不織布、環氧玻璃布/紙、環氧合成纖維、氟樹脂·聚乙烯·聚苯醚、聚氧化苯·氰酸酯等之高頻電路用覆銅積層版等之材質者且所有等級(FR-4等)的覆銅積層版、其他聚醯亞胺薄膜、PET薄膜、玻璃基板、陶瓷基板、晶圓板等。

【0066】 將積層結構體之樹脂層貼合於電路基板上之方法可使用輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者。

【0067】 真空輥壓層合機係一在真空中將積層結構體連續層合至基板上之裝置。藉由使用真空輥壓層合機，將積層結構體貼合至具有凹凸之基板上時，可不使氣泡或污物混入而層合。並且，因在真空中層合而亦無汙染。藉由使用真空輥壓層合機，可製造長條基板。

【0068】 真空輥壓層合機之條件可因應積層結構體之樹脂層之厚度或感光性樹脂組成物在50°C及100°C下之熔融黏度來適當調節。例如，真空輥壓層合機之條件宜為溫度80~90°C、壓力3~5kgf/cm²、減壓條件10~100Pa。

【0069】 輸送式層合機係一基本進行單片處理之層合裝置。將積層結構體貼合於可容置於真空腔室中之尺寸的基板上，藉由真空去除氣泡，接著藉由加壓進行貼合，可不使氣泡混入而將積層結構體貼合至具有凹凸之基板。

【0070】 輸送式層合機之條件可視積層結構體之樹脂層之厚度或感光性樹脂組成物在50°C及100°C下之熔融黏度來適當調節。例如，輸送式層合機之條件宜為溫度50°C~80°C、真空時間10~60秒、加壓時間20~120秒。

【0071】 接下來，從積層結構體之第一薄膜上進行曝光(照射活性能量線)。藉由該步驟，僅已曝光之樹脂層會硬化。曝光步驟無特別限定，例如可藉由接觸式(或非接觸方式)，透過形成有所期望之圖案的光罩選擇性地利用活性能量線進行曝光，亦可藉由直接描繪裝置利用活性能量線曝光所期望圖案。

【0072】 用於照射活性能量線之曝光機若為裝載高壓水銀燈燈具、超高壓水銀燈燈具、金屬鹵素燈等且在350~450nm之範圍內照射紫外線之裝置便可，更亦可使用直接描繪裝置(例如藉由從電腦之CAD數據以直接雷射描繪影像之雷射直接成像(Laser Direct Imaging)裝置)。直描機之雷射光源若使用最大波長在350~410nm之範圍內的雷射光，則可為氣體雷射、固體雷射中之任一者。用以形成影像之曝光量會依膜厚等而異，一般係設為20~800mJ/cm²、宜可設為20~600mJ/cm²之範圍內。

【0073】 曝光後，從積層結構體剝離第一薄膜並進行顯影，藉此於基板上形成經圖案化之樹脂層。剝離第一薄膜後，於經曝光而硬化之樹脂層表面賦予第一薄膜表面之形態。

【0074】 顯影步驟無特別限定，可使用浸漬法、噴淋法、噴塗法、刷塗法等。又，顯影液可使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨、胺類等鹼性水溶液。

【0075】 接著，藉由活性能量線(光)照射或熱使經圖案化之樹脂層硬化，形成硬化物(硬化被膜)。該步驟係稱為正式硬化或追加硬化者，其可促進樹脂層中未反應單體之聚合，進一步使含羧基感光性樹脂與環氧樹脂熱硬化，減少殘留之羧基量。活性能量線照射可以與上述曝光相同方式進行，惟宜以比曝光時之照射能量更強之條件進行。例如可設為 $500\sim 3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。又，熱硬化可在 $100\sim 200^\circ\text{C}$ 下且 $20\sim 90$ 分鐘左右之加熱條件下進行。此外，正式硬化宜在進行光硬化後才進行熱硬化。

【0076】 實施例

接著，列舉實施例來進一步詳細說明本發明，惟本發明不受該等實施例限定。此外，以下中，「份」及「%」之記載在未特別指明下皆為質量基準。

【0077】 (鹼可溶性胺甲酸酯樹脂A-1之合成)

於附有攪拌裝置與回流管之2L燒瓶中，饋入雙酚A型環氧化合物(Mitsubishi Chemical Co.製「jER828」)；2官能雙酚A型環氧樹脂，環氧當量：189g/當量)378.0g、丙烯酸(分子量：72.06)142.7g、作為熱聚合抑制劑之2,6-二-三級丁基-對甲酚2.94g及作為反應觸媒之三苯膦1.53g，並在 98°C 溫度下反應至反應液之酸值達 $0.5\text{mgKOH}/\text{g}$ 以下，而獲得丙烯酸環氧酯化合物(a)(理論分子量：510.7)。

接著，於該反應液中加入作為反應用溶劑之卡必醇乙酸酯594.0g，二羥甲基丙酸(b)(分子量：134.16)105.5g，使其升溫至 45°C 。以反應溫度不超過 65°C 之方

式，於該溶液中慢慢滴下異佛酮二異氰酸酯(c)(分子量：222.28)264.7g。滴下結束後，使溫度上升至80°C，藉由紅外線吸收光譜測定法使其反應6小時至2250cm⁻¹附近之異氰酸酯基之吸收消失為止，並使其進一步在98°C溫度下反應2小時。以上述方式進行，而獲得以固體成分濃度計包含60質量%之鹼可溶性胺甲酸酯樹脂(A)的樹脂溶液(鹼可溶性胺甲酸酯樹脂A-1)。測定酸值後，得28.9mgKOH/g(固體成分酸值：48.2mgKOH/g)。

【0078】(鹼可溶性胺甲酸酯樹脂A-2之合成)

在具備攪拌裝置、溫度計、電容器之反應容器中投入作為具有2個以上醇性羥基之化合物之由1,5-戊二醇與1,6-己二醇衍生之聚碳酸酯二醇(旭化成股份公司製「TJ5650J」，數量平均分子量800)3600g(4.5莫耳)、二羥甲基丁酸814g(5.5莫耳)及作為分子量調整劑(反應停止劑)之丙烯酸2-羥乙酯186g(1.6莫耳)。接著，投入作為不具芳香環之異氰酸酯化合物的三甲基六亞甲基二異氰酸酯2009g(10.8莫耳)，一邊攪拌一邊加熱至60°C後停止，在反應容器內之溫度開始降低之時間點再次加熱，在80°C下持續攪拌，於紅外線吸收光譜中確認異氰酸酯基之吸收光譜(2280cm⁻¹)消失，結束反應。接著，以固體成分成為60質量%之方式添加卡必醇乙酸酯，而獲得含有稀釋劑之黏稠液體的含羧基之鹼可溶性胺甲酸酯樹脂(鹼可溶性胺甲酸酯樹脂A-2)。所得含羧基之鹼可溶性胺甲酸酯樹脂A-2之固體成分之酸值得49.8mgKOH/g。

【0079】(酸改質環氧丙烯酸酯樹脂A-3之合成)

使平均聚合度n為6.2之雙酚F型環氧樹脂(環氧當量950g/eq，軟化點85°C)380份與環氧氯丙烷925份溶解於二甲亞砷462.5份後，在攪拌下於70°C下耗時100分鐘添加98.5%NaOH 60.9份。添加後進一步於70°C下進行3小時反應。反應結束後加入250份之水進行水洗。在油水分離後，在減壓下從油層蒸餾回收大半之二甲亞砷及過多之未反應環氧氯丙烷，使包含殘留之副生成鹽與二甲亞砷之反應產

物溶解於甲基異丁基酮750份中，並進一步加入30%NaOH 10份，使其在70°C下反應1小時。反應結束後，以200份之水進行2次水洗。在油水分離後，從油層蒸餾回收甲基異丁基酮，而獲得環氧當量310g/eq、軟化點69°C之環氧樹脂(a)。所得環氧樹脂(a)從環氧當量計算，係一前述起始物質雙酚F型環氧樹脂中之醇性羥基6.2個中約5個經環氧化之環氧樹脂。將該環氧樹脂(a)310份及卡必醇乙酸酯282份饋入燒瓶中，加熱、攪拌至90°C並溶解。將所得溶液暫時冷卻至60°C，加入丙烯酸72份(1莫耳)、甲基氫醌0.5份、三苯磷2份，加熱至100°C，使其反應約60小時，而獲得酸值為0.2mgKOH/g之反應物。於其中加入四氫酞酸酐140份(0.92莫耳)，加熱至90°C進行反應，而獲得酸改質環氧丙烯酸酯樹脂(酸改質環氧丙烯酸酯樹脂A-3)。所得酸改質環氧丙烯酸酯樹脂A-3之固體成分濃度得62質量%，固體成分酸值(mgKOH/g)得100。

【0080】(酸改質環氧丙烯酸酯樹脂A-4之合成)

將甲酚酚醛清漆型環氧樹脂(DIC股份公司製「EPICLON N-695」)；環氧當量：220)220份放入附有攪拌機及回流冷卻器之四口燒瓶中，加入卡必醇乙酸酯214份並加熱溶解。接著，加入作為聚合抑制劑之氫醌0.1份與作為反應觸媒之二甲基苄基胺2.0份。將該混合物加熱至95~105°C，慢慢滴下丙烯酸72份，使其反應16小時。將該反應產物冷卻至80~90°C，添加四氫酞酸酐106份，使其反應8小時，冷卻後取出。以上述方式進行而得之酸改質環氧丙烯酸酯樹脂(酸改質環氧丙烯酸酯樹脂A-4)為固體成分65%、固體物之酸值100mgKOH/g、重量平均分子量Mw約3,500。

【0081】[實施例1~3、比較例1~3]

<感光性樹脂組成物之調製>

依循表1中記載之摻混，分別摻混實施例及比較例中記載之成分，並以攪拌機進行預混合後，以3支輥磨機捏合而調製出感光性樹脂組成物。此外，表中之

各數值表示質量份(同體成分換算量)。

(0082) [表1]

	實施例			比較例		
	1	2	3	1	2	3
三聚氰胺二酸鹽量(A-1)	50	50	50	-	-	-
三聚氰胺二酸鹽量(A-2)	50	50	50	100	-	-
酸酐環氧二烯酸鹽量(A-3)	20	20	20	-	-	-
酸酐環氧二烯酸鹽量(A-4)	-	-	-	-	100	100
AROXY-V-350 *	50	15	10	50	50	-
DPCA-60 *	-	15	10	-	-	-
RAY-OX5021 *	-	-	10	-	-	50
亞基環氧化合物系光線硬化劑 *	10	10	10	10	10	10
熱硬化性樹脂	50	50	50	50	50	50
無機填料	50	50	50	50	50	50
合計	220	220	220	220	220	220

(0083) 表1中之摻混量表示質量份。表1中各成分之詳細內容如下。

※1：三羥甲丙烷EO改質三丙烯酸酯，東亞合成股份公司製，商品名ARONIX M-350

※2：己內酯改質六丙烯酸酯，日本化藥股份公司製，商品名DPCA-60

※3：特殊胺甲酸酯丙烯酸酯，DAICEL-ALLNEX LTD.製，商品名RAYLOK5021

※4：2,4,6-三甲基苯甲醯基二苯基磷氧化物

※5：聯苯芳烷基型環氧樹脂，日本化藥股份公司製，商品名NC-3000L

※6：氫氧化鋁，昭和電工股份公司製，商品名Higilite H-42M

【0084】 <積層結構體之製造1>

準備厚度25 μ m之聚對苯二甲酸乙二酯薄膜(東洋紡股份公司製「E5041」)作為第一薄膜。將上述所得各感光性樹脂組成物以模塗機均勻塗佈於第一薄膜表面，使其通過80°C~130°C(平均108°C)之乾燥爐5分鐘進行乾燥，而形成膜厚100 μ m之樹脂層。接著，在常壓下、50°C下於樹脂層表面層合MA-411(Oji F-Tex Co., Ltd.製，雙軸延伸聚丙烯薄膜)並貼合作為第二薄膜，藉此獲得第一薄膜與第二薄膜之間配置有樹脂層的實施例1~3及比較例1~3之積層結構體。將所得積層結構體捲取成捲狀(捲取長度50m)，並進行開縫加工成寬247mm，而獲得捲狀積層結構體。

【0085】 <感光性樹脂組成物之評估>

(熔融黏度之測定)

將上述所得積層結構體裁切成預定大小後，剝離第二薄膜，使用輸送式真空層合機(Nikko-Materials Co., Ltd.製，CVP-300)，在層合溫度=60°C、真空時間=20秒、加壓時間=30秒之條件下將積層結構體之樹脂層層合至氟樹脂(AGC股份公司製，AFLEX 50 HK NT)上。然後，剝離第一薄膜並疊合樹脂層進行層合，將此操作反覆進行3次，結果層合後之樹脂層之總厚度得400 μ m。使用Thermo

Fisher Scientific Co., Ltd.製RS-6000，在下述測定條件下測定熔融黏度。將50°C及100°C下之熔融黏度列示於表2。

(熔融黏度之測定條件)

感測器：Φ20mm之平行平板型

升溫速度：5°C/分鐘

測定頻率：1Hz

測定壓力：3Pa

【0086】 <積層結構體之評估1>

(在輸送式層合機中之層合性)

將上述所得之積層結構體裁切成預定大小後，剝離第二薄膜。接著，使露出有樹脂層之面與形成有電路之單面撓性印刷配線板(銅厚度=70μm，基材(聚醯亞胺薄膜)厚=25μm)相接，進行層合。層合時係使用輸送式真空層合機(Nikko-Materials Co., Ltd.製，CVP-300)，在層合溫度=60°C、真空時間=20秒、加壓時間=30秒之條件下實施。以光學顯微鏡觀察層合後之狀態，按下述基準進行評估。將評估結果列示於表2。

[評估基準]

○：無異常(無因埋入不良所致之孔隙或包風困氣所致之氣泡)

×：有異常(發生因埋入不良所致之孔隙或包風困氣所致之氣泡)

【0087】 (在真空輥壓層合機中之層合性)

將上述所得積層結構體安裝於真空輥壓層合機(股份公司M & K.製「MVRN-DFW-500TP」)。層合條件係以真空度：50Pa、基材張力：50N、基材預熱溫度：80°C、層壓輥溫度：90°C、層合壓力：0.4MPa、輸送速度：0.5m/分鐘、乾式膜捲出張力：20N、分離件捲取張力：15N進行。一邊輸送積層結構體一邊剝離第二薄膜，並使露出有樹脂層之面與形成有電路之單面撓性印刷配線

板(銅厚度:70 μm ，基材(聚醯亞胺薄膜)厚:25 μm)相接，進行層合。以光學顯微鏡觀察層合後之狀態，按下述基準進行評估。將評估結果列示於表2。

按下述基準進行評估。將評估結果列示於表2。

[評估基準]

○：無異常(無因埋入不良所致之孔隙或包風困氣所致之氣泡)

×：有異常(發生因埋入不良所致之孔隙或包風困氣所致之氣泡)

[(0088)] [由表2明顯可知，實施例1~3之積層結構體不論利用輸送式層合機、真空壓層合機皆展現良好之層合性，相對於此，若如比較例1所示熔融黏度過低，則在達預定真空度之前會發生熔著而變成夾入空氣之狀態(所謂包風困氣)而發生層合不良。又，比較例1嘗試了以真空壓層合機進行之層合，但因熔融黏度過低導致第二薄膜發生剝離性惡化，而無法層合，故無法進行評估。]

[(0089)] [表2]

評估項目	實施例 1	實施例 2	實施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
在50°C下之熔融黏度(Pa·s)	19000	18000	20000	950	75000	85000
在100°C下之熔融黏度(Pa·s)	800	300	900	150	500	2200
在50°C下之熔融黏度/ 在100°C下之熔融黏度	24	60	22	6	150	39
在輸送式層合機中之層合性	○	○	○	×	○	×
在真空壓層合機中之層合性	○	○	○	×	×	×

[(0090)] [實施例4~6、比較例4~5]

<積層結構體之製造2>

接著，使用實施例1之感光性組成物、比較例1之感光性組成物及比較例3之感光性組成物形成下述表3中記載之膜厚之樹脂層，除此之外以與上述<積層結構體之製造1>相同方式製作出膜厚不同之積層結構體。

[(0091)| 表3]

透光性樹脂層或物之種類	實施例 4 實施例 1	實施例 5 實施例 1	實施例 6 實施例 1	比較例 4 比較例 1	比較例 5 比較例 3
樹脂層之膜厚(μm)	85	180	300	180	180

[(0092)| <積層結構體之評估2>]

將所得積層結構體以與上述<積層結構體之評估1>相同方式進行層合性之評估。將其結果列示於表4。此外，比較例4無法剝離第二薄膜，而無法評估層合性。

[(0093)| 表4]

評估項目	實施例 4	實施例 5	實施例 6	比較例 4	比較例 5
在輪嵌式層合機中之層合性	○	○	○	..	×
在真空壓膜機中之層合性	○	○	○	..	×

[(符號說明)]

[(0094)]

- 1:積層結構體
- 10:第一薄膜
- 20:樹脂層
- 30:第二薄膜

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種積層結構體，特徵在於：具備第一薄膜與形成於前述第一薄膜上之樹脂層；並且

前述樹脂層係由感光性樹脂組成物之乾燥塗膜構成；

前述感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度為1000Pa·s以上且50000Pa·s以下，而在100°C下之熔融黏度為50Pa·s以上且2000Pa·s以下；且

前述樹脂層之膜厚大於80 μ m且在300 μ m以下。

【請求項2】 如請求項1之積層結構體，其中前述感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度為3000Pa·s以上且40000Pa·s以下，而在100°C下之熔融黏度為100Pa·s以上且1500Pa·s以下。

【請求項3】 如請求項1之積層結構體，其中前述感光性樹脂組成物在50°C下之熔融黏度相對於在100°C下之熔融黏度的比值為10以上且200以下。

【請求項4】 如請求項1之積層結構體，其中前述感光性樹脂組成物包含(A)硬化性樹脂、(B)光聚合引發劑及(C)無機填料。

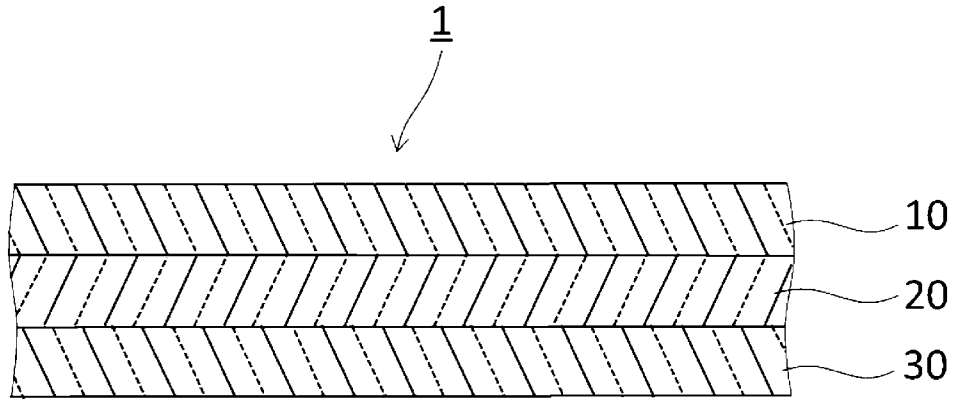
【請求項5】 如請求項1之積層結構體，其於前述樹脂層上更具備第二薄膜。

【請求項6】 如請求項1之積層結構體，其可用於輸送式層合機及真空輥壓層合機兩者之層合。

【請求項7】 一種硬化物，特徵在於：係使如請求項1至6中任一項之積層結構體的樹脂層硬化而得。

【請求項8】 一種印刷配線板，特徵在於具備如請求項7之硬化物。

【發明圖式】



【圖1】