



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201132502 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：100103965

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl. : **B32B5/14 (2006.01)**

B32B27/20 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/08 日本

2010-025955

(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：吉田貴大 YOSHIDA, TAKAHIRO (JP)；峰岸昌司 MINEGISHI, SHOUJI (JP)；
馬聖夫 ARIMA, MASAO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 69 頁

(54)名稱

層合構造物及其所用之感光性乾膜

(57)摘要

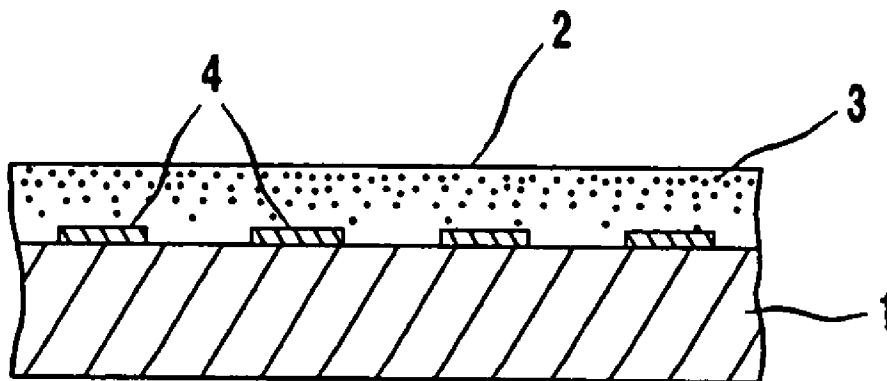
一種至少具有基板(1)，與於該基板上所形成之含有無機填料(3)之感光性樹脂層或硬化皮膜層(2)之層合構造物，其可盡可能地維持感光性樹脂層或硬化皮膜層全體之線熱膨脹係數為低之，同時亦無解像性之下降，感光性樹脂層或硬化皮膜層與基板之密著性優良，在 PCT 時或冷熱循環時不產生剝離，上述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例係為，與上述基板相接之側為低，而遠離上述基板之表面側為高。更適宜為，前述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，自與前述基板相接之側朝向遠離前述基板之表面側為連續性傾斜或階段性逐漸升高。具有上述感光性樹脂層之感光性乾膜可適宜地使用作為印刷配線板之抗焊劑或層間樹脂絕緣層。

1：基板

2：感光性樹脂層（或
硬化皮膜層）

3：無機填料

4：導體電路層





(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201132502 A1

(43)公開日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：100103965

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 02 月 01 日

(51)Int. Cl. : **B32B5/14 (2006.01)**

B32B27/20 (2006.01)

C08K3/00 (2006.01)

(30)優先權：2010/02/08 日本

2010-025955

(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：吉田貴大 YOSHIDA, TAKAHIRO (JP)；峰岸昌司 MINEGISHI, SHOUJI (JP)；有馬聖夫 ARIMA, MASAO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 69 頁

(54)名稱

層合構造物及其所用之感光性乾膜

(57)摘要

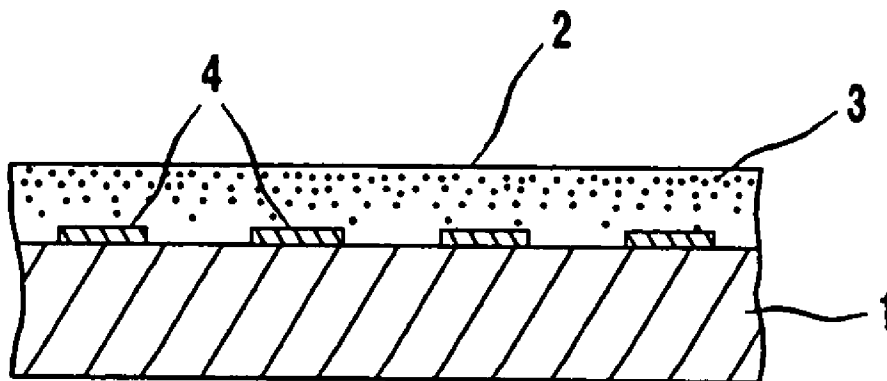
一種至少具有基板(1)，與於該基板上所形成之含有無機填料(3)之感光性樹脂層或硬化皮膜層(2)之層合構造物，其可盡可能地維持感光性樹脂層或硬化皮膜層全體之線熱膨脹係數為低之，同時亦無解像性之下降，感光性樹脂層或硬化皮膜層與基板之密著性優良，在 PCT 時或冷熱循環時不產生剝離，上述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例係為，與上述基板相接之側為低，而遠離上述基板之表面側為高。更適宜為，前述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，自與前述基板相接之側朝向遠離前述基板之表面側為連續性傾斜或階段性逐漸升高。具有上述感光性樹脂層之感光性乾膜可適宜地使用作為印刷配線板之抗焊劑或層間樹脂絕緣層。

1：基板

2：感光性樹脂層（或硬化皮膜層）

3：無機填料

4：導體電路層



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於印刷配線基板等之層合構造物，及作為其抗焊劑或層間樹脂絕緣層等所使用之感光性乾膜。

【先前技術】

近年，伴隨電子機器之輕薄短小化，為了對應印刷配線板之高密度化，對於抗焊劑亦要求其作業性或高性能化。又，最近伴隨電子機器之小型化、輕量化、高性能化，半導體封裝之小型化、多銷化受到實用化，而進入量產化。為了對應此般高密度化，取代被稱為QFP（四面扁平封裝）、SOP（小輪廓封裝）等之IC封裝，而稱之為BGA（球形陣列）、CSP（晶片尺度封裝）等之IC封裝則登上台面。作為此般封裝基板或車載用之印刷配線板所用之抗焊劑，自以往既有提出各種之感光性樹脂組成物（例如，參考專利文獻1）。

施以抗焊劑之封裝中，在密封IC晶片時，或在驅取IC時，基板及抗焊劑受熱，因基板與抗焊劑之膨脹係數相異而容易發生龜裂或剝離。因此，自以往為了抑制在壓力鍋試驗（以下，略記為PCT）或冷熱循環時所產生之抗焊劑之龜裂的發生或剝離，而盡量使抗焊劑與成為抗焊劑基底之基板之線熱膨脹係數能夠一致，使形成抗焊劑之感光性樹脂組成物中含有無機填料則廣為被施行。然而，為了盡可能將線熱膨脹係數維持為低，在使感光性樹脂組成物含

有大量無機填料時，在所形成之抗焊劑與基底之界面則會使無機填料粒子存在，而有與基底之密著性變差之問題。

又，無機填料由於一般隱蔽性強，或根據材料而具有紫外線吸收能，在感光性樹脂組成物含有大量無機填料時，對感光性樹脂之實質性紫外線照射量變少，而有容易產生硬化不良之問題。為了解決此般問題，有使感光性樹脂層成為2層構造，於基板上形成含有無機填料之第1感光性樹脂層，並於其上層合不含無機填料之第2感光性樹脂層之提案（參考專利文獻2）。藉由成為此般2層構造，與以往所施行之將僅含有無機填料之感光性樹脂層予以圖型化之情況相比，以少量之照射量則可圖型化，即，第2感光性樹脂層由於沒有無機填料所致之紫外線之遮蔽或吸收，即使在相同照射量下，實質上紫外線照射量變多，在全體外表上係試圖使感度提升者。

〔 先前技術文獻 〕

〔 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 10-207046 號公報（申請專利範圍、段落〔 0012 〕～〔 0015 〕）

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

然而，如前述般，在基板上形成含有無機填料之第1感光性樹脂層，並於其上層合不含有無機填料之第2感光性樹脂層的2層構造時，爲了盡可能地將線熱膨脹係數維持爲低，而有必要使第1感光性樹脂層含有大量無機填料。此時，如前述般，因在所形成之感光性樹脂層與基板之界面存在有無機填料粒子，與基板之密著性變差，而變得有容易產生剝離之問題。又，作成爲感光性乾膜時，容易產生操作性龜裂，並且亦有在層合於基板時之難以確保初期密著性之問題。

故，本發明之目的在於提供，可解決前述般之先前技術之問題，可盡可能地將感光性樹脂層全體之線熱膨脹係數維持爲低之同時，亦無解像性之下降，感光性樹脂層與基板之密著性優良之層合構造物。

更具體而言，本發明之目的在於提供，在PCT時或冷熱循環時亦不會產生剝離，感光性樹脂層之硬化皮膜係對印刷配線板之抗焊劑或多層配線板之層間絕緣材料等所要求之耐熱性、解像性、無電解鍍敷耐性、電特性等之諸特性，或IC封裝所要求之彈性或強韌性等之特性爲優良之高信賴性之印刷配線基板等之層合構造物。

本發明之其他目的係在於提供，無操作性龜裂發生，同時可確保對基板層合時之良好初期密著性，可對應印刷配線板之高密度化、面實裝化，且上述諸特性皆優之高信賴性感光性乾膜。

〔用以解決課題之手段〕

爲了達成前述目的，依據本發明係提供一種層合構造物，其係至少具有基板，與含有該基板上所形成之含有無機填料之感光性樹脂層或硬化皮膜層的層合構造物，其特徵爲上述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，係與上述基板相接之側爲低，而遠離上述基板之表面側爲高。尙且，上述感光性樹脂層包含在活性能量線之照射前即可形成圖型之感光性樹脂層，上述硬化皮膜層包含，藉由活性能量線之照射使其光硬化所得之硬化皮膜，特別係於銅上使其光硬化所得之硬化皮膜，或使其光硬化成圖型狀所得之硬化皮膜，藉由曝光、顯像而圖型化之硬化皮膜，較佳爲在曝光、顯像後更使其熱硬化所得之硬化皮膜。

較適宜之態樣中，前述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，係自與前述基板相接側朝向遠離前述基板之表面側爲連續性傾斜或階段性逐漸升高。在別的適宜態樣中，前述感光性樹脂層或硬化皮膜層係由無機填料之含有比例爲相異之至少2層所構成，相較於與前述基板相接之側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，遠離前述基板之表面側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例爲較高者。此情況時，係以與前述基板相接之側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例爲未滿不揮發成分全體量之38容量%，而遠離前述基板之表面側之感光性樹脂層或硬化皮膜

層中之無機填料之含有比例不揮發成分全體量之38~60容量%為佳。

更適宜之態樣中，前述無機填料之含有比例為不揮發成分全體量之38~60容量%的遠離前述基板之表面側之感光性樹脂層之硬化物或硬化皮膜層之線熱膨脹係數為 $15\sim 35 \times 10^{-6} / K$ （以下，略記為ppm）。

更適宜之別的態樣中，前述感光性樹脂層或硬化皮膜層中所含之無機填料之組成（無機填料之種類、組合或彼等之配合比例），係為與前述基板相接之側，與遠離前述基板之表面側為相異者。此情況時，與前述基板相接之側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中所含之無機填料以含有Si及/或Ba者為佳，又，遠離基板之表面側之感光性樹脂層中所含之無機填料以含有Mg及/或Al者為佳。

本發明之層合構造物可為使用於各種用途之層合構造物，特別可適合為前述基板係預先形成有導體電路層之配線基板，前述層合構造物係具有由前述硬化皮膜層所構成之抗焊劑或層間樹脂絕緣層的印刷配線基板。

更且，依據本發明可提供一種感光性乾膜，其係具有含有貼合於被著物（基板）用之無機填料之可形成圖型之感光性樹脂層的感光性乾膜，其特徵為上述感光性樹脂層中之無機填料之含有比例，係與被著物（基板）貼合之側為低，而遠離上述被著物（基板）之側為高。

在此感光性乾膜中，可直接適用前述之層合構造物之感光性樹脂層之適宜態樣。

〔發明之效果〕

本發明之層合構造物中，前述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，係在與前述基板相接之側為低，而遠離前述基板之表面側為高，因無機填料與基底之基板幾乎無接觸，而密著性提升。尤其，與前述基板相接之側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中所含之無機填料為含有 Si 及 / 或 Ba 者時，可非常高地提高對基板之密著性。又，由於與基板相接之側之無機填料之含有比例為低之部分，係為以遠離基板之表面側之無機填料之含有比例為高之部分所覆蓋之狀態，故提升耐濕熱性。並且，由遠離基板之表面側之無機填料之含有比例為高，可低維持線熱膨脹係數之同時，例如在基板為配線基板之情況，由於與基板相接之側之無機填料之含有比例為低之部分，係為包圍基板上所形成之銅電路般之狀態，作為其部分全體之外表面上之線熱膨脹係數變低，其結果，可低維持感光性樹脂層全體外表上之線熱膨脹係數。尤其，遠離基板之表面側之感光性樹脂層中所含之無機填料，由於係為鱗片狀、板狀、破碎形狀，係以含有減低線熱膨脹係數之效果為高之 Mg 及 / 或 Al 者為佳。又，硬化不良之問題一般多半係發生在與基板相接側之深部，即，其亦係理解為深部硬化性之問題，由於與基板相接之側之無機填料之含有比例為低，而使深部硬化性之問題變得難以產生。又，解像性之問題亦可根據無機填料之選擇而可獲得解決。特別係藉由選擇折射率在 1.45~1.65 之範圍內的無機填料，可得到高解像性。

而此被認為係由於藉由使感光性樹脂組成物之樹脂與無機填料之折射率一致，而可防止光暈，進而可使得到高解像性成為可能。藉由此般構成，可盡可能地將感光性樹脂層全體之線熱膨脹係數維持為低之同時，感光性樹脂層與基板之密著性優良，具有高感度，在PCT時或冷熱循環時亦無產生剝離。又，感光性樹脂層之硬化皮膜由於對於印刷配線板之抗焊劑或多層配線板之層間絕緣材料等所要求之耐熱性、解像性、無電解鍍敷耐性、電特性等之諸特性，或IC封裝所要求之彈性或強韌性等之特性皆為優良，故可提供高信賴性之印刷配線基板等之層合構造物。

又，如前述般之優良效果，只要係在具有前述般之無機填料之含有比例剖面（ratio profile）之情況時，即使在感光性乾膜中亦可直接發揮效果，無操作性龜裂之發生，同時可確保對基板層合時之良好初期密著性，可提供可對應印刷配線板之高密度化、面實裝化，且上述諸特性皆優之高信賴性之感光性乾膜。

【實施方式】

本發明者們為了解決前述課題經過銳意檢討之結果，發現在至少具有基板，與該基板上所形成之含有無機填料之感光性樹脂層或硬化皮膜層的層合構造物中，藉由使上述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，在與上述基板相接之側為低，而遠離上述基板之表面側為高之構造，因由前述般作用・效果，而可盡可能地將感光

性樹脂層全體之線熱膨脹係數維持為低之同時，感光性樹脂層與基板之密著性優良，具有高感度，在PCT時或冷熱循環時亦無產生剝離，及，感光性樹脂層之硬化皮膜對於印刷配線板之抗焊劑或多層配線板之層間絕緣材料等所要求之耐熱性、解像性、無電解鍍敷耐性、電特性等之諸特性，或IC封裝所要求之彈性或強韌性等之特性皆優，故可提供高信賴性之印刷配線基板等之層合構造物一事，進而完成了本發明。

於此，參照模式性地表示本發明之層合構造物的圖面並進行說明。

首先，圖1係模式性表示本發明之層合構造物之基本概念的概念的概略部分剖面圖，如前述般，於基板1上所形成之含有無機填料3之感光性樹脂層（或硬化皮膜層）2中之無機填料之含有比例，係成為在與上述基板1相接之側為低，而遠離上述基板1之表面側為高的構造。尚且，符號4係表示使用預先形成有銅等之導體電路層的配線基板作為基板時之導體電路層。

圖2係模式性表示本發明之層合構造物之別的實施態樣，即為2層之構造。即，於基板1上所形成之含有無機填料3之感光性樹脂層（或硬化皮膜層）2，係由與基板相接之第1感光性樹脂層（或第1硬化皮膜層）L1，與在其上所形成之第2感光性樹脂層（或第2硬化皮膜層）L2所構成，第2感光性樹脂層（或第2硬化皮膜層）L2中之無機填料3之含有比例為高，第1感光性樹脂層（或第1硬化皮膜層）

L1中之無機填料3之含有比例，或不含有。尚且，符號4係表示導體電路層。

上述般之2層構造，係在搬運中之基板上，可藉由分別吐出第1感光性樹脂層用之組成物與第2感光性樹脂層用之組成物而近接配設的兩個塗佈頭出口，一次性塗佈・乾燥之同時塗工方法；使各組成物分別從個別之塗佈頭，先將第1感光性樹脂層用之組成物塗佈・乾燥後，再將第2感光性樹脂層用之組成物塗佈・乾燥之2回塗工方法，使個別之2個塗佈頭沿著搬送方向而前後配置，以一次性之塗工步驟依第1感光性樹脂層用之組成物與第2感光性樹脂層用之組成物依序塗佈・乾燥之塗工方法；在各載體薄膜上，由個別之塗佈頭將第1感光性樹脂層用之組成物與第2感光性樹脂層用之組成物分別塗佈・乾燥後，將彼等貼合之方法等而製作。此時，第1感光性樹脂層用之組成物，由於無機填料3之含有比例為低，或不含有，其流動性佳，且作業性優良，同時與基板之密著性亦變為良好。尚且，在製作前述感光性乾膜時，亦可採用上述般之塗工方法。

圖3係模式性表示本發明之層合構造物之更為其他之實施態樣，即為3層之構造。即，於基板1上所形成之含有無機填料3之感光性樹脂層（或硬化皮膜層）2，其係由與基板相接之第1感光性樹脂層（或第1硬化皮膜層）L1，與其上所形成之第2感光性樹脂層（或第2硬化皮膜層）L2，與更於其上所形成之第3感光性樹脂層（或第3硬化皮膜層）L3所構成，第3感光性樹脂層（或第3硬化皮膜層）L3中

之無機填料3之含有比例為高，第2感光性樹脂層（或第2硬化皮膜層）L2中之無機填料3之含有比例，係相較於第3感光性樹脂層（或第3硬化皮膜層）L3中之無機填料3之含有比例為低，更且，第1感光性樹脂層（或第1硬化皮膜層）L1中之無機填料3之含有比例，係相較於第2感光性樹脂層（或第2硬化皮膜層）L2中之無機填料3之含有比例為低，或不含有。尚且，符號4係表示導體電路層。

藉由如上述般成為多層構造，可使感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，在從與前述基板相接之側朝向遠離前述基板之表面側階段性逐漸升高。又，鄰近各層間之界面的無機填料由於在塗佈・乾燥步驟容易轉移至含有比例為低之層，藉由使無機填料之含有比例為相異之多數之感光性樹脂層或硬化皮膜層變薄，而由含有比例為低之層至高之層依序層合，亦可作成感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，在與前述基板相接之側朝向遠離前述基板之表面側為連續性傾斜或升高之構造。

前述無機填料，例如可使用二氧化矽、硫酸鋇、滑石、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、水鋁土、雲母粉、水滑石、矽麗粉（sillitin）、矽科膠（Sillikolloid）等之公知慣用之無機充填劑。此等填料可單獨使用或將2種類以上併用。並且，對於填料之折射率進行詳細探討之結果，得知在1.45~1.65之範圍內中，不僅PCT耐性或HAST耐性（對高度加速壽命試驗之耐性）優良

，亦可得到良好之解像性。可得到高解像之理由被認為係爲了提高PCT耐性或HAST耐性所用之具有芳香環之樹脂之折射率與填料之折射率相近所致。特別係以含Ba之填料的硫酸鋇（折射率：1.64），含Mg之填料的滑石（折射率：1.54-59）、碳酸鎂（折射率：1.57-1.60），含Al之填料的黏土（折射率：1.55-1.57）、氧化鋁（折射率：1.65）、氫氧化鋁（折射率：1.57）、水鋁土（折射率：1.62-1.65）、雲母粉（折射率：1.59），含Mg及Al之填料的水滑石（折射率：1.50），具有球狀之二氧化矽與板狀之高嶺石互相鬆緩結合構造的稱之爲矽麗粉、矽科膠之天然結合物（折射率1.55）爲佳。

又，與基板相接之側之感光性樹脂層或硬化皮膜層（L1）中所含之無機填料爲含有Si及／或Ba者時，由於對基板之密著性非常提高，故爲佳。尤其，以球狀二氧化矽或矽麗粉（矽科膠）爲佳。

球狀二氧化矽由於不具有成爲硬化皮膜之龜裂起點的面，即使爲少量亦有提升耐龜裂性之效果。球狀二氧化矽可直接使用平均粒徑爲0.25 μm 、0.5 μm 、1 μm 、1.5 μm 、2 μm 、3 μm 、5 μm 等之市售之真球狀二氧化矽。市售品有（股）Admatechs製SO系列。又，對配合有此真球狀二氧化矽之組成物，亦可直接配合矽烷耦合劑等，預先將溶劑、矽烷耦合劑與真球狀二氧化矽以珠粒球磨機等進行表面處理，使矽烷耦合劑在二氧化矽表面均勻地受到處理而分散，更以使用可過濾5 μm 以上之粒子的過濾器等進行過濾篩

選者，由耐龜裂性之觀點為佳。上述之耦合處理，除球狀二氧化矽以外，矽麗粉、矽科膠亦為有效且為佳。

另一方面，遠離基板之表面側之感光性樹脂層或硬化皮膜層（2層時之L2，或3層時之L3）中所含之無機填料係以含有Mg及／或Al者為佳，特別係以折射率在1.52~1.59之範圍內者為佳。此等填料係相對於感光性樹脂層，為折射率更接近者，即使加至38~60容量%之多量，其解像性亦為良好。又，此般填料由於其粒子之形狀為不定形、鱗片狀、或板狀，減低線熱膨脹係數之效果為高。故，可貢獻於將感光性樹脂層全體之外表之線熱膨脹係數維持為低。即，可抑制含有包含Mg及／或Al之無機填料之感光性樹脂層的硬化物自身或硬化皮膜層自體之線熱膨脹係數在 $15\sim 35\times 10\text{ppm}$ 之範圍內。

全感光性樹脂層或硬化皮膜層中之填料的總量，於不揮發成分全體量之10~55容量%之範圍為適當。填料之含有量少於10容量%時，於光硬化性樹脂組成物之硬化物，由於發現耐濕熱性下降，PCT耐性變差而不理想。另一方面，超過55容量%時，由於組成物之黏度變高，塗佈、成形性下降，並且密著性亦降低，而PCT耐性或HAST耐性惡化，故不理想。

尚且，於多層構造之情況時，與前述基板相接之側之感光性樹脂層或硬化皮膜層（L1）中之無機填料之含有比例，以未滿其層之不揮發成分全體量之38容量%為佳，遠離前述基板之表面側之感光性樹脂層或硬化皮膜層（2層

時之 L2，或 3 層時之 L3) 中之無機填料之含有比例，以在其層之不揮發成分全體量之 38~60 容量% 為佳。

本發明之層合構造物或感光性乾膜，其特徵為具有如前述般之無機填料之含有比例剖面，而作為形成感光性樹脂層或硬化皮膜層用之感光性樹脂組成物，可使用以往公知之各種光硬化性樹脂組成物或光硬化性熱硬化性樹脂組成物，並非係受限於特定之硬化性樹脂組成物者。然而，由減低環境負荷之觀點，以可顯像之光硬化性樹脂組成物或光硬化性熱硬化性樹脂組成物為佳。此時，藉由使用含羧基之樹脂，而變得可賦予顯像性。

含羧基之樹脂，可使用於分子中具有羧基之以往公知之各種含羧基之樹脂。尤其係以於分子中具有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基之感光性樹脂，由光硬化性或耐顯像性之面為更佳。且，此不飽和雙鍵，係以源自丙烯酸或甲基丙烯酸或彼等之衍生物者為佳。尚且，在僅使用不具有乙烯性不飽和雙鍵之含羧基之樹脂時，為了使組成物為光硬化性，則有必要併用後述之於分子中具有複數之乙烯性不飽和基之化合物，即光聚合性單體。

含羧基之樹脂之具體例，可適宜使用如以下所列舉般之化合物（寡聚物及聚合物之任一者皆可）。

(1) 藉由(甲基)丙烯酸等之不飽和羧酸，與苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、低級烷基(甲基)丙烯酸酯、異丁烯等之含不飽和基之化合物之共聚合所得之含羧基之樹脂。

(2) 由脂肪族二異氰酸酯、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之二異氰酸酯，與二羥甲基丙酸、二羥甲基丁酸等之含羧基之二醇類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系環氧烷烴加成物二醇、具有酚性羥基及醇性羥基之化合物等之二醇化合物之加成聚合反應所成之含羧基之胺基甲酸酯樹脂。

(3) 由二異氰酸酯，與雙酚A型環氧樹脂、加氫雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、雙酚S型環氧樹脂、聯萘酚型環氧樹脂、聯酚型環氧樹脂等之2官能環氧樹脂之(甲基)丙烯酸酯或其部分酸酐改質物、含羧基之二醇類化合物及二醇化合物之加成聚合反應所成之含羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

(4) 於前述(2)或(3)之樹脂之合成中，加入羥基烷基(甲基)丙烯酸酯等之於分子內具有1個羥基與1個以上之(甲基)丙烯醯基的化合物，其末端(甲基)丙烯酸化之含羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

(5) 於前述(2)或(3)之樹脂之合成中，加入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，於分子內具有1個異氰酸酯基與1個以上之(甲基)丙烯醯基的化合物，其末端(甲基)丙烯酸化之含羧基之感光性胺基甲酸酯樹脂。

(6) 使如後述般之2官能或其以上之多官能(固形)環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應，對在側鏈存在之羥基加成二元酸酐之含羧基之感光性樹脂。

(7) 使如後述般之2官能(固形)環氧樹脂之羥基更以環氧氯丙烷進行環氧化之多官能環氧樹脂與(甲基)丙烯酸反應，使所生成之羥基加成二元酸酐之含羧基之感光性樹脂。

(8) 使如後述般之2官能環氧丙烷樹脂與己二酸、酞酸、四氫酞酸等之二羧酸反應，使所生成之1級羥基加成酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐等之二元酸酐的含羧基之聚酯樹脂。

(9) 使於1分子中具有複數之酚性羥基之化合物與環氧乙烷、環氧丙烷等之環氧烷烴反應所得之反應生成物，再與含不飽和基之單羧酸反應，使所得之反應生成物與多元酸酐反應所得之含羧基之感光性樹脂。

(10) 使於1分子中具有複數之酚性羥基之化合物與碳酸伸乙酯、碳酸伸丙酯等之環狀碳酸酯化合物反應所得之反應生成物，再與含不飽和基之單羧酸反應，使所得之反應生成物與多元酸酐反應所得之含羧基之感光性樹脂。

(11) 對上述(1)~(10)之樹脂更加成於1分子內具有1個環氧基與1個上之(甲基)丙烯醯基之化合物而成之含羧基之感光性樹脂。

尚，本說明書中，(甲基)丙烯酸酯係包括丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯及彼等之混合物之總稱用語，關於其他類似之表現亦為相同。

前述般之含羧基之樹脂，由於在骨幹·聚合物之側鏈具有多數之羧基，故可成為在稀鹼水溶液中顯像。

又，前述含羧基之樹脂之酸價係以 $40\sim 200\text{mgKOH/g}$ 之範圍為適當，更佳為 $45\sim 120\text{mgKOH/g}$ 之範圍。含羧基之樹脂之酸價若未滿 40mgKOH/g ，則顯像變困難，另一方面，若超過 200mgKOH/g ，則由於顯像液所造成之曝光部進行溶解，線寬變得比所需要的還瘦，根據情況不同，曝光部與未曝光部無法區別，而在顯像液中溶解剝離，而變得難以描繪正常之抗蝕圖型，故不理想。

又，前述含羧基之樹脂之重量平均分子量，雖根據樹脂骨架而異，一般為 $2,000\sim 150,000$ ，更以於 $5,000\sim 100,000$ 之範圍者為佳。重量平均分子量若未滿 $2,000$ ，則有無黏性能拙劣，曝光後之塗膜之耐濕性變差，顯像時產生減膜，解像度大幅拙劣之情形。另一方面，若重量平均分子量超過 $150,000$ ，則有顯像性顯著變差，儲藏安定性拙劣之情況。

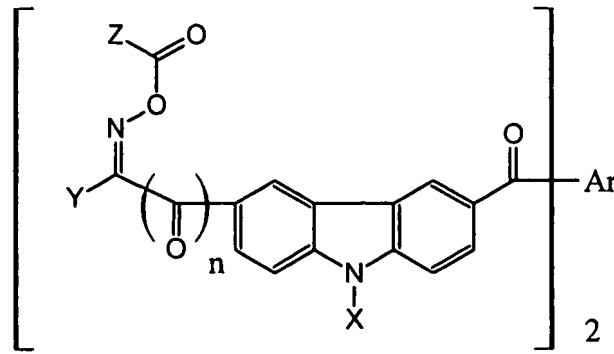
此般含羧基之樹脂之配合量，在全組成物中，以 $20\sim 60$ 質量%，較佳為 $30\sim 50$ 質量%之範圍為適當。含羧基之樹脂之配合量若少於上述範圍時，由於皮膜強度下降而不佳。另一方面，若多於上述範圍時，由於組成物之黏性變高，塗佈性等下降而不佳。

此等含羧基之樹脂，可使用不限於前述所列舉者，可使用1種類亦可將複數種類混合使用。尤其，前述含羧基之樹脂之中，具有芳香環之樹脂，由於折射率為高，解像性優良而佳，更以具有酚醛構造者，由於不僅解像性優良，PCT或耐龜裂性亦優而為理想。又，如前述含羧基之樹

脂（9）、（10）般之以酚化合物出發而使用之含羧基之樹脂，因亦同樣地提升PCT而為佳。特別係於遠離基板之表面側之感光性樹脂層或硬化皮膜層（L2或L3）中，由於填料成分之增加，在填料與樹脂之界面會變得引起吸水，相對於此，具有酚醛構造者，或如前述（9）、（10）般之含羧基之樹脂，即使增加填料成分，PCT耐性仍亦為非常優良者。而此係因為前者因藉由酚醛之構造而提升疏水性，後者係由於可形成類似構造之如前述（6）、（7）般之含羧基之樹脂為環氧丙烯酸酯構造而具有羥基，相對於此，如前述（9）、（10）般之含羧基之樹脂因無羥基，而疏水性顯著提升所致。更佳之酚醛構造為疏水性高之甲酚酚醛及聯苯基酚醛構造。

形成感光性樹脂層或硬化皮膜層用之感光性樹脂組成物，含有光聚合起始劑。光聚合起始劑可適宜使用選自由具有肟酯基之肟酯系光聚合起始劑、 α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑、醯基磷氧化物系光聚合起始劑所成群之1種以上之光聚合起始劑。

肟酯系光聚合起始劑，作為市售品可舉出Ciba Japan公司製之CGI-325、Irgacure（登錄商標）OXE01、Irgacure OXE02、Adeka公司製N-1919、NCI-831等。又，亦可適宜使用於分子內具有2個肟酯基之光聚合起始劑，具體而言，可舉出下述一般式所表示之具有咪唑構造之肟酯化合物。



(式中，X表示氫原子、碳數1~17之烷基、碳數1~8之烷氧基、苯基、苯基(由具有碳數1~17之烷基、碳數1~8之烷氧基、胺基、碳數1~8之烷基的烷胺基或二烷胺基所取代)、萘基(由具有碳數1~17之烷基、碳數1~8之烷氧基、胺基、碳數1~8之烷基的烷胺基或二烷胺基所取代)，Y、Z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(由具有碳數1~17之烷基、碳數1~8之烷氧基、胺基、碳數1~8之烷基的烷胺基或二烷胺基所取代)、萘基(由具有碳數1~17之烷基、碳數1~8之烷氧基、胺基、碳數1~8之烷基的烷胺基或二烷胺基所取代)、蔥基、吡啶基、苯并呋喃基、苯并噻吩基，Ar表示鍵結、或碳數1~10之伸烷基、伸乙烯基、伸苯基、伸聯苯基、伸吡啶基、伸萘基、噻吩、伸蔥基、伸噻吩基、伸呋喃基、2,5-吡咯-二基、4,4'-萘-二基、4,2'-苯乙烯-二基，n為0或1之整數。)

尤其，以前述一般式中，X、Y各自為甲基或乙基，Z為甲基或苯基，n為0，Ar為鍵結、或伸苯基、伸萘基、噻吩或伸噻吩基為佳。

此般肪酯系光聚合起始劑之配合量，係相對於前述含

羧基之樹脂100質量份，以0.01~5質量份為佳。若未滿0.01質量份，於銅上之光硬化性不足，塗膜剝離之同時，耐藥品性等之塗膜特性亦下降。另一方面，若超過5質量份，有抗焊劑塗膜表面之光吸收變激烈，深部硬化性降低之傾向。更佳為0.5~3質量份。

α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑，具體可舉出2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉丙酮-1、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉苯基)-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-二甲基胺基苯乙酮等。市售品可舉出Ciba Japan公司製之Irgacure907、Irgacure369、Irgacure379。

醯基磷氧化物系光聚合起始劑，具體可舉出2,4,6-三甲基苄醯基二苯基磷氧化物、雙(2,4,6-三甲基苄醯基)-苯基磷氧化物、雙(2,6-二甲氧基苄醯基)-2,4,4-三甲基戊基磷氧化物等。市售品可舉出BASF公司製之Lucirin TPO、Ciba Japan公司製之Irgacure819等。

此等 α -胺基苯乙酮系光聚合起始劑、醯基磷氧化物系光聚合起始劑之配合量，係相對於前述含羧基之樹脂100質量份，以0.01~15質量份為佳。若未滿0.01質量份，同樣地於銅上之光硬化性不足，塗膜剝離之同時，耐藥品性等之塗膜特性亦降低。另一方面，若超過15質量份，無法得到排氣之低減效果，並且有抗焊劑塗膜表面之光吸收變激烈，深部硬化性下降之傾向。更佳為0.5~10質量份。

在此所使用之光聚合起始劑，由於上述肪酯系開始劑

添加量為少，且排氣受抑制，對PCT耐性或耐龜裂性具有效果而為佳。又，肱酯系開始劑以外，若亦併用醯基磷氧化物系光聚合起始劑，因可得到解像性良好之形狀，故為特佳。

更且，作為可適宜使用於感光性樹脂組成物之光聚合起始劑、光開始助劑及增感劑，可舉出安息香化合物、苯乙酮化合物、蔥醌化合物、噻吨酮化合物、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。

安息香化合物，具體而言，例如可舉出安息香、安息香甲醚、安息香乙醚、安息香異丙醚等。

苯乙酮化合物，具體而言，例如可舉出苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二乙氧基-2-苯基苯乙酮、1,1-二氯苯乙酮等。

蔥醌化合物，具體而言，例如可舉出2-甲基蔥醌、2-乙基蔥醌、2-t-丁基蔥醌、1-氯蔥醌等。

噻吨酮化合物，具體而言，例如可舉出2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二異丙基噻吨酮等。

縮酮化合物，具體而言，例如可舉出苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等。

二苯甲酮化合物，具體而言，例如可舉出二苯甲酮、4-苄醯基二苯基硫醚、4-苄醯基-4'-甲基二苯基硫醚、4-苄醯基-4'-乙基二苯基硫醚、4-苄醯基-4'-丙基二苯基硫醚等。

3級胺化合物，具體而言，例如乙醇胺化合物、具有二烷基胺基苯構造之化合物，例如、市售品中可舉出4,4'-二甲基胺基二苯甲酮（日本曹達（股）製Nissocure MABP）、4,4'-二乙基胺基二苯甲酮（保土谷化學（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-苯并吡喃-2-酮（7-（二乙基胺基）-4-甲基香豆素）等之二烷基胺基含有香豆素化合物、4-二甲基胺基安息香酸乙基（日本化藥（股）製Kayacure（登錄商標）EPA）、2-二甲基胺基安息香酸乙基（International Biosynthetics公司製Quantacure DMB）、4-二甲基胺基安息香酸（n-丁氧基）乙基（International Biosynthetics公司製Quantacure BEA）、p-二甲基胺基安息香酸異戊基乙基酯（日本化藥（股）製Kayacure DMBI）、4-二甲基胺基安息香酸2-乙基己酯（Van Dyk公司製Esolol 507）、4,4'-二乙基胺基二苯甲酮（保土谷化學（股）製EAB）等。

此等之中，以噻吨酮化合物及3級胺化合物為佳。特別係以含有噻吨酮化合物，由深部硬化性之面為佳。其中，以含有2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二異丙基噻吨酮等之噻吨酮化合物為佳。

此般噻吨酮化合物之配合量，係相對於前述含羧基之樹脂100質量份，以20質量份以下為佳。噻吨酮化合物之配合量若超過20質量份，厚膜硬化性降低之同時，以連繫至製品之成本上升。更佳為10質量份以下。

又，3級胺化合物，以具有二烷基胺基苯構造之化合

物為佳，其中，以二烷基胺基二苯甲酮化合物，最大吸收波長在350~450nm之含二烷基胺基之香豆素化合物及香豆素酮類為特佳。

二烷基胺基二苯甲酮化合物，以4,4'-二乙基胺基二苯甲酮，其毒亦性低而為佳。含二烷基胺基之香豆素化合物，由於最大吸收波長在350~410nm與紫外線領域中，著色為少，本身即為無色透明之感光性組成物，若使用著色顏料，則成為可提供反映著色顏料自身顏色之著色抗焊劑膜。特別係以7-(二乙基胺基)-4-甲基-2H-1-苯并吡喃-2-酮，其對於波長400~410nm之雷射光顯示優良增感效果，故為佳。

此般3級胺化合物之配合量，係相對於前述含羧基之樹脂100質量份，以0.1~20質量份為佳。3級胺化合物之配合量若未滿0.1質量份，則有無法得到充分增感效果之傾向。另一方面，若超過20質量份，3級胺化合物所致之乾燥抗焊劑塗膜之表面的光吸收變激烈，有深部硬化性降低之傾向。更佳為0.1~10質量份。

此等光聚合起始劑、光開始助劑及增感劑，可單獨使用或作為2種類以上之混合物使用。

此般光聚合起始劑、光開始助劑、及增感劑之總量，係相對於前述含羧基之樹脂100質量份，以35質量份以下為佳。若超過35質量份，因此等光吸收而有深部硬化性降低之傾向。

尚且，此等光聚合起始劑、光開始助劑、及增感劑，

由吸收特定之波長，根據情況有敏感度變低，作為紫外線吸收劑運作之情形。但，使用此等組成物之目的係不僅僅使敏感度提升。依據需要使其吸收特定波長之光，可提高表面之光反應性，使抗蝕之線寬形狀及開口變化為垂直、梯形、倒梯形，亦提升線寬度或開口徑之加工精度。

更且，本發明所用之感光性樹脂組成物中亦可添加具有官能基之彈性體。藉由添加具有官能基之彈性體，可確認到塗覆性之提升，並且，可發現塗膜之強度亦提升之效果。具有官能基之彈性體，例如若舉出商品名，則有 R-45HT、Poly bd HTP-9（以上，出光興產（股）製）、Epolide PB3600（戴爾化學工業（股）製）、Denarex R-45EPT（Nagase ChemteX（股）製）、Ricon 130、Ricon 131、Ricon 134、Ricon 142、Ricon 150、Ricon 152、Ricon 153、Ricon 154、Ricon 156、Ricon 157、Ricon 100、Ricon 181、Ricon 184、Ricon 130MA8、Ricon 130MA13、Ricon 130MA20、Ricon 131MA5、Ricon 131MA10、Ricon 131MA17、Ricon 131MA20、Ricon 184MA6、Ricon 156MA17（以上，Sartomer公司製）等。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、聚酯醯胺系彈性體、丙烯酸系彈性體、烯烴系彈性體。又，具有各種骨架之環氧樹脂之一部份或全部之環氧基以兩末端羧酸改質型丁二烯-丙烯腈橡膠改質之樹脂等。並且，亦可使用含環氧基之聚丁二烯系彈性體、含丙烯之聚丁二烯系彈性體、含羥

基之聚丁二烯系彈性體、含羥基之異戊二烯系彈性體等。此等彈性體之配合量，係相對於前述含羧基之樹脂100質量份，較佳為3~124質量份之範圍為適當。又，此等彈性體可單獨使用或將2種類以上併用。

本發明所用之感光性樹脂組成物中，以添佳巰基化合物為佳。尤其，藉由對形成與基板相接之側之感光性樹脂層（L1）用之感光性樹脂組成物添加巰基化合物，可確認到PCT耐性與HAST耐性提升。而此被認為係由於密著性提升所致。

巰基化合物，例如可舉出巰基乙醇、巰基丙醇、巰基丁醇、巰基丙二醇、巰基丁二醇、羥基苯硫醇及其衍生物之1-丁硫醇、丁基-3-巰基丙酸鹽、甲基-3-巰基丙酸鹽、2,2-（伸乙二氧基）二乙硫醇、乙硫醇、4-甲基苯硫醇、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。

此等之市售品，例如可舉出BMPA、MPM、EHMP、NOMP、MBMP、STMP、TMMP、PEMP、DPMP、及TEMPIC（以上，堺化學工業（股）製）、Karenc（登錄商標）MT-PE1、Karenc MT-BD1、及Karenc-NR1（以上，昭和電工（股）製）等。

並且，具有雜環之巰基化合物，例如可舉出巰基-4-丁內酯（別名：2-巰基-4-丁內酯）、2-巰基-4-甲基-4-丁內酯、2-巰基-4-乙基-4-丁內酯、2-巰基-4-丁內酯、2-巰基-4-丁內醯胺、N-甲氧基-2-巰基-4-丁內醯胺、N-乙氧基-2-

巯基-4-丁內醯胺、N-甲基-2-巯基-4-丁內醯胺、N-乙基-2-巯基-4-丁內醯胺、N-(2-甲氧基)乙基-2-巯基-4-丁內醯胺、N-(2-乙氧基)乙基-2-巯基-4-丁內醯胺、2-巯基-5-戊內酯、2-巯基-5-戊內醯胺、N-甲基-2-巯基-5-戊內醯胺、N-乙基-2-巯基-5-戊內醯胺、N-(2-甲氧基)乙基-2-巯基-5-戊內醯胺、N-(2-乙氧基)乙基-2-巯基-5-戊內醯胺、2-巯基苯并噻唑、2-巯基-5-甲硫基-噻重氮、2-巯基-6-己內醯胺、2,4,6-三巯基-s-三嗪(三協化成(股)製:商品名 Zisnet F)、2-二丁基胺基-4,6-二巯基-s-三嗪(三協化成(股)製:商品名 Zisnet DB)、及2-苯胺基-4,6-二巯基-s-三嗪(三協化成(股)製:商品名 Zisnet AF)等。

此等之中，亦以2-巯基苯并咪唑、2-巯基苯并噻唑、2-巯基苯并噻唑(川口化學工業(股)製:商品名 AccelM)、3-巯基-4-甲基-4H-1,2,4-三唑、5-甲基-1,3,4-噻重氮-2-硫醇、1-苯基-5-巯基-1H-四唑為佳。

此般巯基化合物之配合量，係相對於前述含羧基之樹脂100質量份，以0.01質量份以上、10.0質量份以下為適當，更佳為0.05質量份以上、5部質量份以下。若未滿0.01質量份，無法確認到作為巯基化合物添加之效果的密著性提升；另一方面，若超過10.0質量份，由於有會引起光硬化性樹脂組成物之顯像不良、乾燥管理度之降低等之虞，故不理想。此等巯基化合物可單獨使用或將2種以上併用。

本發明所使用之感光性樹脂組成物中，可添加熱硬化成分。藉由添加熱硬化成分，而可確認到耐熱性之提升。

作為本發明所用之熱硬化成分，可使用三聚氰胺樹脂、苯並胍胺樹脂、三聚氰胺衍生物、苯並胍胺衍生物等之胺基樹脂、封閉異氰酸酯化合物、環碳酸酯化合物、多官能環氧化合物、多官能環氧丙烷化合物、環硫樹脂、雙馬來亞醯胺、碳二醯胺樹脂等之公知之熱硬化性樹脂。特佳者為於分子中具有複數之環狀醚基及／或環狀硫醚基（以下，略稱為環狀（硫）醚基）之熱硬化成分。

此般於分子中具有複數之環狀（硫）醚基的熱硬化成分，係為於分子中具有複數之3、4或5員環之環狀（硫）醚基之任一者或複數2種類之基的化合物，例如可舉出於分子內具有複數環氧基之化合物，即多官能環氧化合物，於分子內具有複數之環氧丙烷基之化合物、即多官能環氧丙烷化合物、於分子內具有複數硫醚基之化合物，即環硫樹脂等。

前述多官能環氧化合物，可舉出 ADEKA 公司製之 Adekacizer O-130P、Adekacizer O-180A、Adekacizer D-32、Adekacizer D-55 等之環氧化植物油；日本環氧樹脂公司製之 jER（登錄商標）828、jER834、jER1001、jER1004、戴爾化學工業公司製之 EHPE3150、DIC 公司製之 Epiclon（登錄商標）840、Epiclon 850、Epiclon 1050、Epiclon 2055、東都化成公司製之 Epotote（登錄商標）YD-011、YD-013、YD-127、YD-128、陶氏化學公司製之 D.E.R.317、D.E.R.331、D.E.R.661、D.E.R.664、Ciba Japan 公司製之 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（皆為商品名）之雙酚 A 型環氧樹脂；YDC-1312、氫醌型環氧樹脂、YSLV-80XY 雙酚型環氧樹脂、YSLV-120TE 硫醚型環氧樹脂（皆為東都化成公司製）；日本環氧樹脂公司製之 jERYL903、DIC 公司製之 Epiclon 152、Epiclon 165、東都化成公司製之 Epotote YDB-400、YDB-500、陶氏化學公司製之 D.E.R.542、Ciba Japan 公司製之 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（皆為商品名）之溴化環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製之 jER152、jER154、陶氏化學公司製之 D.E.N.431、D.E.N.438、DIC 公司製之 Epiclon N-730、Epiclon N-770、Epiclon N-865、東都化成公司製之 Epotote YDCN-701、YDCN-704、Ciba Japan 公司製之 Araldite ECN1235、Araldite ECN1273、Araldite ECN1299、Araldite XPY307、日本化藥公司製之 EPPN（登錄商標）-201、EOCN（登錄商標）-1025、EOCN-1020、EOCN-104S、RE-306、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（皆為商品名）之酚醛型環氧樹脂；日本化藥公司製 NC-3000、NC-3100 等之聯酚醛型環氧樹脂；DIC 公司製之 Epiclon 830、日本環氧樹脂公司製 jER807、東都化成公司製之 Epotote YDF-170、

YDF-175、YDF-2004、Ciba Japan 公司製之 Araldite XPY306等（皆為商品名）之雙酚F型環氧樹脂；東都化成公司製之 Epotote ST-2004、ST-2007、ST-3000（商品名）等之加氫雙酚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 Epotote YH-434、Ciba Japan 公司製之 Araldite MY720、住友化學工業公司製之 Sumi-Epoxy ELM-120等（皆為商品名）之環氧丙基胺型環氧樹脂；Ciba Japan公司製之 Araldite CY-350（商品名）等之型環氧樹脂；戴爾化學工業公司製之 Cerioxide（登錄商標）2021、Ciba Japan公司製之 Araldite CY175、CY179等（皆為商品名）之脂環式環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製之 YL-933、陶氏化學公司製之 T.E.N.、EPPN-501、EPPN-502等（皆為商品名）之三羥基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（皆為商品名）等之聯萘酚型或聯酚型環氧樹脂或彼等之混合物；日本化藥公司製 EBPS-200、ADEKA公司製 EPX-30、DIC公司製之 EXA-1514（商品名）等之雙酚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酚醛型環氧樹脂；日本環氧樹脂公司製之 jERYL-931、Ciba Japan公司製之 Araldite 163等（皆為商品名）之 Tetraphenylethane 型環氧樹脂；Ciba Japan公司製之 Araldite PT810（商品名）、日產化學工業公司製之 TEPIC（登錄商標）等之雜環式環氧樹脂；日本油脂公司製 Blenmer（登錄商標）DGT等之二環氧丙基酞酸酯樹脂；東都化成公司製 ZX-1063等

之四環氧丙基萘基乙烷樹脂；新日鐵化學公司製 ESN-190、ESN-360、DIC 公司製 HP-4032、EXA-4750、EXA-4700 等之萘基含有環氧樹脂；DIC 公司製 HP-7200、HP-7200H 等之具有二環戊二烯骨架之環氧樹脂；日本油脂公司製 CP-50S、CP-50M 等之環氧丙基甲基丙烯酸酯共聚合系環氧樹脂；並且環己基馬來醯亞胺與環氧丙基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（例如戴爾化學工業製 PB-3600 等）、CTBN 改質環氧樹脂（例如東都化成公司製之 YR-102、YR-450 等）等，但非係受此等限定者。此等環氧樹脂可單獨使用或將 2 種以上組合使用。此等之中，特別係以酚醛型環氧樹脂、聯萘酚型環氧樹脂、聯酚型環氧樹脂、聯酚酚醛型環氧樹脂或彼等之混合物為佳。

多官能環氧丙烷化合物，例如可舉出雙〔（3-甲基-3-環氧丙烷基甲氧基）甲基〕醚、雙〔（3-乙基-3-環氧丙烷基甲氧基）甲基〕醚、1,4-雙〔（3-甲基-3-環氧丙烷基甲氧基）甲基〕苯、1,4-雙〔（3-乙基-3-環氧丙烷基甲氧基）甲基〕苯、（3-甲基-3-環氧丙烷基）甲基丙烯酸酯、（3-乙基-3-環氧丙烷基）甲基丙烯酸酯、（3-甲基-3-環氧丙烷基）甲基甲基丙烯酸酯、（3-乙基-3-環氧丙烷基）甲基甲基丙烯酸酯或彼等之寡聚物或共聚物等之多官能環氧丙烷類，尚可舉出環氧丙烷醇與酚醛樹脂、聚（p-羥基苯乙烯）、Cardo 型雙酚類、環芳烴（calixarene）類、Calixresorcinarene 類、或倍半矽氧烷等之具有羥基之樹脂

的醚化物等。其他，亦可舉出具有環氧丙烷環之不飽和單體與烷基（甲基）丙烯酸酯之共聚物等。

於分子中具有複數環狀硫醚基之化合物，例如可舉出日本環氧樹脂公司製之雙酚A型環硫樹脂YL7000等。又，使用同樣之合成方法，亦可使用將酚醛型環氧樹脂之環氧基之氧原子取代為硫原子之環硫樹脂等。

此般於分子中具有複數之環狀（硫）醚基之熱硬化成分之配合量，係相對於前述含羧基之樹脂之羧基1當量，以0.6~2.5當量為佳。配合量若未滿0.6時，於抗焊劑膜殘留羧基，而使耐熱性、耐鹼性、電絕緣性等降低。另一方面，若超過2.5當量時，因低分子量之環狀（硫）醚基殘留於乾燥塗膜，而塗膜之強度等下降。更佳為0.8~2.0當量。

更進一步，其他之熱硬化成分，可舉出三聚氰胺衍生物、苯並胍胺衍生物等之胺基樹脂。例如有羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯並胍胺化合物、羥甲基乙炔脲化合物及羥甲基脲化合物等。並且，烷氧基甲基化三聚氰胺化合物、烷氧基甲基化苯並胍胺化合物、烷氧基甲基化乙炔脲化合物及烷氧基甲基化脲化合物係藉由將各自之羥甲基三聚氰胺化合物、羥甲基苯並胍胺化合物、羥甲基乙炔脲化合物及羥甲基脲化合物之羥甲基變化為烷氧基甲基而可得。此烷氧基甲基之種類並非係受到特別限定者，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。特別係以對人體或環境傷害較小之福馬林濃度為0.2%以下

之三聚氰胺衍生物為佳。

此等之市售品，例如可舉出Cymel（登錄商標）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（皆為三井氰胺公司製）、Nikalac（登錄商標）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、（皆為三和化學公司製）等。此般熱硬化成分可單獨使用或將2種以上併用。

本發明所用之感光性樹脂組成物中，亦可添加於1分子內具有複數之異氰酸酯基或封閉化異氰酸酯基的化合物。此般於1分子內具有複數之異氰酸酯基或封閉化異氰酸酯基的化合物，可舉出聚異氰酸酯化合物、或封閉異氰酸酯化合物等。尚且，封閉化異氰酸酯基係指異氰酸酯基係藉由與封閉劑之反應而受到保護，一時性地被不活性化之基，於加熱至既定溫度時，此封閉劑解離而成異氰酸酯基。藉由添加上述聚異氰酸酯化合物、或封閉異氰酸酯化合物，可確認到硬化性及所得之硬化物之強韌性提升。

此般聚異氰酸酯化合物，例如可使用芳香族聚異氰酸酯、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，例如可舉出4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯、2,4-亞苳基二異氰酸酯、2,6-亞苳基二

異氰酸酯、萘-1,5-二異氰酸酯、*o*-伸萘基二異氰酸酯、*m*-伸萘基二異氰酸酯及2,4-亞苳基二聚物等。

脂肪族聚異氰酸酯之具體例，可舉出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等。

脂環式聚異氰酸酯之具體例，可舉出聯環庚烷三異氰酸酯。以及可舉出先前已舉出之異氰酸酯化合物之加成物、縮二脲物及三聚異氰酸酯體等。

封閉異氰酸酯化合物，可使用異氰酸酯化合物與異氰酸酯封閉劑之加成反應生成物。可與封閉劑反應之異氰酸酯化合物，例如可舉出上述之聚異氰酸酯化合物等。

異氰酸酯封閉劑，例如可舉出酚、甲酚、萘酚、氰酚及乙基酚等之酚系封閉劑； 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封閉劑；乙醯乙酸乙酯及乙醯丙酮等之活性亞甲基系封閉劑；甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、戊醇、乙二醇單甲基醚、乙二醇單乙基醚、乙二醇單丁基醚、二乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、苳基醚、乙醇酸甲基、乙醇酸丁基、二丙酮醇、乳酸甲基及乳酸乙基等之醇系封閉劑；甲醛肟、乙醛肟、丙酮肟、甲基乙基酮肟、二乙醯基單肟、環己酮肟等之肟系封閉劑；丁基硫醇、己基硫醇、*t*-丁基硫醇、硫酚、甲硫基酚、乙基硫酚等之硫醇系封閉劑；乙酸醯胺、苳醯胺等之酸醯胺系封閉劑；琥珀酸醯亞胺及馬來酸醯亞胺等之醯亞胺系封

閉劑；苴胺、苯胺、丁基胺、二丁基胺等之胺系封閉劑；咪唑、2-乙基咪唑等之咪唑系封閉劑；亞甲基亞胺及丙烯亞胺等之亞胺系封閉劑等。

封閉異氰酸酯化合物可為市售品，例如可舉出 Sumidule (登錄商標) BL-3175、BL-4165、BL-1100、BL-1265、Desmodule (登錄商標) TPLS-2957、TPLS-2062、TPLS-2078、TPLS-2117、Desmotherm 2170、Desmotherm 2265 (皆為住友拜爾胺基甲酸酯公司製)、Coronate (登錄商標) 2512、Coronate 2513、Coronate 2520 (皆為日本聚胺基甲酸酯工業公司製)、B-830、B-815、B-846、B-870、B-874、B-882 (皆為三井武田化學公司製)、TPA-B80E、17B-60PX、E402-B80T (皆為旭化成化學公司製) 等。尚且，Sumidule BL-3175、BL-4265 係作為封閉劑而使用甲基乙基肟所得者。此般於1分子內具有複數之異氰酸酯基、或封閉化異氰酸酯基之化合物，可單獨使用1種或將2種以上組使用。

此般於1分子內具有複數異氰酸酯基或封閉化異氰酸酯基之化合物之配合量，係相對於前述含羧基之樹脂100質量份，以1~100質量份為佳。配合量若未滿1質量份時，無法得到充分之塗膜強韌性。另一方面，若超過100質量份時，則保存安定性降低。更佳為2~70質量份。

使用於分子中具有複數環狀(硫)醚基之熱硬化成分時，以含有熱硬化觸媒為佳。此般熱硬化觸媒，例如可舉出咪唑、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；二氰胺、苄基二甲基胺、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、癸二酸二醯肼等之肼化合物；三苯基膦等之磷化合物等。又，作為市售者例如可舉出四國化成工業公司製之2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ(皆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(皆為二甲基胺之封閉異氰酸酯化合物之商品名)、DBU、DBN、U-CATSA102、U-CAT5002(皆為二環式脒化合物及其鹽)等。尤其，並非係受此等限定者，只要係環氧樹脂或環氧丙烷化合物之熱硬化觸媒，或促進環氧基及/或環氧丙烷基與羧基之反應者即可，可單獨使用或將2種以上混合使用亦無妨。又，亦可使用胍胺、乙醯胍胺、苯並胍胺、三聚氰胺、2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基乙基-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-甲基丙烯醯氧基乙基-S-三嗪·異三聚氰酸加成物等之S-三嗪衍生物，較佳為將此等亦可作為密著性賦予劑運作之化合物與熱硬化觸媒併用。

此等熱硬化觸媒之配合量，以通常之量的比例則為充分，例如相對於前述含羧基之樹脂或於分子中具有複數之環狀(硫)醚基的熱硬化成分100質量份，較佳為0.1~20

質量份，更佳為0.5~15.0質量份。

更進一步，本發明所用之感光性樹脂組成物亦可配合著色劑。著色劑可使用紅、青、綠、黃等之慣用公知之著色劑，可為顏料、染料、色素之任一者。具體地可舉出編列有如下述般之色指數（C.I.；The Society of Dyers and Colourists發行）編號者。但，由減低環境負荷以及對人體之影響的觀點，以不含鹵素為佳。

紅色著色劑：

紅色著色劑有單偶氮系、雙偶氮系、偶氮沉淀（azole）系、苯並咪唑酮系、茈系、二酮吡咯并吡咯（Diketopyrrolopyrrole）系、縮合偶氮系、蔥醌系、喹吖酮系等，具體地可舉出如以下者。

單偶氮系：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。

雙偶氮系：Pigment Red 37, 38, 41。

單偶氮沉淀系：Pigment Red 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。

苯並咪唑酮系：Pigment Red 171、Pigment Red 175、Pigment Red 176、Pigment Red 185、Pigment Red 208。

茈系：Solvent Red 135、Solvent Red 179、Pigment

Red 123、Pigment Red 149、Pigment Red 166、Pigment Red 178、Pigment Red 179、Pigment Red 190、Pigment Red 194、Pigment Red 224。

二酮吡咯并吡咯系：Pigment Red 254、Pigment Red 255、Pigment Red 264、Pigment Red 270、Pigment Red 272。

縮合偶氮系：Pigment Red 220、Pigment Red 144、Pigment Red 166、Pigment Red 214、Pigment Red 220、Pigment Red 221、Pigment Red 242。

蔥醌系：Pigment Red 168、Pigment Red 177、Pigment Red 216、Solvent Red 149、Solvent Red 150、Solvent Red 52、Solvent Red 207。

喹吖酮系：Pigment Red 122、Pigment Red 202、Pigment Red 206、Pigment Red 207、Pigment Red 209。

藍色著色劑：

藍色著色劑有酞花青系、蔥醌系，顏料系係為被分類於顏料（Pigment）之化合物，具體而言，可舉出如下述者：Pigment Blue 15、Pigment Blue 15:1、Pigment Blue 15:2、Pigment Blue 15:3、Pigment Blue 15:4、Pigment Blue 15:6、Pigment Blue 16、Pigment Blue 60。

染料系可使用Solvent Blue 35、Solvent Blue 63、Solvent Blue 68、Solvent Blue 70、Solvent Blue 83、Solvent Blue 87、Solvent Blue 94、Solvent Blue 97、

Solvent Blue 122、Solvent Blue 136、Solvent Blue 67、Solvent Blue 70等。除上述以外，亦可使用經金屬取代或無取代之酞花青化合物。

綠色著色劑：

綠色著色劑同樣地有酞花青系、蔥醌系、茈系，具體而言可使用Pigment Green 7、Pigment Green 36、Solvent Green 3、Solvent Green 5、Solvent Green 20、Solvent Green 28等。除上述以外，亦可使用經金屬取代或無取代之酞花青化合物。

黃色著色劑：

黃色著色劑有單偶氮系、雙偶氮系、縮合偶氮系、苯並咪唑酮系、異吲哚酮系、蔥醌系等，具體地可舉出如下者。

蔥醌系：Solvent Yellow 163、Pigment Yellow 24、Pigment Yellow 108、Pigment Yellow 193、Pigment Yellow 147、Pigment Yellow 199、Pigment Yellow 202。

異吲哚酮系：Pigment Yellow 110、Pigment Yellow 109、Pigment Yellow 139、Pigment Yellow 179、Pigment Yellow 185。

縮合偶氮系：Pigment Yellow 93、Pigment Yellow 94、Pigment Yellow 95、Pigment Yellow 128、Pigment Yellow 155、Pigment Yellow 166、Pigment Yellow 180。

苯並咪唑酮系：Pigment Yellow 120、Pigment Yellow 151、Pigment Yellow 154、Pigment Yellow 156、Pigment Yellow 175、Pigment Yellow 181。

單偶氮系：Pigment Yellow 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。

雙偶氮系：Pigment Yellow 12, 13, 14, 16, 17, 55, 63, 81, 83, 87, 126, 127, 152, 170, 172, 174, 176, 188, 198。

其他，以調整色調為目的亦可添加紫、橘色、茶色、黑等之著色劑。

若具體例則有Pigment Violet 19、23、29、32、36、38、42、Solvent Violet 13、36、C.I.Pigment Orange 1、C.I.Pigment Orange 5、C.I.Pigment Orange 13、C.I.Pigment Orange 14、C.I.Pigment Orange 16、C.I.Pigment Orange 17、C.I.Pigment Orange 24、C.I.Pigment Orange 34、C.I.Pigment Orange 36、C.I.Pigment Orange 38、C.I.Pigment Orange 40、C.I.Pigment Orange 43、C.I.Pigment Orange 46、C.I.Pigment Orange 49、C.I.Pigment Orange 51、C.I.Pigment Orange 61、C.I.Pigment Orange 63、C.I.Pigment Orange 64、C.I.Pigment Orange 71、C.I.Pigment Orange 73、C.I.Pigment Brown23、C.I.Pigment Brown25、C.I.Pigment Black 1、C.I.Pigment

Black 7等。

可適宜配合如前述般之著色劑，相對於前述含羧基之樹脂或熱硬化性成分100質量份，以10質量份以下為佳。更佳為0.1~5質量份。

本發明所用之感光性樹脂組成物亦可配合於分子中具有複數之乙烯性不飽和基的化合物。於分子中具有複數之乙烯性不飽和基的化合物係為藉由活性能量線之照射而光硬化，使本發明之感光性樹脂組成物不溶化於鹼水溶液，或幫助不溶化者。此般化合物可使用慣用公知之聚酯（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、環氧（甲基）丙烯酸酯、胺基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯，具體而言可舉出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價醇或此等之環氧乙烷加成物、環氧丙烷加成物、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、及此等之酚類之環氧乙烷加成物或環氧丙烷加成物等之多價丙烯酸酯類；甘油二環氧丙基醚、甘油三環氧丙基醚、三羥甲基丙烷三環氧丙基醚、

三環氧丙基三聚異氰酸酯等之環氧丙基醚之多價丙烯酸酯類；且並侷限於上述，尚可舉出聚醚聚醇、聚碳酸酯二醇、羥基末端聚丁二烯、聚酯聚醇等之將聚醇直接丙烯酸酯化，或，經由二異氰酸酯而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／或對應上述丙烯酸酯之各甲基丙烯酸酯類等。

更進而可舉出，使用甲酚酚醛型環氧樹脂等之多官能環氧樹脂與丙烯酸反應而成之環氧丙烯酸酯樹脂，或再對環氧丙烯酸酯樹脂之羥基，使其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酯化合物反應而成之環氧胺基甲酸酯丙烯酸酯化合物等。此般環氧丙烯酸酯系樹脂可不使指觸乾燥性降低而提升光硬化性。

此般於分子中具有複數之乙烯性不飽和基的化合物，係可單獨使用1種或將2種以上組合使用。特別係以於1分子內具有4個至6個之乙烯性不飽和基的化合物，由光反應性與解像性之觀點為佳，並且若使用於1分子內具有2個乙烯性不飽和基之化合物，因可發現硬化物之線熱膨脹係數下降，於PCT時之剝離之發生減少，故為佳。

此般於分子中具有複數之乙烯性不飽和基之化合物的配合量，係相對於前述含羧基之樹脂100質量份，以5~100質量份為佳。配合量若未滿5質量份時，因光硬化性降低，藉由活性能量線照射後之鹼顯像而變得難以形成圖型。另一方面，若超過100質量份時，對稀鹼水溶液之溶解性

下降，塗膜變脆。更佳為1~70質量份。

並且，本發明之感光性樹脂組成物中，為了前述含羧基之樹脂之合成或組成物之調製，或為了調整塗佈於基板或載體薄膜之黏度調整，亦可使用有機溶劑。

此般有機溶劑，可舉出酮類、芳香族烴類、二醇醚類、二醇乙酸酯類、酯類、醇類、脂肪族烴、石油系溶劑等。更具體而言有甲基乙基酮、環己酮等之酮類；甲苯、萘、四甲基苯等之芳香族烴類；溶纖劑、甲基溶纖劑、丁基溶纖劑、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇單甲基醚、二丙二醇單甲基醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇單乙基醚等之二醇醚類；乙酸乙基、乙酸丁基、二丙二醇甲乙酸酯、丙二醇甲乙酸酯、丙二醇乙乙酸酯、丙二醇丁基乙酸酯等之酯類；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、加氫石油腦、溶劑油等之石油系溶劑等。此般有機溶劑可單獨使用或作為2種以上之混合物使用。

對於本發明所用之感光性樹脂組成物，為了防止氧化，亦可添加（1）使產生之自由基無效化之自由基補足劑或／及（2）使產生之過氧化物分解為無害物質，並不使新自由基產生之過氧化物分解劑等之防氧化劑。

作為自由基捕捉劑運作之防氧化劑，例如可舉出氫醌、4-t-丁基兒茶酚、2-t-丁基氫醌、氫醌單甲基醚、2,6-二-t-丁基-p-甲酚、2,2-亞甲基-雙（4-甲基-6-t-丁基酚）、1,1,3-參（2-甲基-4-羥基-5-t-丁基苯基）丁烷、1,3,5-三

甲基-2,4,6-參(3,5-二-t-丁基-4-羥基苄基)苯、1,3,5-參(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)-癸二酸鹽、吩噻嗪等之胺系化合物等。

自由基捕捉劑亦可為市售品，例如可舉出Adekastab(登錄商標)AO-30、Adekastab AO-330、Adekastab AO-20、Adekastab LA-77、Adekastab LA-57、Adekastab LA-67、Adekastab LA-68、Adekastab LA-87(皆為ADEKA公司製)、IRGANOX(登錄商標)1010、IRGANOX 1035、IRGANOX 1076、IRGANOX 1135、TINUVIN(登錄商標)111FDL、TINUVIN 123、TINUVIN 144、TINUVIN 152、TINUVIN 292、TINUVIN 5100(皆為Ciba Japan公司製)等。

作為過氧化物分解劑運作之防氧化劑，例如可舉出三苯基亞磷酸鹽等之磷系化合物、季戊四醇四月桂基硫代丙酸鹽、二月桂基硫代二丙酸鹽、二硬脂酸基3,3'-硫代二丙酸鹽等之硫黃系化合物等。

過氧化物分解劑亦可為市售品，例如可舉出Adekastab TPP(ADEKA公司製)、Mark AO-412S(Adeka·Agus化學公司製)、Sumilizer(登錄商標)TPS(住友化學公司製)等。此般防氧化劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用。

本發明所用之感光性樹脂組成物中，除防氧化劑以外

，亦可使用紫外線吸收劑。

此般紫外線吸收劑，可舉出二苯甲酮衍生物、苄酸鹽衍生物、苯并三唑衍生物、三嗪衍生物、苯并噁唑衍生物、肉桂酸鹽衍生物、鄰胺苯甲酸鹽衍生物、二苄醯基甲烷衍生物等。

二苯甲酮衍生物，例如可舉出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。

苄酸鹽衍生物，例如可舉出2-乙基己基柳酸鹽、苯基柳酸鹽、p-t-丁基苯基柳酸鹽、2,4-二-t-丁基苯基-3,5-二-t-丁基-4-羥基苄酸鹽及十六基-3,5-二-t-丁基-4-羥基苄酸鹽等。

苯并三唑衍生物，例如可舉出2-(2'-羥基-5'-t-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'-t-丁基-5'-甲基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-3',5'-二-t-丁基苯基)-5-氯苯并三唑、2-(2'-羥基-5'-甲基苯基)苯并三唑及2-(2'-羥基-3',5'-二-t-戊基苯基)苯并三唑等。

三嗪衍生物，例如可舉出羥基苯基三嗪、雙乙基己基氧基酚甲氧基苯基三嗪等。

紫外線吸收劑亦可為市售品，例如可舉出TINUVI PS、TINUVIN 99-2、TINUVIN 109、TINUVIN 384-2、TINUVIN 900、TINUVIN 928、TINUVIN 1130、TINUVIN 400、TINUVIN 405、TINUVIN 460、TINUVIN 479（皆為

Ciba Japan公司製)等。此般紫外線吸收劑可單獨使用1種或將2種以上組合使用，亦可藉由與防氧化劑併用，而謀求由本發明之感光性樹脂組成物所得之成形物之安定化。

本發明所用之感光性樹脂組成物，更可因應必要，亦可配合公知之熱聚合禁止劑、微粉二氧化矽、有機膨土、蒙脫石等之公知之增黏劑、聚矽氧系、氟系、高分子系等之消泡劑及／或調平劑、咪唑系、噁唑系、三唑系等之矽烷耦合劑、防氧化劑、防銹劑等之公知之添加劑類。

熱聚合禁止劑係爲了防止聚合性化合物之熱性聚合或經時性聚合而可使用。熱聚合禁止劑例如可舉出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、氯化銅、吩噻嗪、氫醌、萘基胺、β-萘酚、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-鄰甲苯胺、亞甲基藍、銅與有機螯合劑反應物、柳酸甲酯、及吩噻嗪、亞硝基化合物、亞硝基化合物與Al之螯合等。

本發明所用之感光性樹脂組成物中，爲了提升層間之密著性、或形成之樹脂絕緣層與基板之密著性，可使用密著促進劑。特別係藉由對與基底相接之第1感光性樹脂層(L1)添加密著促進劑，而可發現可抑制PCT時之剝離變爲可能。此般密著促進劑例，例如有苯并咪唑、苯并噁唑、苯并噻唑、3-嗎啉甲基-1-苯基-三唑-2-硫酮、5-胺基-3-嗎啉甲基-噻唑-2-硫酮、三唑、四唑、苯并三唑、羧基苯

并三唑、胺基含有苯并三唑、矽烷耦合劑等。

又，本發明所用之感光性樹脂組成物，亦可配合難燃劑。難燃劑可使用慣用公知之磷酸鹽、磷酸酯衍生物、磷腈化合物等之磷化合物。此等難燃劑即使添加至任一層亦無問題，添加至任一之一層亦無妨。較佳係以磷元素濃度在不超過全部層中之3%之範圍為理想。

本發明之層合構造物可藉由如前述般之方法，將感光性樹脂組成物直接塗佈於基板上並乾燥形成感光性樹脂層，或在載體薄膜上將感光性樹脂組成物藉由刮刀塗佈、唇口塗佈、缺角輪塗佈、薄膜塗佈等之適宜方法，均等地塗佈並乾燥，而形成具有前述之無機填料之含有比例剖面的感光性樹脂層，較佳為預先製作於其上層合有覆蓋薄膜之感光性乾膜，將任一方之薄膜（覆蓋薄膜或載體薄膜）剝離後，使無機填料之含有比例為低之表面側面向基板並將此重疊於基板上，藉由使用層合機等使其貼合於基板，而形成感光性樹脂層亦可。尚且，例如在圖2所示般之2層構造之感光性乾膜之情況時，載體薄膜上可依不含有無機填料或含有比例為低之第1感光性樹脂層（L1）及無機填料之含有比例為高之第2感光性樹脂層（L2）之順序形成，亦可依第2感光性樹脂層（L2）及第1感光性樹脂層（L1）之順序形成，在貼於基板上時，將不含有無機填料或含有比例為低之第1感光性樹脂層（L1）側之薄膜剝離，貼合於基板上即可。又，殘留之一面之薄膜（載體薄膜或覆蓋薄膜）係在後述之曝光之前或後予以剝離即可。此等方式

在2層以上之多層構造時亦為相同。

感光性樹脂層之全膜厚係以 $100\mu\text{m}$ 以下為佳，例如圖2所示般之2層構造時，係以使不含有無機填料或其含有比例為低之第1感光性樹脂層（L1）為 $1\sim 50\mu\text{m}$ ，而無機填料之含有比例為高之第2感光性樹脂層（L2）為 $1\sim 50\mu\text{m}$ 之厚度為佳。全感光性樹脂層之厚度係以 $5\sim 50\mu\text{m}$ 為佳，第1感光性層（L1）與第2感光性樹脂層（L2）之比率係以 $1:9\sim 9:1$ 之範圍為佳。又，若使層合基材之電路之厚度配合第1感光性樹脂層（L1）之厚度，或使變厚數 μm ，因全部之電路會被密著性、流動性良好之第1感光性樹脂層（L1）所披覆，而耐PCT性或平坦性變得良好，故為佳。尚且，2層以上之多層構造時，各層之膜厚可為相同亦可為相異，各層之膜厚為相同時，由於可較易設計無機填料之含有比例剖面，故為佳。

載體薄膜例如可使用 $2\sim 150\mu\text{m}$ 厚度之對酞酸乙二酯等之聚酯薄膜等之熱可塑性薄膜。

覆蓋薄膜可使用聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等，以與抗焊劑層之接著力比載體薄膜小者為佳。

前述基板除可使用預先形成有電路之印刷配線板或可撓性印刷配線板以外，亦可使用紙-酚樹脂、紙-環氧樹脂、玻璃佈-環氧樹脂、玻璃-聚醯亞胺、玻璃佈／不織佈-環氧樹脂、玻璃佈／紙-環氧樹脂、合成纖維-環氧樹脂、氟樹脂、聚乙烯、PPO、氰酸酯等之使用複合材之全等級（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。

其次，將於基板上所形成之具有如前述般之無機填料之含有比例剖面的感光性樹脂層，藉由接觸式（或非接觸方式），透過形成有圖型之光罩，藉由活性能量線選擇性地曝光或藉由雷射直接曝光機進行直接圖型曝光。感光性樹脂層之曝光部（被活性能量線所照射之部分）硬化。

活性能量線照射所使用之曝光機，可使用直接描繪裝置（例如由電腦之CAD資料以直接雷射描繪圖像之雷射直接描繪裝置）、搭載金屬鹵素燈之曝光機、搭載（超）高壓水銀燈之曝光機、搭載水銀短弧燈之曝光機、或使用（超）高壓水銀燈等之紫外線燈之直接描繪裝置。

活性能量線係以使用最大波長在350~410nm之範圍的雷射光為佳。藉由使最大波長在此範圍，可藉光聚合起始劑有效率地生成自由基。若使用此範圍之雷射光，則氣體雷射、固體雷射之任一者皆可。又，其曝光量雖依據膜厚等而相異，一般可在5~500mJ/cm²，較佳為10~300mJ/cm²之範圍內。

直接描繪裝置，例如可使用日本Orbotech公司製、Pentax公司製等者，只要係振盪最大波長為350~410nm之雷射光的裝置，皆可使用任何之裝置。

且，隨後藉由將感光性樹脂層曝光，使曝光部（被活性能量線所照射之部分）硬化後，未曝光部經由稀鹼水溶液（例如，0.3~3wt%碳酸鈉水溶液）而顯像，形成硬化皮膜層（圖型）。

此時，顯像方法可使用浸漬法、噴淋法、噴霧法、刷漆法等。又，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、胺類等之鹼水溶液。

並且，在感光性樹脂層含有熱硬化成分時，例如藉由加熱至約140~180℃之溫度使其熱硬化，含羧基之樹脂之羧基，與例如於分子中具有複數之環狀醚基及／或環狀硫醚基之熱硬化成分反應，而可形成耐熱性、耐藥品性、耐吸濕性、密著性、電特性等之諸特性皆優之硬化皮膜層（圖型）。

〔實施例〕

以下展示實施例及比較例具體地說明關於本發明，但本發明自始係為不受下述實施例所限定者。尚且，以下中之「份」及「%」，在無特別界定時皆為質量基準。

合成例 1

對具備溫度計、氮導入裝置兼環氧烷烴導入裝置及攪拌裝置之高壓釜，添加酚醛型甲酚樹脂（商品名「Shonol CRG951」、昭和高分子（股）製、OH當量：119.4）119.4份、氫氧化鉀1.19份及甲苯119.4份，攪拌同時將系統內以氮取代，並加熱昇溫。其次，使環氧丙烷63.8份徐徐滴入，以125~132℃、0~4.8kg/cm²使其反應16小時。其後，冷卻至室溫，對此反應溶液添加89%磷酸1.56份並混合，以氫氧化鉀中和，而得到不揮發分62.1%、羥基價為

182.2g / eq.之酚醛型甲酚樹脂之環氧丙烷反應溶液。而此係酚性羥基每1當量加成有平均1.08莫耳之環氧烷烴者。

將所得之酚醛型甲酚樹脂之環氧烷烴反應溶液293.0份、丙烯酸43.2份、甲磺酸11.53份、甲基氫醌0.18份及甲苯252.9份加入於具備攪拌機、溫度計及空氣吹入管的反應器，將空氣以10ml / 分之速度吹入，攪拌同時使其以110℃反應12小時。由反應所生成之水作為與甲苯之共沸混合物而餾出12.6份之水。其後，冷卻至室溫，將所得之反應溶液以15%氫氧化鈉水溶液35.35份進行中和，其次進行水洗。其後，在蒸發器中使甲苯由二乙二醇單乙基乙酸酯118.1份取代並餾去，得到酚醛型丙烯酸酯樹脂溶液。其次，將所得之酚醛型丙烯酸酯樹脂溶液332.5份及三苯基磷1.22份加入於具備攪拌器、溫度計及空氣吹入管之反應器，使空氣以10ml / 分之速度吹入，攪拌之同時徐徐添加四氫酞酸酐60.8份，以95~101℃使其反應6小時，冷卻後取出。藉此，得到不揮發分65%、固形物之酸價87.7mgKOH / g之含羧基之感光性樹脂溶液（以下，略稱為A-1）。

合成例2

將甲酚酚醛型環氧樹脂（Epiclon N-695、DIC（股）製、環氧當量220）330g加入於具備氣體導入管、攪拌裝置、冷卻管及溫度計之燒瓶，添加卡必醇乙酸酯340g，加熱溶解，添加氫醌0.46g與三苯基磷1.38g。將此混合物加

熱至 95~105℃，使丙烯酸 108g 徐徐滴入，使其反應 16 小時。使此反應生成物冷卻至 80~90℃，加入四氫酞酸酐 68g，使其反應 8 小時後，使其冷卻。藉此，得到固形物之酸價 50mgKOH / g、不揮發分 60% 之含羧基之感光性樹脂溶液（以下，略稱為 A-4）。

光硬化性熱硬化性樹脂組成物例 1~14

使用上述合成例之樹脂溶液，以下述表 1 所示之各種成分與表 1 所示之比例（質量份）進行配合，於攪拌機中預先混合後，以三輥研磨機進行混練，調製成抗焊劑用光硬化性熱硬化性樹脂組成物。

表 1

| 組成 (質量份) | 光硬化性熱硬化性樹脂組成物例 | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|----------------|------|------|------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 |
| A-1 | 154 | 154 | | | | 154 | 154 | | 154 | 154 | | 154 | 154 | 154 |
| A-2 ^{*1} | | | 154 | | | | | 154 | | | | | | |
| A-3 ^{*2} | | | | 154 | | | | | | | 154 | | | |
| A-4 | | | | | 167 | | | | | | | | | |
| OXE-02 ^{*3} | | | | | | | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| NCI-831 ^{*4} | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | | | | | | | | |
| TPO ^{*5} | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 滑石 ^{*6} 折射率：1.57 | | 10 | | | | | 300 | 270 | 150 | | 150 | | 20 | |
| 硫酸鋇 ^{*7} 折射率：1.64 | | 70 | 100 | | | | | | 50 | 100 | | | | |
| 氫氧化鋁 ^{*8} 折射率：1.57 | | | | | | | | | | | | | 100 | |
| 氫氧化鎂 ^{*9} 折射率：1.58 | | | | | | | | | | | | | | 100 |
| 水鋁土 ^{*10} 折射率：1.62 | | | 20 | | | | | | | | | | | |
| 二氧化矽 ^{*11} 折射率：1.45 | | 30 | | 50 | | | | 30 | 50 | | | | 30 | |
| Aktisil AM ^{*12} 折射率：1.55 | 230 | | | | | 500 | | | 50 | 250 | 200 | 300 | 150 | 200 |
| 水滑石 ^{*13} 折射率：1.50 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 5 | 5 |
| PB3600 ^{*14} | | | | | | | | | | | | | 10 | 50 |
| AccelM ^{*15} | 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 |
| Zisnet F ^{*16} | 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 |
| Karenz MTBD1 ^{*17} | | | | | | | | | | | | | | 0.1 |
| YX-4000 ^{*18} | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | |
| YSLV-80XY ^{*19} | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 10 | |
| 三聚氰胺 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 3 | 3 |
| Irganox 1010 ^{*20} | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 1 | 2 |
| TPA-B80E ^{*21} | 2 | | | | | | | | | | | | | |
| 藍顏料 ^{*22} | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 黃顏料 ^{*23} | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| DPHA ^{*24} | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 | 15 |
| A-DCP ^{*25} | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 |
| 不揮發成分全體量之 填料含有量(容量%) | 35.3 | 19.5 | 17.6 | 15.4 | 3.7 | 53.3 | 40.3 | 41.1 | 40.5 | 42.1 | 44.4 | 41.2 | 42.2 | 40.1 |
| 線熱膨脹係數(ppm) | 35 | 45 | 50 | 55 | 60 | 19 | 15 | 20 | 25 | 30 | 25 | 30 | 30 | 30 |

前述表1中之各註記數字之意義為如以下般。

- *1 : ZFR-1401H (不揮發分 65.0%、固形分酸價 100mgKOH/g、日本化藥(股)製)
 - *2 : ZCR-1601H (不揮發分 65.0%、固形分酸價 100mgKOH/g、日本化藥(股)製)
 - *3 : 乙酮, 1-[9-乙基-6-(2-甲基苄醯基)-9H-咪唑-3-基] 1,1-(O-乙醯基肟) (Ciba Japan公司製)
 - *4 : Adeka ARKLS NCI-831 (股份有限公司 ADEKA公司製)
 - *5 : Lucirin TPO (BASF公司製)
 - *6 : 日本滑石(股)製 K-1 (折射率: 1.57)
 - *7 : 堺化學工業(股)製 B-33 (折射率: 1.64)
 - *8 : 昭和電工(股)製 HIGILITE H-42M (折射率: 1.57)
 -)
 - *9 : 堺化學工業(股)製 MGZ-3 (折射率: 1.58)
 - *10 : Nabaltec公司製 ACTILOX400SM (折射率: 1.62)
 - *11 : (股) Admatechs製 SO-E2 (折射率: 1.45)
 - *12 : HOFFMANN MINERAL公司製 (折射率: 1.55)
- (由球狀之二氧化矽與板狀之高嶺石所構成之化合物的矽麗粉之胺基矽烷耦合材處理品)
- *13 : 協和化學工業(股)製 DHT-4A (折射率: 1.50)
 - *14 : 環氧化聚丁二烯 (分子量: 3000、環氧當量: 200、戴爾化學工業(股)製)
 - *15 : 2-巯基苯并噻唑 (川口化學工業(股)製)

- *16 : 2,4,6-三巰基-s-三嗪 (三協化成(股)製)
- *17 : 1,4-雙(3-巰基丁醯基氧基)丁烷(昭和電工(股)製)
- *18 : 聯荏酚型環氧樹脂(日本環氧樹脂(股)製)
- *19 : 雙酚型環氧樹脂(東都化成(股)製)
- *20 : 防氧化劑(Ciba Japan公司製)
- *21 : 封閉異氰酸酯(旭化成化學(股)製)
- *22 : C.I.Pigment Blue 15:3
- *23 : C.I.Pigment Yellow 147
- *24 : 二季戊四醇六丙烯酸酯(日本化藥(股)製)
- *25 : 三環癸烷二甲醇二丙烯酸酯(新中村化學工業(股)製)

線熱膨脹係數：

使3mm×10mm尺寸之硬化皮膜在Seiko Instruments公司製TMA6100中附加10g之荷重，同時以一定之昇溫速度在0℃-260℃之溫度範圍進行拉伸試驗。從溫度對硬化皮膜之延伸量算出線熱膨脹係數。

感光性乾膜之製作：

實施例1~13

使用上述光硬化性熱硬化性樹脂組成物例1~14，以下述表2所示之組合，形成膜厚10μm的與基板相接之第1感光性樹脂層(L1)，膜厚10μm的與該第1感光性樹脂層(L1

) 相接之第2感光性樹脂層 (L2) ，而製成可形成圖型之具有2層構造之感光性樹脂層的感光性乾膜。尚且，感光性乾膜係在作為載體薄膜之38 μ m厚度之聚酯薄膜上，將上述L2層用之組成物，以80 $^{\circ}$ C乾燥20分後，使用塗覆機以使膜厚能成為10 μ m般進行塗佈，更且，於L2層之上，將L1層用之組成物以80 $^{\circ}$ C乾燥20分乾燥後，使用塗覆機以膜厚能成為10 μ m般進行塗佈後，放置冷卻至室溫而製成。

表 2

| 光硬化性熱硬化性 樹脂組成物例 | 實施例 | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|-----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| 1 | L1 | | | | | L1 | | | | | | | |
| 2 | | L1 | | | | | L1 | L1 | L1 | L1 | L1 | L1 | L1 |
| 3 | | | L1 | | | | | | | | | | |
| 4 | | | | L1 | | | | | | | | | |
| 5 | | | | | L1 | | | | | | | | |
| 6 | | | | | | L2 | | | | | | | |
| 7 | | | | | | | L2 | | | | | | |
| 8 | | | | | | | | L2 | | | | | |
| 9 | | | | | | | | | L2 | | | | |
| 10 | | | | | | | | | | L2 | | | |
| 11 | | | | | | | | | | | L2 | | |
| 12 | L2 | L2 | L2 | L2 | L2 | | | | | | | | |
| 13 | | | | | | | | | | | | L2 | |
| 14 | | | | | | | | | | | | | L2 |

比較例 1~3

使用上述光硬化性熱硬化性樹脂組成物例4、8，以下述表3所示之組合，與前述各實施例同樣地進行，形成膜厚10 μ m之與基板相接之第1感光性樹脂層 (L1) ，膜厚10 μ m之與該第1感光性樹脂層 (L1) 相接之第2感光性樹脂層 (L2) ，而製成可形成圖型至具有2層構造之感光性樹脂層的感光性乾膜。但，在比較例2、3之情況時，使用

上述光硬化性熱硬化性樹脂組成物例 4 或 8，僅將與被著體相接之第 1 感光性樹脂層（L1）以膜厚 20 μm 形成。

表 3

| 光硬化性熱硬化性樹脂組成物例 | 比較例 | | |
|----------------|-----|----|----|
| | 1 | 2 | 3 |
| 4 | L2 | | L1 |
| 8 | L1 | L1 | |

特性試驗：

準備形成有銅厚 15 μm 之電路的單面印刷配線基板，使用 Mec（股）製 CZ8100 進行前處理。在此等基板上，使用前述各實施例及比較例之感光性乾膜，藉由使 L1 層與基板相接，使用真空層合機進行貼合，於基板上形成 L1 層與 L2 層依此順序層合之 2 層構造之樹脂絕緣層。對此基板，使用搭載高壓水銀燈之曝光裝置，以最佳曝光量曝光抗焊劑圖型後，將載體薄膜剝離，藉由 30 $^{\circ}\text{C}$ 之 1wt% 碳酸鈉水溶液以噴壓 0.2MPa 之條件進行 90 秒鐘顯像，而得到抗蝕圖型。使此基板在 UV 輸送爐中以累積曝光量 1000mJ/cm² 之條件照射紫外線照射後，以 160 $^{\circ}\text{C}$ 加熱 60 分鐘硬化。對所得之印刷基板（評價基板）進行評價如以下般之特性。

< 焊劑耐熱性 >

將塗佈有松香系助溶劑之評價基板浸漬於預先設定至 260 $^{\circ}\text{C}$ 之焊劑槽，以改質醇將助溶劑洗淨後，以目視評價

關於抗蝕層之膨脹及剝離。判定基準如以下般。

- ◎：重復6次以上10秒鐘浸漬亦無發現剝離。
- ：重復3次以上10秒鐘浸漬亦無發現剝離。
- △：重復3次10秒鐘浸漬後有些許剝離。
- x：重復10秒鐘浸漬3次以內則有抗蝕層膨脹、剝離。

< 無電解鍍金耐性 >

使用市售品之無電解鍍鎳浴及無電解鍍金浴，以鎳 $0.5\mu\text{m}$ 、金 $0.03\mu\text{m}$ 之條件進行電鍍，藉由膠帶剝離，進行評價有無抗蝕層之剝離或有無鍍液之滲入後，藉由膠帶剝離評價有無抗蝕層之剝離。判定基準為如以下般。

- ◎：無發現滲入、剝離。
- ：於電鍍後確認到些許滲入，以膠著剝離後無剝離。
- △：電鍍後僅發現些微滲入，膠帶剝離後亦發現剝離。
- x：電鍍後有剝離。

< PCT耐性 >

將上述無電解鍍金之評價基板放入 121°C 、2氣壓、濕度100%之高壓高溫高濕槽300小時，將硬化皮膜之狀態變化藉以下之評價基準進行評價。

- ◎：無顯著膨脹、變色。
- ：無顯著剝離。有一部分剝離或變色。
- x：有顯著膨脹、變色。

< 耐龜裂性 >

對上述無電解鍍金之評價基板施加 -65℃下30分鐘、150℃下30分鐘為一循環之熱履歷，經過2000循環後，以光學顯微鏡觀察硬化皮膜之狀態。

- ◎：無龜裂產生。
- △：有龜裂產生。
- x：顯著龜裂產生。

< 解像性 >

解像性評價用使用具有導通孔開口徑80μm之負片作為負型遮罩，以1000倍之掃描型電子顯微鏡（SEM）觀察抗焊劑開口部之底徑及測定長度，藉以下之評價基準進行評價。

- ◎：底徑為70~80μm。
- ：底徑為50μm以上而未滿70μm。
- x：底徑未滿50μm。

< 剝離強度 >

上述評價基板作成條件中，取代形成有電路之基板，對18μm之銅箔同樣地以CZ8100進行處理，於其面上，使用前述各實施例及比較例之感光性乾膜分別層合L1層與L2層，且同樣地準備評價基板。對已完成之絕緣層塗佈2液性環氧系接著劑（Araldite）於絕緣層側，將其翻面，貼合於已全面蝕刻1.6mmt之銅之FR-4基板後使其硬化。硬化

後，將接著於絕緣層之銅箔切出1cm寬度，以90度之角度剝離進行試驗，以剝離強度計求取剝離強度。

◎：6N以上。

△：3N以上，未滿6N。

x：未滿3N。

將上述各試驗之結果整體表示於表4。

表 4

| 特 性 | 實施例 | | | | | | | | | | | | | 比較例 | | |
|---------|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|-----|---|---|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 1 | 2 | 3 |
| 焊劑耐熱性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| 無電解鍍金耐性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | △ | ○ |
| PCT耐性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | x | x | ○ |
| 耐龜裂性 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | △ |
| 解像性 | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| 剝離強度 | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | x | x | ◎ |

比較例 4

於組成物7之配合中，將滑石全部改為球狀二氧化矽，並且與比較例2同樣地製成單層之薄膜，其無電解鍍金耐性為△，PCT耐性為x，此外解像性亦為x。

如前述表4所示般，在將與基板相接之第1感光性樹脂層（L1）以無機填料含有量為未滿38容量%之光硬化性熱硬化性樹脂組成物例1~5進行製作，並將與該第1感光性樹脂層（L1）相接之第2感光性樹脂層（L2）以無機填料含有量為38~60容量%之光硬化性熱硬化性樹脂組成物例6~14進行製作而成之各實施例之情況時，焊劑耐熱性、無電解鍍金耐性、PCT耐性、耐龜裂性、解像性之任一者皆無問

題，但與此相反的，在將與基板相接之第1感光性樹脂層（L1）以無機填料含有量為38~60容量%之光硬化性熱硬化性樹脂組成物例8進行製作，並將與該第1感光性樹脂層（L1）相接之第2感光性樹脂層（L2）以無機填料含有量未滿38容量%之光硬化性熱硬化性樹脂組成物例4進行製作而成之比較例1之情況時，與基板之密著性差，PCT耐性拙劣。另一方面，在使無機填料含有量為38~60容量%之光硬化性熱硬化性樹脂組成物例8而僅製作與基板相接之第1感光性樹脂層（L1）而成之比較例2之情況時，PCT耐性拙劣，且無電解鍍金耐性亦差。又，在使用無機填料含有量為未滿38容量%之光硬化性熱硬化性樹脂組成物例4而僅製作與基板相接之第1感光性樹脂層（L1）而成之比較例3之情況時，PCT耐性或無電解鍍金耐性雖無問題，但確認到變為少許拙劣。且線熱膨脹係數為高，在耐龜裂性上亦有問題。

更且，在無機填料含有量為38容量%以上之光硬化性樹脂組成物的組成物7之配合中，將滑石全改變為球狀二氧化矽，並且與比較例2同樣地製成單層之薄膜時，其無電解鍍金耐性、PCT耐性拙劣，且解像性亦為x。

〔產業上之可利用性〕

本發明可適宜用於印刷配線基板等之層合構造物，又，本發明之感光性乾膜可適宜使用作為印刷配線板之抗焊劑或層間樹脂絕緣層等。

【圖式簡單說明】

〔圖1〕模式性地表示本發明之層合構造物之一實施態樣的概略部分剖面圖。

〔圖2〕模式性地表示本發明之層合構造物之別的實施態樣的概略部分剖面圖。

〔圖3〕模式性地表示本發明之層合構造物之其他實施態樣的概略部分剖面圖。

【主要元件符號說明】

1：基板

2：感光性樹脂層（或硬化皮膜層）

3：無機填料

4：導體電路層

L1：第1感光性樹脂層（或第1硬化皮膜層）

L2：第2感光性樹脂層（或第2硬化皮膜層）

L3：第3感光性樹脂層（或第3硬化皮膜層）

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：100103965

※申請日：100年02月01日

※IPC分類：

B32B^{5/14} (2006.01)
 27/40 (2006.01)
 C08K^{3/50} (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

層合構造物及其所用之感光性乾膜

二、中文發明摘要：

一種至少具有基板(1)，與於該基板上所形成之含有無機填料(3)之感光性樹脂層或硬化皮膜層(2)之層合構造物，其可盡可能地維持感光性樹脂層或硬化皮膜層全體之線熱膨脹係數為低之，同時亦無解像性之下降，感光性樹脂層或硬化皮膜層與基板之密著性優良，在PCT時或冷熱循環時不產生剝離，上述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例係為，與上述基板相接之側為低，而遠離上述基板之表面側為高。更適宜為，前述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，自與前述基板相接之側朝向遠離前述基板之表面側為連續性傾斜或階段性逐漸升高。具有上述感光性樹脂層之感光性乾膜可適宜地使用作為印刷配線板之抗焊劑或層間樹脂絕緣層。

201132502

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種層合構造物，其係為至少具有基板，與於該基板上所形成之含有無機填料之感光性樹脂層或硬化皮膜層的層合構造物，其特徵為上述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，在與上述基板相接之側為低，而遠離上述基板之表面側為高。

2. 如請求項1之層合構造物，其中前述感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，自與前述基板相接之側朝向遠離前述基板之表面側為連續性傾斜或階段性逐漸升高。

3. 如請求項1之層合構造物，其中前述感光性樹脂層或硬化皮膜層係由無機填料之含有比例相異之至少2層所構成，相較於與前述基板相接之側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例，遠離前述基板之表面側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例為較高者。

4. 如請求項3之層合構造物，其中與前述基板相接之側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例為未滿不揮發成分全體量之38容量%，而遠離前述基板之表面側之感光性樹脂層或硬化皮膜層中之無機填料之含有比例為不揮發成分全體量之38~60容量%。

5. 如請求項4之層合構造物，其中前述無機填料之含有比例為不揮發成分全體量之38~60容量%的遠離前述基板之表面側之感光性樹脂層之硬化物或硬化皮膜層之線熱膨

脹係數為 $15\sim 35\times 10^{-6}/K$ 。

6. 如請求項 1~5 中任一項之層合構造物，其中前述感光性樹脂層或硬化皮膜層中所含之無機填料之組成係為，在與前述基板相接之側，與遠離前述基板之表面側為相異者。

7. 如請求項 1~5 中任一項之層合構造物，其中前述基板為預先形成有導體電路層之配線基板，前述層合構造物為具有由前述硬化皮膜層所構成之抗焊劑或層間樹脂絕緣層之印刷配線基板。

8. 一種感光性乾膜，其係具有含有貼合於被著物用之無機填料之可形成圖型之感光性樹脂層的感光性乾膜，其特徵為上述感光性樹脂層中之無機填料之含有比例，在與被著物貼合之側為低，而遠離上述被著物之側為高。

9. 如請求項 8 之感光性乾膜，其中前述感光性樹脂層中之無機填料之含有比例，自與前述被著物貼合之側朝向遠離前述被著物之側為連續性傾斜或階段性逐漸升高。

10. 如請求項 8 之感光性乾膜，其中前述感光性樹脂層係由無機填料之含有比例為相異之至少 2 層所構成，與前述被著物貼合之側之感光性樹脂層中之無機填料之含有比例為未滿不揮發成分全體量之 38 容量%，遠離前述被著物之側之感光性樹脂層中之無機填料之含有比例為不揮發成分全體量之 38~60 容量%。

11. 如請求項 8~10 中任一項之感光性乾膜，其中前述感光性樹脂層中所含之無機填料之組成，在與前述被著物貼合之側，與遠離前述被著物之側為相異者。

圖 1

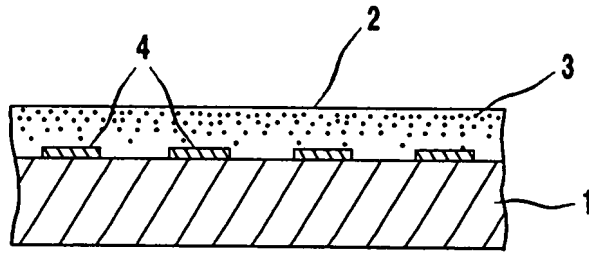


圖 2

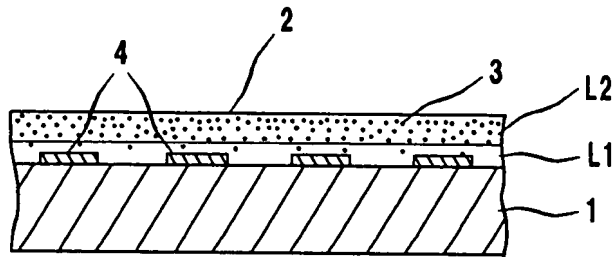
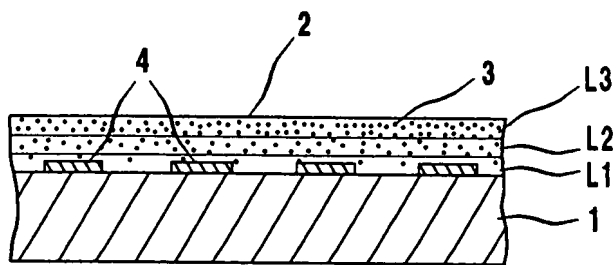


圖 3



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

1：基板

2：感光性樹脂層（或硬化皮膜層）

3：無機填料

4：導體電路層

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