

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/027

G03F 7/004 C08F290/06

C08F299/02 C08F 2/48

C08L 63/10 H05K 3/28

H05K 3/46



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01807477.4

[43] 公开日 2003 年 5 月 28 日

[11] 公开号 CN 1420998A

[22] 申请日 2001.3.28 [21] 申请号 01807477.4

[30] 优先权

[32] 2000. 3. 29 [33] JP [31] 90906/2000

[32] 2000. 12. 7 [33] JP [31] 373410/2000

[86] 国际申请 PCT/JP01/02590 2001. 3. 28

[87] 国际公布 WO01/73510 日 2001. 10. 4

[85] 进入国家阶段日期 2002. 9. 29

[71] 申请人 学校法人神奈川大学

地址 日本神奈川县

共同申请人 太阳油墨制造株式会社

[72] 发明人 小野寺诚也 西久保忠臣 龟山敦

佐佐木正树 日马征智

[74] 专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

代理人 陈建全

权利要求书 6 页 说明书 33 页

[54] 发明名称 光固化性·热固化性树脂组合物、其感光性干薄膜及使用其的图型形成方法

[57] 摘要

一种光固化性·热固化性树脂组合物，其含有(A)一分子中同时具有羧基及至少二个烯属不饱和双键键结的感光性预聚物、(B)聚合引发剂、(C)稀释剂、(D)一分子中具有至少二个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物、及(E)固化促进剂，是可碱显影的，亦可组成单液型。此种光固化性·热固化性树脂组合物及由该组合物所形成的感光性干薄膜、各种抗蚀材料或绝缘材料，尤其用作印刷电路板的阻焊剂、或组装多层印刷电路板的层间绝缘材料等是有用的。

ISSN 1008-4274

1、一种光固化性·热固化性树脂组合物，其特征在于含有：(A) 一分子中同时具有羧基及至少二个烯属不饱和双键键结的感光性预聚物，(B) 聚合引发剂，(C) 稀释剂、(D) 一分子中具有至少二个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物、及(E) 固化促进剂。

2、如权利要求1所述的组合物，其中所述感光性预聚物(A)是选自下列的至少一种预聚物：

(1) 使一分子中具有至少二个环氧基的多官能环氧化合物(a)的环氧基及不饱和单羧酸(b)的羧基进行酯化反应，使生成的羟基再与饱和或不饱和多元酸酐(c)反应而得到的预聚物，

(2) 使(甲基)丙烯酸与由(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯而成的共聚物反应后，再者使饱和或不饱和的多元酸酐(c)反应而得的预聚物，

(3) 使(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸羟烷酯及(甲基)丙烯酸烷酯与(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯的共聚物反应后，再使饱和或不饱和的多元酸酐(c)反应而得的预聚物，

(4) 使(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯与(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸的共聚物部分的反应而得的预聚物，

(5) 使饱和或不饱和的多元酸酐(c)同一分子中具有至少二个环氧基的多官能环氧基化合物(a)和饱和单羧酸(b)与一分子中具有至少二个羟基及具有与环氧基反应的羟基以外的一个其他反应性基的化合物(d)间的反应生成物(I)反应而得到的预聚物，

(6) 使(甲基)丙烯酸羟烷基酯同顺丁烯二酐等不饱和多元酸酐及具有苯乙烯等乙烯基的芳香族烃间的共聚物反应者而得到的预聚物、及

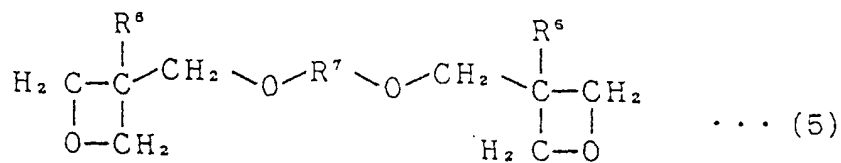
(7) 上述反应物(I)及饱和或不饱和的多元酸酐(c)与含有不

饱和基的单异氰酸酯 (e) 间反应而得的预聚物。

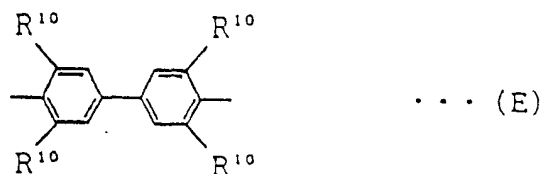
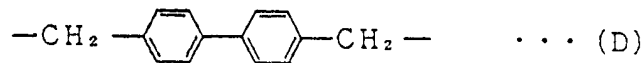
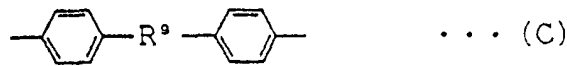
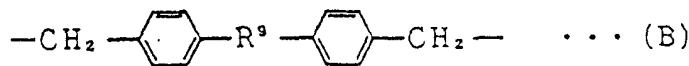
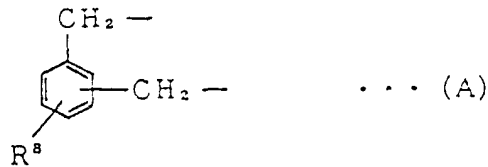
3、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述聚合引发剂 (B) 是光自由基聚合引发剂及/或热自由基聚合引发剂。

4、如权利要求 1 所述的组合物，其中所述稀释剂 (C) 是有机溶剂及/或光聚合性单体。

5、如权利要求 1 至 4 所述的任一项的组合物，其中所述氧杂环丁烷化合物 (D) 是以下述通式 (5) 表示的双氧杂环丁烷化合物：

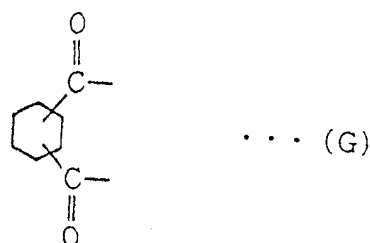
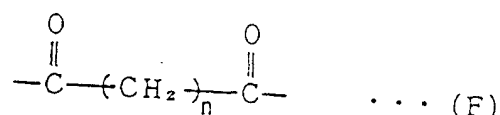


式内， R^6 表示氢原子或碳原子数为 1~6 的烷基， R^7 表示碳原子数为 1~12 的线状或支链状饱和烃类、碳原子数为 1~12 的线状或支链状不饱和烃类，和以下式 (A)、(B)、(C)、(D) 及 (E) 表示的芳香族烃类



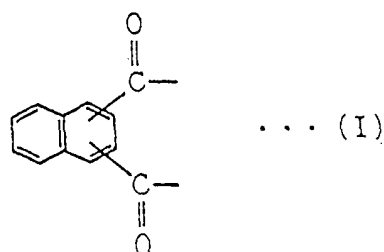
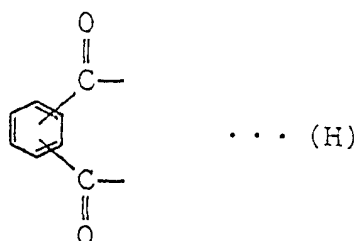
式内， R^8 表示氢原子或碳原子数为 1~12 的烷基、芳香基或芳香烷基、 R^9 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ 、 R^{10} 表示氢原子或碳原子数为 1~6 的烷基，

或以下式 (F) 及 (G) 表示的含有羰基的直链状或环状的亚烷基类、

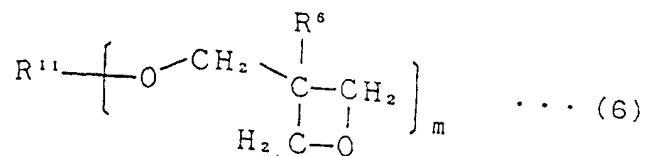


式内， n 表示 1~12 的整数、

或以下式 (H) 及 (I) 表示的含有羰基的芳香族烃类之中选出的二价原子价的基团。



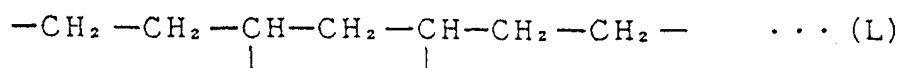
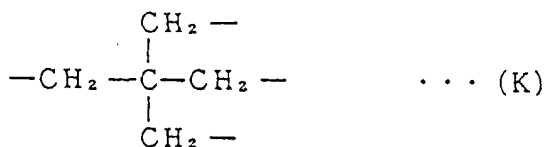
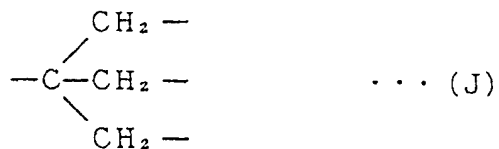
6、如权利要求 1 至 4 所述的任一项的组合物，其中所述氧杂环丁烷化合物 (D) 是以下述通式 (6) 表示的多官能氧杂环丁烷化合物：



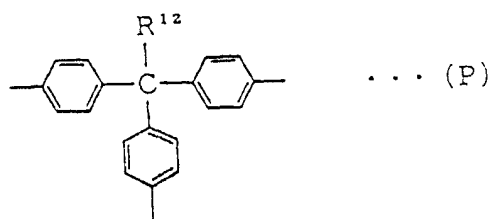
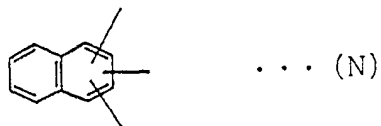
式内， m 表示键结至残基 R^{11} 上的官能基的数，为 3 以上的整数，

R^6 表示氢原子或碳原子数为 1~6 的烷基，

R^{11} 表示含羟基的树脂残基，以下式 (J)、(K) 及 (L) 表示的碳原子数为 1~12 的支链状亚烷基、



或以下式 (M)、(N) 及 (P) 表示的芳香族烃类：



式内 R^{12} 表示氢原子、碳原子数为 1~6 的烷基或芳香基。

7、如权利要求 1 至 4 所述的任一项的组合物，是对所述感光性预聚物 (A) 每 100 质量份，含有聚合引发剂 (B) 0.2~30 质量份、稀释剂 (C) 30~300 质量份，氧杂环丁烷化合物 (D) 5~100 质量份，对氧杂环丁烷化合物 (D) 的氧杂环丁烷基 1 摩尔以 0.1~25 摩尔%含有固化促进剂 (E)。

8、一种印刷电路板，其中采用权利要求 1 的光固化性·热固化性树脂组合物形成阻焊剂。

9、一种多层印刷电路板，其中采用如权利要求 1 所述的光硬性·热固化性树脂组合物形成导体电路层间的绝缘层。

10、一种感光性干薄膜，其特征在于支持薄膜上具有含有至少 (A) 一分子中同时具有羧基及至少二个烯属不饱和双键键结的感光性预聚物，(B) 聚合引发剂，(C) 稀释剂，(D) 一分子中具有至少二个的氧杂环丁烷基的氧杂环烷化合物及 (E) 固化促进剂的光固化性·热固化性树脂组合物的干燥涂膜层。

11、如权利要求 10 所述的感光性干薄膜，其中于所述干燥涂膜层上还层合保护薄膜。

12、如权利要求 10 所述的感光性干薄膜，其中于所述干燥涂膜层之上还具有依序层合的水溶性树脂层及被覆薄膜。

13、一种形成图型的方法，其特征在于使前述权利要求 10 所述的感光性干薄膜附着于欲形成图型的基材上至成干燥涂膜层接触，将支持薄膜剥离后，通过图型光掩模并曝光，其次进行显影，去除未曝光部分。

14、一种形成图型的方法，其特征在于使前述权利要求 11 所述的感光性干薄膜附着于剥离保护薄膜且欲形成图型的基材上至成干燥涂膜层接触，将支持薄膜剥离后，通过图型光掩模并曝光，其次进行显影，去除未曝光部分而成。

15、一种印刷电路板，其中采用如权利要求 10 所述的感光性干薄

膜形成阻焊剂。

16、一种多层印刷电路板，其中采用如权利要求 10 所述的感光性干薄膜形成导体电路层间的绝缘层。

光固化性·热固化性树脂组合物、其感光性干薄膜 及使用其的图型形成方法

技术领域

本发明涉及光固化性·热固化性树脂组合物及由该组合物形成的感光性干薄膜，尤其涉及适于民生用乃至产业用印刷电路板的阻焊剂等形成上的光固化性·热固化性树脂组合物、及适于电路基板的制造及对电子组件的实际安装等应用上的感光性干薄膜。本发明还涉及使用此种光固化性·热固化性树脂组合物或使用感光性干薄膜的图型形成方法。

背景技术

通常于民生用以至产业用印刷电路板，在电子零件实际安装时供给焊锡之际，以防止焊锡的附着至不需要部分或保护电路为目的，可使阻焊剂形成。至于此阻焊剂用树脂组合物，从高精度度、高密度的观点以用微影法形成图型的显影型阻焊剂组合物是予推广，其中以对环境的顾虑，由成本方面采用稀碱性水溶液的碱显影型的阻焊剂组合物即成为主流。

于此种阻焊剂组合物内，为使焊锡耐热性等提高，通常含有具二个以上的环氧基的多官能环氧化合物作为热固化性成分。然而，此多官能环氧化合物由于反应性较高，含有此化合物的光固化性·热固化性树脂组合物，是保存寿命短，涂布至电路板空白板上容易增粘，故欲组成单液型是有困难的。因此，以多官能环氧化合物为主体的固化剂溶液及以感光性预聚物为主体，组成于其中配合固化性促进剂等主剂溶液的双液型，使用时必须混合，在作业性方面上是问题所在。

又，含有多官能环氧化合物的光固化性·热固化性树脂组合物，若

薄膜之类的形态时，则保存寿命会变短，有在 0℃ 以下进行冷冻保存的必要性。亦即，室温保存性方面是有问题存在。而且在使用此种干薄膜之际，必须将温度回到至室温，在作业性方面亦有问题。

再者，含有多官能环氧基化合物的光固化性·热固化性树脂组合物，是涂布于基材上，曝光、显影后，通过使加热固化，利用多官能环氧化合物的交联反应虽可得硬度等特性优越的固化涂膜，但是相反的若交联过度进行时则涂膜生成固化收缩，有生成龟裂的情形。

因此，本发明的目的，是提供无上述缺点，热固化时亦无生成固化收缩的顾虑，可形成耐热性、粘附性、电气绝缘性等各种特性优越的固化涂膜，由而可谋求绝缘可靠性的提高，又保存稳定性优越且可组成单液型的可碱显影型的光固化性·热固化性树脂组合物。

本发明的另一目的，是提供由可形成耐热性、粘附性、电气绝缘性等各种特性优越的固化涂膜的可室温保存的碱显影型的光固化性·热固化性树脂组合物而成的感光性干薄膜。

本发明的目的，是提供上述的光固化性·热固化性树脂组合物或感光性干薄膜的图型形成方法及由此形成有阻焊剂图型的印刷电路板。

发明内容

为达成前述目的，根据本发明的第一方面时，是提供以含有 (A) 一分子中同时具有羧基及至少二个烯属不饱和双键键结的感光性预聚物、(B) 聚合引发剂、(C) 稀释剂、(D) 一分子中具有至少二个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物、及(E) 固化促进剂为特征的光固化性·热固化性树脂组合物。

上述光固化性·热固化性树脂组合物，是含有以具有四元环的氧杂环丁烷基，于热固化时与感光性预聚物 (A) 的羧基反应主要产生一级羟基的多官能氧杂环丁烷化合物 (D) 作为热固化性成分，故且与主要采用发生二级羟基的环氧化合物的情形相比，可得与基板间的附着性优

越的固化涂膜，同时由于是四元环。在反应后有乙烯性单元较多，可得到体积收缩少，韧性优越的，结果耐龟裂性亦优越的固化涂膜。再者，多官能氧杂环丁烷化合物与多官能环氧化合物相比，反应性较慢，故含有此的光固化性·热固化性树脂组合物，在保存寿命长，可组成单液型，又可制作室温保存性优越的感光性干薄膜，在作业性方面上亦是有益的。

根据本发明的第二方面时，是提供以具有至少上述光固化性·热固化性树脂组合物的干燥涂膜层为特征的感光性干薄膜，在较合适的实施方案中，是在上述干燥涂膜层上，再层合以保护薄膜。

上述的感光性干薄膜是微细图型形成性优良的、同时保存稳定性、显影性优越、耐龟裂性（韧性）、粘附性、硬度等各种特性也优良。

根据本发明的第三方面时，是提供图型形成方法，其一种实施方案是使上述感光性干薄膜附着于欲形成图型的基材上至接触干燥涂膜层，已剥离支持薄膜后，通过图型光掩模并于曝光，其次进行显影。去除未曝光部分为特征，于上述干燥涂膜层上再予层合保护薄膜的感光性干薄膜的情形，已剥离保护薄膜后，如上述使附着于欲形成图型于基材上至接触干燥涂膜层，剥离支持薄膜后，与上述同样的进行曝光、显影。采用光固化性·热固化性树脂组合物时，将此涂布于欲形成图型的基材上，经干燥后，经过图型光掩模并于曝光，其次进行显影、去除未曝光部分，通过此种方法，可作业性良好地形成阻焊剂图型等指定的树脂绝缘图型。

根据本发明的第四方面时，如上述可提供阻焊剂图型由上述形成的印刷电路板。

实施发明的最佳形态

本发明人等是为解决上述课题，经精心检讨的结果，发现采用于一分子中同时具有羧基及至少二个烯属不饱和双键键结的感光性预聚物，

同时采用氧杂环丁烷化合物作为热固化性成分，所得的光固化性·热固化性树脂组合物是可利用碱水溶液进行显影，同时可组成单液型，及在曝光、显影后通过加热处理该涂膜，亦无生成固化收缩的顾虑，可形成耐热性、粘附性、电气绝缘性等特性优越的固化涂膜。再者本发明人等，由上述光固化性·热固化性树脂组合物可制作出可室温保存的保存寿命优越的感光性干薄膜，及将构成此感光性干薄膜的干燥涂膜层（感光性层）转印至基板上，在曝光、显影后通过加热处理，与上述同样的发现可形成无生成固化收缩的顾虑，且耐热性、粘附性、电气绝缘性等特性优越的固化涂膜。

亦即，本发明的光固化性·热固化性树脂组合物，是采用具有四元环的氧杂环丁烷基，且此在热固化时与感光性预聚物（A）的羧基反应，主要产生一级羟基的氧杂环丁烷化合物（D）作为热固化性成分，与主要产生二级羟基的多官能环氧基化合物的情形比较，可得与基板间的附着性优越的固化涂膜，同时，四元环在反应后有亚乙基单元较多，体积收缩少、韧性优越，结果亦可得耐龟裂性优越的固化涂膜。又多官能氧杂环丁烷化合物与多官能环氧基化合物相比，反应性较慢，故含有此化合物的光固化性·热固化性树脂组合物是保存寿命长，可组成单液型，又可制作出可室温保存的感光性干薄膜，通过采用此种单液型的光固化性·热固化性树脂组合物或感光性干薄膜，在作业性方面亦是有利的。再者，通过氧杂环丁烷化合物的制法，亦可得达成绝缘可靠性更加提高的效果。

以下详细说明本发明。首先作为前述（A）成分，只要于一分子中同时具有羧基及至少二个烯属不饱和键结的感光性预聚物（寡聚体或聚合物）时，则可完全使用，虽并非为特定者所限定，但是以下列的感光性预聚物为优选。

（1）使一分子中具有至少二个环氧基的多官能环氧化合物（a）的环氧基及不饱和单羧酸（b）的羧基进行酯化反应（全酯化或部份酯化，

优选为全酯化),使生成的羧基再与饱和或不饱和多元酸酐(c)反应者,

(2)使(甲基)丙烯酸与由(甲)基丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯而成的共聚物反应后,再者使饱和或不饱和的多元酸酐(c)反应者,

(3)使(甲基)丙烯酸与(甲基)丙烯酸羟烷酯及(甲基)丙烯酸烷酯与(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯的共聚物反应后,再使饱和或不饱和的多元酸酐(c)反应者,

(4)使(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯与(甲基)丙烯酸烷酯及(甲基)丙烯酸的共聚物部分的反应者,

(5)使饱和或不饱和的多元酸酐(c)与一分子中具有至少二个环氧基的多官能环氧基化合物(a)与不饱和单羧酸(b)与一分子中具有至少二个的羟基及具有与环氧基反应的羟基以外的一个其他反应性基的化合物(d)间的反应生成物(I)反应者,

(6)使(甲基)丙烯酸羟烷基酯与顺丁烯二酐等不饱和多元酸酐及具有苯乙烯等乙烯基的芳香族烃间的共聚物反应者等含有不饱和基的聚羧酸树脂、及

(7)上述反应物(I)及饱和或不饱和的多元酸酐(c)与含有不饱和基的单异氰酸酯(e)间的反应物等含有不饱和基的聚羧酸氨酯树脂等。

上述的感光性预聚物(A),是于骨干聚合物的侧链上赋与多数的游离羧基者,故含有此感光性预聚物的组合物,是成为可利用稀碱水溶液的显影,同时曝光、显影后藉将涂膜予以加热,于另外加作热固化性配合成分的氧杂环丁烷化合物(D)的氧杂环丁烷基与上述侧链的游离羧基之间引起加成反应,而得涂膜的耐热性、耐溶剂性、耐酸性、粘附性、无电解镀金耐性、电气特性、硬度等各种特性优越的涂膜。又,上述感光性预聚物(A)的酸价,是其种类不同,较合适的范围亦不同,但是需在30~160mg KOH/g的范围,较宜的范围为40~120mg KOH/g。

酸价若比 30mg KOH/g 小时，则对碱水溶液的溶解性变差，反之若比 160mg KOH/g 更大时，则因成为降低固化膜的耐碱性、电气特性等抗蚀的特性的要因，故不论何者均不宜。

前述（1）的树脂是如后述那样，通过使多官能环氧基化合物及不饱和单羧酸的反应生成物、与苯二甲酸酐等二元性酸酐或苯均三酸酐、偏苯四酸酐等芳香族多价羧酸酐类反应而得。此时，多官能环氧基化合物及不饱和单羧酸间的反应生成物的所有的每一个羧基约 0.15 摩尔以上的多元酸酐反应的树脂较合适。且，于树脂一分子中的烯属不饱和键结的存在数较少的情形，光固化会变慢，故以酚醛清漆型环氧化合物为原料较佳，但是以降低油墨的粘度的目的，亦可组合双酚 A 型环氧化合物等使用。

另一方面，前述（2）及（3）的树脂的基底聚合物的共聚物，是如前述采用（甲基）丙烯酸烷基酯及（甲基）丙烯酸缩水甘油基酯、或再以（甲基）丙烯酸羟烷基酯作为单体，利用公知的方法，例如溶液聚合法等共聚合此等而得。前述（甲基）丙烯酸烷基酯，是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯，在此烷基是指碳原子数为 1~6 的脂肪族烃基。至于该（甲基）丙烯酸烷基酯。可举出丙烯酸或甲基丙烯酸的甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、己基等酯，但是并非受此等所限定者。

前述（甲基）丙烯酸羟烷基酯是丙烯酸或甲基丙烯酸的羟烷基酯，在此羟烷基优选为具有一级羟基的碳原子数为 1~6 的脂肪族烃基。此为使前述共聚物与（甲基）丙烯酸反应后，以再使多元酸酐反应之际的反应容易度方面，以选定使用具有一级羟基的（甲基）丙烯酸羟烷基酯作为前述共聚物的单体之一较佳所致。至于具有此种一级羟基的（甲基）丙烯酸羟烷基酯的代表例子，可举出丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸的 2-羟乙酯等，但是并非受此等所限定者。

于成为前述（2）的树脂的基底的共聚物中，（甲基）丙烯酸烷基酯及（甲基）丙烯酸缩水甘油基酯的比率，以摩尔比约 40：60~80：20 为

优选。另一方面，于成为前述（3）的树脂的基底的共聚物，（甲基）丙烯酸羟烷基酯及（甲基）丙烯酸烷基酯的比率，以摩尔比约 10~50: 10~70: 20~60，优选为 15~30: 30~50: 30~50。共聚物中所占的（甲基）丙烯酸缩水甘油基酯的比率若比上述范围更低时，则光固化性降低，故并不宜，另一方面于超过上述范围时，感光性树脂的合成反应未能顺利进行，故并不宜。

于前述（2）~（4）的树脂，由共聚合各单体而得的共聚物的聚合度，是重量平均分子量为约 5,000~70,000，优选为 10,000~60,000 的范围。重量平均分子量若比 5000 小时，则涂膜的指触干燥性变成较易降低，另一方面若比 70000 更大时，则显影性容易降低，故并不宜。且于前述多单体以外，甲基苯乙烯、苯乙烯等乙烯基化合物亦在影响特性的范围内可使用。

前述（5）的树脂的合成反应，是有使不饱和单羧酸（b）（或化合物（d））与多官能环氧化合物（a）反应，其次使化合物（d）（或不饱和单羧酸（b））反应的第一方法，与同时使多官能环氧化合物（a）及不饱和单羧酸（b）与化合物（d）反应的第二方法。任一种方法均可，但是以第二方法为优选。上述反应，对多官能环氧化合物（a）的环氧基一当量，以不饱和单羧酸（b）及化合物（d）的总量计成约 0.8~1.3 摩尔的比率使反应为优选，尤优选为以成约 0.9~1.1 摩尔的比率使反应。不饱和单羧酸（b）及化合物（d）的使用比率，对不饱和单羧酸（b）及化合物（d）的总量 1 摩尔，化合物（d）的使用量优选为约 0.05~0.5 摩尔，尤优选为 0.1~0.3 摩尔。

于上述（5）的树脂的合成反应，反应时以使用后述的有机溶剂或（甲基）丙烯酸卡必醇酯、（甲基）丙烯酸苯氧基乙酯、（甲基）丙烯酸季戊四醇、（甲基）丙烯酸三羟甲基丙烷酯、三（甲基）丙烯酸参（羟乙基）三聚异氰酸酯、六（甲基）丙烯酸二季戊四醇酯等反应性单体类为优选。再者，为使促进反应。以使用催化剂（例如三乙胺、苄基二甲

基胺、氯化甲基三乙基铵、溴化苄基三甲基铵、碘化苄基三甲基铵、三苯基膦、三苯基锑、辛酸铬、辛酸铅等)为优选。该催化剂的使用量,对反应原料混合物优选为约0.1~10质量%。为防止反应中的聚合。优选为使用聚合抑制剂(例如氢醌、甲基氢醌、氢醌单甲醚、儿茶酚、焦棓酚)等,其使用量对反应原料混合物优选为约0.01~1质量%。反应温度优选为约60~150℃,又反应时间优选为约5~60小时,如此可得反应生成物(I)。

其次上述反应生成物(I)及多元酸酐(c)的反应,对前述反应生成物(I)中的羟基,使每1当量羟基反应约0.1~0.9当量多元酸酐(c)为优选。反应温度为约60~150℃为优选,又反应时间约1~10小时为优选。

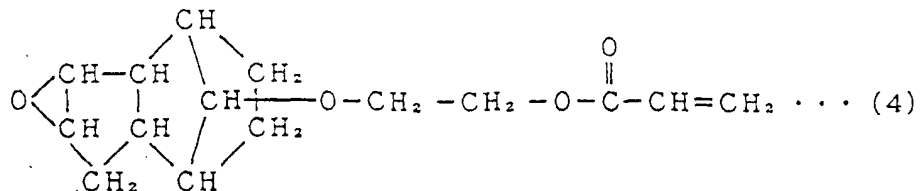
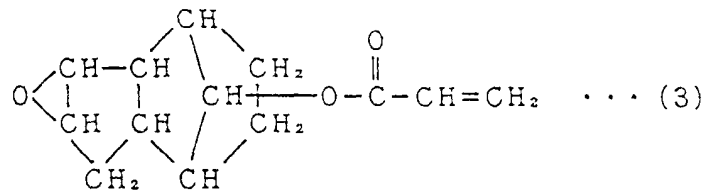
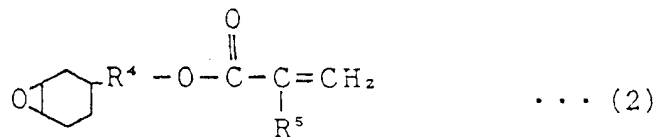
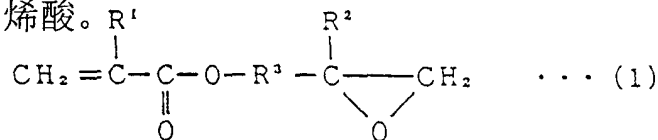
另一方面,前述(7)的含有不饱和基的聚羧酸胺酯树脂的合成反应,是使前述反应生成物(I)及多元酸酐(c)反应,其次使含有不饱和基的单异氰酸酯(e)反应为优选。反应生成物(I)及多元酸酐(c)的反应是通过如前述般进行可使反应,其次对反应生成物(I)及多元酸酐(c)的反应生成物的含有不饱和基的聚羧酸树脂中的羟基,以使每一当量羟基与含有不饱和基单异氰酸酯(e)反应约0.05~0.5当量为优选。反应温度优选为约60~100℃。反应时,优选为少量添加催化剂(例如月桂酸二丁基锡等),反应时间优选为约5~15小时。

前述(1)、(5)及(7)的树脂的合成所用的一分子中具有至少二个环氧基的环氧化合物(a)的具体例子,例如为于酚醛清漆型环氧树脂(例如使酚、甲酚、卤化酚、烷基酚等酚类及甲醛在酸性催化剂下反应而得到的酚醛清漆类、使环氧氯丙烷及/或甲基环氧丙烷反应而得者,至于市售品,有日本化药(股)制造的EOCN-103、EOCN-104S、EOCN-1020、EOCN-1027、EPPN-201、BREN-S; Dow Chemical公司制造的DEN-431、DEN-439;大日本油墨化学工业(股)制造的N-730、N-770、N-865、N-665、N-673、N-695、VH-4150

等、双酚型环氧树脂（例如双酚 A、双酚 F、双酚 S、四溴双酚 A 等双酚类同环氧氯丙烷及/或甲基环氧氯丙烷反应而得者，或使双酚 A 的二缩水甘油基醚与前述双酚类的缩合物与环氧氯丙烷及/或甲基环氧氯丙烷反应而得者等，至于市售品有 Japan Epoxy Resin（股）制造的 Epikote 1004，Epikote 1002；Dow Chemical 公司制造的 DER-330、DER-337 等），参酚甲烷型环氧树脂（例如使参酚甲烷、参甲酚甲烷等与环氧氯丙烷及/或甲基环氧氯丙烷反应而得者。至于市售品：有日本化药（股）制造的 EPPN-501，EPPN-502 等），参（2,3-环氧丙基）、三聚异氰酸酯、联苯基二缩水甘油基醚，其他脂环式，含有胺基的环氧树脂（例如 Deicel 化学工业（股）制造的 Celloxide 2021；三井石油化学工业（股）制造的 Epomik VG-3101；Japan Epoxy Resin（股）制造的 E-1031S；三菱瓦斯化学（股）制造的 TETRAD-X、TETRAD-C；日本曹达（股）制造的 EPB-13，EPB-27 等），共聚合型环氧树脂（例如作为甲基丙烯酸缩水甘油基酯及苯乙烯的共聚物、甲基丙烯酸缩水甘油基酯及苯乙烯与甲基丙烯酸甲酯的共聚物的日本油脂（股）制造的 CP-50M，CP-50S，或甲基丙烯酸缩水甘油基酯及环己基顺丁烯二酰胺等共聚物等）。Cardo 型环氧树脂（例如至于市售品，有新日铁化学（股）制造的 ESF-300 等），杯芳烃型环氧树脂、或具有其他的特殊构造的环氧树脂等。至于尤宜者，例如可举出甲酚酚醛清漆型环氧树脂；线型酚醛清漆型环氧树脂、具有茛骨干的 Cardo 型环氧树脂等。

其次至于前述（1）、（5）及（7）的树脂的合成时所用的不饱和单羧酸（b）的具体例，例如可举出；使丙烯酸、丙烯酸的二聚体、甲基丙烯酸、 β -苯乙基丙烯酸、 β -咪喃基丙烯酸、巴豆酸、 α -氰基桂皮酸、桂皮酸等；及饱和或不饱和二元酸酐及一分子中具有一个羟基的（甲基）丙烯酸酯的反应物或饱和或不饱和二元酸与不饱和单缩水甘油基化合物间的化合物的半酯类、例如琥珀酸酐、顺丁烯二酐、反丁烯二酐、四氢化苯二甲酐、六氢化苯二甲酐、甲基六氢化苯二甲酐、甲基

四氢化苯二甲酐、衣康酸酐、甲基内亚甲基、四氢化苯二甲酸酐等饱和或不饱和二元酸酐、与(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、二(甲基)丙烯酸甘油酯、二(甲基)丙烯酸三羟甲基酯、(甲基)丙烯酸季戊四醇酯、五(甲基)丙烯酸二季戊四醇酯、苯基缩水甘油基醚的(甲基)丙烯酸酯等一分子中具有一个羟基的(甲基)丙烯酸酯类以等摩尔比反应而得的半酯、或饱和或不饱和二元酸(例如琥珀酸、顺丁烯二酸、己二酸、苯二甲酸、四氢化苯二甲酸、衣康酸、反丁烯二酸等)与不饱和单缩水甘油基化合物(例如(甲基)丙烯酸缩水甘油基酯或以下式(1)~(4)表示的化合物等)以等摩尔比反应而得的半酯等。对此等可单独或组合二种以上使用。由光固化性的观点,优选为丙烯酸或甲基丙烯酸,尤优选为丙烯酸。



(式内, R^1 , R^2 及 R^5 各自表示氢原子或甲基, R^3 表示碳原子数为 1~12 脂肪族烃, R^4 表示 $-\text{CH}_2-$ 或 $-\text{CH}_2 - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - (\text{CH}_2)_s -$

前述(1)~(3)及(5)~(7)的树脂合成所用的饱和或不饱和多元酸酐(c),至于代表性者可使用顺丁烯二酐、琥珀酸酐、衣康酸酐、苯二甲酸酐、四氢化苯二甲酸酐、六氢化苯二甲酸酐、甲基内亚甲基四氢化苯二甲酸酐、甲基四氢化苯二甲酸酐等二元性酸酐;偏苯三酸酐、苯均四酸酐、二苯酮四羧酸二酐等芳香族多价羧酸酐;其他伴随于此的,例如可使用5-(2,5-二氧基四氢咪喃基)-3-甲基-3-环己烯-1,2-二羧酸酐类多元羧酸酐衍生物等,但是以四氢化苯二甲酸酐或六氢化苯二甲酸酐为优选。

其次,于前述(5)及(7)的树脂的合成所用的一分子具有至少二个以上的羟基、及与环氧基反应的羟基以外的一个其他反应性基(例如羧基、二级胺基等)的化合物(d)的具体例,例如可举出:二羟甲基丙酸,二羟甲基醋酸、二羟甲基丁酸。二羟甲基戊酸、二羟甲基己酸等含有多羟基的单羧酸;二乙醇胺、二异丙醇胺等二烷醇胺类。至于优选者,可举出例如二羟甲基丙酸等。

又作为前述不饱和单异氰酸酯(e)的具体例,例如可举出:使甲基丙烯酰基异氰酸酯、甲基丙烯酰氧基乙基异氰酸酯、或有机二异氰酸酯(例如甲苯二异氰酸酯、苯二甲撑异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、六亚甲基二异氰酸酯等)与前述一分子中具有一个羟基的(甲基)丙烯酸酯类以约等摩尔比反应而得的反应生成物等。

至于(B)成分的聚合引发剂、是可采用通过活性能量线的照射或加热,发生自由基的光自由基聚合引发剂及/或热自由基聚合引发剂,

至于用作聚合引发剂(B)的光自由基聚合引发剂。是可利用活性能量线的照射产生自由基的公知化合物,例如可举出: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、对二甲胺基苯丙酮、二氯苯乙酮、三氯苯乙酮、对叔丁基三氯苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、2-甲基-1-(4-(甲基硫)苯基)-2-吗琳基

一丙烷-1-酮、2-苄基-2-二甲基胺基-1-(4-吗啉基苯基)-丁酮-1、N,N-二甲基铝苯乙酮等苯乙酮类；二苯酮、甲基二苯酮、2-氯二苯酮、4,4'-二氯二苯酮、4,4'-双二甲基胺基二苯酮、4,4'-双二乙基胺基二苯酮、米希勒酮、4-苯甲酰基-4'-甲基二苯基硫醚等二苯酮类；苄基、苯偶姻、苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙醚、苯偶姻异丁醚等苯偶姻醚类；苯乙酮二甲基酮醛、苄基二甲基酮醛等酮醛类；噻吨酮、2-氯噻吨酮、2,4-二甲基噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2,4-二异丙基噻吨酮等噻吨酮类；2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、1-氯蒽醌等蒽醌类；过氧化苯甲酰基、过氧化异丙苯等有机过氧化物；2,4,5-三芳香基咪唑二聚物、核黄素四丁酯、2-硫醇基苯并咪唑、2-硫醇基苯并恶唑、2-硫醇基苯并噻唑等硫醇化合物；2,4,6-三参-S-三嗪、2,2,2-三溴乙醇、三溴甲基苯基砒等有机卤化合物；2,4,6-三甲基苯甲酰基二苯基磷氧化物等。此等化合物是可单独采用，又可合并二种以上使用，再者，上述的光自由基聚合引发剂，可举出有组合N,N-二甲基胺基安息香酸乙酯、N,N-二甲基胺基安息香酸异戊酯、戊基-4-二甲基胺基苯甲酸酯、三乙胺、三乙醇胺等三级胺类及 β -硫二甘醇等硫醚类；(酮)基香豆素、硫杂蒽增感染料类、及菁、若丹明、(碱性藏明、云母淡绿、甲基蓝等染料的烷基硼酸盐类光增感剂的一种或二种以上使用。

前述光自由基聚合引发剂的较佳的组合，有2-甲基-1-(4-(甲基硫)苯基)-2-吗啉基-丙烷-1-酮(例如Ciba Specialiy chemicals公司制造、Irgacure 907)与2-氯噻吨酮(例如日本化药(股)制造的Qaya Cure-CTX)或2,4-二乙基噻吨酮(例如日本化药(股)制造的Kayacure-DETX)、2-异丙基噻吨酮、4-苯甲酰基-4'-甲基苯基硫醚等的组合。又上述的光自由基聚合引发剂的使用量的合适范围，对前述感光性预聚物(A)100质量份为0.2~30质量份，优选为2~10质量份的比率。光自由基聚合引发剂的配合比率未满足0.2质量份时、光

固化性变差，另一方面若比 30 质量份多时，则固化涂膜的特性变差，又保存稳定性变差，并不宜。

至于本发明可使用的热自由基聚合引发剂，可举出过氧化苯甲酰基、过氧化乙酰基、过氧化甲乙基酮、过氧化月桂酰基、过氧化二异丙苯基、过氧化二叔丁基、过氧化叔丁基、过氧化异丙苯基等有机过氧化物，2, 2'-偶氮双异丁腈、2, 2'-偶氮-2-甲基丁腈、2, 2'-偶氮双-2, 4-二戊腈、1, 1'-偶氮双(1-乙氧基-1-苯基乙烷)、1'-偶氮双-1-环己烷羰腈、二甲基-2, 2'-偶氮双异丁酯、4, 4'-偶氮双-4-氰基戊酸、2-甲基-2, 2'-偶氮双丙腈等偶氮系引发剂，较宜者可举出非氰系、非卤型的 1, 1'-偶氮双(1-乙氧基-1-苯基乙烷)。热自由基聚合引发剂，对前述感光性预聚物(A) 100 质量份为 0.1~10 质量份，优选为 0.5~5 质量份的比率使用。

又至于热自由基聚合引发剂，有机遇氧化物的中使用固化速度较小者时，可采用三丁胺、二乙胺、二甲基一对甲苯胺、二甲基苯胺、三乙醇胺、二乙醇胺等三级胺、或环烷酸钴、辛酸钴、环烷酸锰等金属皂作为促进剂。

再者，作为前述(c)成分的稀释剂，可使用有机溶剂及/或光聚合性单体，至于有机溶剂，可举出有：甲乙基酮、环己酮等酮类；甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烃类；乙氧基乙醇、甲氧基乙醇、丁氧基乙醇、卡必醇、甲基卡必醇、丁基卡必醇、丙二醇单甲醚、二丙二醇单甲醚、二丙二醇二乙醚、三乙二醇单乙醚等二醇醚类；醋酸乙酯、醋酸丁酯、乙氧基乙醇乙酯、丁氧基乙醇乙酯、卡必醇乙酯、丁基卡必醇乙酯、丙二醇单甲醚乙酯、二丙二醇单甲醚乙酯等醋酸酯类；乙醇、丙醇、乙二醇、丙二醇等醇类；辛烷、癸烷等脂肪族烃；石油醚、石脑油、氢化石脑油、石脑油溶剂等石油系溶剂等，可单独使用或组合二种以上使用。

有机溶剂的使用目的，是溶解前述感光性预聚物(A)、使稀释，从而使成液状并涂布于基板上，其次使暂时干燥并使成膜，为可成接触曝

光、或又涂布于支持薄膜上，其次通过使暂时干燥使成膜，可制作感光性干薄膜所致。有机溶剂的使用量虽并非受特定的比率所限定者，但是对前述感光性预聚物（A）100 质量份，以在 30~300 质量份程度的范围为较适当，应选择的涂布方法等可予适当设定。

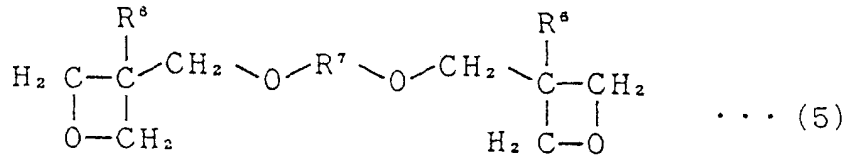
另一方面，至于光聚合性单体的代表性者，可举出有：丙烯酸 2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、N-乙基吡咯烷酮、丙烯酰基吗啉、甲氧基四乙二醇丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯、聚乙二醇二丙烯酸酯、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-羟甲基丙烯酰胺、N,N-二甲基胺基丙基丙烯酰胺、N,N-二甲基胺基乙基丙烯酸酯、N,N-二甲基胺基丙基丙烯酸酯、三聚氰胺丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、2-丙二醇二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、聚丙二醇二丙烯酸酯、苯氧基乙基丙烯酸酯、四氢呋喃基丙烯酸酯、环己基丙烯酸酯、丙三醇二缩水甘油基醚二丙烯酸酯、丙三醇三缩水甘油基醚三丙烯酸酯、异冰片基丙烯酸酯、环戊二烯、单或二丙烯酸酯、或己二醇、三羟甲丙烷、异戊四醇、二三羟甲基丙烷、二异戊四醇、参-羟基乙基三聚异氰酸酯等多元醇或此等环氧乙烷或环氧丙烷加成物的多元丙烯酸酯类、及对应于上述丙烯酸酯的各甲基丙烯酸酯类、多元酸及（甲基）丙烯酸羟烷基酯的单、二、三或该等以上的聚酯等，可单独或组合二种以上使用。

上述光聚合性单体的使用目的，是使前述感光性预聚物稀释，作成较易涂布的状态，同时给予光聚合性者，合适的使用量，相对前述感光性预聚物（A）100 质量份，为 3~50 质量份的比率。未满足 3 质量份时，光固化性赋与效果并不足够，另一方面若超过 50 质量份时，指触干燥性降低，故并不宜。

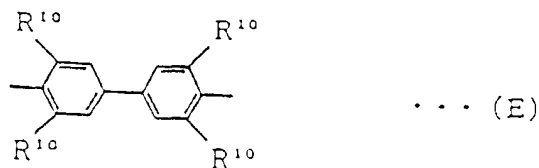
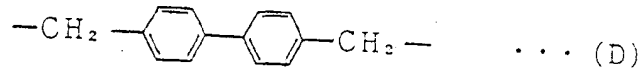
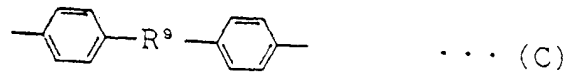
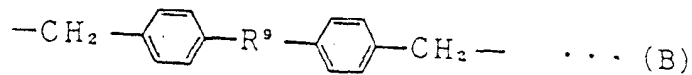
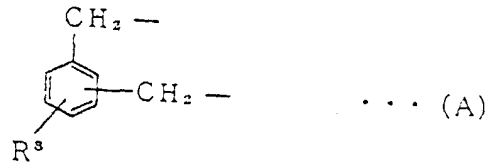
本发明的光固化性·热固化性树脂组合物，除前述的多成分之外，再含有于（D）一分子中具有至少二个氧杂环丁烷基的氧杂环丁烷化合物作为热固化性成分，由而除各种树脂绝缘膜的形成，阻蚀或标示油墨

等用途之外，可较合适使用印刷电路板的阻焊形成。

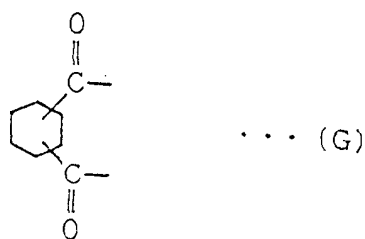
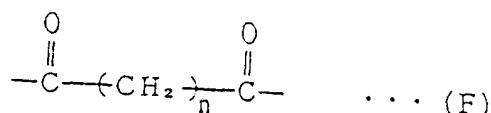
至于分子中具有二个氧杂环丁烷环的化合物的代表例，可举出下述通式(5)表示的双氧杂环丁烷类。



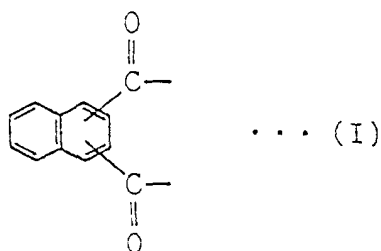
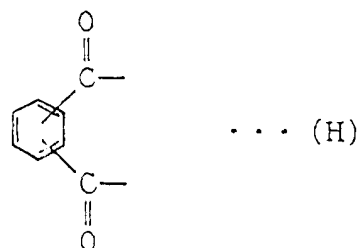
于上述通式(5)， R^6 表示氢原子或碳原子数为1~6的烷基， R^7 表示碳原子数为1~12的线状或支链状饱和烃类，碳原子数为1~12的线状或支链状不饱和烃类，以下式(A)、(B)、(C)、(D)及(E)表示的芳香族烃类、式(F)及(G)表示的含有羰基的直链状或环状的亚烷基类、式(H)及(I)表示的含有羰基的芳香族烃类选出的二价原子价的基团。



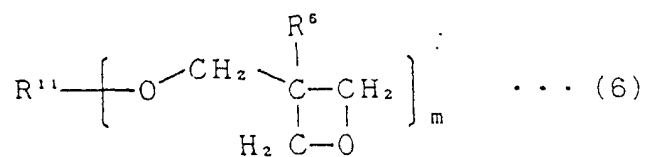
式内, R^8 表示氢原子、碳原子数为 1~12 的烷基、芳基、或芳烷基, R^9 表示 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-NH-$ 、 SO_2- 、 $-CH(CH_3)-$ 、 $-C(CH_3)_2-$ 或 $-C(CF_3)_2-$ 、 R^{10} 表示氢原子或碳原子数为 1~6 的烷基。



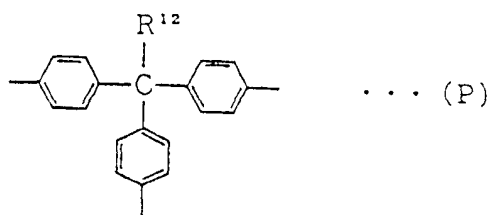
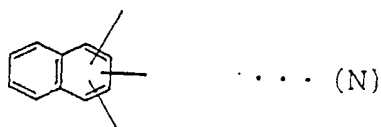
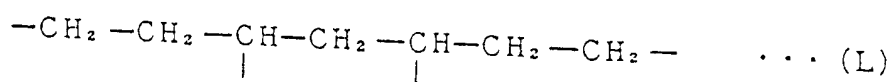
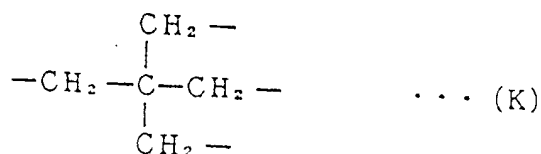
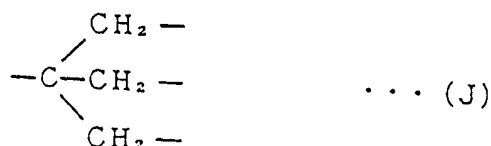
式内, n 表示 1~12 的整数。



至于分子中具有三个以上的氧杂环丁烷环的化合物的代表例, 除以下述通式 (6) 表示的化合物之外, 可举出氧杂环丁烷及酚醛清漆树脂、聚(对羟基苯乙烯)、kaldo 型氧杂环丁烷树脂、杯芳烃二类、间苯二酚杯芳烃或倍半硅氧烷等硅氧树脂类等具有羟基的树脂间的醚化物等。其他亦可举出具有氧杂环丁烷环的不饱和单体及(甲基)丙烯酸烷酯的共聚物等。



于上述通式(6), R^6 是与前述相同意义, R^{11} 表示前述醚化物的含羟基树脂残基、下述式(J)、(K)及(L)表示的碳原子数为1~12的支链状亚烷基, 式(M)、(N)及(P)表示的芳香族烃类。又 m 表示键结至残基 R^{11} 的官能基的数, 为3以上的整数, 优选为3~5000的整数。



式内， R^{12} 表示氢原子、碳原子数为1~6的烷基或芳香基

前述的多官能氧杂环丁烷化合物(D)，虽可单独使用或组合二种以上，但是尤其优选于前述稀释剂(C)内组合使用难溶性的微粒状的氧杂环丁烷树脂、或难溶性的氧杂环丁烷树脂与可溶性的氧杂环丁烷树脂。至于上述热固化性成分的多官能氧杂环丁烷化合物(D)的配合量，对前述感光性预聚物(A)100质量份，以5~100质量份的比例为较适当，优选为15~60质量份。

至于固化促进剂(E)，可由三级胺、三级胺盐、四级鎘盐、三级磷、咪唑衍生物或冠醚络合物(例如18-冠-6/钾苯氧化物、钾苯并醚，KCl、KBr、乙酸铵等)的中任意选择，可单独使用此等或混合二种以上使用。其他亦可使用磷鎘盐(phosphoniumylide)等。

至于三级胺，可举出三乙胺、三丁胺，DBU(1,8-二氮杂联环(5.4.0)十一烷基-7-烯)、DBN(1,5-二氮杂联环(4.3.0)壬基-5-烯)、DABCO(1,4-二氮杂联环(2.2.2)辛烷)、吡啶、N,N'-二甲基-4-氨基吡啶等。

至于三级胺盐、例如可举出Sunapallo(股)制造的U-CAT系列等。

再者，通过三级胺或三级磷、与羧酸或酸性较强的酚类的加成反应所形成的四级鎘盐亦可使用作反应促进剂。此等是于添加入反应前形成四级盐、或各自另外添加并使在反应中进行四级盐形成的任一种方法均可。具体而言，可举出由三丁基胺及醋酸而得的三丁基胺醋酸盐、由三苯基磷与醋酸所形成的三苯基磷醋酸盐等。

至于四级鎘盐，可举出铵盐、磷盐、鉀盐、铈鎘盐、鋅盐、铈盐、盐、锡鎘盐、碘鎘盐等。尤宜者为四级铵盐及四级磷盐。至于四级鎘盐的具体例，可举出有：四正丁基铵氯化物(TBAC)、四正丁基铵溴化物(TBAB)、四正丁基铵碘化物(TBAI)、及四正丁基铵乙酯(TBAAC)等，至于四级磷盐的具体例，可举出有：四正丁基磷氯化物(TBPC)、

四正丁基磷溴化物 (TBPB)、四正丁基磷碘化物 (TBBI)、四苯基磷氯化物 (TPPC)、四苯基磷溴化物 (TPPB)、四苯基磷碘化物 (TPPI)、乙基三苯基磷溴化物 (ETPPB)、乙基三苯基磷乙酯 (ETPPAC) 等。

至于三级磷, 若为具有碳原子数为 1~12 的烷基或芳香基的三价有机磷化合物时即可。至于具体例, 可举出有: 三乙基磷、三丁基磷、三苯基磷等。

至于咪唑衍生物, 可举出有: 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。至于具体的市售者, 例如可举出有: 四国化成(股)制造的 2MZ-A、2MZ-OK、2PHZ、2P4BHZ、2P4MHZ 等。又至于谋求经时稳定性提高者, 亦可举出有: 旭 Ciba(股)制造的 Novacure HX-3721、HX-3748、HX-3741、HX-3088、HX-3722、HX-3742、HX-3921HP、HX-3941HP、HX-3613 等。

至于磷内鎊、只要由磷盐及碱的反应而得的化合物时, 虽可使用公知物, 但是由处理的容易度来看以稳定性较高者为优选。至于具体例, 可举出有: (甲酰基亚甲基)三苯基磷、(乙酰基亚甲基)三苯基磷、(戊酰基亚甲基)三苯基磷、(苯甲酰基亚甲基)三苯基磷、(对甲氧基苯甲酰基亚甲基)三苯基磷、(对甲基苯甲酰基亚甲基)三苯基磷、(对硝基苯甲酰基亚甲基)三苯基磷、(萘酰基)三苯基磷、(甲氧基羰基)三苯基磷、(二乙酰基亚甲基)三苯基磷、(乙酰基氰基)三苯基磷、(二氰基亚甲基)三苯基磷等。

固化促进剂 (E) 的使用量对氧杂环丁烷基一摩尔, 在 0.1~25 摩尔%的范围, 更优选为 0.5~20 摩尔%, 较优选为 1~15 摩尔%。若固化促进剂的使用量对氧杂环丁烷基比 0.1 摩尔%少时, 则以实用的速度较难进行反应, 另一方面若比 25 摩尔%更大量使用时, 由于未发现有着显著的反应促进效果, 故在经济性方面, 并不宜。

如前述，多官能氧杂环丁烷化合物，与多官能环氧化合物比较，反应性较慢且稳定，故含有此化合物的光固化性·热固化性树脂组合物是保存寿命长，成为可组成单液型·又可制作可室温保存的感光性干薄膜。然而，由制备组合物至开始使用为止或至涂布于支持薄膜上需要相当的时间的情形，事先将前述的热固化性成分混合入前述光固化性·热固化性树脂组合物的情形，在涂布至电路板空白板上之前或涂布至支持薄膜之前会较容易增粘，故在涂布之际，混合两者并使用为优选。亦即，将以前述多官能氧杂环丁烷化合物（D）为主体的固化剂溶液，及以前述感光性预聚物（A）为主体，组成于其中配合前述固化促进剂（E）等主剂溶液的二液型，使用之际或涂布至支持薄膜上之际，混合此等并予以采用为优选。又将前述的光聚合性单体或填充剂，着色颜料等混合入用作前述热固化性成分的多官能氧杂环丁烷化合物（D）的有机溶剂溶液。

再者，于本发明的光固化性·热固化性树脂组合物内，在不损及作为前述的热固化性成分的多官能氧杂环丁烷化合物使用的效果的范围下，亦可混合环氧化合物作为热固化性成分的一部分。至于此环氧化合物，若为分子中具有二个以上的环氧基的化合物时，即可全部使用，例如可举出有：双酚 A 型环氧树脂、双酚 F 型环氧树脂、双酚 S 型环氧树脂、溴化双酚 A 型环氧树脂、氢化双酚 A 型环氧树脂、双酚型环氧树脂、联二甲酚型环氧树脂、脂环式环氧树脂、线型酚醛清漆型环氧树脂、甲酚型酚醛清漆型环氧树脂、溴化酚醛清漆型环氧树脂、双酚 A 的酚醛清漆型环氧树脂等缩水甘油基醚化合物、对苯二甲酸二缩水甘油基醚、六氢化苯二甲酸二缩水甘油基醚、二元酸二缩水甘油基醋等缩水甘油基酯化合物、三缩水甘油基三聚异氰酸酯、N, N, N', N' - 四缩水甘油基间二甲苯二胺、N, N, N', N' - 四缩水甘油基双胺基甲基环己烷、N, N - 二缩水甘油基苯胺等缩水甘油基胺化合物等公知惯用的环氧化合物。此等环氧化合物是可单独使用或组合二种以上使用。至于环氧化合物，于使用的稀释剂（C）内亦可使用难溶性及可溶性的

任一种环氧化合物但是由显影性等观点以使用难溶性且在室温为固形或半固形的微粒状环氧化合物或与此有可溶性环氧化合物的混合物为优选。

再者，为促进热固化反应，可少量并用前述的四级铵盐类、四级磷盐类、三级铵类、咪唑类、双氰胺等公知环氧固化促进剂。

又于本发明的组合物内，以使粘附性、硬度等特性提高的目的，因应必要时可配合硫酸钡、钛酸钡、二氧化硅粉、不定形二氧化硅、滑石粉、碳酸镁、碳酸钙、氧化铝、氢氧化铝、玻璃纤维、碳纤维、云母粉等公知惯用的无机填充剂，其配合比率以在组合物的0—60质量%的范围较适当，优选为5~40质量%。再者视必要时，可配合酞菁蓝、酞菁绿、碘绿、二重氮黄、结晶紫、二氧化钛、碳黑、萘黑等公知惯用的着色剂、氢醌、氢醌单甲醚、叔丁基儿茶酚、焦棓酚、吩噻嗪等公知惯用的热聚合抑制剂、石棉、二氧化硅微粉等公知惯用的增粘剂、硅氧烷系、氟系、高分子系等消泡剂及/或涂平剂、咪唑系、噻唑系、三唑系、硅烷偶合剂等赋与附着性剂类公知惯用的添加剂类。

于制造本发明的感光性干薄膜之际，视必要时调整前述的本发明的光固化性·热固化性树脂组合物或视必要时适合涂布方法的粘度，涂布于适当的支持薄膜，例如可挠性的基底薄膜上后，予以干燥，例如在约60~100℃的温度通过使含于组合物中的有机溶剂挥发干燥，制成具有不粘手的光固化性·热固化性的干燥涂膜层的感光性干薄膜。于支持薄膜上所形成的干燥涂膜层，是未使用时以层合保护薄膜于其上并予保存为优选。

至于支持薄膜，例如可使用聚对苯二甲酸乙二酯（PET）、聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚碳酸酯、聚醚砜、聚氯乙烯等合成树脂薄膜，此支持薄膜的厚度以15~125 μm的范围为较适当。

于形成薄膜时，可采用施涂器、棒涂器、辊涂器、模涂器、帘涂器等涂布方法、或网版印刷法等。涂膜的厚度，以干燥后的厚度在10~150

μm 的范围为较适当。

层合于干燥涂膜层上的保护薄膜，是事先稳定的保护未使用时的干燥涂膜而用者，在使用时需去除。因此需具有适当的脱模性，使成未使用时不予剥离，而使用时可容易剥离，至于满足此种条件的保护薄膜，可使用 PET 薄膜、聚丙烯薄膜、PE 薄膜等。又亦可采用已涂布或烘烤了硅氧烷的上述薄膜。此保护薄膜的厚度优选为 $15\sim 100\mu\text{m}$ 程度。

而且，防止光固化性·热固化性树脂组合物的氧减感作用，同时为防止曝光时所附着的图型形成用的光掩模的粘着，可于干燥涂膜层上再形成水溶性树脂组合物的层。于此种感光性干薄膜的情形，在水溶性树脂组合物的层上层合保护薄膜并保存着。水溶性树脂组合物的层上，通过将聚乙烯醇或部分皂化聚醋酸乙烯酯的 $5\sim 20$ 质量%水溶液予以涂布、干燥并形成至成干燥膜厚 $1\sim 10\mu\text{m}$ 。

且于水溶性树脂组合物的水溶液内亦可添加乙二醇、丙二醇、聚乙二醇等。于制造此溶液之际考虑液的粘度及消泡性、亦可添加例如甲醇、乙二醇单甲醚、丙酮等。或市售的水溶性消泡剂等。

对至于已采用本发明的光固化性·热固化性树脂组合物的图型形成方法予以说明时，首先视必要时调整已适于涂布方法的粘度，于经予形成电路的印刷电路板上利用例如网版印刷法、帘涂法、浸沾法、喷涂法、辊涂法、旋涂法等方法涂布此组合物，例如在约 $60\sim 100^\circ\text{C}$ 的温度通过使含于组合物中的有机溶剂挥发干燥，可形成不粘手的涂膜。其后利用指触式或非指触方式通过已形成图型的光掩模、利用活性光线选择性的曝光，利用碱性稀溶液（例如 $0.5\sim 5\%$ 碳酸钠水溶液）将未曝光部显影并可形成抗蚀图型。再者加热至例如在约 $140\sim 200^\circ\text{C}$ 的温度并使热固化。由而加上前述热固化性成分的固化反应，通过光固化性树脂成分的聚合促进及与热固化性成分的共聚合，可使所得的阻焊涂膜的耐热性、耐焊锡附着性、耐溶剂性、耐酸性、粘附性、耐无电解镀金性、电气特性、印刷性及硬度等各种特性提高。

又于采用作组装多层印刷电路板的层间绝缘层的情形，亦可同法形成图型。

其次说明已采用本发明的感光性干薄膜的图型形成方法。

首先，于具有保护薄膜的感光性干薄膜的情形，将该保护薄膜剥离，使附着于欲形成图型的基材上至使干燥涂膜层接触，剥离支持薄膜，转印至由光固化性·热固化性树脂组合物而成的干燥涂膜层。至于转印方法，优选为事先加热被处理基材的热压着方式。又亦可采用在真空下压着的真空压着方法。被处理基材是因应使用感光性干薄膜的目的可予以任意选择，但是例如使用作印刷电路板的阻焊剂的情形，是转印至事先形成电路的印刷电路板上。又用作组装多层印刷电路板的层间绝缘层的情形，则是转印至内层板上。

转印后的干燥涂膜层，是通过图型光掩模并曝光，其次进行显影，通过去除未曝光部分，可使图型形成。

例如，于形成阻焊剂的情形时，其是利用接触式或非接触方式，通过已形成图形的光掩模，利用活性光线进行选择性的曝光、利用碱性稀水溶液（例如0.5~5%碳酸钠水溶液）将未曝光部显影并可形成阻焊图型。再者，例如在约140~200℃的温度加热使热固化。由而，加上前述光固化性成分的固化反应，通过光固化性树脂成分的聚合促进及与热固化性成分的共聚合，可使所得阻焊涂膜的耐热性、耐焊锡附着性、耐溶剂性、耐酸性、粘附性、耐无电解镀金性、电气特性、印刷性及硬度等各种特性提高。

至于上述显影所使用的碱性水溶液、可使用氢氧化钾、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸钾、磷酸钠、硅酸钠、氨、氢氧化四甲基铵、有机胺类的碱性水溶液。

又至于为使光固化而用的照射光源、以低压水银灯、中压水银灯、高压水银灯、超高压水银灯、氙灯或卤化金属灯等较适当的。其他雷射光线、电子线等亦可利用作曝光用活性光线。

以下显示实施例及比较例并较具体的说明本发明，但是以下的实施例仅是供例示本发明而用者，并非限定本发明者。且以下「份」若未予特别限定时，全是表示「质量份」。

感光性预聚物的制备

合成例 1

将甲酚酚醛清漆型环氧树脂（大日本油墨化学工业（股）制造，注册商标「Epiclon」N-695，环氧当量：220）220份放入附有搅拌机及回流冷凝管的四颈烧瓶内，加入卡必醇乙酯的24份，加热溶解。其次加入聚合抑制剂的氢醌0.1及反应催化剂的二甲基苄基胺2.0份。将此混合物加热至95~105℃，徐徐滴入丙烯酸72份，使反应16小时。将此反应生成物冷却至80~90℃，加入四氢化二甲酸酐106份，使反应8小时，冷却后取出。

同时具有如此而得的烯属不饱和键结及羧基的感光性树脂，是不挥发分65%、固形分酸价100mg KOH/g，重量平均分子量Mw约3500，以下将此树脂溶液称作清漆a。

且所得的树脂的重量平均分子量的测定，是利用附有（股）岛津制作所制造的Pope LC-4，KF-803、KF-802三根的高速液体层析仪予以测定。

合成例 2

于具有温度计、搅拌机、滴液漏斗及回流冷凝管的烧瓶内，馈入甲基丙烯酸甲酯及甲基丙烯酸缩水甘油基酯至摩尔比成4:6，采用卡必醇乙酯作为溶剂、聚合引发剂的偶氮双异丁腈，在氮气焚围下，在80℃搅拌4小时，而得树脂溶液。将此树脂溶液冷却，采用聚合抑制剂甲基氢醌，催化剂的溴化四丁基铵，在95~105℃，16小时的条件下对上述树脂的缩水甘油基使加成丙烯酸100%。将此反应生成物冷却至80~90℃，

加四氢化苯二甲酸酐反应 8 小时，冷却后取出。

同时具有如此而得到的烯属不饱和键及羧基的感光性树脂，是不挥发分 65%，固形分酸价 100mg KOH/g，重量平均分子量 M_w 约 15000。以下将此树脂溶液称作清漆 b。

合成例 3

使双酚 A 型环氧树脂 (Japan Epoxy Resin (股) 制造, Epikote 1004, 环氧当量: 917) 350 份及环氧氯丙烷 925 份溶解于二甲基亚砷 463 份内之后，在搅拌下 70℃ 经 100 分钟添加 99%NaOH 61 份。添加后再于 70℃ 进行反应 3 小时，反应结束后加水 250 份并进行水洗。分离油分后，在减压下由油层分馏回收大部分的二甲基亚砷及过量的未反应环氧氯丙烷，使已残存的副产盐及含有二甲基亚砷的反应生成物溶解于甲异丁基酮 750 份内，再加入 30%NaOH 10 份，在 70℃ 使反应 2 小时。反应结束后以水 200 份进行 2 次水洗的油分分离后，由油层将甲异丁基酮分馏回收，而得环氧当量 318 的环氧树脂。所得的环氧树脂，若由环氧当量计算时，则于起始物质双酚 A 型环氧树脂的醇性羟基 5.3 个之中有 4.8 个是经环氧化。

将此环氧树脂 318 份及卡必醇乙酯 351 份加入烧瓶内，在 90℃ 加热，搅拌并予溶解。于此溶液内加入甲基氢醌 0.4 份、丙烯酸 72 份及三苯基磷 4 份，使在 90~95℃ 反应 36 小时，而得酸价 2.2mg KOH/g 的反应生成物，将此反应溶液冷却至室温后，加入四氢化苯二甲酸酐 137 份，使在 85℃ 加热反应。

同时具有如此而得的烯属不饱和键及羧基的感光性树脂，是不挥发分 60%、固形分酸价 96mg KOH/g， M_w 约 8800。以下将此树脂溶液称作清漆 c。

表 1

成分		化学品名或商品名	
主 剂	感光性预聚物	由合成例 1 而得的清漆 a 由合成例 2 而得的清漆 b 由合成例 3 而得的清漆 c	
	填充剂	二氧化硅	
	光自由基聚合引发剂	2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉基-丙烷-1-酮	
	着色颜料	酞菁绿	
	固化促进剂	a	溴化四苯基铵
		b	咪唑
		c	双氰胺
	稀释剂	一缩二丙二醇单甲醚	
	硅氧消泡剂	KS-66 (信越化学工业 (股) 制)	
	添加剂	有机膨润土	
固 化 剂	光聚合性单体	六丙烯酸二异戊四醇酯	
	环氧树脂	TEPIC (日产化学工业 (股) 制)	
	氧杂环丁烷树脂	a	对苯二甲酸酯双氧杂环丁烷 (宇部兴产 (股) 制)
		b	苯二亚甲基双氧杂环丁烷 (东亚合成 (股) 制)
	稀释剂	一缩二丙二醇单甲醚	

实施例 1~5 及比较例 1

以表 2 所示的配合比率配合主剂的各成分, 采用三只辊滚轧机予以混炼, 并制备主剂。另一方面, 对固化剂亦以同样以表 2 所示的配合比率配合各成分, 采用三只辊滚轧机予以混炼, 并制备固化剂。经如此制备的二液形态的光固化性·热固化性树脂组合物, 在使用之际混合主剂及固化剂并使用。

表 2

成分及配合量 (分)			实施例					比较例
			1	2	3	4	5	1
主 剂	清漆 (固形分)	a	100	—	—	100	100	100
		b	—	100	—	—	—	—
		c	—	—	100	—	—	—
	填充剂		30	30	30	30	30	30
	光自由基聚合引发剂		10	10	10	10	10	10
	着色颜料		1	1	1	1	1	1
	固化促进剂	a	—	—	—	—	3.5	—
		b	3.5	3.5	3.5	3.5	—	—
		c	—	—	—	—	—	0.5
	稀释剂		10	10	10	10	10	10
	硅氧烷系消泡剂		1	1	1	1	1	1
	添加剂		5	5	5	5	5	5
固 化 剂	光聚合性单体		20	20	20	20	20	20
	环氧树脂		—	—	—	—	—	30
	氧杂环丁烷树脂	a	30	30	30	—	30	—
		b	—	—	—	30	—	—
	稀释剂		5	5	5	5	5	5

性能评估:

(1) 保存稳定性

将对如此制备的双液型态的光固化性·热固化性树脂组合物混合并在 50℃ 静置 1 周后的状态予以观察, 并评估保存稳定性。结果, 与比较例 1 的树脂组合物虽会固化, 但实施例 1~5 的树脂组合物, 不予凝胶化并可维持液状。亦即, 本发明的树脂组合物, 在保存稳定性优越, 可

组成单液型。

(2) 显影性

将前述实施例 1~5 及比较例 1 的各光固化性，热固化性树脂组合物，通过网版印刷全面涂布于贴合铜箔的基板上。接着在 80℃加热 30 分钟并使干燥。其后通过负片用指定的曝光量于此等基板上进行全面曝光。其次采用 1 重量%的 Na_2CO_3 水溶液为显影液，在喷布压力 $2\text{kg}/\text{cm}^2$ 的条件下显影 1 分钟，对该等显影性，采用显微镜，以下述基准进行目视判定。

- ◎：连细微之处所亦可完全显影者。
- ：基板表面上有稍微未能显影的部分者。
- △：未能显影的部分相当多者。
- ×：几乎未能显影者。

(3) 粘附性

将前述实施例 1~5 及比较例 1 的各光固化性·热固化性树脂组合物于形成电路的印刷电路板上以网版印刷各自全面涂布至约 $20\mu\text{m}$ 的膜厚，以与前述(2)显影性的试验相同条件形成树脂图型。在 150℃(比较例 1 的情形)或 180℃(实施例 1~5 的情形)对此基板进行 1 小时热固化，制作评估基板，依 JIS DO202 的试验法以方格状切入交叉切口，其次依下列基准目视判定玻璃胶带的剥离试验后的剥落状态。

- ◎：以 100/100 完全未被发现有变化者
- ：以 100/100 仅线边缘有少许剥落者
- △：50/100~90/100
- ×：0/100~50/100

(4) 耐龟裂性

对前述实施例 1~5 及比较例 1 的各光固化性·热固化性树脂组合物以与前述(3)附着性试验相同条件，制作评估基准。将此基板供作 $125^\circ\text{C}\times 30$ 分钟及 $-55^\circ\text{C}\times 30$ 分钟 1000 循环的热循环试验；检查有无

发生龟裂。

(5) 焊锡耐热性

对前述实施例 1~5 及比较例 1 的多光固化性·热固化性树脂组合物，以与前述 (3) 附着性的试验相同条件，制作评估基板。将已涂布松香系焊剂的评估基板，放入已事先设定于 260℃ 的焊锡槽内浸渍 30 秒钟，以异丙醇清洗焊剂后，对利用目视评估阻焊层的膨胀、剥落、变色的现象。

◎：完全未发现有变化者。

○：仅有少许变化者。

△：涂膜的膨胀，剥落在 20% 以下者。

×：涂膜的膨胀，剥落在 20% 以上者。

上述多试验的结果汇整表示于表 3。

表 3

特性	实施例					比较例
	1	2	3	4	5	1
显影性	◎	◎	○	◎	◎	◎
附着性	◎	○	◎	◎	○	◎
耐龟裂性	无	无	无	无	无	有
焊锡耐热性	◎	○	◎	◎	○	◎
备注	热固化，是于环氧树脂及氧杂环丁烷树脂的最适固化温度（环氧树脂：150℃、氧杂环丁烷树脂：180℃）予以实施。					

由表 3 所示的结果可显而得知，本发明的实施例 1~5 而得的光固化性·热固化性树脂组合物，与习用的组合物相比，可得到保存稳定性优越，又在不使习用的固化涂膜的各种特性恶化的、耐龟裂性优越的固化涂膜。且对绝缘电阻亦予测定时，可得与习用的固化涂膜相同的结果。

感光性干薄膜的制作

用三只辊轮研磨机混炼前述合成的感光性预聚物（清漆 a, b, c）至成以下的实施例 6~8 及比较例的所示的成分组成，而得光固化性·热固化性树脂组合物。其次将所得的组合物涂布于厚度 40mm 的支持薄膜（PET 薄膜）上至使干燥膜厚成 30 μm，在 80℃干燥 20 分钟，于其上层合 20 μm 的聚乙烯（PE）薄膜作为保护薄膜，制作感光性干薄膜。

实施例 6

感光性预聚物：清漆 a	100 份
光自由基聚合引发剂：Irgacure-907 （Ciba Specialiy Chemicals（股）制造）	10 份
着色颜料：酞菁绿	1 份
填充剂：硫酸钡	30 份
添加剂：	5 份
光聚合性单体：六丙烯酸二异戊四醇酯	20 份
氧杂环丁烷化合物：苯二甲撑双氧杂环丁烷 （东亚合成（股）制造）	30 份
固化促进剂：溴化四苯基磷	2 份
稀释剂：一缩二丙二醇单甲醚	5 份
	计 203 份

实施例 7、8

除各自变更感光性预聚物成清漆 b、清漆 c 外，其余与实施例 6 相同成分组成。

比较例 2

感光性预聚物：清漆 a	100 份
光自由基聚合引发剂：Irgacure-907	

（Ciba Specialiy Chemlcals（股）制造）	10份
着色颜料：酞菁绿	1份
填充剂：硫酸钡	30份
添加剂：	5份
光聚合性单体：六丙烯酸二异戊二醇酯	20份
环氧化合物：TEPIC（日产化学工业（股）制造）	30份
固化促进剂：双氰胺	2份
稀释剂：一缩二丙二醇单甲醚	5份

计 203 份

对基板上的转印

将感光性干薄膜的保护薄膜剥离，采用层合器，将感光面（干燥涂膜层侧）热压着于基板上，通过剥离支持薄膜，使感光性干薄膜的干燥涂膜层转印至基板上。

形成图型：

于被转印至基板上的上述干燥涂膜层上，使与具有指定的图型的负片光掩模接触，用 $500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 的光量进行曝光，其后用 1 重量%碳酸钠水溶液进行喷显影去除未曝光部分，对实施例 6~8 在 180°C 进行 60 分钟的加热固化，又对比较例 2 在 150°C 进行 60 分钟的加热固化，形成图型。

性能评估

（5a）焊锡耐热性：

将用实施例 6~8 及比较例 2 的成分组成形成的感光性干薄膜的干燥涂膜层，利用上述转印方法转印至基材上，对此在实施例 6~8 进行 180°C 热固化处理 60 分钟，又在比较例 2 进行 150°C 的热固化处理 60 分钟，而制作评估基板。

采用此评估基板，以与前述（5）焊锡耐热性的试验同法，对转印层的膨胀、剥离、变色进行目视评估。判定基准是与前述（5）焊锡耐热性相同。

（1a）保存稳定性：

对以实施例 6~8 及比较例 2 的成分组成所形成的感光性薄膜的干燥涂膜层，利用上述转印方法转印至基材上，制作试验基板。在 -20°C 、 0°C 、 25°C 的各恒温槽内保存此试验基板后，七日后各自取出基板，对其进行指定的曝光、显影的显影性，采用显微镜以下示的基准进行保存稳定性的确认。

◎：连细微之处所亦可完全显影者。

○：基板表面上有稍微未能显影的部分者。

△：未能显影的部分相当多者。

×：几乎未能显影者。

（3a）粘附性：

以与前述（5a）焊锡耐热性的试验相同条件下制作试验基板，以与前述（3）附着性相同的试验方法及判定基准予以评估。

上述各试验的结果汇整表示于表 4。

表 4

特性		实施例			比较例
		6	7	8	2
焊锡耐热性		◎	◎	◎	◎
附着性		◎	◎	◎	◎
保存稳定性	-20°C	◎	◎	◎	◎
	0°C	◎	◎	◎	○
	25°C	◎	◎	◎	×

由表 4 所示的结果可显而得知，由本发明的光固化性·热固化性树

脂组合物制作的感光性干薄膜，与由习用的组合物制作者相比，在室温的保存稳定性是非常优越的。

如上述，本发明的光固化性·热固化性树脂组合物可得到保存寿命长，可组成单液型，同时微细图型形成性、保存稳定性、显影性优越、耐龟裂性（韧性）、粘附性、硬度等各种特性优越的固化物，所以在涂料、印刷油墨、粘合剂、阻焊材料等方面是有用的，用作印刷电路板的阻焊剂尤其有用。由此种光固化性·热固化性树脂组合物所形成的本发明的感光性干薄膜，是室温保存性优越，同时具有上述各种特性优越的有利点，所以用作各种阻焊剂材料或绝缘材料，尤其印刷电路板的阻焊剂或组装多层印刷电路板的层间光绝缘料等是有用的。