

385376

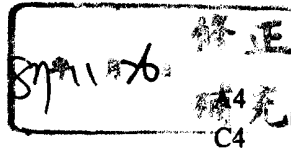
公 告 本

附件 1:

第 85106672 號 專利 申請 案
中文 說明 書 修正 本

民國 87 年 11 月 修正

申請日期	85 年 6 月 4 日
案 號	85106672
類 別	G03F 7/00, 7/029, 7/16 H05K 3/00



385376

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	可用鹼性水溶液顯像之單一包裝型式光阻焊劑組成物以及使用彼以製造印刷電路板的方法
	英 文	One-package type photosolder resist composition developable with aqueous alkali solution and method for production of printed circuit board by use there
二、發明 創作人	姓 名	(1) 有馬聖夫
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國埼玉縣坂戶市南町一六一二一一〇五
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 太陽墨水製造股份有限公司 太陽インキ製造株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都練馬區羽沢二丁目七番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 川原光雄

385376

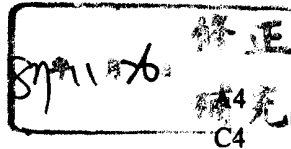
公 告 本

附件 1:

第 85106672 號 專利 申請 案
中文 說明 書 修正 本

民國 87 年 11 月 修正

申請日期	85 年 6 月 4 日
案 號	85106672
類 別	G03F 7/00, 7/029, 7/16 H05K 3/00



385376

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

一、發明 名稱	中 文	可用鹼性水溶液顯像之單一包裝型式光阻焊劑組成物以及使用彼以製造印刷電路板的方法
	英 文	One-package type photosolder resist composition developable with aqueous alkali solution and method for production of printed circuit board by use there
二、發明 創作人	姓 名	(1) 有馬聖夫
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國埼玉縣坂戶市南町一六一二一一〇五
	住、居所	
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 太陽墨水製造股份有限公司 太陽インキ製造株式会社
	國 籍	(1) 日本 (1) 日本國東京都練馬區羽沢二丁目七番一號
	住、居所 (事務所)	
	代 表 人 姓 名	(1) 川原光雄

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

日本 國(地區) 申請專利, 申請日期: 1995年6月6日 案號: 7-161548

, 有 無主張優先權
無主張優先權

有關微生物已寄存於: , 寄存日期: , 寄存號碼:

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明之背景

1. 本發明之領域：

本發明係關於一種可以鹼性水溶液顯影之單一包裝型式光阻焊劑組成物及更特殊地關於適合於印刷電路板永久遮罩使用之液體阻焊劑組成物，且該液體阻焊劑組成物藉由包含下述之程序而能夠形成在熱阻抗，黏著堅固，無電極電鍍阻抗，及電絕緣性方面有優異表現之阻焊劑薄膜：選擇性地將組成物之塗佈薄膜曝光，以鹼性水溶液顯影未經曝光之薄膜而移走薄膜之未經曝光區域，因此在薄膜上形成圖像，最後藉由曝露至活化能量射線或光化性輻射中而固化該薄膜。本發明另外關於一種在阻焊劑圖案形成中藉由使用上述之組成物而有效地製造印刷電路板之方法。

2. 先前技藝之描述：

目前，部份家用級印刷電路板及實際上所有工業級印刷電路板之阻焊劑從確定具有高密度電路之高正確性形成之觀點採用經曝光，並顯影而形成圖像，然後最後藉由曝露至熱與光中而固化（終了固化）之液體顯影型式阻焊劑。另外，由於環境污染之問題，以稀釋之鹼性水溶液做為顯影劑顯影型式之液體阻焊劑（在下文被稱為「鹼性顯影型式」）成為扮演領導之角色。至於此類之鹼性顯影型式阻焊劑，日本公開公報，K O K A I（早期之刊物）（下文中簡稱為「J P - A -」）第 6 1 - 2 4 3，8 6 9 號揭示一種包含藉由添加酸酐至酚醛清漆型環氧基化合物與

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

裝

五、發明說明(2)

不飽和單元酸，光聚合作用起始劑，稀釋劑，與環氧基化合物之反應產物中所獲得之光敏性樹脂之阻焊劑組成物，JP-A-3-253,093揭示一種包含藉由添加酸酐至酚醛清漆型式環氧基化合物與不飽和單元酸，光聚合作用起始劑，稀釋劑，乙烯基三矽或乙烯基三矽與二氰胺之混合物，與蜜胺樹脂之反應產物中所獲得之光敏性樹脂之阻焊劑組成物，而GB2,253,629A揭示一種包含藉由添加藉由二烯烴與順-丁烯二酸酐之反應所形成之脂肪環狀之二元酸酐至酸酐至酚醛清漆型式環氧基化合物與不飽和單元酸，光聚合作用起始劑，稀釋劑，及做為熱固性促進劑之乙烯基三矽化合物之反應產物中所獲得之光敏性樹脂之單一包裝型式阻焊劑組成物。

大部份可在目前市場上購買到之液體鹼性顯影型式阻焊劑為二包裝型式阻焊劑，該阻焊劑係由包含藉由添加酸酐至酚醛清漆型式環氧基化合物與不飽和單元酸，光聚合作用起始劑等等之反應產物中所獲得之光敏性樹脂做為其主要成份之主要劑及包含稀釋劑及環氧基化合物為主要成份之硬化劑所構成。除非在主要劑與硬化劑完全混合之後才使用該阻焊劑，否則其無法完全地顯出其特徵。由所述之混合物所得之組成物具有從幾小時至一天之適用期範圍之短期間。其具有另外很多之操作問題，例如在乾燥步驟與顯影步驟間之間隔期間，包含於主要劑之光敏性樹脂中之羧基與在硬化劑中環氧基化合物之環氧基之間之逐步反應所造成之缺陷顯影。使用蜜胺樹脂之阻焊劑與包含環氧

(請此閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(3)

基樹脂之阻焊劑比較，具有較長之使用期限。其導致操作問題，例如在乾燥步驟與曝光步驟之間之間隔期間由二包裝系統與事先從週遭空氣所吸附之濕氣所造成之操作問題，該操作問題導致塗佈薄膜之不佳指觸摸乾燥。另外，由於未經固化之蜜胺樹脂具有高親水性，該阻焊劑具有下述之可能性：在顯影步驟中甚至在未經曝光之薄膜中該液體顯影劑將滲透之，且最後經固化薄膜在其中將容許離子雜質之住留。

成對比的，單一包裝型式光阻焊劑，上述 GB 2, 2 5 3, 6 2 9 A 揭示一種藉由添加脂肪環狀二元酸酐至酚醛清漆型式環氧基化合物與不飽和單元酸，光聚合作用起始劑，稀釋劑，及乙烯基三矽化合物之反應產物中所獲得之光敏性樹脂之組成物。由於此光阻焊劑使用乙烯基三矽化合物做為熱固化促進劑，在曝光步驟與顯影步驟之後，為了較佳滿足阻焊劑之特徵，其需要在如 1 5 0 °C 之高溫下進行熱固化。因此，其不能處理最近迅速成長之關於呈現薄膜形式並在其上藉由表面安裝技術固定成份元素之印刷電路板之傾向。尤其是當薄膜受質在如 1 5 0 °C 之高溫下進行熱處理時，其偏差至成份元素之表面安裝難以達到之點。

本發明之摘要

因此，本發明之目的之一為提供一種可以鹼性水溶液顯影之單一包裝型式液態光阻焊劑組成物，該組成物無上

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

述之缺點，在以單一包裝製備之儲存安定性與形成光阻焊劑之步驟可使用性方面有優異之表現，該組成物能夠產生擁有不同適合於光阻焊劑性質，例如熱阻抗，黏著堅固，無電極電鍍阻抗，與電絕緣性，之經固化薄膜，該組成物沒有在高溫加熱步驟之必要性，因此能夠處理趨向呈現薄膜形式並在其上藉由表面安裝技術固定成份元素之印刷電路板傾向。

本發明之另一目的係提供一種以高操作效率允許大量生產印刷電路板之方法，該方法能夠形成一種在如上述不同性質方面有優異表現之經固化薄膜，該方法係在曝光與顯影之步驟之後，獨自曝光至活化能量射線中而固化，該方法沒有迄今在高溫加熱之不可缺少之步驟之必要性，因此能夠處理趨向呈現薄膜形式並在其上藉由表面安裝技術固定成份元素之印刷電路板之傾向。

爲了達成上述之目的，本發明之觀念之一在於提供一種可以鹼性水溶液顯影之單一包裝型式光阻焊劑組成物。根據本發明之第一體系之組成物包含(A)在其分子單元中包含至少一自由羧基之共聚合大分子化合物，(B)包括在常態室溫下爲液態之多官能基不飽和化合物與有機溶劑之稀釋劑，(C)光聚合作用起始劑，(D)乙烯基化合物或其衍生物，及(E)做爲其必要成份之無機填充物。根據本發明第二體系之組成物包含(A')在其分子單元中同時包含至少一自由羧基及至少一光反應性不飽和基，且在室溫呈現固態狀之共聚合大分子化合物，(B)在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(5)

室溫為液態狀之多官能基不飽和化合物且／或做為稀釋劑之有機溶劑，(C)光聚合作用起始劑，(D)乙烯基三矽化合物或其衍生物，及(E)做為其必要成份之無機填充物。

本發明之另一觀念在於提供一種製造印刷電路板之方法，該方法包括在其上具有預定形成電路之印刷電路板上形成預定圖像之光阻焊劑之程序，該程序之特徵為在具有已在其上形成電路之印刷電路板表面塗敷前述可以鹼性水溶液顯影之單一包裝型式之光阻焊劑組成物之步驟，乾燥組成物之經塗敷層，然後根據預定之圖案藉由直接在根據圖案之層上投射如雷射束之活化能量射線而選擇性地將乾燥層曝露至光中或藉由具有與圖案一致之所形成之光可浸透性之區域之光罩，將該層曝露至光化性輻射中，以鹼性水溶液顯影該層未經曝光之區域，因此形成光阻圖案，從那時以後藉由曝露至活化能量射線或光化輻射中而進行最後固化光阻薄膜。

本發明之詳細描述

本發明者在連續費盡心血研究找尋解決上述問題之方法之後，發現具有其薄膜形成成份之反應基，僅限於可光聚合之不飽和基之液體阻焊劑組成物〔在第一體系中，為一種多官能不飽和化合物(B)，或在第二體系中，一種共聚合大分子化合物(A')或另外一種多官能不飽和化合物(B)〕採用共聚合大分子化合物做為主要樹脂，並

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(6)

使用這些成份與乙烯基三矽化合物或其衍生物(D)及無機填充物(E)結合，同時以鹼性水溶液顯影，該組成物在以單一包裝製備時，展現優異之儲存安定性，且能夠完全地獨自藉由曝露至光化輻射，後來經曝光與顯影步驟而可固化形成塗層，因此，允許在不同性質上，例如熱阻抗，黏著堅固，無電極電鍍阻抗，電絕緣性，與電解腐蝕阻抗方面有優異表現之阻抗薄膜高效率地大量生產。

尤其是本發明之液體光阻焊劑組成物之特徵為：為了達成獲得在單一包裝製備形式之組成物之目的，首先置放具有其薄膜形成成份之反應基，僅限於不飽和基，取代以前所採用之熱反應性環氧基樹脂或蜜胺樹脂。不飽和基例如為一種允許組成物在有光聚合作用起始劑之情況下容易地曝光而進行反應之不飽和雙鍵。然而，為了反應熱初始化，該組成物需要不低於170℃之溫度。該組成物包含答覆上述享有良的儲放安定性之薄膜形成成份並達到本發明之目的，換句話說該組成物之生產為一種單一包裝製備。結果，該組成物之塗佈薄膜可藉由曝露至光化輻射而單獨完全地固化且能夠除去在高溫必須之加熱步驟。

然而，藉由不飽和基之獨自光聚合作用反應所形成之固化薄膜太硬且太脆以致獲得如足夠之黏著堅固與一般阻焊劑所需要之焊接熱阻抗之性質。發明者相信在不飽和基之反應期間，因固化所引起之收縮程度與環氧基做比較是太大之事實，可藉由其研究之結果為基礎，採取下列之計畫而克服之。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

本發明之液體光阻焊劑組成物，其特徵為：其次採用無機填充物做為其必要之成份並使用相當大量之填充劑做為減少如上述因固化所引起之收縮之目的。無機填充物之適當合併至該組成物之量為在150至600重量份之範圍，較佳為200至400重量份，以100重量份之共聚合高分子化合物(A或A')之固體為基礎。最佳之無機填充物合併量為不小於150重量份，該組成物明顯地改善無電極電鍍阻抗且所產生之可光固化樹脂組成物顯示在感光性與指觸摸乾燥方面有所改善。

若所合併之無機填充物量小於150重量份時，填充物將無法完全有效地抑制因固化所造成之收縮，因此所形成之阻焊劑在黏著堅固與焊接熱阻抗方面將是不足的。相反地，若此量超過600重量份，該組成物將易於呈現漿糊似之狀態，所產生之塗佈薄膜將顯示對化學藥品過度地低阻抗。

然後，第三特徵屬於：為了給與改善對所產生之塗佈薄膜之黏著堅固，而使用之乙烯基三嗪化合物或其衍生物。關於此目的所可使用之乙烯基三嗪化合物或其衍生物包括：包含不飽和雙鍵之鹼性化合物，如2-乙烯基-4,6-二胺基-S-三嗪，2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯乙基-S-三嗪，2-乙烯基-4,6-二胺基-S-三嗪與異氰尿酸之加合物，及2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯乙基-S-三嗪與異氰尿酸之加合物。由於其鹼性給合其在印刷電路板上與銅箔整合之效果及其不飽和

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(8)

基之反應性，該乙烯基三嗪化合物或其衍生物可加強在塗佈薄膜與銅箔之間之黏著堅固。尤其是該化合物之二胺基與印刷電路板之銅(Cu)箔與不飽和雙鍵螯合，曝露至活化能量射線中，與薄膜形成成份之不飽和雙鍵或羧基反應。相信藉由如上所述銅箔與薄膜形成成份之耦合，乙烯基三嗪化合物提高了銅箔與薄膜形成成份之間之黏著堅固。

然後，屬於使用共聚合大分子化合物做為主要樹脂之第四種特徵，其中羧基乃是使得所產生之組成物可與水性鹼溶液顯影之目的。

至於包含羧基之樹脂具有授與可與水性鹼溶液與該組成物顯影能力之傾向，該共聚合大分子化合物允許容易增加分子量，易於合併熱阻抗中樞，且易於導入曲撓性取代物及用於傳統鹼性顯影型式之光阻焊劑比較之光敏性樹脂，該光敏性樹脂同時包含不飽和基與羧基，該光敏性樹脂係由二元酸酐加至甲酚或酚酚醛清漆型式環氧樹脂之丙烯酸酯中所產生。因此，從包含前述樹脂之組成物中所獲得之塗佈薄膜享有改良之熱阻抗，提高曲撓性，及減少因固化所造成之收縮之利益。

包含羧基之樹脂具有授與鹼性水溶性與組成物顯影能力之傾向，該包含羧基之樹脂在證明其完全滿意之效果方面，永遠不需包含不飽和基。由於多官能基之不飽和化合物之存在，該不飽和化合物合併做為稀釋劑，在常態室溫下呈現液體狀態或較佳由於分開添加在常態室溫呈現固態

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(9)

或半固態之包含多官能之不飽和基化合物，是需要能夠完全地滿足可光固化能力。

本發明之單一包裝型式光阻焊劑組成物可與鹼性水溶液顯影，尤其是本發明第一體系中之組成物較佳由下述特徵化：藉由使用在常態室溫呈現固態或半固態之包含多官能之不飽和基化合物做為在影像形成之固化程度與藉由終了固化所獲得之剛性之間建立良好對照之目的。由於本化合物之使用，獲得經固化薄膜之性質與光固化性二者之令人滿意結果。

現在，本發明之單一包裝型式光阻焊劑組成物之成份將在下文詳細描述。

首先，使用於本發明中之(A)在其分子單元中包含至少一自由羧基之共聚合大分子化合物或(A')在其分子單元中同時包含至少一自由羧基與至少一光反應之不飽和基之共聚合大分子化合物所具有之酸價適當範圍在30至200mg KOH/g時。則所產生之組成物在鹼性水溶液中之溶解度將不足，將不易以鹼性水溶液顯影。相反地，若酸價超過200mg KOH/g時，則所產生之塗佈薄膜甚至在未曝光之部份(未涉及曝光條件)之表面亦可顯影。

至於上述(A)共聚合大分子化合物之具體例子可例舉：(a)藉由徑向或陰離子催化聚合不飽和單元酸與至少一種在其分子單元中包含一不飽和基之化合物所獲得之分子量範圍5,000至60,000之共聚物之包含羧

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(10)

基種類。儘管此樹脂未特別擁有光反應基，但其與其他樹脂比較具有高軟化點，優異之指觸摸乾燥，及良好之可顯影能力，因此允許具有較大之分子量。由於依據分子量之利益，此樹脂需要薄膜形成性質與熱阻抗性。若分子量小於5,000，則樹脂之焊接熱阻抗將不足。相反地，若分子量超過60,000，則所產生之組成物在顯影能力方面將不足。相同評論對下列之樹脂仍適用。

如上述之(A')共聚合大分子化合物之具體實例可例舉：(b)藉由誘導共聚合物(b-1)之自由羧基與化合物(b-2)之環氧基之間之加成反應至終了產物之酸價範圍在30至200mg KOH/g之程度所產之包含羧基之光敏性樹脂，(b-1)為藉由徑向或陰離子催化聚合不飽和單元酸與至少一種在其分子單元中包含一不飽和基之化合物所獲得之分子量範圍在5,000至60,000之共聚合物，意即上述共聚合物(a)，(b-2)為在其分子單元中同時包含一環氧基與一不飽和基之化合物，及(c)藉由(c-1)與在(c-2)之側鏈上之環氧基反應，然後誘導上述反應中所產生之反應產物之二級羥基與(c-3)至終了產物之酸價範圍在30至200mg KOH/g之程度所產生之包含羧基之光敏性樹脂，(c-1)為一種不飽和單元酸，(c-2)為藉由徑向或陰離子催化聚合(c-2-1)與(c-2-2)所獲得之分子量範圍在5,000至60,000之共聚合物，(c-2-1)為在其分子單元中同時包含環

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (11)

氧基與不飽和基之化合物，(c - 2 - 2) 為至少一種在其分子單元中包含一不飽和基之化合物，(c - 3) 為二元酸酐。

上述包含羧基之光敏性樹脂 (b) 由於依據分子量，不飽和基之反應性，與起因於自由羧基之可顯影能力之利益，授與薄膜形成性質。上述包含羧基之光敏性樹脂 (c) 由於依據分子量，不飽和基之反應性，及起因於在羥基與二元酸酐間之反應反應產生之自由羧基之可顯影能力之利益，授與薄膜形成性質。

至於用於上述包含羧基樹脂 (a 至 c) 之製備中之典型單元酸之例子可列舉：丙烯酸；甲基丙烯酸；或包含羥基丙烯酸酯，例如 (甲基) 丙烯酸羥乙酯，(甲基) 丙烯酸羥丙酯，(甲基) 丙烯酸羥丁酯，三羥甲基丙烷二 (甲基) 丙烯酸酯，季戊四醇三 (甲基) 丙烯酸酯，二季戊四醇五 (甲基) 丙烯酸酯，苯基去水甘油醚 (甲基) 丙烯酸酯，之不飽和二元酸酐加合物，及 (甲基) 丙烯酸 - 己內酯加合物。

至於上述二元酸酐之具體實例可例舉：酞酐，甲基四氫酞酐，四氫酞酐，六氫酞酐，甲基六氫酞酐，琥珀酸酐，順 - 丁烯二酸酐，分解烏頭酸酐，及那迪克 (nadic) 酸酐。

至於在其分子單元中包含一不飽和基之化合物之具體實例可例舉：乙烯基化合物，例如苯乙烯，經取代之苯乙烯，及乙酸乙烯酯；(甲基) 丙烯酸烷基酯，例如 (甲基

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明 (12)

) 丙烯酸甲酯，(甲基) 丙烯酸乙酯，(甲基) 丙烯酸月桂酯，(甲基) 丙烯酸異丙酯，與(甲基) 丙烯酸第三丁酯；丙烯酸酯類，例如(甲基) 丙烯酸 2 - 乙基己酯，(甲基) 丙烯酸環己酯，(甲基) 丙烯酸異冰片酯，(甲基) 丙烯酸苄酯，(甲基) 丙烯酸苯酯，(甲基) 丙烯酸羥乙酯，(甲基) 丙烯酸羥丙酯，(甲基) 丙烯酸羥丁酯，與苯基去水甘油醚(甲基) 丙烯酸酯；及順丁烯二醯亞胺，例如 N - 苯基順丁烯二醯亞胺與 N - 環己基順丁烯二醯亞胺。

至於在其分子單元中同時包含一環氧基與一不飽和基之化合物之具體實例可例舉：去水甘油基(甲基) 丙烯酸酯，N - [4 - (2, 3 - 環氧基丙氧基) - 3, 5 - 二甲基苄基] 丙烯醯胺(由卡尼家芳去 (kanega fuchi) 化學工業股份有限公司所製造，並以 ' Kaneka Resin AXE ' 之商標命名販售)，烯丙基去水甘油醚類，及具有脂肪環狀之環氧基之(甲基) 丙烯酸單體，由 Daicel 化學工業股份有限公司所製造之 CYCLOMER[®] M - 100 與 A - 200 所代表。

至於上述之稀釋劑 (B)，可使用在常態室溫下為液態之多官能基不飽和化合物與有機溶劑。稀釋劑之使用目的係溶解上述高分子化合物 (A 或 A') 並調整該組成物之黏度程度使適合於不同之應用方法。使用在常態室溫下呈現液態之多官能基不飽和化合物其目的為提高該組成物之光化反應性，並佐以加強該組成物在鹼性水溶液中之溶

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

解度。因此，適當之使用量為不小於5重量份，以高分子
五、發明說明 ()

化合物 (A 或 A') (為固態) 之 100 重量份為基礎。特別是首要體系中之組合物，合併相當大量是有利的。然而當大量使用在常態室溫下呈現液態之多官能基不飽和化合物時，所產生之薄膜在乾燥之後，並不容易需要指觸摸乾燥並且其性質有退化之傾向。因此，適當之使用量為不超過 100 重量份，較佳不超過 50 重量份，以前述之高分子化合物 (A 或 A') (為固態) 之 100 重量份為基礎。有機溶劑只要可在前述之乾燥條件下乾燥即不會在經乾燥之塗層上具有反效果。雖然所使用之有機溶劑用量僅受限於組成物塗敷於受質上之方法，但通常適當之範圍在 5 至 300 重量份。

至於在室溫下為液態之多官能基不飽和化合物可例舉：包含羥基之丙烯酸酯，例如丙烯酸 2-羥乙酯，丙烯酸 2-羥丙酯，季戊四醇三丙烯酸酯，及二季戊四醇五丙烯酸酯；丙烯酸醯胺與其衍生物，例如 N-羥甲基丙烯酸醯胺；可溶於水之丙烯酸酯，例如乙二醇二丙烯酸酯與丙二醇二丙烯酸酯；多官能基丙烯酸酯，例如三羥甲基丙烷三丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯與二季戊四醇六丙烯酸酯；及如以上所舉出之丙烯酸酯之甲基丙烯酸酯。這些化合物可單獨使用或二或多化合物結合使用。

有機溶劑之實例包括 (但非限制)：酮類，溶纖劑，乙氧乙氧基乙醇，溶纖劑乙酸酯，乙酸乙氧乙氧基乙酯，丙二醇醚類，二丙二醇醚類，丙二醇醚乙酸酯，二丙二醇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (14)

醚乙酸酯，與芳香族碳氫化合物。有機溶劑可單獨使用或以二或多有機溶劑之混合物之形式使用。

光聚合作用起始劑 (C) 之實例包括 (但非限制) : 安息香與其烷基醚，例如安息香，安息香甲基醚，安息香乙基醚，及安息香異丙基醚；乙醯苯類，例如乙醯苯，2，2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯，2，2-二乙氧基-2-苯基乙醯苯，及1，1-二氯乙醯苯；胺基乙醯苯類，例如2-甲基-1-4-(甲硫代)苯基)-2-嗎啉丙烷-1，2-苯基-2-二甲基胺基-1-(4-嗎啉苯基)-丁酮-1，及N，N-二甲基胺基乙醯苯；蔥醌類，例如2-甲基蔥醌，2-乙基蔥醌，2-第三丁基蔥醌，及1-氯蔥醌；硫代二苯並吡喃酮類，例如2，4-二甲基硫代二苯並吡喃酮，2，4-二乙基硫代二苯並吡喃酮，2-氯硫代二苯並吡喃酮，及2，4-二異丙基硫代二苯並吡喃酮；縮酮類，例如乙醯苯二甲基縮酮與苄基二甲基縮酮；二苯甲酮類，例如二苯甲酮與4，4'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮；二苯並吡喃酮；及2，4，6-三甲基苄氧基二苯基磷氧化物。這些已知且廣泛使用之光聚合作用起始劑可單獨使用或以二或多起始劑之結合形式使用。選擇性地將光聚合作用起始劑與例如二甲基胺基苯甲酸乙酯與三級胺(如三乙醇胺)之光聚合作用加速劑結合使用。適當使用之光聚合作用起始劑之用量在0.5至20重量份之範圍，以上述之高分子化合物(A或A') (為固態)之100重量份為基礎。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (15)

前述之乙烯基三嗪化合物或其上述之衍生物 (D) 可單獨使用或以二或多者之混合物形式使用。具體實例包括 2 - 乙烯基 - 4, 6 - 二胺基 - S - 三嗪, 2, 4 - 二胺基 - 6 - 甲基丙烯醯氧代乙基 - S - 三嗪, 2 - 乙烯基 - 4, 6 - 二胺基 - S - 三嗪與異氰尿酸之加合物, 及 2, 4 - 二胺基 - 6 - 甲基丙烯醯氧代乙基 - S - 三嗪與異氰尿酸之加合物。使用乙烯基三嗪化合物或其衍生物之目的係提高銅在受質上之黏著堅固性, 因此改善經固化薄膜之熱阻抗與無電極電鍍阻抗。該化合物適當合併至該組成物之範圍為在 0. 1 至 10 重量份之範圍, 以前述之高分子化合物 (A 或 A') (為固態) 之 100 重量份為基礎。若此量小於 0. 1 重量份, 則實際上此化合物證明在授與黏著堅固方面是無效的。反之, 若此量超過 10 重量份, 則該組成物在做為單一包裝製備方面將顯示安定性不足且所固化之薄膜在耐久性方面將是不足的。

上述之無機填充物 (E) 之實例包括 (但非限制) : 硫酸鋇, 鈦酸鋇, 二氧化矽粉末, 二氧化矽之細緻分裂粉末, 非結晶質之矽石, 滑石, 黏土, 碳酸鎂, 碳酸鈣, 氧化鋁, 氫氧化鋁, 及雲丹。這些已知且廣泛使用之無機填充物可單獨使用或以二或多者之混合物形式使用。使用無機填充物之目的係抑制因固化所造成之塗佈薄膜之收縮, 並改善如黏著堅固與硬度之性質。合併至組成物之無機填充物量在上文中已說明。

當需要改善可光固化, 熱阻抗, 及化學藥品阻抗之目

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(16)

的時，本發明之組成物可在其中另外地合併一化合物或在常態室溫呈現固態或半固態包含多官能基不飽和化合物之二或多者之混合物，例如環氧基(甲基)丙烯酸酯，例如為甲酚或酚酚醛清漆型式之環氧基化合物與不飽和單元酸之反應產物，及不飽和單元酸與在其分子單元中同時包含一環氧基與一不飽和基之化合物及至少一化合物在其分子單元中包含一不飽和基之共聚物之反應產物。至於在此之不飽和單元酸，在其分子單元中同時包含一環氧基或一不飽和基之化合物，及在其分子單元中包含一不飽和基之化合物可使用先前所述之化合物與不飽和單元酸。

另外，當需要而有所要求時，本發明之組成物可在其中合併已知且廣泛使用之色素，例如酞花青綠，酞花青藍，雙偶氮黃，雙偶氮黃，甲基紫，二氧化鈦，與碳黑；亦可合併已知且廣泛使用之趨流劑，例如有機膨潤土，膨潤土與高嶺石；亦可合併已知且廣泛使用之矽型式，碳氟化合物型式，或高分子型式抗沫劑；及均染劑。

具有如上述組成物之本發明之液態阻焊劑組成物係做為特殊塗佈方法調整適合黏度程度之目的(當需要時藉由稀釋)，然後藉由網板印刷，簾膜式塗佈，噴霧塗佈，滾筒塗佈，或類似之技術塗敷於在其上具有預定形成之電路之印刷電路板上，然後在60至100℃之溫度範圍，於例如紅外線乾燥爐與熱空氣乾燥爐之乾燥爐中乾燥，藉由蒸發作用逐出包含在組成物中之有機溶劑而製備無褶縫之塗佈薄膜。然後將雷射束直接投射在根據預定圖案之塗佈

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

裝

五、發明說明(17)

薄膜上而曝光或選擇性地經由具有預定曝光圖案之遮罩而曝光至光化輻射中而曝光，塗佈薄膜之未經曝光區域以鹼性水溶液顯影而形成光阻圖案。至於光阻圖案形成之活化能量之劑量範圍為30至1,000 mJ/cm²，較佳為30至300 mJ/cm²。在如上述所預定之圖案所形成之抗蝕薄膜最後以活化能射線另外照射而產生在黏著堅固，硬度，焊接熱阻抗，化學藥品阻抗，溶劑阻抗，電絕緣性，電解腐蝕阻抗與電鍍阻抗方面有優異表現之阻焊劑薄膜。至於最後固化所使用之活化能量射線之適當劑量為300至5,000 mJ/cm²之範圍，較佳為300至3,000 mJ/cm²。只要本發明之液態阻焊劑組成物包含在常態室溫呈現固態或半固態之包含多官能基不飽和化合物，將產生在黏著堅固，硬度，焊接熱阻抗，化學藥品阻抗，溶劑阻抗，電絕緣性，與電鍍阻抗方面有優異表現之阻焊劑薄膜（當終了固化係藉由應用曝光與顯影步驟之後之熱所造成）。

至於可用於上述顯影程序中之鹼性水溶液包括：氫氧化鉀，氫氧化鈉，碳酸鈉，碳酸鉀，磷酸鈉，矽酸鈉，氨，胺等之鹼性水溶液。

用於光固化該組成物所使用之方便光源之實例包括：低壓汞蒸氣燈，普通壓力汞蒸氣燈，高壓汞蒸氣燈，超高壓汞蒸氣燈，氙燈，與鹵化金屬燈。同樣地，雷射束可做為光化性輻射使用。

關於本發明用以製造印刷電路板之方法使得經固化之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (18)

薄膜獲得如上說明之不同優異性質，該方法僅限於在曝光與顯影之步驟之後，藉由曝露至光活能量射線中，因此除去在高溫加熱之必要步驟之必需性，並允許能夠以人工操作有效地處理大量製造呈現薄膜形式且在其上藉由表面安裝技術固定該成份元素之印刷電路板之傾向。

現在，本發明將以下列所述之基本例子做參考更詳細地描述。無論在下文中任何地方所提到之「份」與「%」，除非另外特別提到，否則必然係以重量為基準。

合成例 1：

在安裝有溫度計，攪拌器，滴液漏斗，與回流冷凝器之燒瓶中，在存有二丙二醇單甲基醚（另外添加做為溶劑）與偶氮雙-異丁腈（在下文簡稱為「AIBN」，另外添加做為催化劑）之情況下，以莫耳比例 2 : 2 : 3 : 3 放入甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸苯基縮水甘油酯，與甲基丙烯酸，並在 80 °C，於氮之大氣壓下攪拌 4 小時而獲得樹脂溶液。發現因此所獲得之包括羧基之光反應性樹脂具有 65 % 之非揮發性成份，如固體般之 120 mg KOH / g 之酸價，及 25,000 之重量平均分子量。此反應溶液在下文中被稱為「塗漆 a」。

合成例 2：

在安裝有溫度計，攪拌器，滴液漏斗，與回流冷凝器之燒瓶中，在存有二丙二醇單甲基醚（另外添加做為溶劑

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (19)

) 與 A I B N (另外添加做為催化劑) 之情況下, 以莫耳比例 1 : 1 : 2 放入甲基丙烯酸甲酯, 甲基丙烯酸乙酯, 與甲基丙烯酸, 並在 80 °C, 氮之大氣壓下攪拌 4 小時而獲得樹脂溶液。

冷卻此樹脂溶液。在存有甲基氫醌 (另外添加做為聚合作用抑制劑) 與溴化四丁基鎂 (另外添加做為催化劑) 之情況下, 此經冷卻之樹脂溶液在 95 - 105 °C 與 16 小時之條件之下, 與 20 莫耳% 之甲基丙烯酸縮水甘油酯進行加成反應。冷卻該反應溶液並從燒瓶中萃取。發現因此所獲得包含烯化不飽和鍵與羧基之光敏性樹脂具有 65 % 之非揮發性含量, 及如固體般之 120 mg KOH / g 酸價, 重量平均分子量為 35,000。此反應溶液在下文中被稱為 '塗漆 b'。

合成例 3 :

在安裝有溫度計, 攪拌器, 滴液漏斗, 及回流冷凝管之燒瓶中, 在存有二丙二醇單甲基醚 (另外添加做為溶劑) 與 A I B N (另外添加做為催化劑) 之情況下, 以莫耳比例 4 : 6 放入甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸, 並在 80 °C, 氮之大氣壓下攪拌 4 小時而獲得樹脂溶液。

冷卻此樹脂溶液。在存有甲基氫醌 (另外添加做為聚合作用抑制劑) 與溴化四丁基鎂 (另外添加做為催化劑) 之情況下, 在 95 - 105 °C 與 16 小時之條件之下, 將此經冷卻之樹脂溶液與 30 莫耳% 甲基丙烯酸縮水甘油酯

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (20)

進行加成反應。冷卻該反應溶液並從燒瓶中萃取。發現因此所獲得之包括烯化不飽和鍵與羧基之光敏性樹脂具有 65% 之非揮發性含量，及如固體般之 125 mg KOH / g 酸價，重量平均分子量為 15,000。此反應溶液在下文中被稱為「塗漆 b」。

合成例 4：

在安裝有溫度計，攪拌器，滴液漏斗，與回流冷凝器之燒瓶中，在存有乙酸乙氧乙氧基乙酯（另外添加做為溶劑）與 AIBN（另外添加做為催化劑）之情況下，以莫耳比例 4：6 放入甲基丙烯酸甲酯與甲基丙烯酸縮水甘油酯，並在 80°C，氮之大氣壓下攪拌 4 小時而獲得樹脂溶液。

冷卻此樹脂溶液。而存有甲基氫醌（另外添加做為聚合成用抑制劑）與溴化四丁基鎂（另外添加做為催化劑）之情況下，於 95 - 105°C 及 16 小時之條件之下，將此輕冷卻之樹脂溶液與丙烯酸以其環氧基 100 莫耳% 之比例進行加成反應。將反應產物冷卻至 80 - 90°C 並與四氫酞酐進行反應 8 小時。冷卻該反應產物並從燒瓶中萃取。發現因此所獲得包括烯化不飽和鍵與羧基之光敏性樹脂具有 65% 之非揮發性含量，如固體般之 100 mg KOH / g 酸價，重量平均分子量為 15,000。該反應溶液在下文中被稱為「塗漆 C」。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (21)

比較合成例 1 :

在安裝有攪拌器與回流冷凝器之四頸口燒瓶中，添加 220 份甲酚酚醛清漆型環氧樹脂（待尼彭墨水及化學藥品公司（Dainippon Ink & Chemicals, Inc. 之產品，EPICLON® N-695，環氧當量：220）與 214 份乙酸乙氧乙氧基乙酯，並藉由加熱溶解。對該溶液加入 0.1 份氫醌做為聚合作用抑制劑及 2.0 份二甲基苄基胺做為反應催化劑。所合成之混合物保持加熱至 95 - 105 °C，並逐漸地逐滴添加 72 份丙烯酸至該混合物中並進行反應 16 小時。冷卻反應產物至 80 - 90 °C，並添加 106 份四氫酞酐，然後進行反應 8 小時。冷卻該產物，然後從燒瓶中萃取。發現因此所獲得之包括烯化不飽和鍵與羧基之光敏性樹脂具有 65% 之非揮發性含量，如固體般之 100 mg KOH / g 酸價，重量平均分子量為 3,500。此反應溶液在下文中被稱為「塗漆 d」。

在上述合成例中，藉由使用由連結三塔至一泵所形成之高速液體色層分析裝置決定分子量，其中塔為秀瓦丹 O（Showa Denko）公司之產物，Shodex® KF-804，KF-803 與 KF-802，而泵為旭碼路誰薩酷杉（Shimadzu Seisakusho）有限公司之產物，在市場上以「LC-6AD」之產品碼銷售。例 1 至 10 與比較例 1 至 8：

說明表 1 至 3 中不同之結合比例並使用在上述合成例

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

五、發明說明 (22)

中所獲得之塗漆之成份各自地以三滾輪研磨機捏製而獲得可光固化樹脂組成物。這些組成物之特徵另外示於表 1 至 3 中。

在表中所示之特徵係由下列方法所決定：

(1) 單一包裝安定性：

在 20 °C 將樣品組成物保持在溫恆濕器中 60 天，每天在 E H D 型式黏度計五迴轉之後測試所顯出之黏度大小而決定黏度之增加是否存在。此量測結果係以下列三點等級為評價。

○：黏度增加在 120 % 範圍內之比例

△：黏度增加在 200 % 範圍內之比例

×：黏度增加超過 200 % 之比例

性質測試：

藉由網板印刷將樣品組成物塗敷至在其上具有準備形成預定圖案之敷銅箔受質之整體表面上，在 90 °C 乾燥組成物之塗敷層 10 分鐘而形成無褶縫塗佈薄膜。從頭至尾底片緊緊地在其上疊置，根據阻焊劑圖案將在受質上之塗佈薄膜曝光並以 1 % 碳酸鈉水溶液藉由 2 kg / cm² 壓力之噴灑塗敷而顯影形成在其上之阻焊劑圖案。

例 1 至 7 及比較例 1 至 7 之樣品組成物所獲得之受質各自放在 UV 輸送裝置火爐，最後並在其中藉由 1000 mJ / cm² 之漸增劑量曝露在紫外光中而固化，而例 8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (23)

至 10 與比較例 8 之樣品組成物所獲得之受質在 150 °C 各自藉由加熱 30 分鐘後固化而獲得測試受質。

(2) 焊接劑之熱阻抗

塗佈有松香型式助熔劑之測試受質事先在 260 °C 浸漬在焊接劑浴組中 5 秒，以變性酒精洗滌而移除助熔劑，視覺上檢視阻焊劑層之隆起與剝落。檢查之結果係以下列四點等級為評價。

◎：在浴中至少重覆 6 次浸漬 5 秒鐘之後，未觀察到塗佈薄膜之剝落

○：在浴中至少重覆 3 次浸漬 5 秒鐘之後，未觀察到塗佈薄膜之剝落

△：在浴中至少重覆 3 次浸漬 5 秒鐘之後，觀察到塗佈薄膜些微剝落

×：在浴中一次浸漬 5 秒鐘之後，觀察到塗佈薄膜剝落與隆起

(3) 附著力之不變：

在其中具有 100 呈鋸齒狀之橫切正方形之樣品受質藉由在 J I S (日本工業標準) D - 0 2 0 2 中所描述之方法以玻璃紙黏著膠帶進行剝皮測試而決定剩餘層之脫離程度。此測試結果係以下列三點等級評價。

○：絕對未觀察到塗佈薄膜之剝離

△：僅觀察到塗佈薄膜些微剝離

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (24)

×：觀察到塗佈薄膜剝離

(4) 無電極金電鍍阻抗

在無電極鎳電鍍浴與無電極金電鍍浴 (二者均可在市場中購買到，在 $5 \mu m$ 鎳與 $0.03 \mu m$ 金之條件之下) 中依次地將各種類之樣品受質電鍍之。在電鍍之後，將樣品受質進行膠帶剝離測試而決定是否其阻抗層剝離或是否阻抗層被電鍍介質滲透。測試結果係以下列三點等級評價。

○：絕對未觀察到變化

△：僅觀察到些微剝離與滲透

×：觀察到塗佈薄膜之剝離

(5) 電解腐蝕阻抗：

使用 I P C B - 2 5 梳電極 B 取樣片取代鍍銅受質，藉由下列所描述之程序製造測試受質。在 $40^{\circ}C$ 與 90 % R . H . 之條件之下，以 D C 1 0 0 V 之斜電壓用於梳電極，將樣品受質在熱恆濕器中保持 5 0 0 小時。在熱恆濕器中靜置之後，檢查樣品受質而決定是否發生分子中原子移動。測試結果以下列三點等級評價。

○：絕對未觀察些改變

△：僅觀察到些微改變

×：觀察到發生分子中原子移動

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (25)

(6) 電絕緣性：

使用 I P C B - 2 5 之梳電極 B 取樣片取代鍍銅受質，藉由下列所描述之程序製造測試受質。藉由採用 D C 5 0 0 V 之斜電壓至梳電極上而測試樣品受質之絕緣阻抗。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

象

五、發明說明(26)

表 1 (重量份)

例編號	例			比較例			
	1	2	3	1	2	3	4
塗漆 a	154	—	—	—	154	—	—
塗漆 b	—	154	—	—	—	154	—
塗漆 c	—	—	154	—	—	—	154
塗漆 d	—	—	—	154	—	—	—
Irgacure 907 ¹⁾	10	10	10	10	10	10	10
TMPTA ²⁾	60	30	20	20	60	20	20
酞花青綠	1	1	1	1	1	-1	1
硫酸銀	200	200	200	200	200	200	200
滑石粉	100	100	100	100	100	100	100
酚酚醛清漆 丙烯酸環氧酯	80	20	10	10	80	20	10
乙酸乙氧乙 氧基乙酯	30	50	20	50	30	50	20
乙烯基三嗪	2	2	2	2	—	—	—
單一包裝安定性	○	○	○	○	○	○	○
焊接熱阻抗	◎	◎	○	×	×	×	×
黏著堅固	○	○	○	○	△	△	△
無電極金電鍍 阻抗	○	○	○	△	×	×	×
電解腐蝕阻抗	○	○	○	△	△	△	○
注意	1): 2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-嗎啉胺基 丙酮-1(由 Ciba-Geigy 所製造之光聚合作 用起始劑) 2): 三羥基丙烷三丙烯酸酯						

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(27)

很明顯地從表 1 看出，根據本發明例 1 至 3 之液體阻焊劑組成物之單一包裝安定性中有優越之表現。這些組成物之經固化薄膜在焊劑之熱阻抗，黏著之堅固，無電極金電鍍阻抗，與電解腐蝕阻抗方面亦有優越之表現。對照之下，在比較例 1 中所獲得之甲酚酚醛清漆型式環氧樹脂之丙烯酸環氧酯中藉由加入酸酐而產生包含光敏性樹脂之該液體阻焊劑組成物提供一種固化薄膜，該薄膜在焊接劑方面缺乏熱阻抗且在無電極金電鍍之阻抗與電解腐蝕阻抗方面亦表現不佳。在比較例 2 至 4 中所獲得使用共聚合光敏樹脂且未合併乙烯三嗪化合物（2-乙炔基-4,6-二胺基-S-三嗪）之液體阻焊劑組成物提供一種固化薄膜，該薄膜在焊接劑方面缺乏熱阻抗，且在無電極金電鍍之阻抗與黏著堅固方面及電解腐蝕方面之表現不佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (28)

表 2 (重 量 份)

例 編 號	例				比較例		
	4	5	6	7	5	6	7
塗 漆 b	154	154	154	154	154	154	154
Irgacure 907	10	10	10	10	10	10	10
TMPA	30	30	30	30	30	30	30
酞 花 青 綠	1	1	1	1	1	1	1
硫 酸 鋁	200	200	200	200	200	200	0
滑 石 粉	100	100	100	100	100	100	0
酚 酚 醛 清 漆 丙 烯 酸 環 氧 酯	20	20	20	0	20	20	20
乙 酸 乙 氧 乙 氧 基 乙 酯	50	50	50	50	50	50	50
乙 烯 基 三 嗪	—	—	—	2	—	—	2
MAVT ¹⁾	2	—	—	—	—	—	—
VT-OK ²⁾	—	2	—	—	—	—	—
MAVT-OK ³⁾	—	—	2	—	—	—	—
二 氧 二 噠 胺	—	—	—	—	2	—	—
2-甲 基 咪 唑	—	—	—	—	—	2	—
單 一 包 裝 安 定 性	○	○	○	○	○	○	○
焊 接 熱 阻 抗	◎	○	○	○	×	×	×
黏 著 堅 固	○	○	○	○	△	○	×
無 電 極 金 電 鍍 阻 抗	○	○	○	○	×	×	×
電 解 腐 蝕 阻 抗	○	○	○	○	○	△	○
電 絕 緣 性	10 ¹³ Ω	10 ¹³ Ω	10 ¹³ Ω	10 ¹³ Ω	10 ¹³ Ω	10 ¹² Ω	10 ¹³ Ω
注 意	1): 2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯脲乙基-S-三嗪 2): 2-乙炔基-4,6-二胺基-S-三嗪與異氰尿酸加合物 3): 2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯脲乙基-S-三嗪與異氰尿酸之加合物						

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(29)

很明顯地從表 2 中看出，根據本發明例 4 至 7 之液體阻焊劑組成物在單一包裝型式安定性方面有優異之表現且該組成物之經固化薄膜在焊接劑之熱阻抗，黏著堅固，無電極金電鍍阻抗，電解腐蝕阻抗，與電絕緣性方面有傑出之表現。比較之下，比較例 5 與 6 包含二氰二胺或 2-甲基咪唑（做為固化促進劑）取代乙烯基三矽化合物之液體阻焊劑組成物提供一種經固化之薄膜，該薄膜在焊接劑方面缺乏熱阻抗且在無電極金電鍍阻抗方面表現不佳。在比較例 7 中所獲得包括乙烯基三矽化合物且未合併無機填充物之液體阻焊劑組成物提供一種經固化之薄膜，該薄膜在焊接劑之熱阻抗與無電極金電鍍阻抗方面均表現不佳。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(30)

表 3 (重量份)

例編號	例			比較例 8
	8	9	10	
塗漆 a	154	—	—	—
塗漆 b	—	154	—	—
塗漆 c	—	—	154	—
塗漆 d	—	—	—	154
Irgacure 907	10	10	10	10
TMPA	60	30	20	20
酞花青綠	1	1	1	1
硫酸鋇	200	200	200	200
滑石粉	100	100	100	100
酚醛漆 丙烯酸環氧酯	80	20	10	10
乙酸乙氧乙 氧基乙酯	30	50	20	50
乙烯基三嗪	2	2	2	2
單一包裝安定性	○	○	○	○
焊接熱阻抗	◎	◎	○	○
黏著堅固	○	○	○	○
無電極金電鍍 阻抗	○	○	○	○
電解腐蝕阻抗	○	○	○	△
電絕緣性	10^{13} Ω	10^{13} Ω	10^{13} Ω	10^{12} Ω

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (31)

很明顯地從表 3 看出，藉由將酸酐加至甲酚酚醛清漆型式環氧樹脂之丙烯酸環氧酯中所獲得之包含光敏性樹脂之液體阻焊劑組成物（比較例 8，在曝光與顯影之步驟之後藉由加熱而固化）提供一種經固化之薄膜，該薄膜在焊接之熱阻抗，黏著堅固，與無電極金電鍍阻抗方面有優異表現。比較之下，根據本發明例 8 至 10 之液體阻焊劑組成物在單一包裝型式安定性方面有傑出之表現。由於這些組成物包含酚酚醛清漆丙烯酸環氧酯，而酚酚醛清漆丙烯酸環氧酯為一種在常態室溫為固體或半固體狀之包含多官能不飽和基之化合物，因此在曝光與顯影之步驟之後藉由熱固化該組成物所產生之經固化薄膜在焊接之熱阻抗，黏著堅固，無電極金電鍍阻抗，電解腐蝕阻抗，與電絕緣性方面有優異之表現。

例 11：

藉由上述例子之程序，但使用在合成例 3 所獲得之塗漆 b，並改變所合併之無機填充物之量所獲得之可光固化樹脂組成物示於表 4 中。此外該組成物之特徵亦未於表 4 中。

除了示於表 1 至 3 中之特性，藉由下列方法測試性質

關於指觸摸乾燥測試

將在表 4 中所示之組成物樣本藉由網板印刷各自塗敷於具有在其上準備形成預定圖案之鍍銅受質之整體表面。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

象

五、發明說明 (32)

將經塗敷樣品之受質承載層放置於箱型烤箱中，該烤箱具有內部熱空氣循環並在 90°C 乾燥 5 至 20 分鐘。將已乾燥層進行指觸摸乾燥測試。測試結果係以下列三點等級評價。

○：絕對未觀察到縫褶

△：僅觀察到些微縫褶

×：觀察到顯著縫褶

感光度測試：

藉由網板印刷將示於表 4 中之組成物樣本各自塗敷在其上準備形成預定圖案之鍍銅受質之整體表面。組成物之經塗敷層各自在 90°C 乾燥 10 分鐘，直接以底片覆蓋，從鹵化金屬燈以 $70\text{ mJ} / \text{cm}^2$ 之累積分配量曝光至紫外光中，並在 $2\text{ kg} / \text{cm}^2$ 之噴霧壓力之下，以碳酸鈉水溶液顯影。檢查在銅箔上所形成之薄膜而決定殘留在其上之發光保護膜之階梯狀小片數目。

爲了製備用以評價樣品組成物之其他特徵之測試受質，在顯影之後，在受質上之樣品組成物最後以 $1000\text{ mJ} / \text{cm}^2$ 之累積分配量各自在 UV 輸送帶熔爐中藉由曝露至紫外光中而固化。所獲得之測試受質各自用於評價上述之焊接熱阻抗與無電極金電鍍阻抗。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (33)

表 4 (重 量 份)

編號	1	2	3	4	
塗漆 b'	154	154	154	154	
Irgacure 369 ¹⁾	8	8	8	8	
TMPTA	50	50	50	50	
酞花青綠	1	1	1	1	
硫酸鋇	200	100	100	0	
滑石粉	100	70	30	0	
酚酚醛清漆 丙烯酸環氧酯	20	20	20	20	
乙酸乙氧乙 氧基乙酯	40	40	40	40	
MAVT ³⁾	2	2	2	2	
指觸摸 乾燥	5分鐘	○	△	×	×
	10分鐘	○	○	△	×
	15分鐘	○	○	△	×
	20分鐘	○	○	○	△
感光度	6 步驟	5 步驟	4 步驟	3 步驟	
焊接熱阻抗	◎	◎	○	×	
無電極金電鍍 阻抗	○	○	△	×	
注意	1): 2-苄基-2-二甲基胺基 -1-(嗎啉-苄基)-丁酮-1 (由 Ciba Geigy 所製造 之光聚合作用起始劑)				

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

錄

五、發明說明(34)

雖然在此揭露某些特殊之基本例子，本發明可以其他特殊形式具體化而不會違反其精神或重要特徵。因此所描述之例子係以做為說明為著眼點之考慮而非限制，本發明之範圍除了先前之描述之外，可由附註之申請專利範圍指示，因此所有達到申請專利範圍之意義與相等範圍之改變在此中有被包括之打算。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

刷電路板之表面上塗敷上述之單一包裝型式光阻焊劑組成物，乾燥所述組成物之經塗敷層，根據預定圖案選擇性地將經乾燥層曝露至光化性之輻射中，以鹼性水溶液顯影所述層之未經曝光區域，因此形成阻焊劑圖案，最後藉由曝露至光化性之輻射中而固化所述之光阻物圖案。

(請先閱讀背面之注意事項再填本頁各欄)

裝

英文發明摘要(發明之名稱:)

wherein said diluent (B) is in an amount of 5 to 300 parts by weight, said photopolymerization initiator (C) is in an amount of 0.5 to 20 parts by weight, said vinyltriazine compound or derivative thereof (D) is in an amount of 0.1 to 10 parts by weight, and said inorganic filler (E) is in an amount of 150 to 600 parts by weight, based on 100 parts by weight of said copolymeric macromolecular compound (A or A'). A process for forming a solder resist on a printed circuit board having a circuit preparatorily formed thereon comprises the steps of applying to the surface of said printed circuit board the one-package type photosolder resist composition mentioned above, drying the applied layer of said composition, selectively exposing the dried layer to actinic radiation according to a prescribed pattern, developing the unexposed area of said layer with an aqueous alkali solution thereby forming a solder resist pattern, and finally curing said resist pattern by exposure to actinic radiation.

訂

泉

四、中文發明摘要(發明之名稱:)

可用鹼性水溶液顯像之單一包裝型式光阻焊劑組成物以及使用彼以製造印刷電路板的方法

發明一種可用鹼性水溶液顯像之單一包裝型式光阻焊劑組成物及該組成物適用做爲印刷電路板之焊劑光阻物。該組成物包含(A)在其分子單元中包含至少一自由羧基之共聚合大分子化合物或(A')在其分子單元中包括至少一自由羧基與至少一光反應性不飽和基並在常態室溫下呈現固體狀態之共聚合高分子化合物，(B)包括在常態室溫下呈現固體狀態之多官能基不飽和化合物且/或有機溶劑之稀釋劑，(C)光聚合作用起始劑，(D)乙烯基三嗪化合物或其衍生物，及(E)無機填充物，其中以100重量份共聚合大分子化合物(A或A')計，稀釋劑(B)爲5至300重量份，光聚合作用起始劑(C)爲0.5至20重量份，乙烯基三嗪化合物或其衍生物(D)爲0.1至10重量份，及無機填充物(E)爲150至600重量份。一種在其上具有準備形式電路之印刷電路板上形成阻焊劑之方法，該方法包含在所述之印

英文發明摘要(發明之名稱:)

A one-package type photosolder resist developable with an aqueous alkali solution and suitable for use as a solder resist for a printed circuit board is disclosed. The composition comprises (A) a copolymeric macromolecular compound containing at least one free carboxyl group in the molecular unit thereof or (A') a copolymeric macromolecular compound containing at least one free carboxyl group and at least one photoreactive unsaturated group in the molecular unit thereof and assuming a solid state at normal room temperature, (B) a diluent including a polyfunctional unsaturated compound assuming a liquid state at normal room temperature and/or an organic solvent, (C) a photopolymerization initiator, (D) a vinyltriazine compound or a derivative thereof, and (E) an inorganic filler,

(請先閱讀背面之注意事項再填) (本頁各欄)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 1a: 第 8 5 1 0 6 6 7 2 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 8 年 1 0 月修正

1. 一種可以鹼性水溶液顯影之單一包裝型式光阻焊劑組成物，該組成物包含：

(A) 在其分子單元中包括至少一自由羧基之共聚合大分子化合物，

(B) 包括在常態室溫下呈現液體狀態之多官能基不飽和化合物與有機溶劑之稀釋劑，

(C) 光聚合作用起始劑，

(D) 乙烯基三矽化合物或其衍生物，及

(E) 無機填充物，

其中以 1 0 0 重量份共聚合大分子化合物 (A) 計，稀釋劑 (B) 為 5 至 3 0 0 重量份，光聚合作用起始劑 (C) 為 0. 5 至 2 0 重量份，乙烯基三矽化合物或其衍生物 (D) 為 0. 1 至 1 0 重量份，及無機填充物 (E) 為 1 5 0 至 6 0 0 重量份，以及

該共聚合大分子化合物 (A) 為一種分子量範圍在 5, 0 0 0 至 6 0, 0 0 0 之包括羧基之樹脂，該樹脂係由不飽和單元酸與至少一種在其分子單元中包括一不飽和基之化合物所形成之共聚物。

2. 一種可以鹼性水溶液顯影之單一包裝型式光阻焊劑組成物，該組成物包含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

附件 1a: 第 8 5 1 0 6 6 7 2 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 8 8 年 1 0 月修正

1. 一種可以鹼性水溶液顯影之單一包裝型式光阻焊劑組成物，該組成物包含：

(A) 在其分子單元中包括至少一自由羧基之共聚合大分子化合物，

(B) 包括在常態室溫下呈現液體狀態之多官能基不飽和化合物與有機溶劑之稀釋劑，

(C) 光聚合作用起始劑，

(D) 乙烯基三矽化合物或其衍生物，及

(E) 無機填充物，

其中以 1 0 0 重量份共聚合大分子化合物 (A) 計，稀釋劑 (B) 為 5 至 3 0 0 重量份，光聚合作用起始劑 (C) 為 0. 5 至 2 0 重量份，乙烯基三矽化合物或其衍生物 (D) 為 0. 1 至 1 0 重量份，及無機填充物 (E) 為 1 5 0 至 6 0 0 重量份，以及

該共聚合大分子化合物 (A) 為一種分子量範圍在 5, 0 0 0 至 6 0, 0 0 0 之包括羧基之樹脂，該樹脂係由不飽和單元酸與至少一種在其分子單元中包括一不飽和基之化合物所形成之共聚物。

2. 一種可以鹼性水溶液顯影之單一包裝型式光阻焊劑組成物，該組成物包含：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

(A') 在其分子單元中包含至少一自由羧基與至少一光反應性不飽和基並在常態室溫下呈現固體狀態之共聚合大分子化合物，

(B) 在常態室溫下呈現液體狀態之多官能基不飽和化合物及／或有機溶劑做為稀釋劑，

(C) 光聚合作用起始劑，

(D) 乙烯基三嗪化合物或其衍生物，及

(E) 無機填充物，

其中以100重量份共聚合大分子化合物(A')計，稀釋劑(B)為5至300重量份，光聚合作用起始劑(C)為0.5至20重量份，乙烯基三嗪化合物或其衍生物(D)為0.1至10重量份，及無機填充物(E)為150至600重量份，以及

該共聚合大分子化合物(A')為一種藉由下述(1)之共聚物與(2)之化合物之加成反應所獲得之包含羧基之光敏性樹脂，(1)不飽和一元酸與至少一種在其分子單元中包括一不飽和基之化合物所形成之分子量範圍5,000至60,000之共聚物，(2)在其分子單元中同時包括環氧基及不飽和基之化合物，或者

該共聚合大分子化合物(A')為一種藉由下述(1)之酸酐與(2)之反應產物之加成反應所獲得之包含羧基之光敏性樹脂，(1)一種酸酐，(2)不飽和一元酸與具有5,000至60,000之分子量範圍之共聚物之反應產物，所述之共聚物係由在其分子單元中同時包含

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

線

六、申請專利範圍

環氧基與不飽和基之化合物，與至少一種在其分子單元中包含不飽和基之化合物所形成。

3. 如申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該共聚大分子化合物（A或A'）具有30至200mg KOH/g範圍之酸價。

4. 如申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該不飽和一元酸係選自丙烯酸，甲基丙烯酸，不飽和二元酸酐與包含羥基之丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯之加合物，及己內酯與丙烯酸或甲基丙烯酸之加合物。

5. 如申請專利範圍第4項之組成物，其中該二元酸酐係選自酞酐，甲基四氫酞酐，四氫酞酐，六氫酞酐，甲基六氫酞酐，琥珀酸酐，馬來酸，分解烏頭酸酐，及那迪克（nadic）酸酐。

6. 如申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該在其分子單元中包括一不飽和基之化合物係選自乙烯基化合物，丙烯酸烷酯，甲基丙烯酸烷酯，丙烯酸之酯類，甲基丙烯酸之酯類，及順丁烯二醯亞胺。

7. 如申請專利範圍第2項之組成物，其中該其分子單元中包括環氧基及不飽和基之化合物係選自丙烯酸去水甘油酯，甲基丙烯酸去水甘油酯，N-〔4-（2，3-環氧基丙氧基）-3，5-二甲基苄基〕丙烯酸鹽胺，芳香基去水甘油基醚類，及具有脂肪環狀環氧基之丙烯酸或甲基丙烯酸單體。

8. 如申請專利範圍第1或2項之組成物，其中該乙

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

六、申請專利範圍

烯基三嗪或其衍生物（D）為至少一環節選自2-乙炔基-4,6-二胺-S-三嗪, 2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基-乙基-S-三嗪, 2-乙炔基-4,6-二胺基-S-三嗪與異氰尿酸之加合物, 及2,4-二胺基-6-甲基丙烯醯氧基-乙基-S-三嗪與異氰尿酸之加合物。

9. 如申請專利範圍第1或2項之組成物, 其中該在常態室溫下呈現液體狀態之多官能基不飽和化合物係選自包含羥基之丙烯酸酯, 包含羥基之甲基丙烯酸酯, 丙胺醯胺, 甲基丙烯醯胺, 可溶於水之丙烯酸酯, 可溶於水之甲基丙烯酸酯, 多官能基之丙烯酸酯, 與多官能基之甲基丙烯酸酯, 且存在量為5至100重量份, 以100重量共聚合大分子化合物（A或A'）為基礎。

10. 如申請專利範圍第1或2項之組成物, 其中該有機溶劑係選自酮類, 溶纖劑, 卡必醇, 溶纖劑乙酸酯, 乙酸乙氧乙氧基乙酯, 丙二醇醚類, 二丙二醇醚類, 丙二醇醚乙酸酯, 二丙二醇醚乙酸酯及芳香族碳氫化合物, 且含量為5至300重量份, 以100重量份共聚合大分子化合物（A或A'）為基礎。

11. 如申請專利範圍第1或2項之組成物, 其中該光聚合作用起始劑係選自安息香, 安息香之烷基醚, 乙醯苯, 胺基乙醯苯, 蒽醌, 二苯並吡喃酮, 硫代二苯並吡喃酮, 縮酮, 二苯甲酮, 及2,4,6-三甲基苯甲醯二苯基磷氧化物。

六、申請專利範圍

1 2 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，該組成物另外包含在常態室溫下呈現固體或半固體狀態之包含多官能基不飽和化合物。

1 3 . 如申請專利範圍第 1 或 2 項之組成物，該組成物另外包含色素，觸變劑，及抗沫劑，或均染劑。

1 4 . 一種印刷電路板之製造方法，該方法包括在其上具有準備形成電路之印刷電路板上形成預定圖案之阻焊劑之程序，該方法係以下列步驟為特徵：

在先前已形成電路之印刷電路板上之表面塗敷如申請專利範圍第 1 或 2 項之單一包裝型式光阻焊劑組成物，

於 6 0 至 1 0 0 °C 之溫度下乾燥所述組成物之塗敷層

根據預定之圖案選擇性地曝露已乾燥層至活化能量射線中，

以鹼性水溶液顯影所述層中之未曝光區域，因此形成阻焊劑圖案，

最後藉由曝露至活化能量之射線中而固化所述之阻焊劑圖案。

1 5 . 如申請專利範圍第 1 4 項之方法，其中所述之鹼性水溶液包含至少一種選自下列之鹼：氫氧化鉀，氫氧化鈉，碳酸鈉，碳酸鉀，磷酸鈉，矽酸鈉，氨及胺。