

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6603583号
(P6603583)

(45) 発行日 令和1年11月6日(2019.11.6)

(24) 登録日 令和1年10月18日(2019.10.18)

(51) Int.Cl.	F I	
C09D 11/033 (2014.01)	C O 9 D 11/033	
C09D 11/101 (2014.01)	C O 9 D 11/101	
C09D 11/30 (2014.01)	C O 9 D 11/30	
B41J 2/01 (2006.01)	B 4 1 J 2/01	5 O 1
B41J 2/215 (2006.01)	B 4 1 J 2/215	
請求項の数 10 (全 14 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2016-2584 (P2016-2584)	(73) 特許権者	596170170
(22) 出願日	平成28年1月8日 (2016.1.8)		ゼロックス コーポレーション
(65) 公開番号	特開2016-130311 (P2016-130311A)		XEROX CORPORATION
(43) 公開日	平成28年7月21日 (2016.7.21)		アメリカ合衆国 コネチカット州 O68
審査請求日	平成30年12月26日 (2018.12.26)		51-1056 ノーウォーク メリット
(31) 優先権主張番号	14/595,814		7 201
(32) 優先日	平成27年1月13日 (2015.1.13)	(74) 代理人	100079049
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		弁理士 中島 淳
早期審査対象出願		(74) 代理人	100084995
			弁理士 加藤 和詳
		(72) 発明者	イリアン・ウー
			カナダ国 オンタリオ州 エル6エイチ
			Oシー6 オークビル テイラーウッド・
			ドライブ 2394
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 エアロゾルジェット印刷のためのソルダーマスク組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

エアロゾルジェット印刷のためのソルダーマスクインクであって、

(i) 樹脂またはUV硬化性モノマーと；

(ii) 無機顔料と；

(iii) インクの合計重量の20～50重量%のプロピレングリコールに由来するエーテルまたはプロピレングリコールに由来するエステル系の溶媒とを含み、

前記溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの1：1重量比の組み合わせであり、前記ソルダーマスクインクの配合物は、25、剪断速度10 1/sでの粘度が50 cP～800 cPであり、484 1/sの高速で測定された粘度に対する、10 1/sの低速で測定された粘度の比率である、ずり減粘指数が1.0～1.5である、アルカリ現像性ではない、ソルダーマスクインク。

【請求項 2】

無機顔料は、金属酸化物、金属硫酸塩、金属硫化物、金属ホウ酸塩、アズライト、オーレオリン、コバルトブルー、クロムイエロー、セルリアン、クロム酸カルシウム、バイスコバルトグリーン、エジブシャンブルー、ハンパープル、ハンプルー、リトポン、マンガンバイオレット、プルシアンブルー、ウルトラマリン、ベネチアン鉛白、緑青、朱色およびビリジアンからなる群から選択される、請求項1に記載のソルダーマスクインク。

【請求項 3】

1 : 1 重量比の組み合わせの前記溶媒は、前記ソルダーマスクインクの 20 ~ 35 重量 % を含む、請求項 1 に記載のソルダーマスクインク。

【請求項 4】

無機顔料が金属酸化物である、請求項 1 に記載のソルダーマスクインク。

【請求項 5】

前記金属酸化物は、チタン酸化物、三酸化アンチモン、酸化クロム、二酸化マンガ、または酸化鉛である、請求項 4 に記載のソルダーマスクインク。

【請求項 6】

前記樹脂または UV 硬化性モノマーは、ビスフェノール A エポキシ、ノボラックエポキシ、アクリル酸修飾されたエポキシ、脂環式またはヘテロ環系のエポキシおよびこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記樹脂は、フェノール、アミンまたは無水物で架橋可能である、請求項 1 に記載のソルダーマスクインク。

【請求項 7】

ソルダーマスクインクを、パターン状に基材の上にエアロゾルジェット印刷することと、及び

吐出されたソルダーを硬化させることとを含む、方法であって、

前記ソルダーマスクインクは、アルカリ現像性ではなく、

(i) 樹脂または UV 硬化性モノマーと；

(i i) 無機顔料と；

(i i i) ソルダーマスクインクの全量に対して 20 ~ 50 重量 % のプロピレングリコールに由来するエーテルまたはプロピレングリコールに由来するエステル系の溶媒とを含み、前記溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの 1 : 1 重量比の組み合わせであり、

前記ソルダーマスクインクは、25、剪断速度 10 1 / s での粘度が 50 c P ~ 800 c P であり、484 1 / s の高速で測定された粘度に対する、10 1 / s の低速で測定された粘度の比率である、ずり減粘指数が 1 ~ 1.5 である、方法。

【請求項 8】

前記硬化は、熱硬化又は UV 硬化である、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 9】

前記無機顔料は、二酸化チタンを含む、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

ソルダーマスクインクの硬化したコーティングが 4 - 4 B の引掻耐性、及び 5 - 6 H の鉛筆硬度を有する、請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本明細書に開示される実施形態は、印刷基板の製造に使用されるようなソルダーマスクに関する。特に、本明細書に開示される実施形態は、エアロゾルジェットプリンタ用途に適した粘度を有するソルダーマスクインクに関する。

【背景技術】

【0002】

印刷基板 (P C B) またはプリント配線板 (P W B) (以下、まとめて P C B と呼ぶ) は、電子要素を互いに、また、コンピュータ、通信機器、消費電子機器、自動化された製造装置および観察装置中の他の要素と接続し、インターフェースで接続するプラットフォームである。P C B は、ベース基材 (典型的には、絶縁材料) から製造されてもよく、その上に銅薄層が積層するか、またはメッキされる。次いで、化学エッチングを使用し、銅領域を除去し、導電路またはトレースを製造する。トレースによって、P C B に接続した要素の電氣的な相互接続を可能にする。

10

20

30

40

50

【 0 0 0 3 】

次いで、銅導電路の上に絶縁性材料（ソルダーマスクと呼ばれる）を塗布する。ソルダーマスクは、溶融したソルダーと接触する必要がある導電性パッドのみを覆われないまま残しつつ、P C B の上の導電路が、はんだ付け工程中にソルダーでコーティングされるのを防ぐ。単純な P C B の上のソルダーマスク層は、スクリーン印刷技術またはスピンキャスト技術を用いて製造されてもよい。しかし、もっと密度の高い密集した P C B は、典型的には、リソグラフィー技術を利用し、銅層の上にパターン形成されたソルダーマスクを作成する。

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

10

【 0 0 0 4 】

ソルダーマスクを調製するために使用されるリソグラフィー技術は、材料集約的でエネルギー集約的な多工程シーケンスを含んでいてもよい。例えば、このプロセスは、通常は、図 1 のフロー図に示されるように、膜コーティング、リソグラフィー、ウェットエッチングおよび硬化を含む。このようなプロセスでは、ソルダーマスクは、多くは、スピンコーティングされたか、または類似の様式で塗布され、その後、サブトラクティブエッチングしたエポキシ系材料である。このプロセスは、最終的な硬化したソルダーマスクの耐化学薬品性および耐物理衝撃性を悪化させる傾向がある。フォトリソグラフィーの第 1 の工程は、非選択的であるため、P C B 中のビアホールは、多くは、ソルダーマスクで部分的または完全に充填される。高アスペクト比のビアホールのためのソルダーマスクの除去は非常に困難であり、時には、不可能な作業である。最終的に、このような方法は、費用が高く、無駄が多いことがある。

20

【 0 0 0 5 】

ソルダーマスクを堆積するためのデジタル方法は、例えば、非常に低い粘度要求（約 20 c P 未満）に起因する制限に対して実施する、インクジェット印刷での望ましい試みである。対照的に、市販のソルダーマスクレジストは、典型的には、非常に粘度が高く（約 10,000 c P より大きく）、従って、インクジェット印刷でのソルダーマスク系は、実行するのが困難である。

【 0 0 0 6 】

または、ソルダーマスクレジストを堆積させるためのスクリーン印刷が開発されている。スクリーン印刷は、ビアホールが詰まるという課題を克服することができるが、多くは、解像度が低く、位置決めが良くないソルダーマスクが得られる。それに加え、スクリーン印刷は、平坦な表面を必要とする。表面にリリーフ構造を有する P C B は、その上にソルダーマスクをスクリーン印刷するように調整することができない。同様に、ソルダーマスクは、一般的に、湾曲した表面または 3 D 電子機器にスクリーン印刷することができない。

30

【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 0 7 】

ある態様では、本明細書の実施形態は、エアロゾルジェット印刷のためのソルダーマスクインクであって、金属酸化物とプロピレングリコール系溶媒とを含み、このソルダーマスクインクは、25、剪断速度 10 1 / s での粘度が約 50 c P ~ 約 1,000 c P であり、ずり減粘指数が約 1.0 ~ 約 2.0 である、ソルダーマスクインクを提供する。

40

【 0 0 0 8 】

ある態様では、本明細書の実施形態は、ソルダーマスクインクであって、(i) 樹脂または UV 硬化性モノマーと；(i i) 無機顔料と；(i i i) インクの合計重量の約 20 ~ 約 50 % のプロピレングリコールに由来するエーテルまたはエステル溶媒とを含み、このソルダーマスクインク配合物は、25、剪断速度 10 1 / s での粘度が約 50 c P ~ 約 800 c P であり、ずり減粘指数が約 1.0 ~ 約 1.5 である、ソルダーマスクインクを提供する。

【 0 0 0 9 】

50

(i) 樹脂またはUV硬化性モノマーと；(i i) 無機顔料と；(i i i) 約20～約50重量%のプロピレングリコールに由来するエーテルまたはエステル溶媒とを含み、このソルダーマスクインクは、25、剪断速度10 1/sでの粘度が約50 cP～約800 cPであり、ずり減粘指数が約1～約1.5であるソルダーマスクインクを、パターン状に基材の上にエアロゾルジェット印刷することと、吐出されたソルダーを硬化させることとを含む、方法。

【0010】

図面を参照しつつ、本開示の種々の実施形態を本明細書で以下に記載する。

【図面の簡単な説明】

【0011】

【図1】図1は、従来のソルダーマスク堆積プロセスを示す。

【図2】図2は、溶媒添加の関数として、本明細書の実施形態の例示的なソルダーマスクの粘度(25 で)およびずり減粘指数の二重プロットを示す。ずり減粘指数は、484 1/sの高剪断での粘度に対する10 1/sの低剪断での粘度の比率である。

【図3】図3は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの組み合わせ(PGMEA/DPGMEA)を用いて配合された本明細書の実施形態の例示的なソルダーマスクの耐引っ掻き性および接着性の試験を示す。テープに材料は移動せず、このことは、5Bの優れた接着性を示す。鉛筆硬度は、ソルダーマスクについて最も高い格付けである6Hであった。

【図4A】図4Aは、異なる速度(5.0 mm/s、10 mm/sおよび20 mm/s)でポリエチレンテレフタレート(PET)基材に印刷された本明細書の実施形態の硬化した例示的なソルダーマスクの画像を示す。

【図4B】図4Bは、図4Aからの10 mm/sで印刷した線の光学画像を示し、この線は、滑らかな縁を示す。

【発明を実施するための形態】

【0012】

本明細書の実施形態は、エアロゾル印刷に適したソルダーマスクインクを提供する。ソルダーマスクインクは、一般的に、25、剪断速度10 1/sでの粘度が約1000 cP未満であり、ずり減粘指数が約2.0未満である。いくつかの実施形態では、ソルダーマスクインクは、(i) 樹脂またはUV硬化性モノマーと；(i i) 無機顔料と；(i i i) インクの合計重量の少なくとも約20重量%で約50重量%までのプロピレングリコールに由来するエーテルまたはエステル溶媒とを含んでいてもよく、このソルダーマスクインクは、25、剪断速度10 1/sでの粘度が約800 cP未満であり、ずり減粘指数が約1.5未満である。このようなソルダーマスクインクは、エアロゾルジェットプリンタにおける良好な印刷適性を示し、硬化した印刷したマスクは、市販のソルダーマスクに匹敵する接着性、鉛筆硬度、耐引っ掻き性および耐化学薬品性を示した。有利には、本明細書のソルダーマスクインクのエアロゾル印刷の使用によって、従来のソルダーマスク配合物とは際立って対照的に、不規則な形状の表面へのソルダーマスクパターンの配置を可能にする。

【0013】

本明細書で使用される場合、「ずり減粘指数」または「STI」は、低速および高速で測定された流体の粘度の比率に比例する無単位の測定値である。いくつかの実施形態では、STIは、25 で、484 1/sの剪断速度での粘度に対する、10 1/sの剪断速度での粘度の比率であると定義される。従って、ずり減粘指数は、速度に依存する粘度比である。STIは、時にチキソトロピー指数とも呼ばれるが、これをチキソトロピーと解釈すべきではないことを当業者は認識するだろう。

【0014】

理論によって束縛されないが、開示されるソルダーマスクインクの利点は、高い固体含有量、特定のレオロジーおよびエアロゾルジェットによって運ぶことができるずり減粘挙動によって実現されるだろう。特に、プロピレングリコール系溶媒の選択は、粘度を下げ

10

20

30

40

50

るだけではなく、ソルダーマスクインクのずり減粘指数も下げ、従って、比較的低濃度での粘度を効果的に下げる。実際に、単独でエアロゾルによって吐出可能な粘度になるまでソルダーマスクベース材料を希釈するのは十分ではなく、必要な粘度範囲を与える代替的な溶媒によって、ソルダーマスクとして機能するには不十分なピンホールへの非常に薄い層の堆積を引き起こすことがある。従って、本明細書に開示される特定の溶媒は、望ましい粘度を与えるだけではなく、適切なずり減粘特徴を与え、ピンホールへの薄層の問題を回避する。

【 0 0 1 5 】

本明細書のソルダーマスクインクを用いたエアロゾルジェット印刷は、他のいくつかの利点を有する。(1) 処理工程を顕著に単純化する / 減らすデジタルプロセスであり、従って、製造費用を下げる。(2) ソルダーマスクレジストは、望ましい領域にデジタルによって塗布され、材料の無駄を減らし、ビアホールの詰まりを回避する。(3) 高解像度で印刷するためのエアロゾル印刷が示され(例えば、約 1 0 ミクロン)、高密度ソルダーマスク製造に適するようになる。(4) インクジェット印刷と比較して、エアロゾル印刷を、かなり高いインク粘度(約 1 0 0 0 c P まで)で取り扱うことができる。(5) エアロゾル印刷は、3 D 表面または 3 D トポグラフィリーフ構造を有する表面に印刷するのに適した方法として示されている。これらはすべて、P C B 製造および 3 D 電子機器の印刷のための望ましい特性である。

【 0 0 1 6 】

いくつかの実施形態では、ソルダーマスクインクは、界面活性剤の使用を必要としないソルダーマスクインクを得るために、特定の列挙された溶媒と合わせて金属酸化物系または他の無機顔料を使用してもよい。このことは、硬化したマスクの良好な性能特徴を実現するために特に有益であり、界面活性剤によって、得られるマスクの性能をある程度劣化させることがある。いくつかの実施形態では、金属酸化物(例えば、二酸化チタン)を含む白色ソルダーマスクベース材料は、L E D 用途のための P C B に特に適しているだろう。

【 0 0 1 7 】

いくつかの実施形態では、エアロゾルジェット印刷のためのソルダーマスクインクであって、金属酸化物とプロピレングリコール系溶媒とを含み、このソルダーマスクインクは、2 5 、剪断速度 1 0 1 / s での粘度が約 5 0 c P ~ 約 1 , 0 0 0 c P であり、ずり減粘指数が約 1 . 0 ~ 約 2 . 0 である、ソルダーマスクインクが提供される。

【 0 0 1 8 】

本明細書で使用される場合、「ソルダーマスクインク」は、エアロゾルジェット印刷によって堆積されるのに十分な液体であり、ソルダーマスクパターンの配合物に使用される組成物を指す。ソルダーマスクインクは、酸化から保護し、密に空間配置されたソルダーパッドの間にソルダー架橋が作られるのを防ぐために印刷基板(P C B)の銅トレースに塗布されてもよい。ソルダーマスクは、高スループット P C B 基板製造に特に有用である。ソルダーマスクインクは、エアロゾル印刷方法によって塗布するのに適した粘度およびずり減粘指数を有するエポキシ液体に由来していてもよい。ソルダーマスクインクは、典型的には、熱硬化性樹脂または UV 硬化性樹脂のいずれかを使用するだろう。

【 0 0 1 9 】

本明細書で使用される場合、「エアロゾルジェット印刷」は、典型的には、ソルダーマスクインクの噴霧化を含むプロセスを指し、場合により加熱されてもよく、直径が 1 ~ 2 ミクロン程度の液滴を生成する。噴霧化した液滴は、典型的には、気体の流れに乗り、印刷ヘッドに運ばれる。印刷ヘッドで、気体の環状の流れが、エアロゾルの流れの周りに導入され、液滴は、密に平行になった線に集束する。合わさった気体の流れは、合流ノズルによって印刷ヘッドから出て、エアロゾルの流れを約 1 ミクロン ~ 約 1 0 ミクロンであってもよい小さな直径に圧縮する。この吐出物が印刷ヘッドを出て、基材に堆積する。得られたパターンは、幅が約 5 ミクロン ~ 約 3 0 0 0 ミクロンの範囲の特徴を有していてもよく、層の厚みは、数十ナノメートルから約 2 5 ミクロンであり、約 1 ミクロン ~ 約 2 0 ミ

10

20

30

40

50

クロンを含む。

【 0 0 2 0 】

本明細書で使用される場合、「ずり減粘指数」は、速度に依存する粘度比を指す。ずり減粘指数は、 484 1/s の高速で測定された粘度に対する、 10 1/s の低速で測定された粘度の比率を取得することによって得ることができる。理想的なニュートン性流体では、ずり減粘指数は、約 1.0 に近い。

【 0 0 2 1 】

いくつかの実施形態では、ソルダーマスクインクは、樹脂またはUV硬化性モノマーを含む。このような樹脂またはUV硬化性モノマーは、限定されないが、ビスフェノールAエポキシ、ノボラックエポキシ、アクリル酸修飾されたエポキシ、脂環式またはヘテロ環系のエポキシおよびこれらの組み合わせを含んでいてもよく、この樹脂は、フェノール、アミンまたは無水物で架橋可能である。いくつかの実施形態では、樹脂またはUV硬化性モノマーが、ソルダーマスクペース材料、例えば、T a i y o (A m e r i c a) によって流通される市販のソルダーマスクペーストなど（製品 P S R - 4 0 0 0 群を含む）で提供されてもよい。

【 0 0 2 2 】

いくつかの実施形態では、ソルダーマスクインクであって、(i) 樹脂またはUV硬化性モノマーと；(i i) 無機顔料と；(i i i) インクの合計重量の約 $20 \sim$ 約 50% のプロピレングリコールに由来するエーテルまたはエステル溶媒とを含み、このソルダーマスクインク配合物は、 25 、切断速度 10 1/s での粘度が約 $50 \text{ cP} \sim$ 約 800 cP であり、ずり減粘指数が約 $1.0 \sim$ 約 1.5 である、ソルダーマスクインクが提供される。

【 0 0 2 3 】

有利には、本明細書のソルダーマスクインクは、界面活性剤を含まずに配合されてもよい。従って、いくつかの実施形態では、ソルダーマスクは、界面活性剤を含まない。ある実施形態では、ソルダーマスクインクは、硬化したソルダーマスクの物理特性に対してほとんど影響を与えないほど十分に少ない量の界面活性剤を含んでいてもよい。界面活性剤が使用される場合、界面活性剤は、非イオン系界面活性剤であってもよい。非イオン系界面活性剤の例としては、ポリソルベート、例えば、ポリソルベート 20 （ポリオキシエチレン（ 20 ）ソルビタンモノラウレート）、ポリソルベート 40 （ポリオキシエチレン（ 20 ）ソルビタンモノパルミテート）、ポリソルベート 60 （ポリオキシエチレン（ 20 ）ソルビタンモノステアレート）、ポリソルベート 80 （ポリオキシエチレン（ 20 ）ソルビタンモノオレエート）；ポリグリセロールポリリシノレエート、オクタデカン酸 [$2 - [(2 R , 3 S , 4 R) - 3 , 4 - \text{ジヒドロキシ} - 2 - \text{テトラヒドロフラニル}] - 2 - \text{ヒドロキシエチル}]$ エステル、オクタデカン酸 [$(2 R , 3 S , 4 R) - 2 - [1 , 2 - \text{ビス} (1 - \text{オキソオクタデコキシ}) \text{エチル}] - 4 - \text{ヒドロキシ} - 3 - \text{テトラヒドロフラニル}]$ エステル； $C8 \sim C22$ 長鎖アルコール、例えば、 $1 - \text{オクタデカノール}$ 、セチルスチアリルアルコール、ヘキサデカン - $1 - \text{オール}$ および $c i s - 9 - \text{オクタデセン} - 1 - \text{オール}$ ；置換基が、（例えば、オクチルフェノキシポリエトキシエタノールを生成する）ポリエトキシエタノール基またはオクチルフェノールを含む非イオン系界面活性剤を生成し得る任意の他の置換基を含んでいてもよい、置換または非置換のオクチルフェノール；ポリエチレングリコールモノイソヘキサデシルエーテル；ドデカン酸 $2 , 3 - \text{ジヒドロキシプロピルエステル}$ ；グルコシド、例えば、ラウリルグルコシド、オクチルグルコシドおよびデシルグルコシド；脂肪酸アミド、例えば、ココアミドジエタノールアミンおよびココアミドモノエタノールアミン；および親水性ポリエチレンオキシド鎖と芳香族炭化水素の親油性基または親水性基を含む非イオン系界面活性剤、例えば、Nonoxonyl - 9 および Triton X - 100 が挙げられる。

【 0 0 2 4 】

一実施形態では、非イオン系界面活性剤は、ポリアルキレングリコールである。例えば、非イオン系界面活性剤は、少なくとも 1 つのポリエチレングリコールブロックおよび少

10

20

30

40

50

なくとも1つのポリプロピレングリコールブロックを含むブロックコポリマー、例えば、ポリエチレングリコール-ブロック-ポリプロピレングリコール-ブロック-ポリエチレングリコール、またはポリオキシエチレン（ポリ（エチレンオキシド））の2つの親水性鎖で挟まれたポリオキシプロピレン（ポリ（プロピレンオキシド））の中央の疎水性鎖で構成されるトリブロックコポリマーであってもよい。市販の非イオン系界面活性剤の一例は、SYNPERONIC F108であり、Aldrichから入手可能である。

【0025】

非イオン系界面活性剤を、任意の適切な量で使用してもよく、例えば、非イオン系界面活性剤の量は、ソルダーマスクインク組成物の合計重量に対して約0.01重量%であってもよい。他の例では、非イオン系界面活性剤の量は、インク組成物の合計重量に対し、約0.05重量%～約5重量%、例えば、約0.5重量%～約3重量%の範囲であってもよい。

【0026】

いくつかの実施形態では、ソルダーマスクインクは溶媒を使用し、溶媒は、プロピレングリコールに由来するエーテルおよび/またはエステル溶媒である。このようないくつかの実施形態では、溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートまたはこれらの組み合わせである。組み合わせて使用される場合、溶媒は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートとジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートの1:1の組み合わせであってもよい。いくつかの実施形態では、溶媒は、約10～約50重量%のソルダーマスクインクを含み、約10～約35重量%のソルダーマスクインクを含む。いくつかの実施形態では、この比率は、約9:1～約1:9であってもよく、約7:3～約3:7を含む。

【0027】

いくつかの実施形態では、ソルダーマスクインクは、無機顔料である金属酸化物を含んでいてもよい。いくつかの実施形態では、金属酸化物は、チタン酸化物である。いくつかの実施形態では、ソルダーマスクインクは、任意の無機金属系顔料を含め、任意の無機顔料を含んでいてもよい。アルミニウム顔料としては、限定されないが、ウルトラマリン（PB29）（硫黄を含有するソジオケイ酸塩の複雑な天然に存在する顔料（ $\text{Na}_{8-10}\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}\text{S}_{2-4}$ ））、ウルトラマリンバイオレット（PV15）（硫黄を含有するナトリウムおよびアルミニウムのケイ酸塩）が挙げられるだろう。銅顔料としては、限定されないが、シェーレグリーン（亜ヒ酸銅 CuHAsO_3 ）、 $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ 、パリスグリーン（アセト亜ヒ酸銅（II））、エジブシャンプルー（カルシウム銅ケイ酸塩の合成顔料（ $\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ））、ハンブルー（ $\text{BaCuSi}_4\text{O}_{10}$ ）、ハンパープル（ $\text{BaCuSi}_2\text{O}_6$ ）が挙げられるだろう。コバルト顔料としては、限定されないが、オーレオリン（コバルトイエローとも呼ばれる）（PY40）（コバルト亜硝酸カリウム（ $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ））、コバルトブルー（PB28）およびセルリアンブルー（PB35）（スズ酸コバルト（II））、コバルトバイオレット（（PV14）オルトリン酸コバルト）が挙げられるだろう。マンガン顔料としては、限定されないが、マンガンバイオレット（ $\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$ （PV16）マンガンアンモニウムピロリン酸塩）が挙げられるだろう。鉄顔料としては、限定されないが、鉄黒（PBk11）（ C.I.No. 77499 ）（ Fe_3O_4 ）、イエローオーカー（PY43）（水和酸化鉄の天然に存在するクレイ（ $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ））、プルシアンブルー（PB27）（ヘキサシアノ鉄酸鉄の合成顔料（ $\text{Fe}_7(\text{CN})_{18}$ ））が挙げられるだろう。ベニス赤、ベンガラ（PR102）、レッドオーカー（PR102）（無水 Fe_2O_3 ）、バーントシェンナ（PBr7）（ローシエンナを加熱することによって作られる顔料）、粘土顔料（天然に作られる酸化鉄）、ローアンバー（PBr7）（酸化鉄、酸化マンガンおよび酸化アルミニウムからなる天然のクレイ顔料： $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{MnO}_2 + n\text{H}_2\text{O} + \text{Si} + \text{AlO}_3$ ）。焼成（加熱）すると、バーントアンバー、ローシエンナ（PBr7）（リモナイトクレイから得られる天然に存在する黄色から褐色の顔料）と呼ばれる。カドミウム顔料としては、限定されないが、カドミウムオレンジ（PO20

10

20

30

40

50

)(カドミウムレッドとカドミウムイエロー：カドミウムスルホセレンドの中間体)、カドミウムイエロー(PY37)(カドミウムスルフィド(CdS))、カドミウムレッド(PR108)(カドミウムセレンド(CdSe))、カドミウムグリーン(カドミウムイエロー(CdS)とビリジアン(Cr₂O₃)の混合物を含む淡緑色顔料)が挙げられるだろう。クロム顔料としては、限定されないが、クロムオレンジ(クロム酸鉛(II)と酸化鉛(II)で構成される天然に存在する顔料混合物)が挙げられるだろう。(PbCrO₄+PbO)、クロムイエロー(PY34)(クロム酸鉛(II)(PbCrO₄)の天然顔料)、クロムグリーン(PG17)(酸化クロム(Cr₂O₃))、ビリジアン(PG18)(水和酸化クロム(III)(Cr₂O₃)の暗緑色顔料)が挙げられるだろう。ヒ素顔料としては、限定されないが、天然単斜晶硫化ヒ素(As₂S₃)である雄黄が挙げられるだろう。鉛顔料としては、限定されないが、クレムニッツホワイト(PW1)(塩基性炭酸鉛((PbCO₃)₂・Pb(OH)₂))、鉛丹(四酸化鉛Pb₃O₄)、ネーブルスイエロー(PY41)が挙げられるだろう。チタン顔料としては、限定されないが、チタンホワイト(PW6)(酸化チタン(TiO₂))、チタンブラック、チタンイエロー(PY53)が挙げられるだろう。スズ顔料としては、限定されないが、モザイクゴールド(硫化スズ(SnS₂))が挙げられるだろう。水銀顔料としては、限定されないが、朱色(PR106)、硫化水銀(HgS)が挙げられるだろう。アンチモン顔料としては、限定されないが、アンチモンホワイト(酸化アンチモン(Sb₂O₃))が挙げられるだろう。バリウム顔料としては、限定されないが、硫酸バリウム(PW5)が挙げられるだろう。亜鉛顔料としては、限定されないが、亜鉛ホワイト(PW4)(酸化亜鉛(ZnO))が挙げられるだろう。

【0028】

いくつかの実施形態では、無機顔料は、金属酸化物、金属硫酸塩、金属硫化物、金属ホウ酸塩、アズライト、オーレオリン、コバルトブルー、クロムイエロー、セルリアン、クロム酸カルシウム、バイスコバルトグリーン、エジプシャンブルー、ハンパープル、ハンブルー、リトボン、マンガンバイオレット、プルシアンブルー、ウルトラマリン、ベネチアン鉛白、緑青、朱色およびビリジアンからなる群から選択される。

【0029】

特定の実施形態では、無機顔料は、金属酸化物であってもよい。このようないくつかの実施形態では、金属酸化物は、チタン酸化物、例えば、二酸化チタンであってもよい。このようなチタン系顔料は、一般的に、白色ソルダーベース材料に使用される。いくつかの実施形態では、白色ソルダーベースマスク材料は、予想できないことに、緑色ソルダーベースマスク材料よりも良好な機能を発揮するが、緑色ソルダーベースマスク材料を使用してもよい。いくつかの実施形態では、金属酸化物は、チタン酸化物、三酸化アンチモン、酸化クロム、二酸化マンガンまたは酸化鉛、またはこれらの組み合わせである。

【0030】

金属酸化物系顔料は、特に、硬化したソルダーマスクにおいて、予想できない良好な性能を示す。理論によって束縛されないが、これは、金属とプロピレングリコール系溶媒との相互作用に起因するものであろう。このような顔料と溶媒の組み合わせは、観察されるすり減粘指数に少なくとも部分的に関与するようである。従って、二酸化チタンに由来する白色顔料は、実施例で以下に示されるような低いすり減粘指数を与える。典型的な緑色ソルダーベース材料では、この顔料のためのペースト状担体媒剤が同じであった場合でも、同じレベルの性能向上は観察されない。従って、この担体媒剤自体は、得られるすり減粘指数の決定因子ではないようである。

【0031】

いくつかの実施形態では、(i)樹脂またはUV硬化性モノマーと；(ii)無機顔料と；(iii)インクの合計重量の約20～約50%のプロピレングリコールに由来するエーテルまたはエステル溶媒とを含み、このソルダーマスクインクは、25、剪断速度10 1/sでの粘度が約50 cP～約800 cPであり、すり減粘指数が約1.0～約1.5である、ソルダーマスクインクをパターン状に基材の上にエアロゾルジェット印刷

10

20

30

40

50

することと、吐出されたソルダーを硬化させることを含む、方法が提供される。いくつかの実施形態では、硬化工程は、熱硬化工程またはUV硬化工程である。

【0032】

ある実施形態では、本明細書のソルダーマスクインクは、硬化した場合、IPC-SM-840Cに記載される産業標準およびその修正法によって測定されると、膜一体性を示すだろう。硬化したソルダーマスクの非限定的で例示的ないくつかの特性としては、鉛筆硬度、寸法安定性、接着性、耐化学薬品性、燃焼性、はんだ付け性が挙げられる。

【0033】

鉛筆硬度：

この試験は、ソルダーマスク表面の硬度とその耐摩耗性を評価するために設計される。この試験は、ソルダーマスクでコーティングされ、製造業者の特定の仕様および硬化要求に従って硬化した3枚のIPC-B-25A基板で行われる。この基板は、硬い水平表面に配置される。最も硬い鉛筆(6H~4Bの範囲のEagle Turquoiseブランド)が選択され、ソルダーマスクに対し、45度の角度でしっかりと保持される。次いで、鉛筆を1/4インチストロークで均一に前後に操作者から離す方向に押しつける。ソルダーマスクが切断されるか、またはえぐられる場合、マスクが切断されないことがわかるまで、その次に柔らかい鉛筆を使用する。次いで、ソルダーマスクが切断されず、またはえぐられなかった鉛筆硬度を記録する。いくつかの実施形態では、本明細書の硬化したソルダーマスクは、耐引っ掻き性4~5Bおよび鉛筆硬度5~6Hを示す。

【0034】

本明細書に開示される実施形態は、部分的に、絶縁性基材の上に配置された導電性パターンと、導電性パターンの少なくとも一部の上に配置された硬化したソルダーマスクとを含み、この硬化したソルダーマスクが、本明細書で上述のソルダーマスクインクから作られる印刷基板も提供する。

【0035】

印刷基板は、従来の技術によって製造されてもよく、絶縁性基材としてガラスを含んでいてもよく、その上に銅積層シートが配置される。ある実施形態では、絶縁性基材は、剛性または可撓性の構造を含んでいてもよい。ある実施形態では、絶縁性基材は、ガラスまたはプラスチック樹脂から選択されるものである。

【0036】

いくつかの実施形態では、導電性パターンは、絶縁性基材の上に直接作られてもよい。他の実施形態では、ソルダーマスクは、銅積層シートおよびソルダーマスクの上部に作られる導電性パターンの上に配置されてもよい。いくつかの実施形態では、導電性パターンは、絶縁性基材の片側または両側に配置されてもよく、いずれかの場合に、ソルダーマスクは、絶縁性基材の片側または両側に配置されてもよい。

【0037】

ある実施形態では、印刷基板の導電性パターン自体が導電性インクによって提供されてもよい。このような実施形態では、導電性インクは、銅積層シートから導電性の銅に由来するパターンをエッチングする必要なく、絶縁性基材に直接配置されてもよい。導電性インクが使用される場合、導電性インクは、インクジェットプリンタによって基材に配置されてもよく、その後、ソルダーマスクが導電性インクの上に印刷されてもよい。導電性インクは、一般的に、担体流体に分散した導電性粒子を含む。例えば、米国特許出願第2011/0305821号に開示される銀ナノ粒子および他の有機物で安定化された金属ナノ粒子。

【0038】

困難な環境を意図したPCBは、さらに、要素をはんだ付けした後に浸漬または噴霧によって塗布されたコンフォーマルコーティングを含んでいてもよい。ある実施形態では、このようなコーティングは、特に、凝縮に起因する腐食および漏れ電流または短絡を防ぐだろう。ある実施形態では、コンフォーマルコーティングは、ワックス、シリコーンゴム、ポリウレタン、アクリル樹脂およびエポキシ樹脂のうち、少なくとも1つを含む。PC

10

20

30

40

50

Bは、さらに、保護性能を有する静電防止剤を用いて構成されてもよい。

【0039】

本明細書に開示される実施形態は、部分的に、ソルダーマスキングをエアロゾルジェット印刷装置に組み込み、溶融したソルダーマスキングの液滴を印刷基板に放出し、印刷基板の上にパターン形成されたソルダーマスクを作成することと、パターン形成されたソルダーマスクを硬化することを含む、ソルダーマスクを印刷する方法も提供する。

【0040】

このようにいくつかの実施形態では、硬化工程は、ソルダーマスキング中に存在する1つ以上の光開始剤によって触媒されてもよい。従って、ソルダーマスキングを印刷した後、光（例えば、UV光）に露光することによって、パターン形成されたマスクを硬化してもよい。ある実施形態では、光硬化は、UV、IR、近IRおよび可視光を含む大きなスペクトルの光によって行われてもよい。いくつかの実施形態では、UV硬化の代わりに熱硬化を使用する。

【0041】

いくつかの実施形態では、印刷方法は、ソルダーマスクを印刷する前に、導電性インクを用いて導電性パターンを印刷することを含んでいてもよい。ある実施形態では、導電性パターンの印刷と実質的に同時にソルダーマスクの印刷を行ってもよい。この印刷は、例えば、同じ基材の上に印刷絶縁体および導電体を交互に配置し得る複数の容器を備える並列型の印刷ヘッドを用いて達成されてもよい。

【0042】

本開示の実施形態を示すために、以下の実施例が提示される。これらの実施例は、単なる説明であることを意図しており、本開示の範囲を限定することを意図していない。また、特に示されていない限り、部は、重量基準である。本明細書で使用される場合、「室温」は、約20 ～ 約25 の温度を指す。

【実施例】

【0043】

実施例1

この実施例は、エアロゾルジェット印刷用途に適したソルダーマスキングの調製および試験を記載する。

【0044】

市販の白色ソルダーマスキングレジスト (Taiyo PSR-4000 LEW1) を Taiyo America Inc. から購入した。このソルダーマスキングペーストはUV硬化性であるが、熱硬化可能な材料も同様に使用することができる。

【0045】

コントロール例A

市販のベースソルダーマスキングペーストを最初に特性決定した。このペーストは、25で、10 1 / s の低剪断速度での粘度35, 018 cP、および484 1 / s の高剪断速度での粘度7490 cPを示した。高剪断での粘度に対する低剪断での粘度の比率であるずり減粘指数は、4.68であると計算された。この粘度は、エアロゾルジェット印刷には高すぎる。本明細書の実施形態に従って、この市販のソルダーマスクを、本明細書に開示される列挙された溶媒を用いることによって、25 で10 1 / s の低剪断速度で1, 000 cP未満の目標粘度を達成するように改質した。市販のペーストは、高いずり減粘指数を有するため、溶媒が、1, 000 cP未満の低い剪断速度での粘度を効果的に下げることができるように元々のソルダーマスキング配合物の粘度を下げるだけでなく、ずり減粘指数を下げることもできる溶媒を特定することが望ましかった。

【0046】

市販のソルダーマスキングペーストをコーティングして薄膜にした。推奨された条件でのUV硬化の後、耐引っ掻き性は、4～5Bであると測定され、鉛筆硬度は、ソルダーマスクの最も高い格付けである6Hであった。市販のペーストをエアロゾルジェット印刷のための組成物に配合するとき、最終的なインクは、理想的には、最終的な硬化した特性（例え

ば、耐引っ掻き性、鉛筆硬度など)になんら悪い影響がない。さらに、このインクは、印刷のためのエアロゾルの生成を容易にしなければならず、例えば、理想的には、比較的高い沸点と低い蒸気圧を示す。

【0047】

コントロール例B

緑色ソルダーマスクを配合するために一般的に使用される設計に従って、上で使用される白色ソルダーマスクペーストを、まず、少量の非イオン系界面活性剤(Synperonic F108)と組み合わせ、アルコール溶媒であるブチルカルビトールで希釈した。25重量%のブチルカルビトールを加えたら、その粘度は、それぞれ剪断速度484 1/sおよび10 1/sで436cPおよび555cPと顕著に下がった。最初に、この組成物で銅基材をコーティングし、接着性および硬度を試験した。UV硬化の後、耐引っ掻き性3~4Bおよび鉛筆硬度2~3Hが観察され、これは、コントロール例1よりも顕著に悪かった。

【0048】

作業実施例1

溶媒を実質的に完全に蒸発させることができるため、コントロール例Bに非イオン系界面活性剤Synperonic F108を加えると、最終的な硬化したソルダーマスクの鉛筆硬度を悪化させると予想された。エアロゾルに適合可能なソルダーマスクインクの探索中に、溶媒のみの配合物が探求された。予想できないことに、プロピレングリコールに由来するエーテルおよびエステル溶媒は、エアロゾルによる吐出に適合可能なソルダーマスクインクに優れた性能を与えることがわかった。図2は、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PGMEA)とジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(DPGMEA)の溶媒混合物の量(PGMEAおよびDPGMEAは、比率が1:1である)の関数として、新規白色ソルダーマスクインクの粘度(25 で)およびずり減粘指数を示す。この溶媒混合物は、粘度を非常に効果的に下げた。25重量%の溶媒で、粘度は、それぞれ剪断速度484 1/sおよび10 1/sで179cPおよび214cPと顕著に下がり、コントロール例Bより顕著に低かった。もっと重要なことに、ずり減粘指数は、市販のソルダーマスクが4.68であるのに対し、1.1~1.2まで顕著に下がった。このことは、低剪断速度での粘度をすばやく下げるのに役立った。

【0049】

溶媒を加えた後、まず、低粘度配合物を銅クラッドFR-4基材にコーティングし、膜生成特性を試験した。図3は、30重量%のPGMEA/DPGMEAを含む配合物を含むコーティングされた膜を示す。銅表面で優れた濡れ特性を有する平滑な膜が観察された。UV硬化の後、耐引っ掻き性5Bおよび鉛筆硬度6Hが観察され、この結果は、希釈していない市販ペースト(コントロール例A)の結果と同様であった。この結果は、PGMEA/DPGMEAの溶媒混合物の使用が、最終的な硬化したソルダーマスクの特性に悪い影響を与えなかったことを示す。以下の表1は、異なる配合物の白色ソルダーマスクインクを硬化したコーティングについて、耐引っ掻き性および鉛筆硬度を含め、異なる配合物間の差をまとめている。

【0050】

【表1】

表1

サンプル	溶媒添加	耐引っ掻き性	鉛筆硬度
コントロールA	なし	4~5B	6H
コントロールB	ブチルカルビトール	3~4B	2~3H
作業実施例1	PGMEA/DPGMEA	5B	6H

【0051】

作業実施例2

作業実施例1の配合物を、約50 で、空気圧アトマイザを備えるエアロゾルプリンタ

を用いて印刷した。噴霧ガスは、1,000～1,300立方センチメートル毎分（SCCM）に設定され、排気ガスは、900～1,200SCCMであり、シースガスは、200～600SCCMであった。このような印刷条件で、バーチャルインパクトを用いて改良された霧を発生させるプローブを介してエアロゾルを作成した。次いで、この霧の流れを窒素ガスの流れを用いて集束させた。このインクを、PET基材および銅クラッドFR-4基材（PCBに典型的な基材）の両方に印刷した。図4は、5.0mm/s～20mm/sの異なる速度で印刷されたソルダーマスクの線を示す。十分に輪郭が定まった縁部を有する均一な線が観察された。印刷した線は、上に観察されたように、優れた接着性、耐引っ掻き性および耐化学薬品性を示した。

【0052】

10

エアロゾルによって吐出可能なソルダーマスクインクを、エポキシ樹脂、顔料および溶媒と、完全に任意の界面活性剤、接着促進剤および/または他の添加剤から直接的に配合することができることを注記すべきである。従って、本明細書の作業実施例は、出発ベース材料としての市販のソルダーマスクの使用に限定されないが、これらは、非常に簡便な出発点を生成する。

【図1】

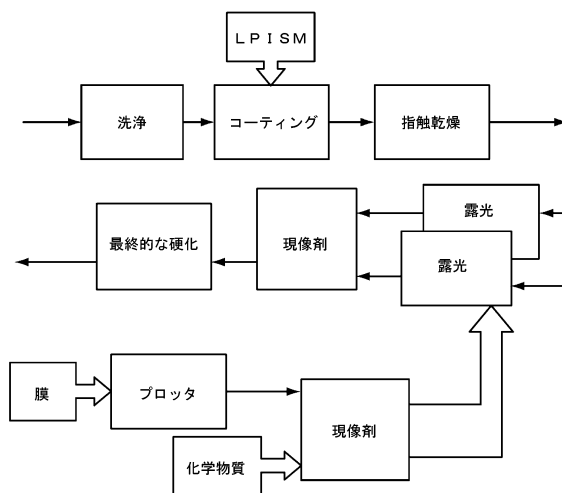


図1

【図2】

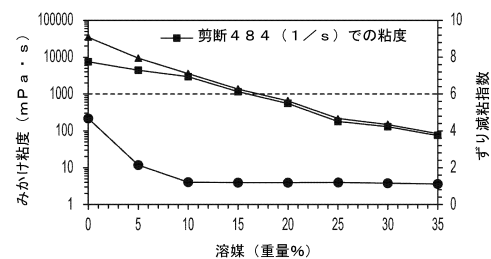


図2

【図 3】

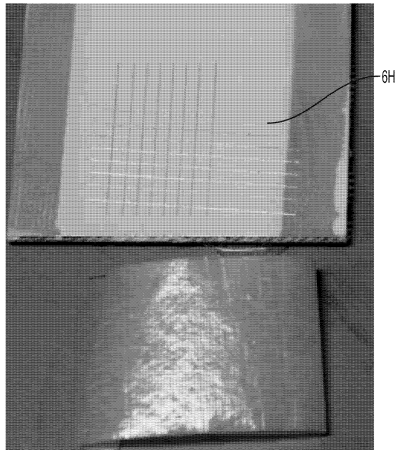


図 3

【図 4 A】

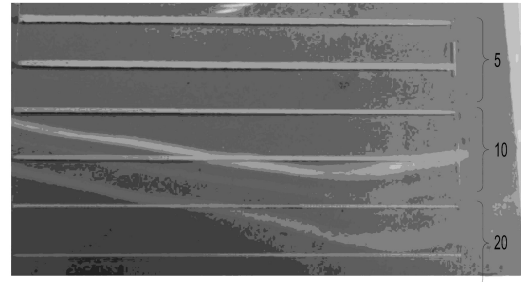


図 4 A

【図 4 B】

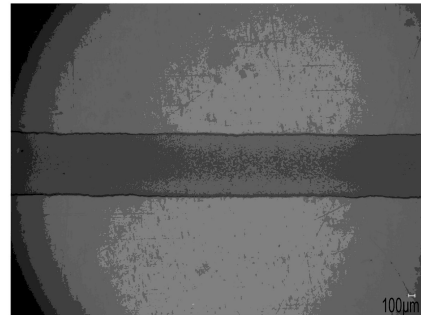


図 4 B

フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I
H 0 5 K 3/28 (2006.01) H 0 5 K 3/28 B
H 0 5 K 3/28 Z

(72)発明者 カート・ハーフヤード
カナダ国 オンタリオ州 エル5エム 6ケイ7 ミシサガ チャルフォント・クレセント 59
69

審査官 林 建二

(56)参考文献 国際公開第2009/119821(WO, A1)
特開2013-156506(JP, A)
特開平09-157574(JP, A)
米国特許出願公開第2005/0224764(US, A1)
米国特許出願公開第2007/0270568(US, A1)
特開2008-019336(JP, A)
特開2005-120142(JP, A)
特開2005-120141(JP, A)
特開2011-214001(JP, A)
特開2014-141568(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C 0 9 D 11/00 - 13/00
G 0 3 C 3/00
G 0 3 F 7/004 - 7/18
C A p l u s / R E G I S T R Y (S T N)
J S T P l u s / J M E D P l u s / J S T 7 5 8 0 (J D r e a m I I I)