I426346

2/16 6月回函

（此處由本局於收文時黏貼條碼）

發明專利說明書

103年1月3 修正補充

（本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※申請案號：094145125

※申請日期：94 年 12 月 19 日　　※IPC 分類：

一、發明名稱：

(中) 光硬化性・熱硬化性之一液型阻焊劑組成物及使用其之印刷電路板

(英)

二、申請人：(共 1 人)

1.**姓　名：**(中) 太陽控股股份有限公司
(英) TAIYO HOLDINGS CO., LTD.
代表人：(中) 1.佐藤　英志
(英) 1.SATO, EIJI
地　址：(中) 日本國東京都練馬區羽澤二丁目七番一號
(英) 7-1, Hazawa 2-chome, Nerima-ku, Tokyo, Japan
國籍：(中英) 日本　　JAPAN

三、發明人：(共 4 人)

1.**姓　名：**(中) 椎名桃子
(英) SHIINA, TOUKO
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2.**姓　名：**(中) 岩佐愛子
(英) IWASA, AIKO
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

3.**姓　名：**(中) 二田完
(英) NITA, YUTAKA
國　籍：(中) 日本
(英) JAPAN

4.**姓　名：**(中) 永野琢
(英) NAGANO, TAKU
國　籍：(中) 日本

（英）JAPAN

四、聲明事項:

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利□主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數　順序註記】

1.日本　　；2005/01/07；2005-001970 ☑有主張優先權

五、中文發明摘要

發明名稱：光硬化性・熱硬化性之一液型阻焊劑組成物及使用其之印刷電路板

本發明係提供一種具有良好的保存安定性、作業性、耐熱性、密著性、無電解鍍金耐性、無電解鍍錫耐性、電氣特性均良好之可鹼顯像的光硬化・熱硬化性之一液型阻焊劑組成物及使用其之印刷電路板。

其特徵係含有（A）將1分子內同時兼具脂環環氧基與不飽和基之化合物（c）加成於由不飽和一元酸（a）與1種以上之1分子內具有1個不飽和基之化合物（b）所成之共聚物中，所成之具有羧基之共聚系樹脂、（B）稀釋劑、（C）光聚合起始劑、（D）蜜胺或其有機酸鹽、以及（E）無機填料。

六、英文發明摘要

發明名稱：

七、指定代表圖：

（一）、本案指定代表圖為：無

（二）、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關適用於做爲印刷電路板之永久外罩，曝光後藉由鹼水溶液顯像後形成畫像，加熱硬化後，可形成耐熱性、密著性、無電解鍍金耐性、無電解鍍錫耐性及電特性優異之阻焊劑膜之可鹼顯像之光硬化性及熱硬化性之一液型阻焊劑組成物。本發明係關於阻焊劑圖型之形成時使用上述組成物之印刷電路板。

【先前技術】

目前，由高精密度、高密度化之觀點，幾乎大部分的印刷電路板之阻焊劑係使用曝光後，顯像形成畫像，加熱硬化形成塗膜之液狀鹼顯像型阻焊劑。使用此稀鹼水溶液之鹼顯像型之阻焊劑，例如酸酐加成於酚醛型環氧化合物與不飽和一元酸之反應生成物之感光性樹脂、光聚合引發劑、稀釋劑、及環氧化合物所成之二液型液狀阻焊劑組成物（例如：參照專利文獻1）。

惟，此液狀之鹼顯像型阻焊劑幾乎以酸酐加成於酚醛型環氧化合物與不飽和一元酸之反應生成物的感光性樹脂、光聚合引發劑等爲主成份之主劑、與以稀釋劑或環氧化合物爲主成份之硬化劑所成之二液型阻焊劑，務必充份混合主劑與硬化劑後方可使用。又，混合後之適用期爲24小時以內極爲短暫，於乾燥步驟與顯像步驟中，會與主劑之感光性樹脂所含有之羧基與硬化劑中之環氧化合物之環氧

基慢慢反應導致顯像不良（熱濕暈）等，產生作業上之問題點。更且，特性面上，爲了無鉛化之要求日增，無電解鍍錫耐性仍不足。

又，爲解決上述作業性、保持安定性之問題，例如提案含有於分子內具有羧基與光反應性之高分子化合物、稀釋劑、光聚合引發劑、蜜胺或其衍生物、或更含有2,4,6－三氫硫基－S－三嗪之一液型阻焊劑（請參照例如專利文獻2）。惟，此一液型阻焊劑雖具良好之作業性，但是其耐熱性、無電解鍍金耐性相較於二液型之液狀阻焊劑卻較爲不安定，無法達成實用化。另外，當然未具有無電解鍍錫耐性。

[專利文獻1]特公平1-54390號公報(申請專利範圍)

[專利文獻2]特開平8-335768號公報(申請專利範圍)

【發明內容】

因此，本發明爲解決上述先行技術之問題點所完成者，其主要目的爲提供一種具有一液型特徵之保存安定性、作業性，同時具有可充份滿足阻焊劑之耐熱性、密著性、無電解鍍金耐性、電氣特性等塗膜特性，且，具有先行技術之爲二液型阻焊劑仍不足之電解鍍錫耐性之可鹼顯像光硬化性及熱硬化性之一液型阻焊劑組成物及使用其之乾燥薄膜及印刷電路板。

爲達成上述目的，進行精密研討之結果發現，本發明第1形態其特徵爲提供含有（A）將1分子內同時兼具脂環

環氧基與不飽和基之化合物（c）加成於由不飽和一元酸（a）與1種以上之1分子中具有1個不飽和基之化合物（b）所成之共聚物中，所成之具有羧基之共聚系樹脂、（B）稀釋劑、（C）光聚合起始劑、（D）蜜胺或其有機酸鹽、以及（E）無機填料之可鹼顯像光硬化性及熱硬化性之一液型阻焊劑組成物。又，另一形態例係使上述阻焊劑組成物塗佈於載體薄膜，乾燥後所得之光硬化性及熱硬化性之乾薄膜。第2形態係提供一種將上述一液型阻焊劑組成物塗佈於電路形成之印刷電路板表面進行乾燥後，或層合上述乾薄膜後，藉由活性能量線進行圖型曝光，使未曝光部份藉由鹼水溶液顯像，加熱硬化後形成阻焊劑所成之印刷電路板。

本發明可鹼顯像之光硬化性及熱硬化性之一液型阻焊劑組成物由於具有做爲一液特徵之保存安定性、乾燥管理幅度長之顯像性，且具有可充份滿足做爲阻焊劑之耐熱性、密著性、無電解鍍金耐性、電氣特性等塗膜特性，因此，亦可提供一種生產性良好，高度信賴性之低價印刷電路板。更由於具有無電解鍍錫耐性，因此，亦可對應無鉛化之要求。又，本發明所使用之共聚樹脂（A）可以完全未含鹵素，因此，亦可對應無鹵化之要求。

【實施方式】

[發明實施之最佳形態]

本發明可鹼顯像之光硬化性及熱硬化性之一液型阻焊

劑組成物基本形態係發現其含有（A）將1分子內同時兼具脂環環氧基與不飽和基之化合物（c）加成於由不飽和一元酸（a）與1種以上之1分子內具有1個不飽和基之化合物（b）所成之共聚物中，所成之具有羧基之共聚系樹脂、（B）稀釋劑、（C）光聚合起始劑、（D）蜜胺或其有機酸鹽、以及（E）無機填料之阻焊劑組成物爲具有保存安定性、良好的作業性，且具有可滿足做爲阻焊劑之耐熱性、密著性、無電解鍍金耐性、無電解鍍錫耐性、電氣特性等各特性，進而完成本發明。

亦即，本發明可鹼顯像之光硬化性及熱硬化性之一液型阻焊劑組成物之第1特徵係即使未使用熱硬化性組成物亦可出現做爲阻焊劑特性，因此，造膜性良好，於具有不飽和一元酸與1種以上之1分子內具有1個不飽和基之化合物所成之共聚物中併用加成1分子內同時兼具脂環環氧基與不飽和基之化合物所成之具有羧基之共聚系樹脂與蜜胺或其有機酸鹽者。蜜胺或其有機酸鹽於配合環氧樹脂等熱硬化成份之二液型阻焊劑組成物中係做爲其硬化促進觸媒所使用者，惟，未使用環氧樹脂等熱硬化成份之組成物則推測將無效果可言。

本發明中發現，併用此特定之共聚系樹脂（A）與蜜胺或其有機酸鹽後，可明顯提昇其耐熱性、無電解鍍金耐性、無電解鍍錫耐性。此乃如先前所述引用例所載與另一分子骨架所構成之共聚系樹脂時所無法取得此等特性者。可推測者此係於此特定共聚系樹脂（A）之不飽和雙鍵中

蜜胺或其有機酸鹽之活化氫於加熱硬化中部份邁克加成（Michael addition）後，裝置於分子鏈，提昇耐熱性，同時藉由對於銅箔之螯合效果與防銹效果，而提昇塗膜與銅箔之密著性。

又，無電解鍍錫液爲強酸性液，爲取得耐性，而加入光阻與銅箔之界面之良好密著性，務必爲具良好之表面硬化性，而，此共聚系高分子化合物與兼具加成二元酸酐之不飽和基與羧基於甲酚或苯酚漆用酚醛型環氧樹脂之丙烯酸酯化合物中之感光性樹脂爲相異者，主鏈中不具共軛雙鍵，因此具有良好的光硬化性。

另外，第2特徵係爲達成一液化，未使用熱反應性之環氧樹脂、蜜胺樹脂，做爲塗膜形成成份之反應性基者係以不飽和基爲主體。此不飽和基於光聚合之起始劑存在下，易藉由光照射進行反應，卻不易藉由熱反應，此組成物顯示良好之保存安定性，達成本發明目的之一的一液化。

第3特徵係以無機填料爲必須成份，且藉由使用較大量後，減少硬化收縮。

以下針對本發明一液型阻焊劑組成物各構成成份進行詳細說明。

首先，本發明所使用之（A）將1分子內同時兼具脂環環氧基與不飽和基之化合物（c）加成於由不飽和一元酸（a）與1種以上之1分子內具有1個不飽和基之化合物（b）所成之共聚物中，所成之具有羧基之共聚系樹脂爲酸價30～150 mgKOH/g者宜，較佳者爲酸價50～140

mgKOH/g。當酸價未達30 mgKOH/g時，對於鹼水溶液之溶解性變差，不易顯像。而酸價超出150 mgKOH/g時，不按照曝光條件，而顯像至曝光部之塗膜表面，因此不理想。

又，此共聚系樹脂之重量平均分子量爲8,000～70,000，更佳者爲10,000～50,000。本發明藉由樹脂分子量效果之造膜性爲其重點，當未達8,000時，將無法充份取得造膜性，反之，超出70,000則無法取得顯像性。

做爲此共聚系樹脂調製所使用之不飽和一元酸（a）之代表如：加成二元酸酐於丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、β－羧乙基（甲基）丙烯酸酯、2－羥乙基（甲基）丙烯酸酯、2－羥丙基（甲基）丙烯酸酯、羥丁基（甲基）丙烯酸酯等之含羥基之（甲基）丙烯酸酯之化合物等，做爲二元酸酐例者如：酞酸酐、甲基四氫酞酸酐、四氫酞酸酐、六氫酞酸酐、甲基六氫酞酸酐、琥珀酸酐、馬來酸酐、衣康酸酐、那地酸酐等例。此等中又以丙烯酸或甲基丙烯酸之感光性，保存安定性爲特別良好者。此等不飽和一元酸（a）可單獨使用或混合2種以上使用亦可。

另外，本明細書中（甲基）丙烯酸酯係指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯之總稱，有關其他類似者亦同。

又，做爲1分子內具有1個不飽和基之化合物（b）例者如：苯乙烯、乙酸乙烯酸等乙烯化合物；甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、月桂基（甲基）丙烯酸酯、異丙基（甲基）丙烯酸酯、第三－丁基（甲基）丙

烯酸酯、環己基（甲基）丙烯酸酯、異冰片（甲基）丙烯酸酯、苄基（甲基）丙烯酸酯、苯基（甲基）丙烯酸酯、羥乙基（甲基）丙烯酸酯、羥丙基（甲基）丙烯酸酯、羥丁基（甲基）丙烯酸酯、苯基縮水甘油醚（甲基）丙烯酸酯等（甲基）丙烯酸酯類等例。

做爲1分子內兼具個脂環環氧基與1個不飽和基之化合物（c）例者如：3,4－環氧基環己基甲基（甲基）丙烯酸酯、3,4－環氧基環己基乙基（甲基）丙烯酸酯、3,4－環氧基環己基丁基（甲基）丙烯酸酯、3,4－環氧基環己基甲基胺基丙烯酸酯等例。此等中又特別以3,4－環氧基環己基甲基（甲基）丙烯酸酯爲最佳。

本發明所使用之稀釋劑（B）調整油墨組成物之黏度後，提昇作業性，同時可做爲提昇交聯密度、提昇密著性等之使用，可使用光聚合性單體等之反應性稀釋劑（B－1）、公知慣用之有機溶劑（B－2）。

做爲反應性稀釋劑（B－1）例者如：2－乙基己基（甲基）丙烯酸酯、環己基（甲基）丙烯酸酯等烷基（甲基）丙烯酸酯類；2－羥乙基（甲基）丙烯酸酯、2－羥丙基（甲基）丙烯酸酯等羥烷基（甲基）丙烯酸酯類；乙二醇、丙二醇、二乙二醇、二丙二醇等環氧化物衍生物之單體或二（甲基）丙烯酸酯類；己二醇、壬二醇、三環癸烷二甲醇、三羥甲基丙烷、季戊四醇、二三羥甲基丙烷、二季戊四醇、三羥乙基三聚異氰酸酯等多價醇、或此等之環氧乙烷、或環氧丙烷加成物之多價（甲基）丙烯酸酯類；苯

氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、雙酚A之聚乙氧基二（甲基）丙烯酸酯等苯酚類之環氧乙烷或環氧丙烷加成物之（甲基）丙烯酸酯類；甘油二縮水甘油醚、三羥甲基丙烷三縮水甘油醚、三縮水甘油基三聚異氰酸酯等縮水甘油醚之（甲基）丙烯酸酯類；及蜜胺（甲基）丙烯酸酯等例。

此等可單獨使用，亦可組合2種以上使用之，其中又以含有親水性基之（甲基）丙烯酸酯類之密著性較佳，多官能性之（甲基）丙烯酸酯類之光硬化性較佳。此等光聚合單體之配合量對於共聚系樹脂（A）100質量份時爲20～120質量份，更佳者爲20～100質量份。當未達20質量份時，則光反應性變差，超出120質量份則接觸乾燥性變差而不想想。

做爲上述有機溶劑（B－2）之例者可使用如：丁酮、環己酮等酮類；甲苯、二甲苯、四甲基苯等芳香族烴類；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、丙二醇單甲醚、二丙二醇單甲醚、二丙二醇二乙醚、三丙二醇單甲醚等之二醇醚類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乳酸丁酯、溶纖劑乙酸酯、丁基溶纖劑乙酸酯、卡必醇乙酸酯、丁基卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、二丙二醇單甲醚乙酸酯、碳酸丙烯酯等酯類；辛烷、癸烷等之脂肪族烴類；石油醚、石腦油、溶劑油等石油系溶劑等，公知慣用之有機溶劑。此等有機溶劑可單獨使用，或組合2種以上使用亦可。

此有機溶劑之配合量依其塗層方法，所使用有機溶劑

之沸點而異，並未特別限定，通常含大量高沸點之有機溶劑時，則接觸乾燥性降低，塗層後至暫時乾燥爲止常出現滴垂現象而不理想。

做爲本發明所使用之光聚合起始劑（C）例者，如：苯偶因、苯偶因甲醚、苯偶因乙醚、苯偶因丙醚等之苯偶因與苯偶因烷醚類；苯乙酮、2,2－二甲氧基－2－苯基苯乙酮、2,2－二乙氧基－2－苯基苯乙酮、2,2－二乙氧基－2－苯基苯乙酮、1,1－二氯苯乙酮等之苯乙酮類；2－甲基－1－[4－（甲基硫代）苯基]－2－嗎啉代苯基）－丁酮－1等胺基苯乙酮類；2－甲基蒽醌、2－乙基蒽醌、2－第三－丁基蒽醌、1－氯蒽醌等蒽醌類；2,4－二甲基噻噸酮、2,4－二乙基噻噸酮、2－氯噻噸酮、2,4－二異丙基噻噸酮等噻噸酮類；苯乙酮二甲基縮酮、苄基二甲基縮酮等縮酮類；二苯甲酮等二苯甲酮類；或呫噸酮類；（2,6－二甲氧基苯甲醯基）－2,4,4－戊膦氧化物、雙（2,4,6－三甲基苯甲醯）－苯基膦氧化物、2,4,6－三甲基苯甲醯二苯基膦氧化物、乙基－2,4,6－三甲基苯甲醯苯基磷酸酯等之磷氧化物類；各種過氧化物類、茂鈦系起始劑等例，此等亦可與N,N－二甲胺苯甲酸乙酯、N,N－二甲胺苯甲酸異戊酯、戊基－4－二甲基胺基苯甲酸酯、三乙胺、三乙醇胺等三級胺類之光敏化劑等併用之。此等光聚合起始劑可單獨使用，亦可組合2種以上使用之。又，此等光聚合起始劑（C）之配合量對於共聚系樹脂（A）100質量份爲1～25質量份，更佳者爲2～20質量份。當上

述配合量未達1質量份時，將降低光硬化性，導致曝光，顯像後圖型形成不易而不理想。反之，超出25質量份時，將降低厚膜硬化性，且導致成本高之原因而不理想。

做爲蜜胺或其有機酸鹽（D）者可使用蜜胺或使蜜胺與等莫耳之有機酸反應者。蜜胺之有機酸鹽係使蜜胺溶於沸水中，添加溶於水或醇等親水性溶劑之有機酸，將析出之鹽進行過濾後取得。蜜胺分子中1個胺基其反應性快，而另2個之反應性低，反應係以化學計量進行後，生成加成1個有機酸於蜜胺分子中1個胺基之蜜胺鹽。做爲有機酸者如：含羧基之化合物、酸性磷酸酯化合物、含磺酸之化合物，其均可使用之，其中又以含有羧基之化合物。

做爲該含有羧基之化合物例者有：單羧酸之甲酸、乙酸、丙酸、酪酸、乳酸、乙醇酸、丙烯酸、甲基丙烯酸等，二羧酸之草酸、丙二酸、戊二酸、己二酸、癸二酸、馬來酸、衣康酸、酞酸、六氫酞酸、3－甲基六氫酞酸、4－甲基六氫酞酸、3－乙基六氫酞酸、4－乙基六氫酞酸、四氫酞酸、3－甲基四氫酞酸、4－甲基四羥酞酸、3－乙基四氫酞酸、4－乙基四氫酞酸、巴豆酸，又，三羧酸之偏苯三酸等。此等中特別以二羧酸與蜜胺之等莫耳反應所得之鹽可降低添加此之阻焊劑特性，爲更佳者。又，亦可使用多元酸酐。通常，多元酸酐如藉由溶劑沸水中易於開環後生成所對應之聚羧酸。

此等蜜胺或其有機酸鹽（D）之配合量以對於共聚系樹脂（A）100質量份爲1～25質量份者宜，更佳者爲2～

20質量份。當上述配合量未達1質量份時，將降低密著性、耐熱性，反之，超出25重量份則將降低光反應性。又，使用蜜胺之有機酸鹽時，通常，務必爲使用蜜胺時之約1.5～2倍。

無機填料（E）之例者可單獨或組合2種以上之硫酸鋇、鈦酸鋇、氧化矽粉、微粉狀氧化矽、無定形二氧化矽、滑石、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、雲母等公知慣用之無機填料。此等係做爲抑制塗膜之硬化收縮，提昇密著性、硬度等特性爲目的使用者。其配合量以對於共聚系樹脂（A）100質量份爲50～250質量份者宜。若低於上述範圍則將降低密著性、耐熱性等，反之大於該範圍則出現塗膜強度降低、敏感度降低等，均爲不理想者。

更於必要時，可使用公知慣用之著色顏料、著色染料、熱聚合停止劑、增黏劑、消泡劑、矯正劑、偶合劑、難燃助劑等。

又，本發明可於必要時使用苯酚漆用酚醛型環氧樹脂、甲酚漆用酚醛型環氧樹脂、雙酚型環氧樹脂、聚苯型環氧樹脂、三縮水甘油基三聚異氰酸酯等公知慣用之環氧樹脂，惟，其爲一液型，務必注意不可損及其保存安定性。

另外，本發明一液型阻焊劑組成物可以液狀、糊狀、或乾薄膜形態提供。做成乾薄膜供給時，如：於載體薄膜上藉由滾輥塗層、刮塗棒、電焊線棒方式、旋轉塗層方式、塗膠刀方式等塗佈本發明阻焊劑組成物，設定於60～100℃之乾燥爐進行乾燥除去有機溶劑後，必要時可貼附

脫模薄膜取得。此時載體薄膜上之光阻薄膜調整爲5～150μm，較佳者爲10～60μm。做爲該載體薄膜者可使用聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯等薄膜。

具有此組成之本發明一液型阻焊劑組成物於必要時，進行稀釋後調整適於塗佈方法之黏度，將此於電路形成之印刷電路板上藉由網版印刷法、簾塗法、噴霧塗層法、滾輥塗層法等方法進行塗佈後，於70～90℃之溫度下揮發含於組成物之有機溶劑、乾燥後，可形成無黏著性之塗膜。之後，通過光罩，選擇性藉由活性能量線進行曝光，使未曝光部藉由稀鹼水溶液進行顯像後可形成光阻圖型，更進行加熱硬化後，可形成具有良好的耐熱性、密著性、無電解鍍金耐性、無電解鍍錫耐性、及良好電氣特性等阻焊劑膜之印刷電路。

做爲稀鹼水溶液者可使用氫氧化鉀、氫氧化鈉、碳酸鈉、碳酸鉀、磷酸鈉、矽酸鈉、氨、胺類等鹼水溶液。又，做爲曝光照射光源者可使用低壓水銀燈、中壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、氙燈或金屬鹵素燈等。其他，雷射光線等亦可做爲活性光線之使用。

[實施例]

以下，顯示實施例及比較例，進行本發明之具體說明，惟，本發明並未受限於下述實施例。又，以下「份」在未特別指示下代表「質量份」。

[合成例1]

於備有溫度計、攪拌器、滴入漏斗、及迴流冷卻器之燒瓶中使溶媒之丙二醇單甲醚（300.0 g）加熱至100℃，以3小時的時間滴入甲基丙烯酸（172.0 g）、ε－己內酯改性甲基丙烯酸（平均分子量344）（172.0 g）、甲基丙烯酸甲酯（150.0 g）、二丙二醇單甲醚（142.0 g）及聚合觸媒之偶氮二異丁腈（10.0 g）之混合物，更於110℃下，攪拌3小時後使聚合觸媒失活取得共聚樹脂溶液。冷卻此樹脂溶液後，加入3,4－環氧基環己基甲基丙烯酸酯（Daicell化學工業（股份）製Cyclomer A 400）（170.0 g）、三苯膦（3.0 g）氫醌單甲醚（1.3 g），昇溫至100℃，藉由攪拌進行環氧基之開環加成反應。此所得1分子中兼具2個以上之丙烯醯基與羧基之共聚系樹脂其重量平均分子量爲25,000，且，不揮發份爲60 wt%、固形物酸價爲90 mgKOH／g。以下，此反應溶液稱爲清漆A－1。

[合成例2]

於備有溫度計、攪拌器、滴入漏斗、及迴流冷卻器之燒瓶中，置入做爲溶媒之二丙二醇單甲醚（276.0 g）與聚合觸媒之偶氮二異丁腈（8.0 g）。於氮環境下，加熱至80℃後，以3小時的時間滴入甲基丙烯酸（172.0 g）與甲基丙烯酸甲酯（100.0 g）、及甲基丙烯酸乙酯（114.0 g）之混合單體，更攪拌1小時後，使溫度提昇至115℃，使聚合觸媒失活後，取得共聚樹脂溶液。

此樹脂溶液降至85～95℃後，加入聚合停止劑之甲基氫醌（0.3 g）與觸媒之三苯膦（2.0 g），緩緩滴入縮水甘油基甲基丙烯酸酯（160.0 g），反應約24小時。此所得1分子中兼具2個以上之（甲基）丙烯醯基與羧基之共聚系樹脂其重量平均分子量爲16,000，且，不揮發份爲60 wt%，固形物之酸價爲90 mgKOH／g。以下，此反應溶液稱清漆A－2。

[合成例3]

於備有溫度計、攪拌器、滴入漏斗及迴流冷卻器之燒瓶中，置入溶媒之二乙二醇單乙醚乙酸酯（280.0 g）與聚合觸媒之偶氮二丁腈（2.8 g）。於氮環境下，加熱至60℃，以約4小時的時間滴入甲基丙烯酸甲酯（100.0 g）與縮水甘油基甲基丙烯酸酯（142.0 g）之混合單體，更攪拌2小時後，提昇溫度至115℃，使聚合觸媒失活，取得共聚樹脂溶液。

此樹脂溶液冷卻後，加入聚合停止劑之甲基氫醌（0.2 g）與觸媒之三苯膦（2.0 g），加熱至95～105℃。此混合溶液中緩緩滴入丙烯酸（72.0 g）後，酸價爲4.0 mgKOH/g以下爲止，進行反應24小時。更加入四氫酞酸酐（106.0 g），以紅外線吸光分析，至無吸收酸酐爲止，反應8小時，此所得1分子中兼具2個以上之丙烯醯基與羧基之共聚系樹脂其重量平均分子量爲24,000，且，不揮發份爲60 wt%，固形物酸價爲92 mgKOH/g。以下，此反應

溶液稱爲清漆A－3。

[實施例1～7、比較例1～4]

利用合成例1～3所得各清漆，依下述表1所示配合比例，添加各成份，使用3根滾輥研磨器進行混煉，調製可鹼顯像之光硬化性及熱硬化性之一液型阻焊劑組成物。另外，印刷時，若有必要可以有機溶劑進行稀釋。

[表 1]

	實施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
清漆 A-1	166	166	166	166	166	166	166	166			
清漆 A-2									166	166	
清漆 A-3											166
Irg-369*1	5	5	5	5		5	5	5	5	5	5
Irg-907*2					10						
TMPTA*3	50	50	50	50	50			50	50	50	50
DPHA*4						50	50				
蜜胺	3	8			5	5	5		5		5
蜜胺・酞酸鹽			8	15							
酞青綠	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
聚矽氧系消泡劑	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
滑石	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
硫酸鋇	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
DPM*5	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
Epikote828*6							40				

備考

＊1:chiba speciality chemicals 之光聚合起始劑
＊2:chiba speciality chemicals 之光聚合起始劑
＊3:三羥甲基丙烷三丙烯酸酯
＊4:二季戊四醇六丙烯酸酯
＊5:二丙二醇單甲醚
＊6:日本環氧樹脂之雙酚 A 型環氧樹脂

針對上述實施例1～7及比較例1～4之一液型阻焊劑組成物，進行有關以下各項目之試驗，評定之。評定結果如下表2所示。又，評定試驗之方法如以下所示。

（1）一液黏度安定性：將上述各實施例及比較例之組成物保存於20℃之恆溫槽中，6個月後測定EHD型黏度計之5次旋轉值，確定是否有增黏現象。判定基準如下。

○：增黏率爲120%以內。

△：增黏率爲120～200%。

x：凝膠化或增黏率爲200%以上。

（2）顯像性

分別將上述實施例1～7及比較例1～4所得之一液型阻焊劑組成物以網版印刷全面塗佈於貼銅基板後，以熱風循環式乾燥爐於90℃下乾燥60分鐘後，以噴霧壓0.2 MPa之1 wt% Na_2CO_3水溶液顯像1分鐘後，依以下基準評定其塗膜表面之顯像性。

○：塗膜完全被除去，無殘渣。

△：僅些微出現填料殘餘。

x：出現塗膜殘渣。

（3）敏感度

分別將上述實施例1～7及比較例1～4所得之一液型阻焊劑組成物以網版印刷全面塗佈於形成電路之印刷電路板，以熱風循環式乾燥爐於80℃下進行乾燥30分鐘。於此等

基板將Codac No.2之分級片以200 mJ/cm^{2}進行曝光後，以噴霧壓0.2 MPa之1 wt% Na_2CO_3水溶液顯像1分鐘後，評定完全殘留塗膜之級數。

（4）焊接耐熱性

分別將上述實施例1～7及比較例1～4所得之一液型阻焊劑組成物以網版印刷全面塗佈於形成電路之印刷電路板，以熱風循環式乾燥爐於80℃下進行乾燥30分鐘。於此等基板將描繪阻焊劑之底片於曝光量300 mJ/cm^{2}之曝光條件下曝光後，以噴霧壓2 MPa之1 wt% Na_2CO_3水溶液顯像1分鐘後，形成阻焊劑圖型。於150℃下，使此基板進行熱硬化60分鐘，製作評定基板。

於此評定基板塗佈松脂系助熔劑，於預先設定260℃之焊接槽中進行浸漬30秒，以異丙醇洗淨助熔劑後，進行磁帶剝離試驗，針對光阻層之膨潤、剝離、變色進行評定。

○：完全無變化。

△：稍有變色。

x：光阻層膨潤、剝離。

（5）無電解鍍金耐性

與上述（4）同法製作評定基板。此評定基板使用市售之無電解鍍鎳液與無電解鍍金液，以鎳5μm、金0.03μm之條件下進行無電解鍍金。針對此鍍敷後之評定基板

進行磁帶剝離試驗，針對光阻層之剝離、鍍敷之滲入進行評定。

○：完全無變化。

△：稍有剝離、滲入。

x：塗膜出現剝離。

（6）無電解鍍錫耐性

與上述（4）同法製作評定基板。此評定基板進行前處理（酸性脫脂＋軟蝕刻＋硫酸處理），使用市售之無電解鍍錫液，以鍍敷厚度1μm之條件（70℃、12分鐘）進行無電解鍍錫。針對此鍍敷後之評定基板，藉由透明膠帶進行剝離試驗，針對光阻層之剝離進行評定。

○：完全無變化。

△：稍有剝離、滲入。

x：光阻層全面剝離。

（7）電氣絕緣性

利用IPC B-25試驗圖型之梳型電極B試樣，與上述（4）相同條件下製作評定基板後，於此梳型電極上外加DC100V之偏電壓，於85℃，85% R.H.之恆溫恆濕槽進行1000小時後之絕緣電阻值。

[表 2]

	實施例							比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4
一液黏度安定性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
顯像性	○	○	○	○	○	○	×	○	○	○	○
敏感度	8 級	7 級	8 級	7 級	6 級	7 級	6 級	8 級	7 級	7 級	6 級
焊接耐熱性	○	○	○	○	○	○	○	△	△	△	△
無電解鍍金耐性	○	○	○	○	○	○	○	×	△	×	×
無電解鍍錫耐性	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
電氣絕緣性(Ω)	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$

由表2所示結果顯示，本發明該實施例1～7之一液型阻焊劑組成物具良好之一液安定性、乾燥管理幅度、敏感度亦高，且所得硬化塗膜亦具良好的焊接耐熱性、無電解鍍金耐性、無電解鍍錫耐性及電氣特性。反之，使用合成例2，3所得共聚系樹脂之比較例2～4之一液型阻焊劑組成物則其焊接耐熱性、無電解鍍金耐性、無電解鍍錫耐性均不良。又，雖使用合成例1所得之共聚系樹脂，卻未添加蜜胺之有機酸鹽的比較例1之一液型阻焊劑組成物其焊接耐熱性、無電解鍍金耐性、無電解鍍錫耐性均呈現不良者。

第 094145125 號　公告本　民國 102 年 9 月 13 日修正

P1-2

十、申請專利範圍

1. 一種可鹼顯像之光硬化性及熱硬化性之一液型阻焊劑組成物，其特徵係含有（A）將1分子內同時兼具脂環環氧基與不飽和基之化合物（c）加成於由不飽和一元酸（a）與1種以上之1分子內具有1個不飽和基之化合物（b）所成之共聚物所成之具有羧基之共聚系樹脂、（B）稀釋劑、（C）光聚合起始劑、（D）蜜胺之有機酸鹽、以及（E）無機填料。

2. 如申請專利範圍第1項之一液型阻焊劑組成物，其中該共聚系樹脂（A）之重量平均分子量爲10,000～50,000。

3. 如申請專利範圍第1項或第2項之一液型阻焊劑組成物，其中該1分子內兼具脂環環氧基與不飽和基之化合物（c）爲3,4－環氧基環己基甲基（甲基）丙烯酸酯。

4. 如申請專利範圍第1項之一液型阻焊劑組成物，其中該稀釋劑（B）含有反應性稀釋劑（B－1）與有機溶劑（B－2），反應性稀釋劑（B－1）之配合量係對於100質量份之該共聚系樹脂（A）爲20～120質量份。

5. 如申請專利範圍第1項之一液型阻焊劑組成物，其中對於該共聚系樹脂（A）100質量份時，光聚合起始劑（C）之配合量爲1～25質量份，蜜胺或其有機酸鹽（D）之配合量爲1～25質量份，無機填料（E）之配合量爲50～250質量份。

6. 一種光硬化性及熱硬化性之乾薄膜，其特徵係使

用如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之一液型阻焊劑組成物所得者。

7. 一種印刷電路板，其特徵係於形成電路之印刷電路板表面藉由如申請專利範圍第1項至第5項中任一項之一液型阻焊劑組成物形成阻焊劑膜所成者。

8. 一種印刷電路板，其特徵係於形成電路之印刷電路板表面藉由如申請專利範圍第6項之乾薄膜形成阻焊劑膜所成者。