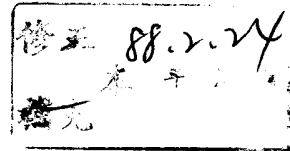


401534



申請日期	86. 9. 8
案 號	8611 2970
類 別	G03C 1/06, G03F 7/07, 7/09

A4
C4

401534

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	改善光影像品質的方法
	英 文	METHOD FOR IMPROVING PHOTOIMAGE QUALITY
二、發明 創作人	姓 名	(1) 張 家 虎 (2) 安 卓 馬 (3) 太 宏 吉 彥 (4) 哈 瑞 . 約 瑟 夫 . 艾 弗 斯 (5) 胡 格 . 史 第 芬 . 拉 弗
	國 籍	(1) 美 國 (2) 加 拿 大 (3) 美 國 (4) 美 國 (5) 瑞 士
	住、居所	(1) 美國 10956 紐約州, 新市, 瑞拉道 8 號 (2) 美國 06851 康乃迪克州, 諾華克, 畢康街 97 號 (3) 美國 10952 紐約州, 艾爾蒙特, 史密斯古路 88 號 (4) 美國 12514 紐約州, 柯林頓角, 強姆森古路 350 號 (5) 瑞士 4153 萊茵那克, 哈布斯哈格街 40 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城, 克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	(1) 恩斯特·阿特黑爾 (2) 漢斯-培特·威特林

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

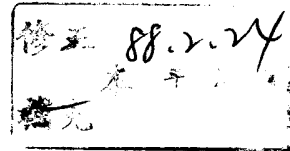
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

401534



申請日期	86. 9. 8
案 號	8611 2970
類 別	G03C 1/06, G03F 7/07, 7/09

A4
C4

401534

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	改善光影像品質的方法
	英 文	METHOD FOR IMPROVING PHOTOIMAGE QUALITY
二、發明 創作人	姓 名	(1) 張 家 虎 (2) 安 卓 馬 (3) 太 宏 吉 彥 (4) 哈 瑞 . 約 瑟 夫 . 艾 弗 斯 (5) 胡 格 . 史 第 芬 . 拉 弗
	國 籍	(1) 美 國 (2) 加 拿 大 (3) 美 國 (4) 美 國 (5) 瑞 士
	住、居所	(1) 美國 10956 紐約州, 新市, 瑞拉道 8 號 (2) 美國 06851 康乃迪克州, 諾華克, 畢康街 97 號 (3) 美國 10952 紐約州, 艾爾蒙特, 史密斯古路 88 號 (4) 美國 12514 紐約州, 柯林頓角, 強姆森古路 350 號 (5) 瑞士 4153 萊茵那克, 哈布斯哈格街 40 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	汽巴特用化學品控股公司
	國 籍	瑞 士
	住、居所 (事務所)	瑞士 4057 巴賽爾城, 克律貝街 141 號
	代 表 人 姓 名	(1) 恩斯特·阿特黑爾 (2) 漢斯-培特·威特林

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

裝

訂

線

401534

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C 分類：

A6

B6

本案已向：

美 國 (地 區) 申請專利，申請日期：1996.9.10.案號：08/707020，☒有 ☐無主張優先權
1997.3.12. 08/820322

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(/)

本發明係有關於一種改良光影像品質及解析度的方法，其係藉由加入選擇性量之聚合作用抑制劑至所使用之光可熟化樹脂組成物，使光可熟化樹脂中並不被光直接衝擊區域之光聚合作用被抑制。光可為可見光，紅外光，光化性光或雷射光。

美國專利號 4,264,705； 4,427,759； 4,431,723； 4,442,302； 4,517,279； 4,540,649和 4,716,094；加拿大專利號 1,267,475 和 EP 335,247 述及多層彈性體印刷板，撓曲圖形印刷板和使用於製備此類板之有關光可聚合組成物。由這些代表性專利可清楚得知，對於製備可接受印刷之板具有許多要求，但所有要求中主要者為光影像的品質需為最高品質。其即為良好解析度或準確的影像與耐久性和阻抗水或以溶劑為主之油墨之降解作用或侵蝕。EP 335,247 揭示需存有位阻胺(hindered amine)而對經熟化產物提供穩定性。

美國專利號 4,216,019； EP 252,150和 WO 95/12148 述及網板印刷模板(stencil)組成物之製備以得到具有溶劑／水阻抗性之模板。這些模板特意用於得到具有良好解析度及品質之網板印刷影像。

使用模板組成物的一般方法包括應用或塗覆光敏性模板組成物於一網板，乾燥該組成物，經由光罩於光化輻射下適當地曝光模板形成影像，選擇性地乾燥該影像，以鹼性顯影溶液處理模板或以水性鹼性油墨處理經乾燥之模板

五、發明說明(一)

，和印刷基質。

美國專利號 4,517,279 教示使用高分子量丁二烯／丙烯腈共聚物與經選擇之羧基和丙烯腈內容物，光可聚合烯系不飽和單體和光起發劑做為光可聚合樹脂組成物。美國專利號 4,716,094 教示使用烯系不飽和預聚物，烯系不飽和單體，光起發劑和表面黏著修飾劑（得到無黏著表面）做為光可聚合組成物。

美國專利號 4,666,821 揭示使用光可聚合組成物製備熱融綠漆(solder masks)。

美國專利號 4,824,765 述及使用水溶性光起發劑於一般的形成光影像方法而有用於製備印刷板，網板印刷模板，綠漆，石印和活版印刷板，抗蝕刻劑，UV可熟化油墨，塗覆清漆和抗磨蝕或磨擦塗覆物。

美國專利號 5,501,942 揭示一種用於製備綠漆或阻抗劑的典型方法，其中包括應用一光敏性組成物至一基質，於基質上自組成物中移除水以形成一光敏性薄膜，以光化光曝光經塗覆基質成為所需圖案，以水溶液或水性鹼性溶液移除塗覆之區域中未曝光區域成為於非曝光區域未被覆蓋之基質，及於基質上之塗覆物用於熱或選擇之UV熟化。

EP 261,910 和 EP 295,944 均述及水可顯影的光敏性樹脂板，其適合用於製造對以水為主之油墨具高阻抗性之浮凸(relief)印刷板。

由上述參考文獻及本技藝中的一般理論可清楚了解，

五、發明說明 (3)

用於製造印刷板，綠漆或上述的任何最終應用之步驟所使用之光可聚合組成物具有下列成份：

- (a) 聚合物或預聚物包含一些可聚合或可交聯基；
- (b) 烯系不飽和單體；
- (c) 光起發劑或光活化陽離子催化劑；和選擇性地
- (d) 其他化合物用於修飾最後之經聚合或經熟化最終產物之部份範圍。

這些參考文獻述及光化性輻射被使用於聚合作用用於製造模板，印刷板，蝕刻阻抗劑或綠漆之液態光可聚合樹脂組成物，但是未有任何參考文獻教示或提議可藉由包含一聚合作用抑制劑於光可聚合樹脂組成物中而大幅提高光影像之品質或穩定度。

光影像技術被使用於許多領域，例如於印刷板，蝕刻阻抗劑和綠漆之應用。光罩總是被使用為轉移一影像至一光敏性或光可聚合材料之應用。此步驟起始於以光化性光輻射置於光罩下之光敏性材料。其中入射光穿經光罩之透明或開放部份至光敏性材料上，該材料經由聚合作用或交聯步驟而硬化。其中被輻射之光被光罩阻隔，於光罩之下的光敏性材料應該未接收到入射光且應保持於未聚合狀態。於顯像光影像期間，未聚合的材料然後自經聚合的材料中移除，該經聚合的材料變為光影像。

理論上，此一影像應為清晰，準確和高品質。然而，於應用上因為光通經光罩的光散射或因為雷射光束衝擊使

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

光穿出光罩時造成光漫射而造成困擾。此結果係源於任何光罩均有一有限的厚度因而引致入射光的部份漫射。亦及，於配方本身中的雜質或填充劑可引致入射光的部份散射。經漫射的入射光於無需聚合作用的光罩開放區域的個別尺寸外產生聚合作用。於印刷板的情況，不必要的聚合作用將會引致反影像(reverse image)填充入過量的聚合物使經印刷的影像喪失其清晰度及準確度。於電子應用的情況，不必要的聚合作用將會填充二線條之間的空間而降低所需要像的解析度。

本發明方法屬於正及負阻抗劑，因為每種類型的阻抗劑均需要高解析度影像。

本發明屬於一種避免或至少減少光可聚合材料因經漫射之入射光引致的不必要聚合作用之方法。該方法包括加入有效抑制量之單體聚合作用抑制劑至光可聚合材料中。當此入射光漫射且並不直接入射於此材料時，此抑制劑足以避免聚合作用，但是當此入射光直接衝擊此材料時，此抑制劑並不足以避免聚合作用。有效的抑制量範圍為光起發劑濃度重量的0.1至20%或樹脂組成物重量的0.0001至0.2%之間。

更明確地，本發明係有關於一種方法可降低經散射或經漫射光於光可聚合材料中引致不必要聚合作用，而且改良以光輻射該可聚合材料而形成之最終顯像影像的品質和解析度，其中該方法包含於該光可聚合材料中加入有效抑

五、發明說明 (七)

制量之抑制劑，其係選自含有 N-氧基或硝基氧化物化合物，醌甲基化物，亞硝基化合物，噻吩嗪，氫醌及經選擇之酚類，其中該抑制劑的量足以避免或減少經散射或經漫射光引致之聚合作用，但不足以避免經光直接輻射之光可聚合材料之聚合作用。

本發明並未確實定義光可聚合組成物，或証實所使用之光化性輻射設備，或有關均為習用之光起始劑或光可聚合溶液之其他組成的性質，但是實際係有關於被加入且用以選良所得光影像品質的聚合作用抑制劑。

有用於本發明方法之組成物亦含有有效之穩定量之位阻胺，其係不同於上述之 N-氧基抑制劑。此位阻胺及得自 N-氧基抑制劑的任何殘基亦可改良由本發明方法所製得印刷板的儲存穩定性。於板中之殘基抑制劑可作用為基團清除以避免板因氧化作用及／或光降解作用的損壞。本發明 N-氧基抑制劑可清除得自 NOR-位阻胺的基團。NOR-位阻胺為用於有機基質之習知之有效穩定劑。因此，使用本發明 N-氧基聚合作用穩定劑具有一附加的優點，因為它們可對本發明產物產生額外的穩定功效。

大多數的印刷壓製係進行於高速，其於印刷板和印刷基質之間的摩擦而生成熱。因此，氧化作用易於發生。任何殘基抑制劑或加入之位阻胺穩定劑將為有利地對板之降解作用提供保護。

加入基團抑制劑亦可增加印刷板的水阻抗性。因此，

五、發明說明 (b)

當以水為主的油墨被使用時，因影像較低的溶脹而可能維持其影像解析度。相類似地，加入基團抑制劑亦可增加印刷板的化學阻抗性。存有額外的位阻胺可改良印刷板改良對熱和光化性引致降解的抵抗性。

較佳者，存在之聚合作用抑制劑之有效抑制量為總組成物重量的 0.0001 至 0.2 %。

有用於本發明之抑制劑為硝鹽基，氫甲基化物，噻吩，氫氫及經選擇之酚類，亞硝基化合物，伽利氧基 [2,6-二-第三丁基- α -(3,5-二-第三丁基-4-氧-2,5-亞環戊二烯-1-基-p-甲苯氧基，自由基] 及其類似者。

特別引起興趣的一些特定硝鹽基化合物被列於下文：

二-第三丁基硝鹽基，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基乙酸酯，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基 2-乙基己酸酯，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基硬脂酸酯，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基苯甲酸酯，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基 4-第三丁基苯甲酸酯，

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯，

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯，

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，

五、發明說明(7)

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)正丁基丙二酸酯，
雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)鄰苯二甲酸酯，
雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)間苯二甲酸酯，
雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)對苯二甲酸酯，
雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六氫對苯二甲酸酯，
N,N'-雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二鹽二胺，
N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己內鹽胺，
N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基琥珀鹽亞
胺，
2,4,6-三-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)異氰脲酸
酯，
2,4,6-三-[N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基
)]-s-三嗪，及
4,4'-乙烯雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮)。

作為聚合作用抑制劑特別佳者為

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；
4-苯亞甲基-2,6-二-第三丁基-環己-2,5-二烯酮；或
1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶。

較佳者為一種其中光為光化性光之方法。

亦較佳者為一種其中輻射通經一光罩之方法。

本發明之特別較佳具體實施例係有關於一種用於製備
浮凸印刷板之光敏性樹脂組成物，其包含

(A) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重

五、發明說明(8)

量由5至98%重量之聚合物，其係選自預聚物，黏合劑聚合物及有關之混合物，

(B) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由1.0至98%重量之烯系不飽和化單體或有關之混合物，

(C) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由0.001至10%重量之光聚合作用起始劑，其係選自乙醯苯及有關之衍生物，二苯乙醇酮及有關之衍生物，二苯甲酮及有關之衍生物，蒽醌及有關之衍生物，咕吨酮及有關之衍生物，硫基咕吨酮及有關之混合物，和一或更多種此類起始劑的混合物，及

(D) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由0.0001至0.2%重量之聚合作用抑制劑，其係選自硝鹽基，醌甲基化物，噻吩嗪，氫醌，經選擇之酚類，伽利氧基(galvinoly)及亞硝基化合物。

一特別較佳具體實施例為述於上文之組成物額外含有成份(E)，其係為基於組成物總重量由0.05至10%重量之含有2,2,6,6-四甲基哌啶部份之位阻胺。

可被使用於本發明方法之烯系不飽和單體或寡聚物包括天然橡膠，合成橡膠，環氧基(甲基)丙烯酸酯，胺基甲酸乙酸(甲基)丙烯酸酯，聚酯(甲基)丙烯酸酯，未飽和聚酯苯乙烯，乙烯醚和乙烯基功能性樹脂和上述提及之單體或寡聚物或有關共聚物種類。

五、發明說明(9)

可被使用於本發明之不同種類光起始劑包括二苯乙醇酮及二苯乙醇酮醚衍生物，苯偶蒽縮酮衍生物， α, α -二烷氧基乙醯苯衍生物， α -羥基烷基苯某酮衍生物， α -胺基烷基苯某酮衍生物，蒽基磷氧化物，蒽基磷硫化物，苯基二羥乙酸酯衍生物，0-蒽基- α -氧亞胺酮衍生物，二苯甲酮及其衍生物，米蚩酮，硫基咕吨酮及衍生物，金屬茂化合物，雙咪唑及衍生物和上述類別的所有的以聚合物鏈結之化合物。

更特而言之，光起始劑系統之適當實施例為芳香系碳蒽基化合物如二苯乙醇酮、二苯乙醇酮烷基醚如異丙基或正丁基醚， α -羥取代乙醯苯，較佳苯偶蒽縮酮如苯偶蒽二甲基縮酮、或 α -羥鹵素取代乙醯苯如三氯甲基-p-第三丁基苯基酮或嗎啉代甲基苯基酮、或二烷氧基乙醯苯如二乙氧基乙醯苯、或 α -羥基乙醯苯如1-羥基環己基苯基酮；或二苯甲酮如二苯甲酮或雙(4-二甲胺基)二苯甲酮；或金屬茂起始劑如鈦茂起始劑，例如雙(π -甲基環戊二烯基)雙(σ -戊氟苯基)鈦(IV)；或錫連接可光致還原染料，例如二甲基苯甲基錫連接亞甲藍(methylene blue)或Bengal粉紅；或蒽醌或硫基咕吨酮連接於 α 碳原子攜有至少一氫原子之胺，例如antraquinone，苯醌或硫基咕吨酮連接雙(4-二甲胺基)二苯甲酮或三乙醇胺；或硫基咕吨酮，例如經烷基-或鹵素-取代之硫基咕吨酮，例如2-異丙基硫基咕吨酮或2-氯硫基咕吨酮；或蒽基磷化物；或電

五、發明說明(10)

子轉移系統如硼酸鹽組合吸收光之電子受體；或可光致還原染料組合胺類或其他共起始劑。

適當的光可聚合丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯單體和寡聚物亦已被述於EP 115,354。極適合者為二乙二醇二丙烯酸酯，三羥甲基丙烷三丙烯酸酯，異戊四醇三丙烯酸酯或環氧基丙烯酸酯，雙酚A，酚或甲酚酚醛清漆，胺基甲酸乙酯丙烯酸酯或聚酯丙烯酸酯。環氧基丙烯酸酯能亦可以習用方式以羧酸酐改性。

除了成份(E)之位阻胺為穩定劑外，其他多種添加劑亦可存在，例如染料，增塑劑，黏著促進劑，乳化劑，顏料，鏈轉移劑，敏化劑，硬化增強劑例如胺，溶劑，流體控制劑及其相似者。

較佳者為組成物含有額外的成份(E)，其中聚合作用抑制劑係選自硝鹽基，氫甲基化物，噻吩嗪，氫氫，經選擇之酚類，亞硝基化合物及伽利氧基。更佳者為組成物含有額外的成份(E)，其中硝鹽基化合物為：

二-第三丁基硝鹽基，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-醇，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-酮，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基乙酸酯，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基2-乙基己酸酯，

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基硬脂酸酯，

五、發明說明 (1 |)

1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基苯甲酸酯，
 1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基4-第三丁基苯甲酸酯，
 雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)琥珀酸酯，
 雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二酸酯，
 雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯，
 雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)正丁基丙二酸酯，
 雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)鄰苯二甲酸酯，
 雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)間苯二甲酸酯，
 雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)對苯二甲酸酯，
 雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)六氫對苯二甲酸酯，
 N,N'-雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己二醯二胺，
 N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)己內醯胺，
 N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)十二烷基琥珀醯亞
 胺，
 2,4,6-三-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)異氰脲酸
 酯，
 2,4,6-三-[N-丁基-N-(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基
)]-s-三嗪，或
 4,4'-乙烯雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-3-酮)。

最佳者為組成物含有額外的成份 (E)，其中聚合作
 用抑制劑為

雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯；
 4-苯亞甲基-2,6-二-第三丁基-環己-2,5-二烯酮；或

五、發明說明 (12)

1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶。

有關於輻射來源，足以給予適當光輻射之任何來源為適合者，例如 Hg 燈，螢光燈，雷射和其相似者。

雖然光起始劑係主要地被使用，有關於自由基和陽離子起始劑或光／熱起始劑的混合系統被可被使用於本發明。

雖然光散射通經光罩為一般性的困擾，光亦可因存於配方中之雜質或填充劑而被散射。尤其於厚的印刷板情形下。另外地，亦存有無需光罩的影像技術。例如，影像之形成能藉由雷射掃描經光可聚合配方或藉由雷射聚焦於固態可聚合材料以形成三度空間影像。此一應用例如被使用於立體石版印術和雷射攝影術。

本發明之進一步目的為使用一聚合作用抑制劑以降低經散射或經漫射光於光可聚合材料中引致不必要聚合作用，而且改良以光輻射該可聚合材料而形成之最終顯像影像的品質和解析度，其中該聚合作用抑制劑係選自含有 N-氧基或硝基氧化物化合物，醌甲基化物，亞硝基化合物，伽利氧基，噻吩嗪，氫醌及經選擇之酚類。

下列實施例意為說明本發明而非以任使方式被用於限制本發明範圍。

實施例 1

印刷板之應用

一種液態光聚合物混合物，其包含 70 部份脂肪族二丙

五、發明說明(13)

烯酸酯，20部份經環氧化大豆油丙烯酸酯和10部份1,6-己二醇二丙烯酸酯，其於製造印刷板時被使用為光敏性材料。光源為NAPP 模型9000 Napprinter 單元裝置有12 VHO 黑光燈。光罩為Sayce 對數測試紙(SLTC)。SLTC經由光聚合物形成影像而後顯像以得到一系列之長條。於二個浮凸長條之間的深度經測量，且與具有或不具有自由基聚合作用抑制劑的各種測試配方比較。當長條之鑑定數目較大，兩長條之間之空間為相當窄小。結果，兩浮凸長條之間的深度變得更淺。

一撓曲板測試紙亦被利用為測試標的以評估影像品質。該撓曲板測試紙以數個倒轉長條組成，當其鑑定線數變得較小時倒轉長條為相當窄小。

下文中之表 I 顯示於相同的曝光情形下，反影像品質能藉由加入少量之自由基聚合作用抑制劑至測試配方而被改良。於此配方中未存有自由基抑制劑時，間隔 # 15 的反影像深度為 0.61 公釐；加入 0.001% 重量之抑制劑 A 至測試配方以避免由起始未需要聚合作用而得之經散射光時，相同間隔 # 15 的反影像深度為 0.71 公釐。此表示藉由使用自由基抑制劑於影像品質上具有 17.4% 之進步性。此意為於長條之間具有較少的填入，使影像更簡潔，澄清，更具深度及最佳的解析度。

當 0.001 % 重量抑制劑 B 被使用的情形時，相較於未有抑制劑存於配方中之影像深度，間隔 # 15 之反影像深度

五、發明說明(14)

此時為 1.26 公釐或 107 % 進步性。

表 I

不同抑制劑的使用 *

間隔 [公釐]

抑制劑	抑制劑濃度%	# 15	# 16	# 17	# 18	# 19	# 20
無	0	0.61	0.56	0.53	0.47	0.44	0.40
A	0.0001	0.88	0.78	0.73	0.65	0.62	0.53
A	0.001	0.71	0.67	0.59	0.59		
B	0.0001	0.67	0.58	0.55	0.52	0.48	0.43
B	0.001	1.26	1.24	1.20	1.11	0.95	1.04
C	0.0001	0.64	0.57	0.53	0.49	0.45	0.43
C	0.001	0.79	0.73	0.68	0.65	0.58	0.54

五、發明說明 (15)

D	0.0001	0.39	0.63	0.59	0.51	0.49	0.42
D	0.001	0.57	0.51	0.48	0.44	0.42	0.37
D	0.01	0.59	0.53	0.50	0.49	0.43	0.39
E	0.0001	0.37	0.35	0.32	0.30	0.30	0.30
E	0.001	0.39	0.36	0.38	0.28	0.34	0.34
E	0.01	0.49	0.41	0.45	0.40	0.38	0.35
F	0.0001	0.50	0.47	0.44	0.39	0.38	0.34
F	0.001	0.50	0.46	0.44	0.40	0.39	0.34
F	0.01	0.49	0.40	0.41	0.39	0.35	0.32

* 所使用之光起始劑為 1.5 % 重量之 2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯，Irgacure® 651 (汽巴-嘉基公司)。曝光時間對底板為 60 秒且對影像為 30 秒。液態印刷板模型配方需要二次曝光以完成板之製造程序。一次曝光係被設計針對

五、發明說明(16)

底板且另一曝光係被設計針對影像形成步驟。有數種方式用為評估板抑制劑於板中的效應。一個實施例係為無視抑制劑對光聚合作用程序的影響而給予固定的曝光時間。他人或將爭議，因為固定的曝光時間，對於表 I 及 II 之實施例中無論是板厚度或影像的浮凸可能並不相同。因此，影像解析度的增加並不能歸功於配方中的抑制劑。為使表 I 及 II 中的結果有所效益，如示於表 III 之另一個實驗被進行。二類液態印刷板被製造。它們包括底板厚度及浮凸厚度的總板厚度為 250 密耳 (6.35 公釐) 及 67 密耳 (1.70 公釐)。此二厚度可常見於商用的板中。此實驗之目的為製造相似的底板厚度和浮凸厚度且評估抑制劑於影像解析度之效應。為了達到此一目的，不同的曝光時間必須被應用。示於表 III 之結果顯示抑制劑有用於改良影像解析度。於兩長條之間的每一間隔深度以公釐 (mm) 被測得。測試標的為 Sayce 對數測試紙 (SLTC)。

**A 為雙 (1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯。

B 為醯甲基化物，4-苯亞甲基-2,6-二-第三丁基-環己-2,5-二烯酮。

C 為 1-氧基-2,2,6,6-四甲基-4-羥基哌啶。

D 為正-十八烷基 3,5-二-第三丁基-4-羥基氫化肉桂酸酯，Irganox® 1076 (汽巴-嘉基公司)。

E 為 2,6-二硝基-4-甲基酚。

F 為 4-甲氧基酚。

五、發明說明(17)

於不同的測試條件下，其可能調節曝光時間使存有或未存有抑制劑之測試配方得到如示於表Ⅱ之相同底板厚度。可清楚得知，即使使用不同的光起始劑濃度，於配方中加入聚合作用抑制劑可增加所形成之反影像深度。

表Ⅱ

不同光起始劑的使用*

空間〔公釐〕

光起始劑	抑制劑濃度%	# 15	# 16	# 17	# 18	# 19	# 20
1	0	0.61	0.56	0.53	0.47	0.44	0.40
1	0.0001	0.88	0.78	0.73	0.65	0.62	0.53
1	0.001	0.71	0.67	0.59	0.59		
2	0	0.32	0.30	0.28	0.25	0.22	
2	0.0001	0.36	0.36	0.34	0.31	0.26	0.26
3	0	0.32	0.32		0.24	0.26	0.24

五、發明說明 (18)

3	0.0001	0.33	0.36	0.29	0.28	0.24	0.25
---	--------	------	------	------	------	------	------

* 抑制劑 A 為雙 (1-氧基 -2,2,6,6-四甲基哌啶 -4-基) 癸二酸酯。於兩長條之間的每一間隔深度以公釐 (mm) 被測得。測試標的為 Sayce 對數測試紙。為密耳單位之底板厚度中，以光起始劑 2 之測試為 75 密耳 (1.91 公釐) 且以起始劑 3 之測試為 79 密耳 (2 公釐)。

** 光起始劑 1 為 2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯，Irgacure® 651 (汽巴-嘉基公司)。

光起始劑 2 為雙 (2,6-二甲氧基苯甲醯基)-2,4,4-三甲基苯基) 磷氧化物。

光起始劑 3 為 2-苯甲基-2-(N,N-二甲基胺基)-1-(4-嗎啉代苯基)-1-丁酮，Irgacure® 369 (汽巴-嘉基公司)。

表 III

於液態印刷板之抑制劑效應 *

250 密耳 (mils) (6.3 公釐) 厚的板

			線				
光起始劑**	抑制劑 A	底板厚	# 30	# 15	# 10	# 7	# 5
%	濃度 %	密耳 (公釐)					

五、發明說明(19)

0.8	0	118 (2.98)	11.5	3.35	1.8	1.4	
0.8	0.005	108 (2.73)	16.5	5.65	2.8	2.0	1.25
0.5	0	129 (3.26)	3.95	2.65	2.1	1.45	
0.5	0.005	120 (3.03)	17.7	5.85	2.45	2.3	1.8
67密耳(1.7 公釐)厚的板							
0.8	0	45 (1.14)	5.4	2.25	2.1	1.5	
0.8	0.005	33 (0.84)	13.5	3.75	1.55		
0.8	0.01	48 (1.22)	8.9	3.9	2.8	1.9	

**抑制劑 A 為雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯。於兩長條之間的每一間隔深度以公釐(mm)被測得且測試標的為 Sayce 對數測試紙。

**光起始劑為 2,2-二甲氧基-2-苯基乙醯苯，Irgacure® 651 (汽巴-嘉基公司)。

五、發明說明 (20)

總而言之，於實施例 1 所得之數據顯示，於相同的曝光條件下，吾人可具有不同的底板厚度或調節曝光時間以得到相同之底板厚度。於任一情況下，反影像品質能藉由加入小的有效量聚合作用抑制劑至光可熟化配方中而被改良，且此進步性係無關於底板厚度。

實施例 2

電子應用

一種兩次裝填之綠漆配方依據下列之步驟被製備。第一組成物之製備係藉由於室溫下混合 25.4 重量部份之羥基乙基甲基丙烯酸酯的部分酯及苯乙烯馬來酐共聚物 [SMA 1000 (Arco 化學製劑公司)；比率 45:55]；6.44 部份之乙二醇單丁基醚乙酸酯；4.97 部份之以雙酚 A 為基礎的環氧樹脂的經酸改性之丙烯酸酯 (Novacure' 3800, Interez 公司)；1.84 部份之乙氧化三羥甲基丙基三丙烯酸酯；2.0 部份之三羥甲基丙基三丙烯酸酯；0.93 部份之 Modaflow 流動促進劑；0.92 部份之隔離劑；7.37 部份之 2-甲基-1-[4-(甲基硫基)苯基]-2-嗎啉代丙酮-1 (Irgacure® 907, 汽巴-嘉基公司) 及 1.33 部份之硫基咕吨酮光起始劑。

第二組成物之製備係藉由混合 14.89 部份之環氧基甲酚酚醛樹脂 (Epon® DPS 164, Shell)；7.35 部份之酚系酚醛樹脂 (Araldite® EPN 1138, 汽巴-嘉基)；及 9.10 部份之乙二醇單丁基醚乙酸酯。此混合物然後熔融至減少黏度使易於加工。最後，3.66 部份之煙態二氧化矽

五、發明說明 (2)

(Carbosil® M-5, Cabot) 被加入。

二種組成物於室溫被攪拌混合且使用三輥軋制機磨碎。所得混合物之 1—2 密耳厚度的塗覆層使用 #3 棒沈積於一銅板上。塗覆層於 80℃ 約 25 分鐘乾燥後冷卻至室溫，得到一無黏著性塗覆層。經塗覆板然後置於一真空板上且負相光罩於上部。此板然後覆蓋以一薄的透明聚乙烯薄膜且於大約 400 毫焦耳的 UV 輻射。影像於 50℃ 下藉由以 1% 碳酸鈉水溶液清洗 1 分鐘而顯影。於板上經熟化聚合物得到之影像使用中壓 Hg 燈以 2.4 焦耳後熟化且最後於 150℃ 之烤爐烘烤一小時。

一『微複印解析度測試紙』被使用為光罩用以評估影像解析度。測試紙具有 18 種給予不同數目之圖案。每一數目表示其旁圖案的解析度。若得至較高數目，即達到較佳之影像解析度。結果示於下文之表 IV。

表 IV

抑制劑於綠漆解析度之效果

抑制劑 A (濃度 %)	解析度步驟
0	2.5
0.005	2.5

五、發明說明 (一一)

0.01	2.5
0.05	4
0.1	9
0.15	9
0.2	10
0.3	10
0.5	10

* 抑制劑 A 為雙 (1-氧基 -2,2,6,6-四甲基哌啶 -4-基) 癸二酸酯。

由示於表 IV 之結果，可清楚得知加入少量自由基抑制劑至綠漆配方可顯著改良影像解析度。於配方中未存有抑制劑所得的最佳影像解析度為 2.5，但當加入 0.05% 或 0.1% 抑制劑 A 至配方中，影像解析度分別變成 4 和 9。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

訂

四、中文發明摘要(發明之名稱：

)

改善光影像品質的方法

本發明係有關於一種改良光影像品質及解析度之方法，其係藉由加入選擇性量之聚合作用抑制劑至欲使用之光可熟化樹脂組成物，使光可熟化樹脂之光聚合作用可於並不直接被光衝轉之區域被抑制。

英文發明摘要(發明之名稱：

)

METHOD FOR IMPROVING PHOTOIMAGE QUALITY

The instant invention pertains to a method of improving the quality and resolution of photoimages by incorporating into the photocurable resin composition to be used a selected amount of a polymerization inhibitor so that photopolymerization of the photocurable resin is inhibited in those areas not directly impinged by light.

六、申請專利範圍

1. 一種降低經散射或經漫射光於光可聚合材料中引致不必要聚合作用、而且改良以光輻射該可聚合材料而形成之最終顯像影像的品質和解析度之方法，其中該方法包含

於該光可聚合材料中加入總組成物之0.0001至0.2重量%的有效抑制量雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中光為光化性光。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中輻射通經一光罩。

4. 一種用於製備浮凸(relief)印刷板、抗蝕刻劑、綠漆(solder mask)或網板印刷模板(stencil)之光敏性樹脂組成物，其包含

(A) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由5至98%重量之聚合物，其係選自預聚物，黏合劑聚合物及有關之混合物，

(B) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由1.0至98%重量之烯系不飽和化單體或有關之混合物，

(C) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由0.001至10%重量之光聚合作用起始劑，其係選自乙醯苯及其衍生物，二苯乙醇酮及其衍生物，二苯甲酮

六、申請專利範圍

1. 一種降低經散射或經漫射光於光可聚合材料中引致不必要聚合作用、而且改良以光輻射該可聚合材料而形成之最終顯像影像的品質和解析度之方法，其中該方法包含

於該光可聚合材料中加入總組成物之0.0001至0.2重量%的有效抑制量雙(1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基)癸二酸酯。

2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中光為光化性光。

3. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中輻射通經一光罩。

4. 一種用於製備浮凸(relief)印刷板、抗蝕刻劑、綠漆(solder mask)或網板印刷模板(stencil)之光敏性樹脂組成物，其包含

(A) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由5至98%重量之聚合物，其係選自預聚物，黏合劑聚合物及有關之混合物，

(B) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由1.0至98%重量之烯系不飽和化單體或有關之混合物，

(C) 基於組成物(A)，(B)，(C)及(D)總重量由0.001至10%重量之光聚合作用起始劑，其係選自乙醯苯及其衍生物，二苯乙醇酮及其衍生物，二苯甲酮

六、申請專利範圍

及其衍生物，脛酮及其衍生物，咕吨酮及其衍生物，硫基咕吨酮及其混合物，和一或更多種此類起始劑的混合物，及

(D) 基於組成物 (A)，(B)，(C) 及 (D) 總重量由 0.0001 至 0.2 % 重量之雙 (1-氧基-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基) 癸二酸酯。

5. 根據申請專利範圍第 4 項之組成物，其額外含有成份 (E)，其係為基於組成物總重量由 0.05 至 10 % 重量之含有 2,2,6,6-四甲基哌啶部份之位阻胺。

(請先閱讀背面之注意事項再
訂本頁)

裝

訂

線