



(10) **DE 10 2015 215 957 B4** 2021.05.20

(12)

## Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2015 215 957.4**

(22) Anmeldetag: **20.08.2015**

(43) Offenlegungstag: **03.03.2016**

(45) Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: **20.05.2021**

(51) Int Cl.: **C09D 11/30 (2014.01)**

**C09D 163/02 (2006.01)**

**C09D 163/10 (2006.01)**

**C09D 163/00 (2006.01)**

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:  
**14/471,893 28.08.2014 US**

(73) Patentinhaber:  
**Xerox Corporation, Norwalk, Conn., US**

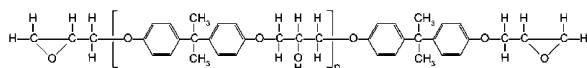
(74) Vertreter:  
**Grünecker Patent- und Rechtsanwälte PartG  
mbB, 80802 München, DE**

(72) Erfinder:  
**Wu, Yiliang, Oakville, Ontario, CA; Nerger, Bryan  
A., Niagara Falls, Ontario, CA**

(56) Ermittelter Stand der Technik:  
**US 2014 / 0 316 080 A1**  
**US 4 601 973 A**

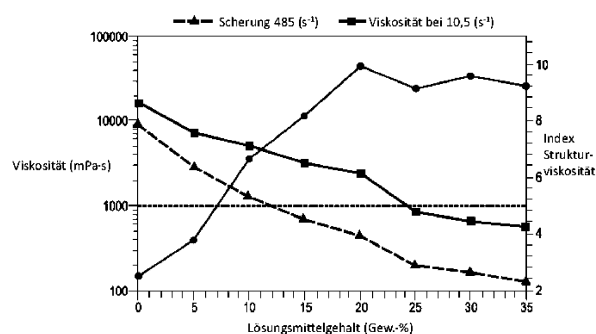
(54) Bezeichnung: **Lötstopplack-Tintenzusammensetzung**

(57) Hauptanspruch: Lötstopplack-Tintenzusammensetzung, umfassend:  
ein Epoxidharz, wobei das Epoxidharz eine Formel 1 besitzt



wobei  $n$  im Bereich von 2 bis 500 liegt;  
ein Lösungsmittel in einer Menge von mindestens 20 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung, wobei das Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Lösungsmittel Dialkylenglycolmonoalkylether, Alkoxybenzol, C<sub>5</sub>bis C<sub>8</sub>-Alkohol und einem C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkandiol besteht; und  
ein nicht-ionisches Tensid, wobei das nicht-ionische Tensid ist;

wobei die Tintenzusammensetzung eine Viskosität von weniger als 1 Pa s (1.000 ) bei einer Scherrate von 10 s<sup>-1</sup> und einer Temperatur von 25 °C und mehr als 0,03 Pa s (30 ) bei einer Scherrate von 495 s<sup>-1</sup> und einer Temperatur von 25 °C besitzt.



**Beschreibung****AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine Lötstopplack-Tintenzusammensetzung.

**[0002]** Digitalanfertigung von Elektronik ist ein globaler Trend. Digitalfertigung vereinfacht nicht nur die Prozesskomplexität durch Verringerung der Anzahl der Fertigungsschritte, sondern minimiert auch die Menge an chemischem Abfall, der während des Fabrikationsprozesses erzeugt wird. Tintenstrahl-basierter Digitaldruck wird jetzt z.B. zum Auftragen von Beschriftungstinten in der PCB-Industrie verwendet.

**[0003]** Für die modernsten Leiterplatten (Printed Circuit Boards, „PCB“) werden Lötstopplacke (oft grüne Materialien, diese können aber von beliebiger Farbe sein) verwendet. Ein herkömmliches Verfahren zur Musterung von Lötstopplacken ist Fotolithografie. Dieser Prozess besitzt mehrere Nachteile. Zuerst, da Fotolithografie ein mehrschrittiger Prozess ist, trägt er wesentlich zu den Gesamtkosten der PCB-Fertigung bei. Zweitens benötigen fotolithografische Materialien eine Modifikation der Hauptkomponente, so dass nichtexponierte Materialien entwickelt (weggewaschen) werden können, um die gewünschten Muster zu erhalten. Die Modifikation verschlechtert die chemische und physikalische Beständigkeit des fertigen, gehärteten Lötstopplacks. Drittens ist der erste Schritt der Fotolithographie nicht-selektive oder Deckbeschichtung der PCB. Während des Beschichtungsprozesses werden PCB über Löcher oftmals teilweise oder vollständig mit Lötstopplack gefüllt. Das vollständige Entfernen des Lötstopplacks durch Löcher ist eine sehr schwierige Aufgabe.

**[0004]** Es wurden auch Siebdruckverfahren zum Auftragen von Lötstopplack entwickelt. Obwohl Siebdruck das Verstopfungsproblem von Löchern überwinden kann, ergibt Siebdruck oftmals Lötstopplacke mit geringer Auflösung und schlechter Registration. Weiterhin erfordert Siebdruck allgemein eine relativ flache Substratfläche. Bei Leiterplatten mit Reliefstruktur auf der Oberfläche ist der Siebdruck eines Lötstopplacks darauf schwierig oder unmöglich.

**[0005]** Digitaldruck von Lötstopplacken würde einen großen Einfluss auf die PCB-Industrie haben und eines oder mehrere der zuvor erwähnten Probleme lösen helfen. Es wurde versucht, eine solche Digitaldrucktechnik, den Tintenstrahl-Druck, zum Auftragen von Lötstopplacken zu verwenden. Die Tintenstrahl-Drucktechnologie ist jedoch auf Tinten,  $\mu\text{m}$  mit sehr geringer Viskosität (z.B.  $<20 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $<20 \text{ cPs}$ )) beschränkt. Andererseits besitzen Lötstopplack-Zusammensetzungen, die aus Hochleistungspolymeren zusammengesetzt sind, sehr hohe Viskosität (z.B.  $> 10000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  ( $>1000 \text{ cPs}$ )). Verdünnung von Lötstopplack-Materialien zu sprühbarer Viskosität ergibt eine sehr dünne Schicht mit Nadellöchern, die nicht als Lötstopplack funktionieren können. Aus diesem Grund waren Versuche, Lötstopplacke unter Verwendung von Tintenstrahl-Technologie aufzutragen, bis heute nicht erfolgreich.

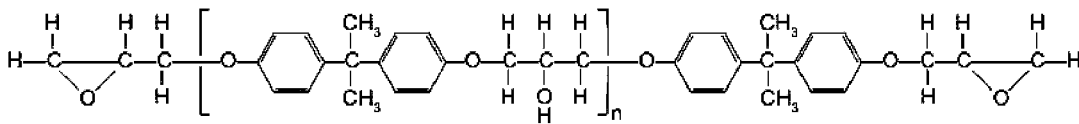
**[0006]** US 4,601,973 A offenbart ein photopolymerisierbares Beschichtungsmittel, umfassend mindestens ein ungehärtetes Epoxidharz auf Basis eines Bisphenols oder eines Novolaks und Epichlorhydrin, mindestens ein ungehärtetes Epoxidharz auf Basis eines Bisphenols oder eines Novolaks und Epoxidhydrins, mindestens ein lichtempfindliches, polyethylenisch ungesättigtes Monomer mit endständigen Ethylengruppen und mindestens einem Photoinitiator oder mindestens einem Sensibilisator oder ein Gemisch aus mindestens einem Photoinitiator und mindestens einem Sensibilisator.

**[0007]** US 2014/0316080 A1 offenbart ein Härter, geeignet zur Härtung von Epoxidharzen, umfassend mindestens ein Amin mit mindestens einer Aminogruppe.

**[0008]** Demzufolge wäre eine Lötstopplack-Zusammensetzung, die unter Verwendung eines Digitaldruckverfahrens aufgetragen werden kann, ein wünschenswerter Fortschritt auf dem Gebiet der Lötstopplackfertigung.

**KURZDARSTELLUNG**

**[0009]** Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung betrifft eine Lötstopplack-Tintenzusammensetzung. Die Lötstopplack-Tintenzusammensetzung umfasst ein Epoxidharz, wobei das Epoxidharz eine Formel 1 besitzt



wobei  $n$  im Bereich von 2 bis 500 liegt; ein Lösungsmittel in einer Menge von mindestens 20 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung, wobei das Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Lösungsmittel Dialkylenglycolmonoalkylether, Alkoxybenzol,  $C_5$ - bis  $C_8$ -Alkohol und einem  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkandiol besteht; und ein nicht-ionisches Tensid, wobei das nicht-ionische Tensid Polyethyleneglycol-Block-Polypropyleneglycol-Block-Polyethyleneglycol ist. Die Tintenzusammensetzung besitzt eine Viskosität von weniger als  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $1.000 \text{ cPs}$ ) bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  und von mehr als  $0,03 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $30 \text{ cPs}$ ) bei einer Scherrate von  $495 \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ .

#### Figurenliste

**[0010]** Die begleitenden Zeichnungen, die in diese Spezifikation eingebunden sind und einen Teil davon bilden, stellen Ausführungsformen der vorliegenden Lehren dar und dienen zusammen mit der Beschreibung, die Prinzipien der vorliegenden Lehren zu erklären.

**Fig. 1** zeigt die Viskosität bei  $25^\circ\text{C}$  eines beispielhaften Lötstopplacks als Funktion der Lösungsmittelzugabe gemäß einem Beispiel der vorliegenden Offenbarung.

**Fig. 2** zeigt Ergebnisse von Aerosol-Beschichtung verschiedener Beispiele von Lötstopplack-Tinten mit 30 Gew.-% Lösungsmittel Butylcarbitol und verschiedenen Typen oder Mengen von Tensiden, umfassend Folgendes: (A) kein Tensid; (B) 1 Gew.-% anionisches Tensid SDBS; (C) 1 Gew.-% anionisches Tensid SDS; (D) 0,5 Gew.-% nicht-ionisches Tensid Synperonic F108; (E) 1 Gew.-% nicht-ionisches Tensid Synperonic F108.

**Fig. 3** zeigt die Ergebnisse eines Adhäsionstests, wie in den Beispielen der vorliegenden Offenbarung diskutiert.

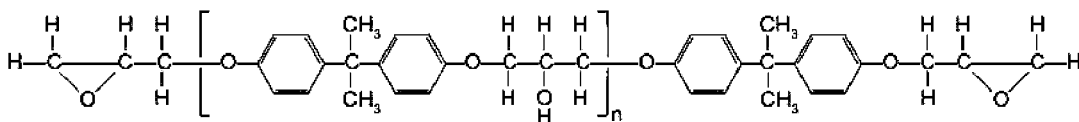
**Fig. 4A, Fig. 4B und Fig. 4C** zeigen Bilder von Lötstopplack-Linien, die bei unterschiedlicher Geschwindigkeit gedruckt wurden, wie in den Beispielen der vorliegenden Offenbarung diskutiert.

**[0011]** Es ist zu erwähnen, dass einige Einzelheiten der Figuren vereinfacht und eher gezeichnet wurden, um das Verständnis der Ausführungsformen zu erleichtern, als strenge strukturelle Genauigkeit, Details und Maßstäbe zu bewahren.

#### BESCHREIBUNG DER AUSFÜHRUNGSFORMEN

**[0012]** Im Folgenden wird ausführlich Bezug auf Ausführungsformen der vorliegenden Lehren genommen, für die Beispiele in den begleitenden Zeichnungen dargestellt sind. In den Zeichnungen wurden durchweg gleiche Bezugsnummern zum Kennzeichnen identischer Elemente verwendet. In der folgenden Beschreibung wird auf die begleitenden Zeichnungen, Bezug genommen, die einen Teil davon bilden und in denen veranschaulichend bestimmte, beispielhafte Ausführungsformen gezeigt werden, in denen die vorliegenden Lehren praktiziert werden können. Die folgende Beschreibung ist daher rein beispielhaft.

**[0013]** Eine Ausführungsform der vorliegenden Offenbarung betrifft eine Lötstopplack-Tintenzusammensetzung. Die Zusammensetzung umfasst ein Epoxidharz, wobei das Epoxidharz eine Formel 1 besitzt



wobei  $n$  im Bereich von 2 bis 500 liegt; ein Lösungsmittel in einer Menge von mindestens 20 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung, wobei das Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Lösungsmittel Dialkylenglycolmonoalkylether, Alkoxybenzol,  $C_5$ - bis  $C_8$ -Alkohol und einem  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkandiol besteht; und ein nicht-ionisches Tensid, wobei das nicht-ionische Tensid Polyethyleneglycol-Block-Polypropyleneglycol-Block-Polyethyleneglycol ist.

**[0014]** Im Gegensatz zu herkömmlicher Siebdrucktinte besitzt die Tintenzusammensetzung in einer Ausführungsform eine Viskosität von weniger als  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $1.000\text{cPs}$ ), wie z.B. weniger als  $0,8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $800\text{cPs}$ ) oder weniger als  $0,5 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $500\text{cPs}$ ), bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  und einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ . Im Gegensatz zu Tintenstrahl-Tinten besitzt die Zusammensetzung dieser Erfindung eine Viskosität von mehr als  $0,03 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $30\text{cPs}$ ), umfassend mehr als  $0,05 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $50\text{cPs}$ ) oder mehr als  $0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $100\text{cPs}$ ), bei einer Scherrate von  $495 \text{ s}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $25^\circ\text{C}$ . In bestimmten Ausführungsformen besitzt die Zusammensetzung eine Viskosität von  $0,1$  bis  $0,2 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $100\text{cPs}$  bis  $200$ ) bei einer Scherrate von  $10$  bis  $495 \text{ s}^{-1}$ . Diese relativ niedrige Viskosität macht die Tintenzusammensetzung für ein Digitaldruckverfahren geeignet, das als Aerosoldruck bekannt ist.

**[0015]** Auftragen von Stopplacken unter Verwendung von Aerosoldruck kann einen oder mehrere der folgenden Vorteile aufweisen: 1) Es ist ein digitaler Prozess, der die Prozessschritte erheblich vereinfachen/reduzieren kann und somit die Fertigungskosten reduziert; 2) Stopplacke werden digital auf den gewünschten Bereich aufgetragen, so dass Materialabfall reduziert und Lochbildung verhindert; 3) Aerosoldruck kann erwiesenermaßen für hochauflösenden Druck verwendet werden (z.B.  $10 \mu\text{m}$ ) und ist daher ein geeignetes Verfahren zur Fertigung hochdichter Stopplacke, wie Lötstopplacke; 4) Aerosoldruck kann im Vergleich zum Tintenstrahl-druck bei viel höherer Tintenviskosität (bis zu  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $1.000\text{cPs}$ )) arbeiten; 5) Aerosoldruck ist erwiesenermaßen ein sehr gutes Verfahren zum Druck auf 3D-Flächen oder Oberflächen mit topographischen 3D-Strukturen.

**[0016]** Aufgrund der möglichen Vorteile von Aerosoldruck kann die Zusammensetzung der vorliegenden Anwendung zur Herstellung von Stopplacken geeignet sein, wie Lötstopplacke, die in der Leiterplatten (Printed Circuit Board; PCB)-Fertigung und/oder anderen Anwendungen verwendet werden, wie für den Druck von 3D-Elektronik in der Zukunft.

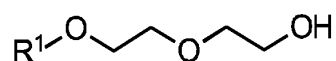
**[0017]** In einer Ausführungsform kann das Epoxidharz ein kommerziell erhältlicher Stopplack sein, wie eine Lötstopplackpaste. Ein Beispiel für eine kommerziell erhältliche Lötstopplackpaste ist TAIYO S-22NA®, die ein Bisphenol A-Epoxidharz umfasst und von Taiyo America Inc. erhältlich ist. Solche herkömmlichen Formulierungen können nicht direkt für den Aerosoldruck verwendet werden, da ihre Viskosität zu hoch ist. Die neuartigen, druckbaren Aerosolformulierungen der vorliegenden Anwendung können durch Verdünnen kommerzieller Lötstopplack-Formulierungen mit kompatiblen Lösungsmitteln zusammen mit einem geeigneten Tensid-Additiv erhalten werden, um die geeignete Rheologie zu erzielen.

**[0018]** In weiteren Ausführungsformen können Aerosol-sprühbare Lötstopplack-Zusammensetzungen direkt aus Epoxidharzen, Pigmenten, Lösungsmitteln, Tensiden, Adhäsionspromotoren und anderen Additiven formuliert werden, anstatt kommerziell erhältliche Lötmasken-Formulierungen als Ausgangsmaterial zu verwenden.

**[0019]** Es kann eine geeignete Menge Epoxidharz in der nassen, verdünnten Zusammensetzung, die nach Härten zu den fertigen Stopplack-Eigenschaften führt, eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Epoxidharz-Mengen liegen im Bereich von  $50$  bis  $80 \text{ Gew.}\%$  in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung, wie z.B.  $60$  oder  $65$  bis  $75\%$ .

**[0020]** Das Lösungsmittel und das Tensid der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung sind so gewählt, dass sie wirksam die Tintentrheologie des Epoxidharzes einstellen können, wobei nur eine relativ geringe Menge Lösungsmittel und Tensid verwendet werden. Die Möglichkeit, relativ geringe Mengen von Lösungsmittel und Tensid zu verwenden, um die gewünschte Viskosität zu erzielen, kann einen relativ großen Feststoffgehalt ermöglichen und die Wirkung der Verdünnung auf die Eigenschaften des fertigen, gehärteten Stopplacks verringern. Es konnte z.B. gezeigt werden, dass das Lösungsmittel und Tensid der vorliegenden Anwendung geringe oder keine negativen Auswirkungen auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften des fertigen, gehärteten Lötstopplacks haben.

**[0021]** Das in der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung eingesetzte Lösungsmittel kann ein Dialkylenglycolmonoalkylether sein, wie z.B. ein Diethylenglycolmonoalkylether oder ein Dipropylenglycolmonoalkylether. In einer Ausführungsform ist das Lösungsmittel ein Diethylenglycolmonoalkylether der folgenden Formel:



wobei R<sup>1</sup> für eine C<sub>3</sub>- bis C<sub>6</sub>-Alkylgruppe steht. Der Diethylenglycolmonoalkylether kann z.B. Butylcarbitol sein. Weitere geeignete Lösungsmittel umfassen z.B. Alkoxybenzole, wie z.B. Anisol; C<sub>5</sub>- bis C<sub>8</sub>-Alkohole, wie Pentanole oder Hexanole und C<sub>2</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkandiole, wie Ethylenglycol. In einer Ausführungsform ist das Lösungsmittel ein Alkohol mit einem geeigneten Siedepunkt und/oder Dampfdruck, wie hier beschrieben.

**[0022]** Das Lösungsmittel kann in einer beliebigen geeigneten Menge eingesetzt werden, die die Viskosität des Epoxidharzes ausreichend zum Aerosolstrahl Druck verringert und immer noch die Bildung eines gemusterten Lötstopplacks mit akzeptablen Eigenschaften ermöglicht. Die Lösungsmittelmenge kann z.B. mindestens 20 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung betragen. In weiteren Beispielen kann die Lösungsmittelmenge im Bereich von 25% bis 50%, wie 30% bis 40% oder 45 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung liegen.

**[0023]** Das Lösungsmittel kann mit einem Siedepunkt gewählt werden, der höher als die Temperatur ist, bei der der Aerosoldrucker arbeitet. In einer Ausführungsform beträgt der Siedepunkt mindestens 110°C, wie mindestens 135 °C, 140°C, 180 °C oder mindestens 205°C, bei Atmosphärendruck.

**[0024]** Das Lösungsmittel kann mit einem Dampfdruck gewählt werden, der für den bestimmten eingesetzten Aerosoldrucker bei der gewählten Betriebstemperatur geeignet ist. In einer Ausführungsform beträgt der Dampfdruck weniger als 15 mmHg, wie weniger als 10 mmHg oder weniger als 5 mmHg oder weniger als 1 mmHg oder weniger als 0,5 mmHg, bei 20°C.

**[0025]** Das nicht-ionische Tensid wird eingesetzt, wenn das Lösungsmittel-verdünnte Harz einen Film erzeugt, der nicht glatt ist oder der Entnetzung oder Agglomeration aufweist. Das nicht-ionische Tensid ist Polyethylenglycol-Block-Polypropylenglycol-Block-Polyethylenglycol. Ein Beispiel für ein kommerziell verfügbares nicht-ionisches Tensid ist SYNPERONIC® F108, erhältlich von Aldrich.

**[0026]** Das nicht-ionische Tensid kann in einer beliebigen geeigneten Menge eingesetzt werden, die einen gemusterten Stopplack mit akzeptablen Eigenschaften bereitstellt. Die Menge des nicht-ionischen Tensids kann z.B. mindestens 0,01 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung betragen. In weiteren Beispielen kann die Menge des nicht-ionischen Tensids im Bereich von 0,05% bis 5%, wie 0,5% bis 3 Gew.-%, in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung liegen.

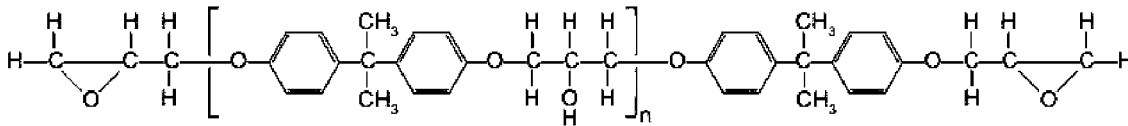
**[0027]** Beliebige weitere Zutaten, die zur Verwendung in Stopplacken geeignet sind, können ebenfalls in den Zusammensetzungen der vorliegenden Offenbarung umfasst sein. Solche Zutaten umfassen z.B. Farbmittel, Tone, Silica, Metalloxydpartikel und Adhäsionspromotoren. Die weiteren Zutaten sollten die Aerosolbildung fördern und geringe oder keine unerwünschten Nebenwirkungen auf die Eigenschaften des fertigen, gehärteten Stopplacks besitzen. Insbesondere sollten weitere Zutaten, sofern in Partikelform vorliegend, eine Partikelgröße von weniger als 3 µm aufweisen, umfassend 1 µm oder weniger als 500 nm. Ein Fachmann kann leicht weitere einzusetzende Zutaten bestimmen.

**[0028]** Es kann ein beliebiger, geeigneter Aerosoldrucker eingesetzt werden, um einen Aerosolstrom der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung unter Verwendung eines pneumatischen Zerstäubers und eines Zerstäubergases erzeugen. Geeignete Aerosoldrucker sind auf dem Gebiet gut bekannt. Der Aerosolstrom kann dann unter Verwendung eines Hüllgases auf ein Substrat fokussiert werden, während die Position der Düse in Bezug auf das Substrat geändert wird, um ein Lötmasken-Muster selektiv aufzutragen. Das Lötmasken-Muster kann getrocknet und/oder gehärtet werden.

## Beispiele

### Illustratives Beispiel 1. Zusammensetzung ohne Tensid

**[0029]** In den folgenden Beispielen wurde allgemein verwendeter grüner Lötstopplack basierend auf Bisphenol A-Epoxidharz verwendet. Das kommerzielle Lötstopplack (Taiyo S-222NA®) wurde von Taiyo America Inc. bezogen. Der Lötstopplack umfasste ein Bisphenol A-basiertes Epoxid als Hauptkomponente. Die Bisphenol A-Komponente ist nachstehend als Formel 2 gezeigt, wobei n für eine Zahl der Repeat-Einheiten steht und im Bereich von 2 bis 500 liegen kann, wie z.B. 50, 100, 200, 300 oder 400.



Formel 2

**[0030]** Der kommerzielle Lötstopplack wies eine Viskosität von 16,785 Pa s (16.785 cPs) bei einer niedrigen Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  und 8,85 Pa s (8.850 cPs) bei einer hohen Scherrate von  $485 \text{ s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  auf. Die Viskosität war für den Aerosolstrahldruck zu hoch. Das Ziel war es, den kommerziellen Lötstopplack neu zu formulieren, um durch Verwenden geeigneter Additive eine Viskosität von unter  $1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  (1.000 cPs) bei einer niedrigen Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  bei  $25^\circ\text{C}$  zu erzielen.

**[0031]** Nach den Screenen mehrerer Lösungsmittel erwies sich Butylcarbitol als mit der kommerziellen Paste kompatibel und wurde als das Lösungsmittel für die Verdünnung verwendet. Butylcarbitol besitzt einen hohen Siedepunkt und niedrigen Dampfdruck, so dass es für den Aerosoldruck geeignet ist. **Fig. 1** zeigt die Viskosität (bei  $25^\circ\text{C}$ ) sowohl bei niedriger als auch bei hoher Scherrate als Funktion der Menge der Lösungsmittelzugabe. Um die Zielviskosität von  $< 1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $< 1.000 \text{ cPs}$ ) zu erzielen, wurden 25 bis 35 Gew.-% Lösungsmittel benötigt. Für die weitere Studie wurde 30 Gew.-% Lösungsmittelzugabe gewählt.

**[0032]** Nach Zugabe des Lösungsmittels Butylcarbitol wurde ein Kupfer-plattiertes FR-4-Substrat mit der resultierenden Formulierung niedriger Viskosität beschichtet, um die Filmbildungseigenschaften zu testen. FR-4 ist ein gut bekannter Substratgrad, umfassend ein Kompositmaterial, das aus gewebtem Fiberglasstoff mit einem Epoxidharz-Binder zusammengesetzt ist, der feuerbeständig (selbstlöschend) ist. In **Fig. 2** zeigt (A) die Film-Beschichtung mit einer Formulierung mit 30 Gew.-% Butylcarbitol und ohne Tensid. Leider war der Film nicht glatt und zeigte Entnetzungen und Agglomeration. Der Film wurde unter Verwendung eines Schlitzdüsen-Beschichtungsverfahrens beschichtet.

#### Illustratives Beispiel 2. Zusammensetzungen mit anionischem Tensid

**[0033]** Zur Überwindung dieser Probleme wurden verschiedene Tenside als Additive getestet. In **Fig. 2** zeigen (B) und (C) jeweils Beschichtungen, die aus verschiedenen anionischen Tensiden, Natriumdodecylbenzolsulfonat („SDBS“, 1 Gew.-%) und Natriumdodecylsulfat („SDS“, 1 Gew.-%), hergestellt wurden, wobei jedes zu einer Mischung aus Lösungsmittel Butylcarbitol mit 30 Gew.-% und dem oben erwähnten Bisphenol A-Epoxidharz mit 69 Gew.-% gegeben wurde. Die Filme wurden unter Verwendung desselben Beschichtungsverfahrens wie zur Beschichtung des Films von (A) beschichtet. Die Zugabe eines anionischen Tensids beeinflusste die Filmqualität negativ, welche erhebliche Entnetzungsphänomene zeigte.

#### Beispiel 3. Zusammensetzung mit nicht-ionischem Tensid

**[0034]** Anstelle der anionischen Tenside aus dem illustrativen Beispiel 2 wurde ein nicht-ionisches Tensid, Polyethyleneglycol-Block-Polypropyleneglycol-Block-Polyethyleneglycol, verwendet. Ein Beispiel für eine kommerzielle Quelle von Polyethyleneglycol-Block-Polypropyleneglycol-Block-Polyethyleneglycol ist Synperonic® F108, erhältlich von Aldrich. In **Fig. 2**, zeigt (D) die Ergebnisse unter Verwendung von Synperonic® F108 mit 0,5 Gew.-%, Lösungsmittel Butylcarbitol mit 30 Gew.-% und dem oben erwähnten Bisphenol A-Epoxidharz mit 69,5 Gew.-%. In **Fig. 2** zeigt (E) die Ergebnisse unter Verwendung von Synperonic® F108 mit 1 Gew.-%, Lösungsmittel Butylcarbitol bei 30 Gew.-% und dem oben erwähnten Bisphenol A-Epoxidharz bei 69 Gew.-%. Wie durch die in (D) und (E) gezeigten Ergebnisse angezeigt, wurden für beide Formulierungen glatte Filme mit sehr guten Benetzungseigenschaften auf der Kupferoberfläche erzielt.

#### Beispiel 4. Tests auf Kratzfestigkeit, Adhäsion und Lösungsmittelbeständigkeit der neuformulierten Lötstopplack-Materialien

**[0035]** Die Formulierung von Beispiel 3 mit 1,0 Gew.-% Tensid Synperonic F108 wurde gewählt, um zu untersuchen, ob das Lösungsmittel und das Tensid negative Eigenschaften auf den fertigen, gehärteten Lötstopplack haben. Die Formulierung wurde auf ein Kupfersubstrat geschichtet und bei  $140^\circ\text{C}$  für 35 min gehärtet, wie für die kommerzielle Formulierung empfohlen.

**[0036]** Nach dem Härten wurde der Film Tests auf Kratzfestigkeit, Bleistifthärte und Lösungsmittelbeständigkeit unterzogen. Kratzfestigkeit, Bleistifthärte und Lösungsmittelbeständigkeit wurden gemäß IPC-SM-840C Klasse H der Lötmasken-Testanforderungen für Anbieter getestet. Die Adhäsionstests wurden unter Verwendung von Standard-Cross Cut-Adhäsionstests ausgeführt, wie in ASTM Test Method D 3359, Verfahren B, und DIN Standard Nr. 53151 beschrieben. Wie in **Fig. 3** gezeigt, wurde bei dem Adhäsionstest kein Material auf den Klebestreifen übertragen, anzeigend eine Adhäsion von 5B (sehr gute Adhäsion) und sehr gute Kratzfestigkeit. Die Ergebnisse der Härtetests zeigten eine Bleistifthärte von 6H.

**[0037]** Die neuformulierte Lötmaske erfüllte alle erforderlichen Tests auf Lösungsmittelbeständigkeit. Die Ergebnisse der Tests auf Lösungsmittelbeständigkeit sind in Tabelle 1 gezeigt.

Tabelle 1

| Lösungsmittel              | Bestanden? |
|----------------------------|------------|
| Isopropanol                | Ja         |
| 75% Isopropanol/25% Wasser | Ja         |
| R-Limonen                  | Ja         |
| Monoethanolamin            | Ja         |
| DI-Wasser                  | Ja         |

**[0038]** Die Ergebnisse für Tests auf Adhäsion, Kratzfestigkeit, Härte und Lösungsmittelbeständigkeit sind im Wesentlichen die gleichen wie die, die für kommerzielle Lötstopplacke erzielt werden, anzeigend, dass die Zugabe von Lösungsmittel und Tensid geringe oder keine negativen Auswirkungen auf den gehärteten Lötstopplack hat.

#### Beispiel 5. Aerosoldruck der neuformulierten Lötstopplack-Materialien

**[0039]** Die obige Formulierung von Beispiel 4 wurde mit einem Aerosoldrucker mit einem pneumatischen Zerstäuber bei 50 °C gedruckt. Das Zerstäubergas wurde auf 1.000 bis 1.300 SCCM, das Auslassgas auf 900 bis 1.200 SCCM und das Hüllgas auf 200 bis 600 SCCM eingestellt. Aerosol wurde unter solchen Druckbedingungen erzeugt. Die Tinte wurde sowohl auf Polyethylenterephthalat (PET) und Kupfer-plattierte FR-4-Substrate geschichtet, welches Beispiele für typische Substrate sind, die zum Drucken von Leiterplatten verwendet werden.

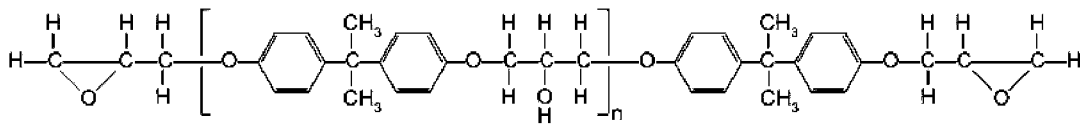
**[0040]** **Fig. 4A** und **Fig. 4B** zeigen Lötstopplack-Linien, die bei verschiedener Geschwindigkeit gedruckt wurden. **Fig. 4A** zeigt Lötstopplack-Linien, die bei verschiedener Geschwindigkeit von 0,5 mm/s bis 20 mm/s unter Verwendung der 1 mm-Düse auf ein PET-Substrat gedruckt wurden. **Fig. 4B** zeigt Lötstopplack-Linien, die bei 1 mm/s und 2 mm/s unter Verwendung der 1 mm-Düse auf ein Kupfer-plattiertes FR-4-Substrat gedruckt wurden. In **Fig. 4A** ist die Geschwindigkeit von oben nach unten markiert als 1,0, 5, 10 und 20 mm/s. In **Fig. 4B** beträgt die Geschwindigkeit für die oberste Linie 1 mm/s und die Geschwindigkeit für die unterste Linie 2 mm/s. Es ist zu erkennen, dass gleichförmige Linien mit gut definierten Linienrändern erhalten wurden. Die gedruckten Linien zeigten sehr gute Adhäsion, Bleistifthärte, Kratzfestigkeit und chemische Beständigkeit, wie durch die zuvor erwähnte Beschichtung gezeigt.

**[0041]** **Fig. 4C** zeigt ein optisches Bild einer Linie, die mit 5 mm/s auf ein PET-Substrat mit glatten Rändern gedruckt wurde.

**[0042]** Eine Formulierung mit einer Viskosität  $<1 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  ( $<1.000 \text{ cPs}$ ) bei einer Scherrate von  $10 \text{ s}^{-1}$  bei 25 °C wurde durch Verwenden des Lösungsmittels Butylcarbitol und eines nicht-ionischen Tensids erhalten. Diese neuformulierte Lötstopplack-Formulierung zeigte gute Druckfähigkeit in einem Aerosolstrahldrucker und die gedruckte Maske zeigte gleiche Adhäsion, Bleistifthärte, Kratzfestigkeit und chemische Beständigkeit wie die kommerzielle.

#### Patentansprüche

1. Lötstopplack-Tintenzusammensetzung, umfassend:  
ein Epoxidharz, wobei das Epoxidharz eine Formel 1 besitzt



wobei  $n$  im Bereich von 2 bis 500 liegt;

ein Lösungsmittel in einer Menge von mindestens 20 Gew.-% in Bezug auf das Gesamtgewicht der Lötstopplack-Tintenzusammensetzung, wobei das Lösungsmittel aus der Gruppe ausgewählt ist, die aus einem Lösungsmittel Dialkylenglycolmonoalkylether, Alkoxybenzol,  $C_5$  bis  $C_8$ -Alkohol und einem  $C_2$ - bis  $C_4$ -Alkandiol besteht; und

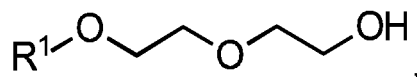
ein nicht-ionisches Tensid, wobei das nicht-ionische Tensid ist;

wobei die Tintenzusammensetzung eine Viskosität von weniger als 1 Pa s (1.000 ) bei einer Scherrate von 10  $s^{-1}$  und einer Temperatur von 25 °C und mehr als 0,03 Pa s (30 ) bei einer Scherrate von 495  $s^{-1}$  und einer Temperatur von 25 °C besitzt.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung eine Viskosität von weniger als 0,8 Pa · s (800 ) bei einer Scherrate von 10  $s^{-1}$  und von mehr als 0,05 Pa · s (50) bei einer Scherrate von 495  $s^{-1}$  bei einer Temperatur von 25 °C besitzt.

3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei die Zusammensetzung eine Aerosolstrahl-Tintenzusammensetzung ist und mit einem pneumatischen Zerstäuber zu zerstäuben ist.

4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, wobei das Lösungsmittel ein Diethylenglycolmonoalkylether der folgenden Formel ist:



wobei  $R^1$  für eine  $C_3$ - bis  $C_6$ -Alkylgruppe steht.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen



## Anhängende Zeichnungen

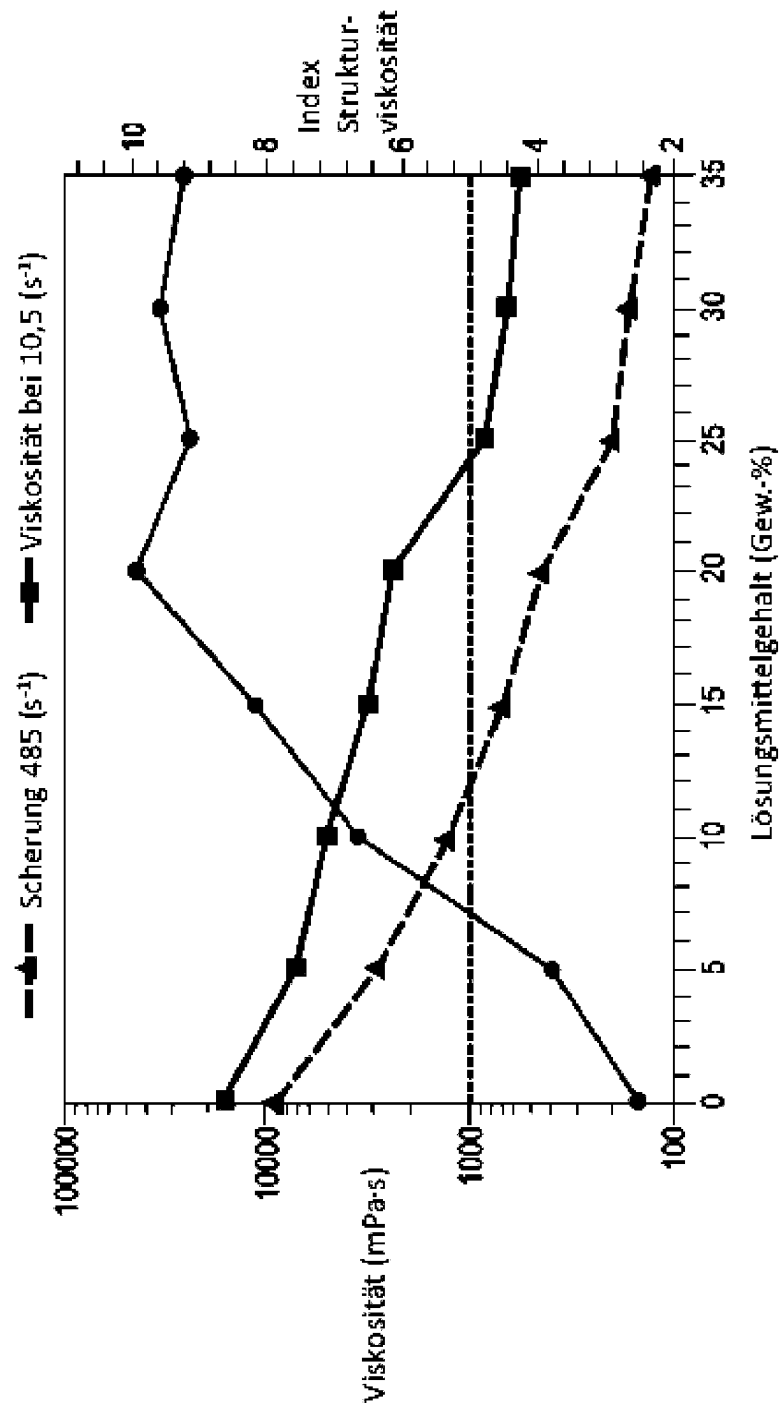
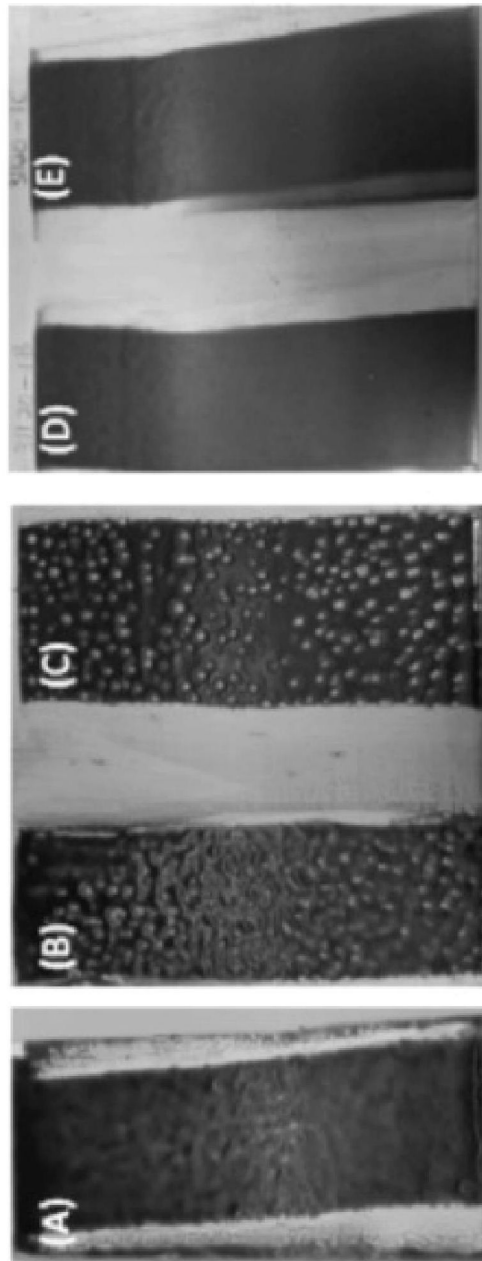
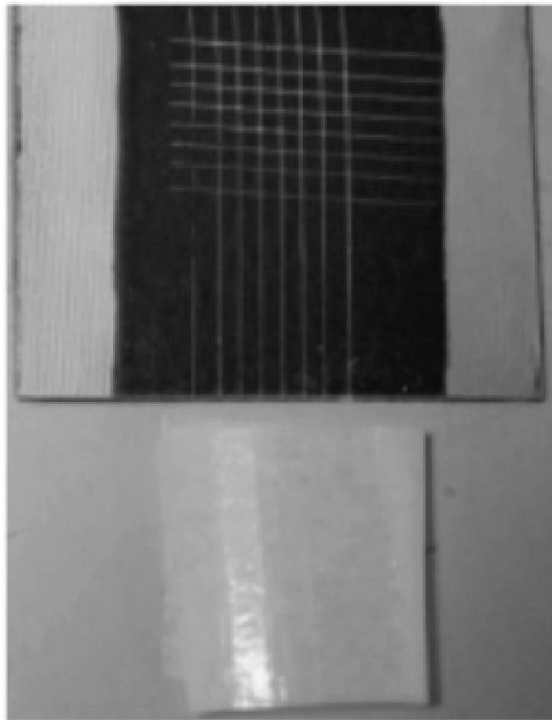


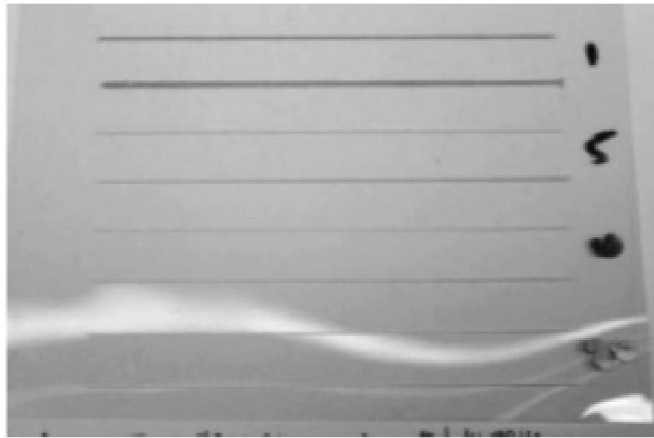
FIG. 1



*FIG. 2*



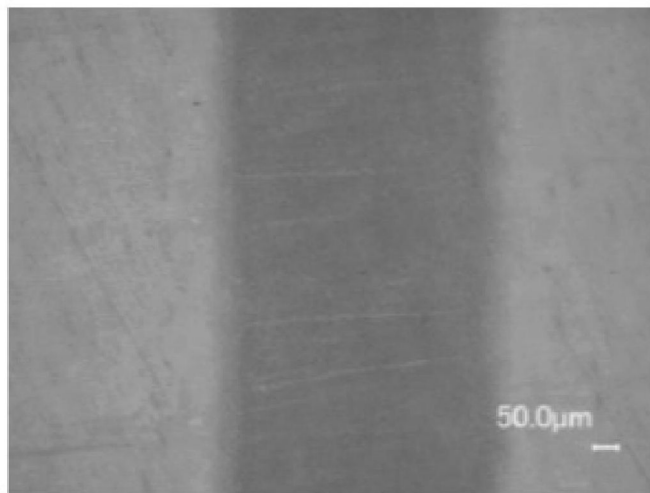
***FIG. 3***



**FIG. 4A**



**FIG. 4B**



**FIG. 4C**