

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 941**

51 Int. Cl.:

C08G 59/42 (2006.01)
C08G 59/14 (2006.01)
C08L 63/04 (2006.01)
G03F 7/038 (2006.01)
G03F 7/027 (2006.01)
H05K 3/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **13.11.2012 PCT/JP2012/079351**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.05.2013 WO13073518**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.11.2012 E 12849529 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 2781530**

54 Título: **Resina que contiene carboxilo, composición de resina para máscara de soldadura y procedimiento de preparación de resina que contiene carboxilo**

30 Prioridad:

15.11.2011 JP 2011249746

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.03.2021

73 Titular/es:

**GOO CHEMICAL CO., LTD. (100.0%)
58 Ijiri, Iseda-cho
Uji-shiKyoto 611-0043, JP**

72 Inventor/es:

**HIGUCHI, MICHIYA;
MARUSAWA, HISASHI;
SUZUKI, FUMITO y
SAKAI, YOSHIO**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 813 941 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Resina que contiene carboxilo, composición de resina para máscara de soldadura y procedimiento de preparación de resina que contiene carboxilo

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a: una resina que contiene carboxilo para formar una capa de máscara de soldadura sobre una placa de circuito impreso; una composición de resina para una máscara de soldadura; y un procedimiento de preparación de una resina que contiene carboxilo.

Técnica antecedente

- 10 En el pasado, se han usado diversas composiciones de resina fotosensible o varias composiciones de resina curables térmicamente para formar una capa de máscara de soldadura sobre una placa de circuito impreso.

- 15 Recientemente, se ha requerido que los dispositivos electrónicos sean más ligeros, más delgados, más cortos y más pequeños y, por lo tanto, se ha requerido que las placas de circuito impreso tengan una mayor densidad de pistas. Para cumplir con estos requisitos, se requiere que la capa de máscara de soldadura tenga alto rendimiento. Es decir, se requiere que una composición de resina para una capa de máscara de soldadura sea menos propensa a gelificarse y tenga una excelente capacidad de revelado, y puede formarse en una capa de máscara de soldadura excelente que tenga propiedades suficientes, tales como dureza, resistencia al calor, resistencia química, fiabilidad de aislamiento eléctrico, flexibilidad y tenacidad.

- 20 En vista de las circunstancias anteriores, los presentes solicitantes propusieron una composición curable que puede ser revelada por reveladores alcalinos tal como se divulga en la literatura de patentes 1. La composición curable contiene: (A) una resina que contiene carboxilo que tiene un índice de acidez que varía de 20 a 200 mg de KOH/g y que es soluble en un disolvente orgánico; (B) un compuesto que contiene carboxilo; (C) un compuesto de (met)acrilato fotosensible; y (D) un iniciador de fotopolimerización. La resina que contiene carboxilo se prepara haciendo reaccionar grupos epoxi de una resina (a) que contiene dos o más grupos epoxi por cada molécula con 0,3 a 0,9 mol de un tipo o más de un ácido monocarboxílico (b) en total por un equivalente de los grupos epoxi de la resina para preparar un producto de reacción (c) y, posteriormente, haciendo reaccionar los grupos epoxi del producto de reacción (c) con 1,0 a 5,0 moles de un ácido polibásico (d) por un equivalente de los grupos epoxi del producto de reacción. Según la invención descrita en la literatura de patentes 1, se proporciona la composición curable que tiene capacidad de revelado suficiente para aumentar la densidad de pistas en una placa de circuito impreso. Además, la composición curable puede formar una película curada excelente en dureza, resistencia al calor de soldadura, resistencia química, adhesión, resistencia PCT, resistencia al chapado en oro sin electrodos, resistencia al blanqueamiento, fiabilidad de aislamiento eléctrico y flexibilidad.
- 30

Sin embargo, la composición descrita en la literatura de patentes 1 puede gelificarse durante el curado, desafortunadamente, dependiendo de una selección de materias primas y de condiciones de reacción. Además, en vista de los recientes requisitos para aumentar la densidad de pistas en una placa de circuito impreso, se requiere que la capa de máscara de soldadura tenga una mayor fiabilidad de aislamiento eléctrico.

35 Lista de citas

Literatura de patentes

Literatura de patentes 1: JP 2010-31072 A

El documento WO 2006/109890 describe una composición de resina fotosensible y un sustrato semiconductor.

El documento WO 2011/122027 se refiere a una composición de resina termoendurecible fotocurable.

- 40 El documento US 2005/064336 describe un compuesto multirramificado que contiene un grupo insaturado.

El documento JPH 09211860 describe una composición de resina y una composición de resina de tinta de laca.

El documento JP 2007279489 se refiere a una composición de resina fotosensible.

Sumario de la invención

Problema técnico

- 45 En vista de las circunstancias indicadas anteriormente, se ha propuesto la presente invención y el objetivo de la misma es proporcionar: una resina que contiene carboxilo que tenga una menor probabilidad de gelificarse y que pueda formar una capa de máscara de soldadura con alta fiabilidad de aislamiento eléctrico; una composición de resina para una

máscara de soldadura que contenga la resina que contiene carboxilo; y un procedimiento de preparación de la resina que contiene carboxilo.

Solución al problema

5 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una resina que contiene carboxilo que comprende una estructura resultante de la adición de un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi de una resina epoxi de bifenil novolac y la adición de un ácido polibásico a uno o más de los otros grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac, según las reivindicaciones adjuntas.

10 La resina que contiene carboxilo según la presente invención tiene una estructura resultante de la adición de un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac y la adición de un ácido polibásico a uno o más de los otros grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac.

En otras palabras, en la resina que contiene carboxilo según la presente invención, el ácido carboxílico incluye además un ácido monocarboxílico, siendo la resina que contiene carboxilo según el primer aspecto.

En la resina que contiene carboxilo según la presente invención, el ácido monocarboxílico puede incluir además un ácido monocarboxílico que contiene un grupo etilénicamente insaturado.

15 En otras palabras, en la resina que contiene carboxilo según un cuarto aspecto de la presente invención, el ácido monocarboxílico incluye además un ácido monocarboxílico que contiene un grupo etilénicamente insaturado, siendo además la resina que contiene carboxilo según la presente invención.

Una composición de resina para una máscara de soldadura según la presente invención contiene la resina que contiene carboxilo.

20 En otras palabras, según un quinto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina para una máscara de soldadura que contiene la resina que contiene carboxilo según la presente invención.

Según un sexto aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina para una máscara de soldadura que contiene la resina que contiene carboxilo según el cuarto aspecto.

25 La composición de resina para una máscara de soldadura según la presente invención puede contener además un iniciador de fotopolimerización.

En otras palabras, según un séptimo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina para una máscara de soldadura que contiene además un iniciador de fotopolimerización, siendo la composición de resina según el sexto aspecto.

30 La composición de resina para una máscara de soldadura según la presente invención puede contener además al menos un tipo de compuesto fotopolimerizable seleccionado de entre un grupo que consiste en un monómero fotopolimerizable y un prepolímero fotopolimerizable.

35 En otras palabras, según un octavo aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina para una máscara de soldadura que contiene además al menos un tipo de compuesto fotopolimerizable seleccionado de entre un grupo que consiste en un monómero fotopolimerizable y un prepolímero fotopolimerizable, siendo la composición de resina según el sexto aspecto o el séptimo aspecto.

La composición de resina para una máscara de soldadura según la presente invención puede contener además un compuesto epoxi que tiene al menos dos grupos epoxi por molécula.

40 En otras palabras, según un noveno aspecto de la presente invención, se proporciona una composición de resina para una máscara de soldadura que contiene además un compuesto epoxi que tiene al menos dos grupos epoxi por molécula, siendo la composición de resina según uno cualquiera de los aspectos quinto a octavo.

45 Según un décimo aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento de preparación de una resina que contiene carboxilo que incluye: preparar una resina epoxi de bifenil novolac; y añadir un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi de una resina epoxi de bifenil novolac y añadir un ácido polibásico a uno o más de los otros grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac para producir la resina que contiene carboxilo, según las reivindicaciones adjuntas.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, es posible formar una capa de máscara de soldadura que tiene un menor riesgo de gelificación en la formación y una alta fiabilidad de aislamiento eléctrico.

Descripción de las realizaciones**(1) Resina que contiene carboxilo**

Una composición de resina para una máscara de soldadura de la presente realización contiene la siguiente resina que contiene carboxilo como un componente esencial.

- 5 La resina que contiene carboxilo tiene una estructura que es el resultado de la adición de un ácido polibásico a al menos uno de los grupos epoxi de una resina epoxi de bifenil novolac, según las reivindicaciones adjuntas.

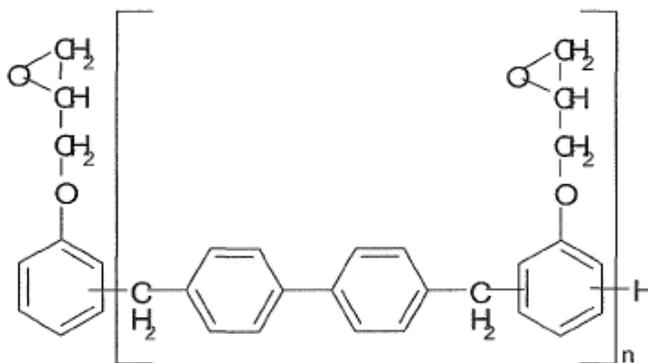
10 La resina que contiene carboxilo tiene además una estructura que es el resultado de la adición de un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi restantes de la resina epoxi de bifenil novolac. En otras palabras, la resina que contiene carboxilo tiene una estructura que es el resultado de la adición de un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi de una resina epoxi de bifenil novolac y la adición de un ácido polibásico a uno o más de los otros grupos epoxi.

En resumen, la resina que contiene carboxilo tiene una estructura que es el resultado de la adición de un ácido carboxílico a al menos uno de los grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac, según las reivindicaciones adjuntas. El ácido carboxílico incluye un ácido monocarboxílico además de un ácido polibásico.

- 15 La resina que contiene carboxilo es: una resina que tiene una estructura que es el resultado de la adición de un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac y la adición de un ácido polibásico a uno o algunos de los otros grupos epoxi, y que no tiene ningún grupo epoxi sin reaccionar restante; o una resina que tiene una estructura que es el resultado de la adición de un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac y la adición de un ácido polibásico a uno o más de los otros grupos epoxi, y tiene uno o más grupos epoxi restantes sin reaccionar.
- 20

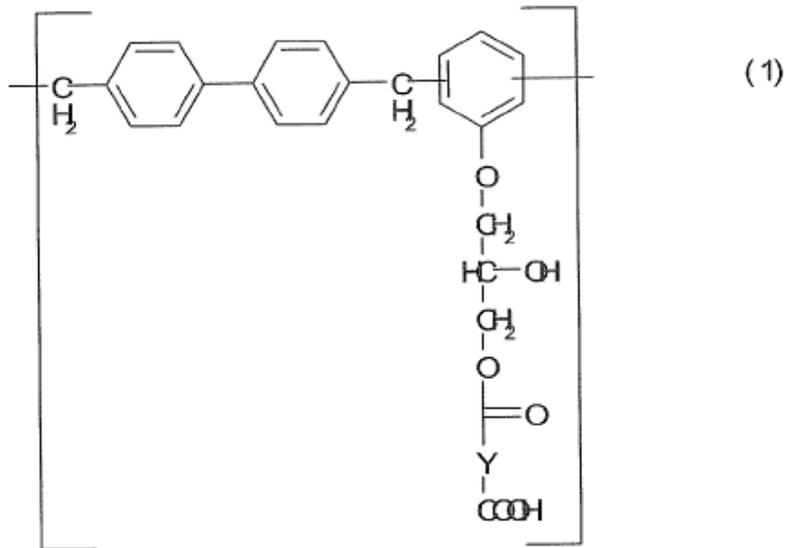
La resina epoxi de bifenil novolac tiene una estructura representada por la fórmula química 1 siguiente. En este sentido, en la fórmula, n representa un número entero de 1 o más.

[Fórmula química 1]

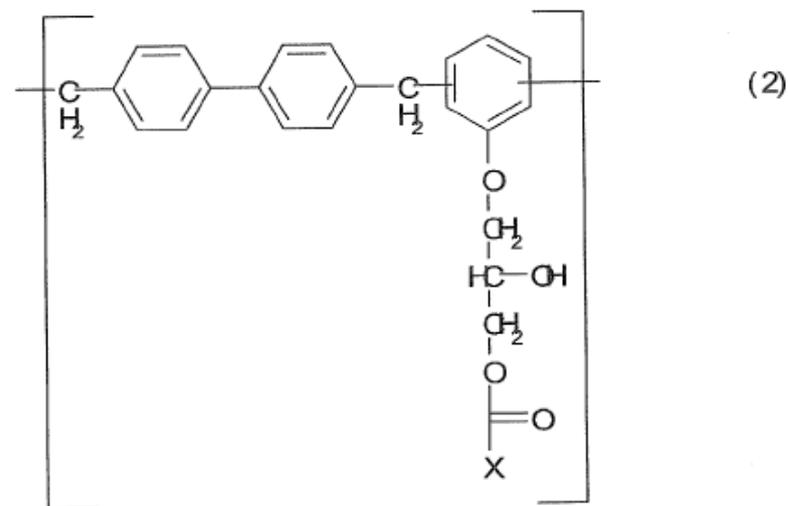


35 Cuando la resina epoxi de bifenil novolac tiene la estructura representada por la fórmula química 1 anterior, la resina que contiene carboxilo tiene unidades estructurales representadas por las fórmulas estructurales (1) y (2) siguientes, y puede tener además una unidad estructural representada por la fórmula estructural (3) siguiente.

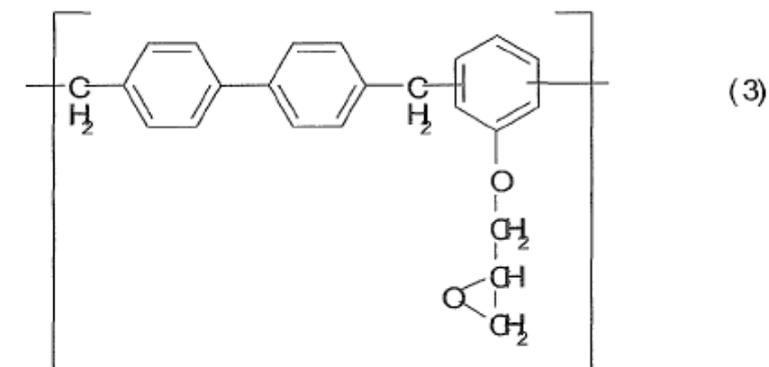
[Fórmula química 2]



[Fórmula química 3]



[Fórmula química 4]



En las fórmulas anteriores, X representa un residuo de ácido monocarboxílico e Y representa un residuo de ácido polibásico.

La resina que contiene carboxilo tiene las unidades estructurales representadas por las fórmulas estructurales (1) y (2). La resina que contiene carboxilo puede tener además la unidad estructural representada por la fórmula estructural (3).

La resina que contiene carboxilo puede tener solo un tipo de residuo de ácido polibásico o dos tipos o más.

5 El residuo de ácido monocarboxílico de la resina que contiene carboxilo puede tener solo un tipo del residuo de ácido monocarboxílico o dos o más tipos de ácido monocarboxílico.

10 El residuo de ácido monocarboxílico puede tener o no un grupo etilénicamente insaturado. Es decir, el ácido monocarboxílico usado para preparar la resina que contiene carboxilo puede tener o no un grupo etilénicamente insaturado. Particularmente en un caso en el que la resina que contiene carboxilo tiene un residuo de ácido monocarboxílico que tiene un grupo etilénicamente insaturado, concretamente, en un caso en el que se usa un ácido monocarboxílico que tiene un grupo etilénicamente insaturado para preparar la resina que contiene carboxilo, la composición de resina para una máscara de soldadura que contiene la resina que contiene carboxilo puede mostrar fotosensibilidad (fotocurabilidad).

15 Para la síntesis de la resina que contiene carboxilo, se prepara por ejemplo la resina epoxi de bifenil novolac. La resina que contiene carboxilo puede prepararse añadiendo el ácido carboxílico que incluye el ácido polibásico a al menos uno de los grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac. Para la síntesis, el ácido carboxílico incluye el ácido polibásico y el ácido monocarboxílico.

20 Los ejemplos de un procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo incluyen los siguientes modos. La resina que contiene carboxilo sintetizada mediante cualquiera de estos modos es particularmente menos propensa a gelificarse. Cabe señalar que el procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo no está limitado a estos modos.

25 En un modo del procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo, se añade un ácido monocarboxílico a uno o más grupos epoxi de una resina epoxi de bifenil novolac para dar un aducto (primer intermedio) en una reacción de adición entre la resina epoxi de bifenil novolac y el ácido monocarboxílico. Además, se añade un ácido polibásico a uno o algunos de los grupos epoxi restantes del primer intermedio para dar la resina que contiene carboxilo en una reacción de adición entre el primer intermedio y el ácido polibásico.

30 En un modo adicional del procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo, se añade un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi de una resina epoxi de bifenil novolac para dar un aducto (un segundo intermedio) en una reacción de adición entre la resina epoxi de bifenil novolac y el ácido monocarboxílico. Además, se añaden un ácido monocarboxílico y un ácido polibásico a los grupos epoxi restantes del segundo intermedio, respectivamente, para dar la resina que contiene carboxilo en una reacción de adición del segundo intermedio con el ácido monocarboxílico y el ácido polibásico.

35 En un modo adicional del procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo, se añade un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi de una resina epoxi de bifenil novolac para dar un aducto (un tercer intermedio) en una reacción de adición entre la resina epoxi de bifenil novolac y el ácido monocarboxílico. Posteriormente, se añade un ácido polibásico a uno o más de los grupos epoxi restantes del tercer intermedio para dar un cuarto intermedio en una reacción de adición entre el tercer intermedio y el ácido polibásico. Además, se añade un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi restantes del cuarto intermedio para dar la resina que contiene carboxilo en una reacción de adición entre el cuarto intermedio y el ácido monocarboxílico.

40 La resina que contiene carboxilo tiene un grupo hidroxilo alcohólico secundario en una cadena lateral de la misma y, por lo tanto, la composición de resina para una máscara de soldadura puede mostrar excelentes propiedades de revelado para un revelador de una solución alcalina. Además, la resina que contiene carboxilo tiene un grupo carboxilo en un extremo de la cadena lateral y, por lo tanto, tiene una reactividad excelente. Además, en un caso en el que la resina que contiene carboxilo tiene el residuo de ácido monocarboxílico que tiene un grupo etilénicamente insaturado, la resina que contiene carboxilo tiene el grupo etilénicamente insaturado en el extremo de la cadena lateral y, por lo tanto, tiene una reactividad excelente.

50 Los ejemplos del ácido monocarboxílico usado para preparar la resina que contiene carboxilo incluyen: un ácido monocarboxílico que contiene un grupo insaturado tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido α -ciano-cinámico, ácido β -estirilacrílico, ácido β -furfuril acrílico y monoacrilato de ω -carboxi-policaprolactona; un ácido monocarboxílico alifático saturado tal como ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido n-butiérico, ácido isobutiérico, ácido valérico, ácido trimetil acético, ácido caprónico, ácido caprílico, ácido pelargónico, ácido cáprico, ácido undecílico, ácido láurico, ácido tridecílico, ácido mirístico, ácido pentadecílico, ácido palmítico, ácido heptadecanoico, ácido esteárico, ácido nodecanoico, ácido araquídico y ácido behénico; y un ácido monocarboxílico aromático tal como ácido benzoico, ácido benzoico sustituido con alquilo, ácido benzoico sustituido con alquilo y sustituido con amino, ácido benzoico halogenado, ácido fenilacético, ácido anísico, ácido benzoil benzoico y ácido

naftoico. Un tipo de estos ácidos monocarboxílicos puede usarse solo, o dos o más tipos pueden usarse mezclados. Particularmente preferentes son el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido acético.

Los ejemplos del ácido polibásico usado para preparar la resina que contiene carboxilo incluyen ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido tetrahidroftálico, ácido metanotricarboxílico, ácido tricarbálico, ácido bencenotricarboxílico y ácido bencenotetracarboxílico. Uno de estos compuestos puede usarse solo, o dos o más pueden usarse mezclados. De entre estos, es preferente un ácido dicarboxílico soluble en un disolvente de reacción y/o soluble en un disolvente a una temperatura de reacción. Más preferentes son el ácido malónico, el ácido glutárico, el ácido maleico, el ácido tetrahidroftálico y el ácido ftálico. Particularmente preferentes son el ácido maleico, el ácido tetrahidroftálico y el ácido ftálico.

En los modos del procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo, la reacción de adición entre la resina epoxi de bifenil novolac y el ácido monocarboxílico se realiza preferentemente en presencia de un inhibidor de polimerización y de un catalizador en un disolvente. En este caso, una proporción del ácido monocarboxílico suministrado al sistema de reacción a un equivalente de grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 0,05 a 1,5 mol, y comprendido más preferentemente dentro de un intervalo de 0,1 a 0,7 mol. Con la proporción comprendida dentro de cualquiera de los intervalos, es menos probable que se produzca una gelificación en la síntesis de la resina que contiene carboxilo, y cuando la resina que contiene carboxilo es fotosensible, las propiedades de revelado de la misma se mejoran en particular. Cabe señalar que esta proporción respecto al ácido monocarboxílico no es una proporción respecto a un ácido monocarboxílico que realmente reacciona con los grupos epoxi, sino una proporción respecto al ácido monocarboxílico que se suministra al sistema de reacción y, por lo tanto, la proporción puede ser mayor de uno. La temperatura de reacción está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 50°C a 150°C, y más preferentemente está comprendida dentro de un intervalo de 70°C a 120°C.

Los ejemplos del disolvente usado en la reacción de adición incluyen: cetonas tales como metil etil cetona y ciclohexanona; e hidrocarburos aromáticos tales como tolueno, xileno y tetrametilbenceno; y éteres de glicol tales como etilenglicol monoetil éter, etilenglicol monometil éter, etilenglicol monobutil éter, dietilenglicol monoetil éter, dietilenglicol monometil éter, dietilenglicol monobutil éter, propilenglicol monometil éter, propilenglicol monoetil éter, dipropilenglicol dietil éter y trietilenglicol monoetil éter; y ésteres de ácido acético tales como acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de etilenglicol monoetil éter, acetato de etilenglicol monobutil éter, acetato de dietilenglicol monoetil éter, acetato de dietilenglicol monobutil éter, acetato de propilenglicol monometil éter y acetato de dipropilenglicol monometil éter; y alcoholes tales como etanol, propanol, etilenglicol y propilenglicol; e hidrocarburos alifáticos tales como octano y decano; y disolventes a base de petróleo tales como éter de petróleo, nafta de petróleo, nafta de petróleo hidrogenada y nafta de disolvente. Puede usarse solo un tipo de estos disolventes orgánicos, o pueden usarse dos o más tipos juntos.

Los ejemplos del catalizador incluyen: aminas terciarias tales como trietilamina; y sales de amonio cuaternario tales como cloruro de trietilbencilamonio; y compuestos de imidazol tales como 2-etil-4-metilimidazol; y compuestos de fósforo tales como trifenilfosfina; y una sal metálica de un ácido orgánico tal como sales metálicas de ácido nafténico, ácido láurico, ácido esteárico, ácido oleico y ácido octoenoico, los ejemplos del metal incluyen litio, cromo, circonio, potasio y sodio. Sin embargo, el catalizador no está limitado a los ejemplos anteriores. Puede usarse solo un tipo de estos catalizadores, o pueden usarse dos o más tipos juntos.

Los ejemplos del inhibidor de polimerización incluyen hidroquinona, metilhidroquinona, hidroquinona monometil éter, catecol, pirogalol y fenotiazina. Sin embargo, el inhibidor de polimerización no está limitado a los mismos. Puede usarse solo un tipo de estos inhibidores de polimerización, y pueden usarse dos o más tipos juntos.

En el primer modo indicado del procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo, la reacción de adición entre el aducto (el primer intermedio) y el ácido polibásico se realiza preferentemente en presencia de un inhibidor de polimerización y de un catalizador en un disolvente. Bajo las condiciones, una proporción del ácido polibásico suministrado al sistema de reacción a un equivalente del grupo epoxi restante en el aducto está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 0,15 a 3,0 moles, y está comprendida más preferentemente dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5 moles. Bajo estas condiciones, se suprime la reticulación entre aductos y, por lo tanto, se suprime la gelificación de la resina que contiene carboxilo y es menos probable que el ácido polibásico permanezca sin reaccionar. La temperatura de reacción está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 50°C a 150°C, y está comprendida más preferentemente dentro de un intervalo de 70°C a 120°C. Los ejemplos del inhibidor de polimerización y del catalizador para la reacción de adición entre el aducto y el ácido polibásico son los mismos que para la reacción de adición entre la resina epoxi de bifenil novolac y el ácido monocarboxílico, respectivamente.

En el modo indicado adicionalmente del procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo, la reacción de adición del aducto (el segundo intermedio) con el ácido monocarboxílico y el ácido polibásico se realiza preferentemente en presencia de un inhibidor de polimerización y de un catalizador en un disolvente. Bajo estas condiciones, una

proporción del ácido monocarboxílico suministrado al sistema de reacción a un equivalente del grupo epoxi restante en el aducto está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 0,15 a 5,0 moles, y está comprendida más preferentemente dentro de un intervalo de 0,5 a 2,0 moles. Además, una proporción del ácido polibásico suministrado al sistema de reacción a un equivalente del grupo epoxi restante en el aducto está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 0,15 a 3,0 moles, y más preferentemente está comprendida dentro de un intervalo de 0,5 a 1,5 moles. Bajo estas condiciones, se suprime la reticulación entre aductos y, por lo tanto, se suprime la gelificación de la resina que contiene carboxilo y es menos probable que el ácido polibásico permanezca sin reaccionar. La temperatura de reacción está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 50°C a 150°C, y está comprendida más preferentemente dentro de un intervalo de 70°C a 120°C. Los ejemplos del inhibidor de polimerización y del catalizador para la reacción de adición entre el aducto y el ácido polibásico son los mismos que para la reacción de adición entre la resina epoxi de bifenil novolac y el ácido monocarboxílico, respectivamente.

En el último modo indicado del procedimiento de síntesis de la resina que contiene carboxilo, la reacción de adición entre el aducto (el tercer intermedio) y el ácido polibásico se realiza preferentemente en presencia de un inhibidor de polimerización y de un catalizador en un disolvente. Bajo las condiciones, una proporción del ácido polibásico suministrado al sistema de reacción a un equivalente del grupo epoxi restante en el aducto está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 0,15 a 0,95 mol, y más preferentemente está comprendida dentro de un intervalo de 0,5 a 0,9 mol. Además, en el cuarto modo, la reacción de adición entre el cuarto intermedio y el ácido monocarboxílico se realiza preferentemente en presencia de un inhibidor de polimerización y de un catalizador en un disolvente. Bajo las condiciones, una proporción del ácido monocarboxílico suministrado al sistema de reacción en un equivalente del grupo epoxi restante en el cuarto intermedio preferentemente está comprendida dentro de un intervalo de 1,0 a 5,0 mol, y está comprendida más preferentemente dentro de un intervalo de 1,01 a 2,0 mol. Bajo estas condiciones, se suprime la reticulación entre los aductos y, por lo tanto, se suprime la gelificación de la resina que contiene carboxilo y es menos probable que permanezca ácido polibásico sin reaccionar. La temperatura de reacción está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 50°C a 150°C, y está comprendida más preferentemente dentro de un intervalo de 70°C a 120°C. Los ejemplos del inhibidor de polimerización y del catalizador para la reacción de adición entre el aducto y el ácido polibásico son los mismos que para la reacción de adición entre la resina epoxi de bifenil novolac y el ácido monocarboxílico, respectivamente.

El índice de acidez de la resina que contiene carboxilo está comprendido preferentemente dentro de un intervalo de 20 a 200 mg de KOH/g y más preferentemente de 33 a 150 mg de KOH/g. La resina que contiene carboxilo que tiene el índice de acidez comprendido dentro de cualquiera de los intervalos puede mostrar varias propiedades excelentes además de excelentes propiedades de revelado.

El peso molecular de la resina que contiene carboxilo no está particularmente limitado, pero el peso molecular promedio en peso de la resina que contiene carboxilo está comprendido preferentemente dentro de un intervalo de 2.000 a 15.000. En este sentido, el peso molecular promedio en peso puede medirse por medio de cromatografía de permeación en gel en las siguientes condiciones.

Aparato GPC: SHODEX SYSTEM 11 disponible en SHOWA DENKO K.K.

Columna: SHODEX KF-800P, KF-005, KF-003 y KF-001, estando las cuatro conectadas en serie.

Fase móvil: THF

Caudal: 1 ml/min

Temperatura de columna: 45°C

Detector: RI

Poliestireno equivalente

Dicha resina que contiene carboxilo tiene menos probabilidades de gelificarse en la síntesis de la misma a partir de la resina epoxi de bifenil novolac, el ácido monocarboxílico, el ácido polibásico y similares. Por lo tanto, se suprime la gelificación de la composición de resina para una máscara de soldadura.

Además, la capa de máscara de soldadura realizada en la composición de resina para una máscara de soldadura que contiene dicha resina que contiene carboxilo puede tener una fiabilidad de aislamiento eléctrico mejorada. La razón no se entiende claramente, pero se supone que la mejora de la fiabilidad del aislamiento eléctrico puede estar relacionada con la mejora de la resistencia al agua de la capa de máscara de soldadura causada por la resina que contiene carboxilo que contiene una estructura de bifenil novolac.

Además, en un caso en el que la composición de resina para una máscara de soldadura es fotosensible, dicha resina fotosensible que contiene carboxilo proporciona una mejora de resolución de la composición de resina para una máscara

de soldadura y, por lo tanto, se facilita la formación de la capa de máscara de soldadura con un patrón excelente. La razón no se entiende claramente, pero parece ser que se suprime la dispersión de la luz usada en la exposición para formar la capa de máscara de soldadura, debido a que un esqueleto de bifenilo absorbe de por sí la luz, tal como los rayos ultravioleta.

5 (2) Resina epoxi

La composición de resina para una máscara de soldadura contiene preferentemente un compuesto epoxi que tiene al menos dos grupos epoxi por molécula. La composición de resina que contiene el compuesto epoxi puede proporcionarse con propiedades de curado térmico. El compuesto epoxi puede ser un compuesto epoxi que es apenas soluble en un disolvente, un compuesto epoxi versátil que es soluble en un disolvente o similar. Un tipo de compuesto epoxi no está particularmente limitado. Los ejemplos preferentes de la resina epoxi incluyen: resina epoxi fenólica novolac (por ejemplo, EPICLON N-775 (nombre comercial) disponible en DIC Corporation); resina epoxi cresol novolac (por ejemplo, EPICLON N-695 (nombre comercial) disponible en DIC Corporation); resina epoxi de bisfenol A (por ejemplo, jER1001 (nombre comercial) disponible en Mitsubishi Chemical Corporation); resina epoxi bisfenol A novolac (por ejemplo, EPICLON N-865 (nombre comercial) disponible en DIC Corporation); resina epoxi de bisfenol F (por ejemplo, jER4004P (nombre comercial) disponible en Mitsubishi Chemical Corporation); resina epoxi de bisfenol S (por ejemplo, EPICLON EXA-1514 (nombre comercial) disponible en DIC Corporation); resina epoxi de bisfenol AD; resina epoxi de tipo bifenilo (por ejemplo, YX4000 (nombre comercial) disponible en Mitsubishi Chemical Corporation); resina epoxi de bifenil novolac (por ejemplo, NC-3000 (nombre comercial) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd.); resina epoxi de bisfenol A hidrogenada (por ejemplo, ST-4000D (nombre comercial) disponible en NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.); resina epoxi de naftaleno (por ejemplo, EPICLON HP-4032, EPICLON HP-4700 y EPICLON HP-4770 (todos nombres comerciales) disponibles en DIC Corporation); resina epoxi bifuncional especializada (por ejemplo, YL7175-500 e YL7175-1000 (nombres comerciales) disponibles en Mitsubishi Chemical Corporation, EPICLON TSR-960, EPICLON TER-601, EPICLON TSR-250-80BX, EPICLON 1650-75MPX, EPICLON EXA-4850, EPICLON EXA-4816, EPICLON EXA-4822 y EPICLON EXA-9726 (nombres comerciales) disponibles en DIC Corporation, e YSLV-120TE (nombre comercial) disponible en NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.); y resina epoxi de tipo bisfenol distinta de las descritas anteriormente. Como isocianurato de triglicidilo, es particularmente preferente un isocianurato de triglicidilo de tipo β que tiene una estructura de tres grupos epoxi alineados en la misma dirección con respecto a una cara de esqueleto de anillo de S-triazina, o una mezcla del isocianurato de triglicidilo de tipo β y un isocianurato de triglicidilo de tipo α que tiene una estructura en la que un grupo epoxi está conectado a la cara del esqueleto del anillo de S-triazina en una dirección diferente de una dirección en la que los otros dos grupos epoxi están conectados a la cara del esqueleto del anillo de S-triazina.

El compuesto epoxi contiene preferentemente una resina epoxi que contiene fósforo. En este caso, se mejoran las propiedades retardantes de llama de un producto curado de la composición de resina para una máscara de soldadura. Los ejemplos de la resina epoxi que contiene fósforo incluyen resinas epoxi de bisfenol F modificado con ácido fosforoso (por ejemplo, EPICLON EXA-9726 y EPICLON EXA-9710 (nombres comerciales) disponibles en DIC Corporation) y EPOTHOTO FX-305 (nombre comercial) disponible en NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD.

Un porcentaje del compuesto epoxi en la composición de resina para una máscara de soldadura no está particularmente limitado. Sin embargo, cuando la composición de resina para una máscara de soldadura es fotosensible y curable térmicamente, un porcentaje de un contenido total del compuesto epoxi en el contenido sólido total de la composición de resina para una máscara de soldadura está comprendido preferentemente dentro de un intervalo del 0,1 al 50% en masa. Cuando la composición de resina para una máscara de soldadura no es curable térmicamente pero no es fotosensible, el porcentaje del compuesto epoxi en el contenido sólido total de la composición de resina para una máscara de soldadura está comprendido preferentemente dentro de un intervalo del 0,1 al 70% en masa.

Cabe señalar que, siempre que la composición de resina para una máscara de soldadura sea fotosensible, la composición de resina para una máscara de soldadura no es necesariamente curable térmicamente. Cuando la composición de resina para una máscara de soldadura no es curable térmicamente, la composición de resina para una máscara de soldadura no contiene necesariamente el compuesto epoxi.

(3) Iniciador de fotopolimerización

La composición de resina para una máscara de soldadura puede contener un iniciador de fotopolimerización. Cuando la composición de resina para una máscara de soldadura contiene el iniciador de fotopolimerización, se proporcionan propiedades fotosensibles a la composición de resina para una máscara de soldadura. Cuando la composición de resina para una máscara de soldadura contiene el compuesto epoxi y el iniciador de fotopolimerización, se proporcionan propiedades de termo curado y foto sensibilidad a la composición de resina para una máscara de soldadura.

Los ejemplos del iniciador de fotopolimerización incluyen benzoína y alquil éteres de la misma; acetofenonas tales como acetofenona y bencil dimetil cetal; antraquinonas tales como 2-metil antraquinona; tioxantonas tales como 2,4-dimetil

5 tioxantona, 2,4-dietil tioxantona, 2-isopropil tioxantona, 4-isopropil tioxantona y 2,4-diisopropil tioxantona; benzofenonas tales como benzofenona y 4-benzoil-4'-metildifenilsulfuro; xantonas tales como 2,4-diisopropilixantona; α -hidroxi cetonas tales como 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona; un compuesto que contiene nitrógeno tal como 2-metil-1-[4-(metiltio) fenil]-2-morfolin-1-propanona; iniciadores de fotopolimerización basados en óxido de acilfosfina tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenil-fosfina (DAROCUR TPO), 2,4,6-trimetilbenzoil-etil-fenil-fosfinato (SPEEDCURE TPO-L), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (IRGACURE 819) y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pentilfosfina (CGI 403); y un compuesto de éster de oxima tal como 1,2-octanodiona, 1-[4-feniltio-2-(O-benzoiloxima)] (IRGACURE OXE 01) y etanona, 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoil)-9H-carbazol-3-il]-1-(O-acetil oxima) (IRGACURE OXE 02). Junto con el iniciador de fotopolimerización, puede usarse un promotor de fotopolimerización conocido y un sensibilizador conocido y similares, tales como éster etílico de ácido p-dimetil-benzoico y aminas terciarias (por ejemplo, éster isoamílico de ácido p-dimetilamino-benzoico y etilbenzoato de 2-dimetilamino). Puede usarse un iniciador de fotopolimerización para la exposición a luz visible o luz de infrarrojo cercano según se solicite. Un tipo de estos iniciadores de fotopolimerización puede usarse solo, o pueden usarse dos o más de esos tipos juntos. Pueden usarse un sensibilizador usado para la exposición al láser, tal como derivados de cumarina (por ejemplo, 7-dietilamino-4-metilcumarina), un sensibilizador de tipo colorante de carbocianina y un sensibilizador de tipo colorante de xanteno como sensibilizador, junto con el iniciador de fotopolimerización.

20 Cuando el iniciador de fotopolimerización incluye el iniciador de fotopolimerización basado en óxido de acil fosfina, el iniciador de fotopolimerización incluye además preferentemente α -hidroxi acetofenona. α -hidroxi acetofenona es menos susceptible a la inhibición de oxígeno que el iniciador de fotopolimerización basado en óxido de acil fosfina y es menos probable que se empañe por el calor. Por lo tanto, cuando se usa α -hidroxi acetofenona, la capacidad de curado de una cara exterior de la composición de resina para una máscara de soldadura con exposición a la luz mejora en gran medida. Los ejemplos de α -hidroxi acetofenona incluyen 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (IRGACURE 184), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona (DAROCUR 1173) y 1-[4-(2-hidroxietoxi)-fenil]-2-hidroxi-2-metil-1-propan-1-ona (IRGACURE 2959).

25 Cuando la composición de resina para una máscara de soldadura contiene el iniciador de fotopolimerización basado en óxido de acilfosfina y α -hidroxi acetofenona, un porcentaje del iniciador de fotopolimerización basado en óxido de acilfosfina en la composición de resina para una máscara de soldadura está comprendido preferentemente dentro de un intervalo del 0,1 al 20% en masa, y un porcentaje de α -hidroxi acetofenona en la composición de resina para una máscara de soldadura está comprendido preferentemente dentro de un intervalo del 0,1 al 20% en masa. En este caso, se retienen suficientemente las propiedades fotosensibles de la composición de resina para una máscara de soldadura, se mejora adicionalmente la dureza del producto curado y se mejora la resistencia del producto curado a los reveladores. Por lo tanto, se mejora particularmente la resistencia al niquelado sin electrodos del producto curado.

30 Un porcentaje preferente del iniciador de fotopolimerización en la composición de resina para una máscara de soldadura se selecciona de manera apropiada en vista de un equilibrio entre las propiedades fotosensibles de la composición de resina para una máscara de soldadura y las propiedades físicas del producto curado realizado en la composición de resina para una máscara de soldadura. Particularmente, el porcentaje del iniciador de fotopolimerización está comprendido preferentemente dentro de un intervalo del 0,1 al 30% en masa, en base al contenido sólido total de la composición de resina para una máscara de soldadura.

35 Cabe señalar que, siempre que la composición de resina para una máscara de soldadura sea curable térmicamente, la composición de resina para una máscara de soldadura no es necesariamente fotosensible. Cuando la composición de resina para una máscara de soldadura no es fotosensible, la composición de resina para una máscara de soldadura no contiene necesariamente el iniciador de fotopolimerización.

(4) Compuesto fotopolimerizable

45 En un caso en el que la composición de resina para una máscara de soldadura contiene el iniciador de fotopolimerización, es preferente que la composición de resina para una máscara de soldadura contenga además un compuesto fotopolimerizable además de la resina que contiene carboxilo.

El compuesto fotopolimerizable puede seleccionarse de entre un monómero fotopolimerizable y un prepolímero fotopolimerizable. El compuesto fotopolimerizable se usa con el propósito de la dilución de la composición de resina para una máscara de soldadura y para el ajuste de la viscosidad, del índice de acidez y de las propiedades de fotopolimerización, por ejemplo.

50 El compuesto fotopolimerizable puede ser un monómero fotopolimerizable apropiado o un prepolímero fotopolimerizable apropiado. Los ejemplos del compuesto fotopolimerizable incluyen: acrilato monofuncional tal como 2-hidroxietil acrilato; (met)acrilato polifuncional tal como di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tri(met)acrilato de pentaeritritol, tetra(met)acrilato de pentaeritritol, penta(met)acrilato de dipentaeritritol, hexa(met)acrilato de dipentaeritritol y hexaacrilato de pentaeritritol modificado con ϵ -caprolactona. Puede usarse solo un tipo de estos compuestos, o pueden usarse dos o más tipos juntos.

El compuesto fotopolimerizable contiene preferentemente un compuesto que contiene fósforo (compuesto fotopolimerizable que contiene fósforo). Con la composición de resina que contiene dicho compuesto, se mejoran las propiedades retardantes de llama del producto curado de la composición de resina para una máscara de soldadura. Los ejemplos del compuesto fotopolimerizable que contiene fósforo incluyen fosfato de ácido 2-metacrililoietílico (por ejemplo, LIGHT ESTER P-1M y LIGHT ESTER P-2M (nombres comerciales) disponibles en KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD.), fosfato de ácido 2-acrililoietílico (por ejemplo, LIGHT ESTER P-1A (nombre comercial) disponible en KYOEISHA CHEMICAL CO., LTD.), difenil-2-metacrililoietil fosfato (por ejemplo, MR-260 (nombre comercial) disponible en Daihachi Kogyo Co., Ltd.), serie HFA disponible en Showa Highpolymer Co. Ltd. (por ejemplo, HFA-6007 y HFA-6003 (nombres comerciales) que es un aducto de hexaacrilato de dipentaeritrol y HCA, y HFA-6127 y HFA-3003 (nombres comerciales) que es un aducto de hexaacrilato de dipentaeritrol modificado con caprolactona y HCA).

Cuando se usa el compuesto fotopolimerizable, un porcentaje del compuesto fotopolimerizable contenido en la composición de resina para una máscara de soldadura está comprendida preferentemente dentro de un intervalo de 0,05 a 40% en masa, basado en la cantidad total de la composición de resina para una máscara de soldadura. Además, el porcentaje del compuesto fotopolimerizable contenido en la composición de resina para una máscara de soldadura es preferentemente 50% en masa o menos basado en el contenido sólido total de la composición de resina para una máscara de soldadura. Con el porcentaje del compuesto fotopolimerizable dentro de cualquiera de los intervalos anteriores, es posible suprimir la adherencia excesiva de la superficie de una película seca hecha de la composición de resina para una máscara de soldadura.

(5) Disolvente orgánico

La composición de resina para una máscara de soldadura puede contener un disolvente orgánico, según se solicite. El disolvente orgánico se usa con el propósito de hacer que la composición de resina para una máscara de soldadura sea líquida o barniz y de ajustar la viscosidad, las propiedades de revestimiento y las propiedades de formación de película, etc. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen: alcoholes de cadena lineal o ramificada y alcoholes secundarios o polivalentes tales como etanol, alcohol propílico, alcohol isopropílico, hexanol, etilenglicol; cetonas tales como metil etil cetona y ciclohexanona; hidrocarburos aromáticos tales como tolueno y xileno; un disolvente mixto de tipo petróleo y de tipo aromático tal como la serie swasol disponible en MARUZEN PETROCHEMICAL CO., LTD y la serie solvesso disponible en EXXON MOBIL CHEMICAL CORPORATION; celosolves tales como cellosolve y butil cellosolve; carbitoles tales como carbitol y butil carbitol; propilenglicol alquil éteres tales como propilenglicol metil éter; polipropilenglicol alquil éteres tales como dipropilenglicol metil éter; ésteres de ácido acético tales como acetato de etilo, acetato de butilo y acetato de cellosolve; y dialquil glicol éteres. Puede usarse solo uno de estos tipos, o pueden usarse dos o más tipos juntos.

Se selecciona de manera apropiada un contenido de disolvente orgánico de la composición de resina para una máscara de soldadura. El contenido de disolvente orgánico se ajusta preferentemente de manera que el disolvente orgánico se volatilice rápida y preliminarmente en seco para preparar una película de la composición de resina para una máscara de soldadura, concretamente, de manera que el disolvente orgánico no permanezca en la película seca. El contenido de disolvente orgánico está comprendido preferentemente dentro de un intervalo del 5 al 99,5% en masa, en base a la cantidad total de la composición de resina para una máscara de soldadura. Con el contenido de disolvente orgánico comprendido dentro del intervalo, se retienen unas buenas propiedades de revestimiento de la composición de resina para una máscara de soldadura y propiedades de relleno en un orificio pasante o similar. Cabe señalar que el contenido de disolvente orgánico preferente varía dependiendo un procedimiento de aplicación, un procedimiento de llenado y similares y, por lo tanto, es preferente que el contenido de disolvente orgánico se ajuste según el procedimiento de aplicación y el procedimiento de llenado.

(6) Resina adicional

La composición de resina para una máscara de soldadura puede contener además resina adicional además de la resina que contiene carboxilo y el compuesto epoxi indicados anteriormente, a menos que la composición de resina para una máscara de soldadura que contiene la resina adicional no pueda resolver el problema técnico de la presente invención. La composición de resina para máscaras puede contener además: un componente curable térmicamente tal como un isocianato bloqueado (por ejemplo, diisocianato de tolueno, diisocianato de morfolina, diisocianato de isofozona y diisocianato de hexametileno, que están bloqueados con caprolactama, oxima, éster de ácido malónico o similares) y una resina amino (por ejemplo, melamina, resina de melamina n-butilada, resina de melamina isobutilada, resina de urea butilada y resina de copolímero de condensación de urea melamina butilada y resina de copolímero de condensación basada en benzoguanamina); (met)acrilato epoxi curable con luz ultravioleta; un aducto de ácido (met)acrílico a resina de bisfenol A, resina fenólica novolac, resina de cresol novolac, resina epoxi alicíclica o similares; y un compuesto polimérico tal como resina de ftalato de dialilo, resina fenoxi, resina de melamina, resina de uretano y resina de flúor.

(7) Carga

La composición de resina para una máscara de soldadura contiene preferentemente carga. Los ejemplos de la carga incluyen carga inorgánica tal como sulfato de bario, sílice cristalina, nano-sílice, óxido de titanio, nanotubos de carbono, talco, bentonita, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio. Al contener dicha carga, una película realizada en la composición de resina para una máscara de soldadura tiene una menor contracción de curado. Un porcentaje de la carga en la composición de resina para una máscara de soldadura se selecciona de manera arbitraria, pero preferentemente está comprendido dentro de un intervalo del 10 al 50% en masa. Con el porcentaje comprendido dentro del intervalo, la composición de resina para una máscara de soldadura tiene un mayor contenido sólido y, por lo tanto, se suprime un cambio en el volumen cuando se calienta la composición de resina para una máscara de soldadura para secarla. Por lo tanto, se mejora adicionalmente la resistencia al agrietamiento del producto curado.

5

10 (8) Otros

Conforme a lo solicitado, la composición de resina para una máscara de soldadura puede contener: un agente de curado para el curado del compuesto epoxi; un acelerador de curado, un colorante (por ejemplo, un pigmento), un copolímero (por ejemplo, silicona y acrilato), un agente nivelador, un agente de pegajosidad (por ejemplo, agente de acoplamiento silano), un agente tixotrópico, un inhibidor de polimerización, un agente de prevención de halo, un retardante de llama, un antiespumante, un antioxidante, un tensioactivo, un dispersante polimérico y similares, conforme a lo solicitado.

15

[Preparación de la composición de resina para una máscara de soldadura]

La composición de resina para una máscara de soldadura puede prepararse formulando componentes de materias primas (componentes de materia prima) tal como se ha descrito anteriormente y amasándolos mediante un procedimiento de amasado conocido usando un molino de triple rodillo, un molino de bolas, un molino de arena o similares. Algunos de los componentes (por ejemplo, el compuesto fotopolimerizable, parte del disolvente orgánico y la resina epoxi) pueden mezclarse y dispersarse, y los otros componentes pueden mezclarse y dispersarse por separado. En este caso, la composición de resina para una máscara de soldadura puede prepararse mezclándolos cuando se usan.

20

[Formación de una capa de máscara de soldadura]

La composición de resina para una máscara de soldadura de la presente realización puede usarse para formar una capa de máscara de soldadura sobre la placa de circuito impreso.

25

A continuación, se describirá un primer modo de un procedimiento para formar una capa de máscara de soldadura sobre una placa de circuito impreso a partir de la composición de resina para una máscara de soldadura de la presente realización. Según el presente modo, la capa de máscara de soldadura se realiza en la composición de resina para una máscara de soldadura que tiene propiedades de termo curado y foto sensibilidad y se forma sobre la superficie de la placa de circuito impreso.

30

En primer lugar, se prepara una placa de circuito impreso. La composición de resina para una máscara de soldadura se aplica sobre una primera superficie de la placa de circuito impreso, siendo la primera superficie perpendicular a la dirección del espesor. Posteriormente, la composición de resina se aplica sobre una segunda superficie que es una superficie opuesta de la placa de circuito impreso desde la primera superficie. Un procedimiento de aplicación de la composición de resina sobre las superficies puede ser un procedimiento apropiado, tal como un procedimiento de inmersión, de pulverización, de revestimiento por rotación, de revestimiento por rodillo, de revestimiento por cortina y de serigrafía. Posteriormente, se realiza un secado preliminar para secar las composiciones de resina para una máscara de soldadura presente sobre la primera superficie y la segunda superficie de la placa de circuito impreso. En el secado preliminar, la composición de resina se calienta a una temperatura, por ejemplo, que varía de 60°C a 120°C con el fin de evaporar el disolvente orgánico de la misma.

35

40

Posteriormente, se dispone una máscara negativa con un patrón, directa o indirectamente sobre cada una de las películas secas de las composiciones de resina sobre la primera superficie y la segunda superficie. Posteriormente, las películas secas de la composición de resina se irradian con rayos de energía activa para exponer las películas secas a los rayos con las máscaras negativas. Los ejemplos de la máscara negativa incluyen una foto-herramienta, tal como una película de máscara y una placa seca. Dicha foto-herramienta tiene una parte de exposición y una parte de cubierta. La parte de exposición tiene un patrón que corresponde a un patrón de una capa de máscara de soldadura deseada y permite que pasen los rayos de energía activa. La parte de cubierta es una parte de la foto-herramienta distinta de la parte de exposición, y bloquea los rayos de energía activa. Los ejemplos de los rayos de energía activa incluyen rayos de energía activa apropiados, tales como luz ultravioleta, luz visible y luz de infrarrojo cercano, y los rayos de energía activa se seleccionan según los componentes de la composición de resina para una máscara de soldadura. La luz ultravioleta o similar se emite desde una fuente de luz, tal como una lámpara química, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de mercurio de presión media, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de xenón y una lámpara de halogenuros metálicos, por ejemplo.

50

Cabe señalar que un procedimiento de exposición no está limitado al procedimiento anterior que usa la máscara negativa, pero puede adoptarse un procedimiento apropiado. Por ejemplo, puede adoptarse un procedimiento de obtención de imágenes directas, tal como la exposición a láser.

5 Después de la exposición, las máscaras negativas se separan de la placa de circuito impreso y se realiza un revelado para eliminar las partes no expuestas de la composición de resina para una máscara de soldadura. Las partes expuestas de las composiciones de resina que permanecen sobre las superficies primera y segunda de la placa de circuito impreso se forman en capas de máscara de soldadura.

10 Para el revelado, puede usarse un revelador apropiado según un tipo de composición de resina para una máscara de soldadura. Los ejemplos del revelador incluyen una solución alcalina, tal como una solución acuosa de carbonato de sodio, una solución acuosa de carbonato de potasio, una solución acuosa de carbonato de amonio, una solución acuosa de bicarbonato de sodio, una solución acuosa de bicarbonato de potasio, una solución acuosa de bicarbonato de amonio, una solución acuosa de hidróxido de sodio, una solución acuosa de hidróxido de potasio, una solución acuosa de hidróxido de amonio y una solución acuosa de hidróxido de litio. Además, los ejemplos del revelador incluyen, además de las soluciones alcalinas anteriores, aminas orgánicas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, trietanolamina, monoisopropanolamina, diisopropanolamina y triisopropanolamina. Puede usarse solo un tipo de estos, o pueden usarse dos o más tipos juntos. El disolvente de la solución alcalina puede ser agua o una mezcla de agua y un disolvente orgánico hidrófilo (por ejemplo, alcoholes inferiores).

15 Además, la capa de máscara de soldadura y un producto curado en el interior de un orificio pasante se someten a un tratamiento térmico (por ejemplo, se calientan a entre 120°C y 180°C durante aproximadamente 30 a aproximadamente 90 minutos) para promover una reacción de curado térmico en la capa de máscara de soldadura. Por consiguiente, se mejoran la resistencia, la dureza, la resistencia química y similares de la capa de máscara de soldadura.

20 Cabe señalar que, en el presente modo, las composiciones de resina sobre la primera superficie y la segunda superficie se someten a exposición y a revelado al mismo tiempo después de la aplicación de la composición de resina para una máscara de soldadura sobre cada una de entre la primera superficie y la segunda superficie. Sin embargo, la temporización para la exposición y el revelado no está limitada en este sentido. Por ejemplo, la composición de resina para una máscara de soldadura se aplica sobre la primera superficie y, posteriormente, la composición de resina sobre la primera superficie puede someterse a exposición y a revelado antes de la aplicación de la composición de resina para una máscara de soldadura sobre la segunda superficie. Posteriormente, la composición de resina para una máscara de soldadura puede aplicarse sobre la segunda superficie y la composición de resina sobre la segunda superficie puede someterse a exposición y a revelado.

25 A continuación, se describirá un segundo modo del procedimiento de formación de una capa de máscara de soldadura sobre una placa de circuito impreso. En el presente modo, la capa de máscara de soldadura está realizada en la composición de resina para una máscara de soldadura que tiene propiedades de curado térmico y se forma sobre una superficie de la placa de circuito impreso.

30 En primer lugar, se prepara una placa de circuito impreso. La composición de resina para una máscara de soldadura se aplica sobre una primera superficie de la placa de circuito impreso para formar una película con un patrón de la composición de resina para una máscara de soldadura, siendo la primera superficie perpendicular a la dirección del espesor. Posteriormente, la composición de resina para una máscara de soldadura se aplica también sobre una segunda superficie que es una superficie de la placa de circuito impreso opuesta a la primera superficie con el fin de formar una película con un patrón de la composición de resina. Un procedimiento de aplicación de la composición de resina para una máscara de soldadura puede ser un procedimiento apropiado, tal como serigrafía.

35 Posteriormente, se realiza un secado preliminar para evaporar el disolvente orgánico de la composición de resina para una máscara de soldadura a una temperatura, por ejemplo, comprendida entre 60°C y 120°C para causar que las composiciones de resina se sequen en las superficies primera y segunda.

40 Posteriormente, las composiciones de resina sobre las superficies primera y segunda de la placa de circuito impreso se someten a un tratamiento térmico (por ejemplo, se calientan a entre 120°C y 180°C durante 30 a 90 min) para promover una reacción de curado térmico en la composición de resina. Por consiguiente, las composiciones de resina en las superficies primera y segunda se curan para ser formadas en capas de máscara de soldadura.

45 Cabe señalar que, en el presente aspecto, las composiciones de resina sobre las superficies primera y segunda se curan mediante calentamiento al mismo tiempo después de la aplicación de la composición de resina sobre las superficies primera y segunda. Sin embargo, la temporización de calentamiento no está limitada en este sentido. Por ejemplo, la composición de resina para una máscara de soldadura se aplica sobre la primera superficie y, a continuación, la composición de resina sobre la primera superficie puede calentarse antes de la aplicación de la composición de resina para una máscara de soldadura sobre la segunda superficie. Posteriormente, la composición de resina para una máscara de soldadura puede aplicarse sobre la segunda superficie y, a continuación, puede calentarse la composición de resina

sobre la segunda superficie.

Ejemplos

[Ejemplo de síntesis A-1]

5 Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 288 partes en masa de una resina epoxi de bifenil novolac (NC-3000-H (nombre comercial) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd., peso equivalente de epoxi: 288), 155 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol, 0,2 partes en masa de metilhidroquinona, 22,0 partes en masa de ácido acrílico y 3 partes en masa de trifenilfosfina para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 100°C durante 3 horas en el matraz.

10 Posteriormente, a la mezcla resultante en el matraz, se añadieron 119 partes en masa de ácido tetrahidroftálico, 0,3 partes en masa de metilhidroquinona y 78,2 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol. A continuación, la mezcla obtenida de esta manera se calentó a 90°C durante 10 horas.

15 Por consiguiente, se obtuvo una solución al 65% en masa de una resina que contenía carboxilo (A-1). Esta resina que contenía carboxilo tenía un índice de acidez de 67 mg de KOH/g, un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 7.700 g/eq, y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 8.000.

[Ejemplo de síntesis A-2]

20 Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 276 partes en masa de una resina epoxi de bifenil novolac (NC-3000 (nombre comercial) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd., peso equivalente de epoxi: 276), 155 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol, 0,2 partes en masa de metilhidroquinona, 22,0 partes en masa de ácido acrílico y 3 partes en masa de trifenilfosfina para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 100°C durante 3 horas en el matraz.

25 Posteriormente, a la mezcla resultante en el matraz, se añadieron 119 partes en masa de ácido tetrahidroftálico, 0,3 partes en masa de metilhidroquinona y 71,4 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol. A continuación, la mezcla obtenida de esta manera se calentó a 90°C durante 17 horas.

Por consiguiente, se obtuvo una solución al 65% en masa de una resina que contenía carboxilo (A-2). Esta resina que contenía carboxilo tenía un índice de acidez de 70 mg de KOH/g, un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 15.200 g/eq y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 4.600.

[Ejemplo de síntesis A-3]

30 Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 276 partes en masa de una resina epoxi de bifenil novolac (NC-3000 (nombre comercial) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd., peso equivalente de epoxi: 276), 155 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol, 0,2 partes en masa de metilhidroquinona, 22,0 partes en masa de ácido acrílico y 3 partes en masa de trifenilfosfina para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 100°C durante 3 horas en el matraz.

35 Posteriormente, a la mezcla resultante en el matraz, se añadieron 59,5 partes en masa de ácido tetrahidroftálico, 34,8 partes en masa de ácido maleico, 0,3 partes en masa de metilhidroquinona y 58,1 partes en masa de acetato de dietilenglicol monoetil éter. A continuación, la mezcla obtenida de esta manera se calentó a 90°C durante 17 horas.

40 Por consiguiente, se obtuvo una solución al 65% en masa de una resina que contenía carboxilo (A-3). Esta resina que contenía carboxilo tenía un índice de acidez de 85 mg de KOH/g, un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 18.000 g/eq y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 4.000.

[Ejemplo de síntesis A-4]

45 Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 276 partes en masa de una resina epoxi de bifenil novolac (NC-3000 (nombre comercial) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd., peso equivalente de epoxi: 276), 155 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol, 0,2 partes en masa de metilhidroquinona, 14,7 partes en masa de ácido acrílico, 30 partes en masa de monoacrilato de ω -carboxi-policaprolactona ($n \approx 2$) (Aronix M-5300 (nombre comercial) disponible en TOAGOSEI CO., LTD., el peso molecular promedio en número: 290) y 3 partes en masa de trifenilfosfina para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 100°C durante 3 horas en el matraz.

Posteriormente, a la mezcla resultante en el matraz, se añadieron 119 partes en masa de ácido tetrahidrofáltico, 0,3 partes en masa de metilhidroquinona y 83,6 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol. A continuación, la mezcla obtenida de esta manera se calentó a 90°C durante 10 horas.

5 Por consiguiente, se obtuvo una solución al 65% en masa de una resina que contenía carboxilo (A-4). Esta resina que contenía carboxilo tenía un índice de acidez de 68 mg de KOH/g, un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 5.300 g/eq, y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 4.300.

[Ejemplo de síntesis A-5]

10 Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 276 partes en masa de una resina epoxi de bifeníl novolac (NC-3000 (nombre comercial) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd., peso equivalente de epoxi: 276), 155 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol, 0,2 partes en masa de metilhidroquinona, 18 partes en masa de ácido acético y 3 partes en masa de trifenílfosfina para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 100°C durante 3 horas en el matraz.

15 Posteriormente, a la mezcla resultante en el matraz, se añadieron 119 partes en masa de ácido tetrahidrofáltico, 0,3 partes en masa de metilhidroquinona y 69,3 partes en masa de acetato de dietilenglicol monoetiléter. A continuación, la mezcla obtenida de esta manera se calentó a 90°C durante 15 horas.

Por consiguiente, se obtuvo una solución al 65% en masa de una resina que contenía carboxilo (A-5). Esta resina que contenía carboxilo tenía un índice de acidez de 68 mg de KOH/g, un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 8.100 g/eq y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 7.800.

[Ejemplo de síntesis A-6] (que ya no forma parte de la invención)

20 Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 276 partes en masa de una resina epoxi de bifeníl novolac (NC-3000 (nombre comercial) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd., peso equivalente de epoxi: 276), 242 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol, 0,5 partes en masa de metilhidroquinona, 3 partes en masa de trifenílfosfina y 170 partes en masa de ácido tetrahidrofáltico para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 90°C durante 10 horas en el matraz.

25 Por consiguiente, se obtuvo una solución al 65% en masa de una resina que contenía carboxilo (A-6). Esta resina que contenía carboxilo tenía un índice de acidez de 81 mg de KOH/g, un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 7.000 g/eq y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 5.600.

[Ejemplo de síntesis B-1]

30 Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 203 partes en masa de una resina epoxi cresol novolac (YDCN-700-5 (nombre comercial) disponible en NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD., peso equivalente de epoxi: 203), 153,2 partes en masa de acetato de dietilenglicol monoetil éter, 0,2 partes en masa de metilhidroquinona, 43,2 partes en masa de ácido acrílico y 3 partes en masa de trifenílfosfina para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 100°C durante 3 horas en el matraz.

35 Posteriormente, a la mezcla resultante en el matraz, se añadieron 34,8 partes en masa de ácido maleico y 0,3 partes en masa de metilhidroquinona. A continuación, la mezcla obtenida de esta manera se calentó a 100°C durante 6 horas. Como resultado, la mezcla se gelificó.

Por consiguiente, se obtuvo una mezcla de tipo gel (B-1).

40 [Ejemplo de síntesis B-2]

Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 188 partes en masa de una resina epoxi fenólica novolac (EPICLON N-775 (nombre comercial) disponible en DIC Corporation, peso equivalente de epoxi: 188), 194,7 partes en masa de acetato de monoetiléter de dietilenglicol, 0,5 partes en masa de metilhidroquinona, 3 partes en masa de trifenílfosfina y 170 partes en masa de ácido tetrahidrofáltico para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 100°C durante 6 horas. Como resultado, la mezcla se gelificó.

45 Por consiguiente, se obtuvo una mezcla de tipo gel (B-2).

[Ejemplo de síntesis B-3]

Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro

5 cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 203 partes en masa de una resina epoxi cresol novolac (YDCN-700-5 (nombre comercial) disponible en NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD., peso equivalente de epoxi: 203), 160,1 partes en masa de acetato de dietilenglicol monoetil éter, 0,2 partes en masa de metilhidroquinona, 36 partes en masa de ácido acrílico y 3 partes en masa de trifenílfosfina para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 110°C durante 3 horas en el matraz.

Posteriormente, se añadieron 46,4 partes en masa de ácido maleico y 0,3 partes en masa de metilhidroquinona a la mezcla resultante en el matraz, seguido de calentamiento a 100°C durante 2 horas. A continuación, se añadieron 8,4 partes en masa de ácido acético a la mezcla obtenida de esta manera, seguido de calentamiento a 100°C durante 4 horas.

10 Por consiguiente, se obtuvo una solución al 65% en masa de una resina que contenía carboxilo (B-3). La resina que contenía carboxilo tenía un peso equivalente de epoxi de aproximadamente 9.800 g/eq.

[Ejemplo de síntesis B-4]

15 Se colocaron un condensador de reflujo, un termómetro, un tubo de purga de aire y un agitador en un matraz de cuatro cuellos. Se añadieron al matraz de cuatro cuellos 203 partes en masa de una resina epoxi cresol novolac (YDCN-700-5 (nombre comercial) disponible en NIPPON STEEL CHEMICAL CO., LTD., peso equivalente de epoxi: 203), 103 partes en masa de acetato de dietilenglicol monoetil éter, 0,2 partes en masa de hidroquinona, 72,7 partes en masa de ácido acrílico y 0,6 partes en masa de dimetilbencilamina para preparar una mezcla. La mezcla se calentó a 100°C durante 10 horas en el matraz.

20 Posteriormente, a la mezcla resultante en el matraz, se añadieron 60,8 partes en masa de anhídrido de ácido tetrahidrofáltico y 78,9 partes en masa de acetato de dietilenglicol monoetiléter. La mezcla obtenida de esta manera se calentó a 81°C durante 3 horas.

Por consiguiente, se obtuvo una solución al 65% en masa de una resina que contenía carboxilo (B-4).

[Preparación de una composición de resina para una máscara de soldadura]

25 Con relación a cada uno de los ejemplos y ejemplos comparativos, las materias primas enumeradas en las siguientes tablas se mezclaron según las proporciones correspondientes mostradas en estas tablas, y la mezcla resultante se amasó con un molino de triple rodillo y, de esta manera, se preparó una composición de resina para una máscara de soldadura.

30 Las soluciones de resina A-1 a A-6, B-3 y B-4 mostradas en las Tablas son las soluciones de las resinas que contenían carboxilo obtenidas en los ejemplos de síntesis A-1 a A-6, B-3 y B-4, respectivamente. Cabe señalar que las mezclas obtenidas en los ejemplos de síntesis B-1 y B-2 son geles y, por lo tanto, no se usan para preparar una composición de resina para una máscara de soldadura.

Cabe señalar que los detalles de los componentes en las tablas se describirán de la siguiente manera.

Compuesto epoxi A: Resina epoxi de bifénilo (nombre comercial: YX4000) disponible en Mitsubishi Chemical Corporation

35 Compuesto epoxi B: Resina epoxi de bifénil novolac (nombre comercial: NC-3000-H) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd

Monómero fotopolimerizable: Hexaacrilato de dipentaeritritol modificado con dos caprolactonas por molécula (nombre comercial: DPCA-20) disponible en NIPPON KAYAKU CO., Ltd

40 Iniciador de fotopolimerización A: Óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina (nombre comercial: LUCIRIN TPO) disponible en BASF Corporation

Iniciador de fotopolimerización B: 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona (nombre comercial: IRGACURE 184) disponible en CIBA JAPAN K.K.

Iniciador de fotopolimerización C: Etanona, 1-[9-etil-6-(2-metilbenzoi)-9H-carbazol-3-il]etanona O-acetil oxima (nombre comercial: IRGACURE OXE 02) disponible en CIBA JAPAN K.K.

45 Carga A: Sulfato de bario (nombre comercial: BARIACE B30) disponible en SAKAI CHEMICAL INDUSTRY CO., LTD.

Carga B: Talco (nombre comercial: SG-2000) disponible en Nippon Talc Co., Ltd.

Resina de melamina: Melamine HM (nombre comercial) disponible en NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.

Antiespumante: Simeticona (mezcla de dimeticona y ácido silícico, nombre comercial: KS-66) disponible en Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

Colorante: Verde de ftalocianina

Disolvente orgánico: Acetato de dietilenglicol monoetil éter

5 [Ensayo de evaluación]

(Preparación de piezas de ensayo para los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos comparativos 1 y 2)

Un laminado de epoxi-vidrio revestido de cobre, con lámina de cobre, que tenía un espesor de 35 µm, se sometió a grabado para crear un patrón en la lámina de cobre. Por consiguiente, se preparó una placa de circuito impreso. Sobre una cara completa de la placa de circuito impreso, la composición de resina para una máscara de soldadura se aplicó mediante serigrafía para formar una película húmeda sobre la placa de circuito impreso. La película húmeda se secó preliminarmente calentando a 80°C durante 20 minutos para formar una película seca con un espesor de 20 µm. Se dispuso una máscara negativa directamente sobre una superficie de la película seca, y la película seca se irradió con radiación ultravioleta en una cantidad que es igual a una cantidad de exposición apropiada para la composición de resina para una máscara de soldadura. Por consiguiente, la película seca se expuso de manera selectiva a la luz. Después de la exposición, la película seca se sometió a revelado con una solución de carbonato de sodio y, de esta manera, las partes curadas (película curada) de la película seca, que se curaron por la exposición, se dejaron sobre la placa de circuito impreso. Posteriormente, esta película curada se calentó adicionalmente a 150°C durante 60 minutos para curarla con calor y a continuación se irradió con radiación ultravioleta que tenía una densidad de energía de 1.000 mJ/cm². Por consiguiente, se formó una capa de máscara de soldadura sobre la placa de circuito impreso. Un conjunto de la placa de circuito impreso y la capa de máscara de soldadura sobre el mismo se usaron como pieza de ensayo.

(Preparación de piezas de ensayo para los Ejemplos 7 a 9 y los Ejemplos comparativos 3 y 4)

Un laminado de epoxi-vidrio revestido de cobre, con lámina de cobre, que tenía un espesor de 35 µm, se sometió a grabado para crear un patrón en la lámina de cobre. Por consiguiente, se preparó una placa de circuito impreso. Sobre la placa de circuito impreso, la composición de resina para una máscara de soldadura se aplicó mediante serigrafía con patrones para formar una película húmeda con patrones con un espesor de 30 µm sobre la placa de circuito impreso. La película húmeda se secó previamente calentando a 80°C durante 20 minutos y a continuación se calentó a 150°C durante 60 minutos para curarla con calor. Por consiguiente, se formó una capa de máscara de soldadura sobre la placa de circuito impreso. Un conjunto de la placa de circuito impreso y la capa de máscara de soldadura sobre el mismo se usaron como pieza de ensayo.

30 (Resistencia al ácido)

La apariencia de la pieza de ensayo se examinó visualmente después de la inmersión de la pieza de ensayo en una solución acuosa al 10% de ácido sulfúrico durante 30 minutos a temperatura ambiente. Los resultados se clasificaron en las siguientes calificaciones.

A: No se observa evidencia de daños

35 B: Se observan pocos daños

C: Se observa un pequeño daño

D: Se observan grandes daños, tales como descamación de la capa de máscara de soldadura

(Resistencia alcalina)

40 La apariencia de la pieza de ensayo se examinó visualmente después de la inmersión de la pieza de ensayo en una solución acuosa al 10% de hidróxido de sodio durante 1 hora a temperatura ambiente. Los resultados se clasificaron en las siguientes calificaciones.

A: No se observa evidencia de daños

B: Se observan pocos daños

C: Se observa un pequeño daño

45 D: Se observan grandes

(Adhesión)

ES 2 813 941 T3

Según el procedimiento de ensayo JIS D0202, la capa de máscara de soldadura de la pieza de ensayo se cortó en cuadrículas para hacer secciones de cortes transversales sobre la superficie y, posteriormente, se examinó visualmente el estado de desprendimiento de la misma después del ensayo de desprendimiento con cinta adhesiva de celofán. Los resultados se clasificaron en las siguientes calificaciones.

- 5
- A: No ha cambiado ninguna de las 100 secciones de cortes transversales.
 - B: Una de las 100 secciones transversales está ligeramente levantada.
 - C: Se han eliminado de dos a diez de las 100 secciones transversales.
 - D: Se han eliminados de 11 a 100 de las 100 secciones transversales.

(Resistencia al revestimiento)

- 10
- La pieza de ensayo se sometió a un revestimiento usando un baño de revestimiento de níquel sin electrodos y un baño de revestimiento de oro sin electrodos que estaban disponibles comercialmente. Se observó el estado de la placa. Además, con relación a la capa de máscara de soldadura después del revestimiento, se realizó el ensayo de desprendimiento con una cinta adhesiva de celofán. Los resultados se clasificaron en las siguientes calificaciones.

- 15
- A: No hay ningún cambio en la apariencia, no hay desprendimiento de la capa de máscara de soldadura al despegar la cinta, y no hay intrusión del revestimiento entre la capa de máscara de soldadura y la placa de circuito impreso.
 - B: No hay ningún cambio en la apariencia ni desprendimiento de la capa de máscara de soldadura, pero se observa una pequeña intrusión del revestimiento entre un extremo de la capa de máscara de soldadura y la placa de circuito impreso.
 - C: No hay ningún cambio en la apariencia, pero se observa un desprendimiento parcial de la capa de máscara de soldadura después de despegar la cinta.
 - D: Se observa elevamiento de la capa de máscara de soldadura y se observa desprendimiento de la capa de máscara de soldadura después de despegar la cinta.

(Resistencia al calor de soldadura)

- 25
- Se aplicó un fundente soluble en agua (LONCO 3355-11 (nombre comercial) disponible en LONDON Chemical Co., Ltd.) sobre la pieza de ensayo, y la pieza obtenida de esta manera se sumergió en un baño de soldadura fundida a 260°C durante 10 segundos, seguido de lavado con agua. Se examinó la apariencia de la capa de máscara de soldadura después de repetir este ciclo tres veces. Los resultados se clasificaron en las siguientes calificaciones.

- A: No se observa evidencia de daños
- B: Se observan pocos daños
- 30 C: Se observa un pequeño daño
- D: Se observa un gran daño, tal como el desprendimiento de la capa de máscara de soldadura

(Dureza al lápiz)

Se midió la dureza al lápiz de la capa de máscara de soldadura de cada pieza de ensayo según JIS K5400 usando un dispositivo Mitsubishi high-uni (disponible en Mitsubishi Pencil Co., Ltd).

- 35 (Flexibilidad)

- 40
- Con relación a cada uno de los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos comparativos 1 y 2, la composición de resina para una máscara de soldadura se aplicó sobre una cara completa de una película de poliéster mediante serigrafía para formar una película húmeda sobre la película de poliéster. La película húmeda se secó preliminarmente calentando a 80°C durante 20 minutos para formar una película seca con un espesor de 20 µm. La película seca completa se irradió con radiación ultravioleta en una cantidad que era igual a una cantidad de exposición aproximada para la composición de resina para una máscara de soldadura y, de esta manera, se preparó una película curada. La película curada se calentó adicionalmente a 150°C durante 60 minutos para curarla con calor y a continuación se irradió con radiación ultravioleta que tenía una densidad de energía de 1.000 mJ/cm². Posteriormente, la película curada se despegó de la película de poliéster.

- 45
- Con respecto a cada uno de los Ejemplos 7 a 9 y de los Ejemplos comparativos 3 y 4, la composición de resina para una máscara de soldadura se aplicó sobre una cara completa de una película de poliéster mediante serigrafía para formar

ES 2 813 941 T3

una película húmeda sobre la película de poliéster con un espesor de 30 µm. La película húmeda se secó previamente calentando a 80°C durante 20 minutos, y posteriormente se curó por calor mediante la aplicación de calor a 150°C durante 60 minutos. Por consiguiente, se formó una película curada sobre la película de poliéster, y posteriormente se despegó de la película de poliéster.

5 Cada una de las películas curadas obtenidas según los Ejemplos y Ejemplos comparativos se cortó en muestras que tenían cada una un tamaño plano de 5 cm y una profundidad de 2 cm. Estas muestras se doblaron a 160 grados, 165 grados y 170 grados, respectivamente, y se observaron las apariencias de las muestras resultantes. Los resultados se clasificaron en las siguientes calificaciones.

A: No se observa rotura después del doblado a 170 grados

10 B: Se observa una ruptura después del doblado a 170 grados, pero no se observa una ruptura cuando se dobla a 165 grados

C: Se observa una ruptura después del doblado a 165 grados, pero no se observa una ruptura después del doblado a 160 grados

D: Se observa una ruptura incluso después del doblado a 160 grados.

15 (Resistencia PCT)

La pieza de ensayo se expuso a condiciones (121°C y 97% de humedad relativa) durante 100 horas y, a continuación, se examinó su apariencia. Los resultados se clasificaron en las siguientes calificaciones.

A: No se observan ampollas, ni desprendimientos ni ningún cambio de color en la capa de máscara de soldadura.

20 B: No se observan ampollas ni desprendimientos, pero se observan unos pocos cambios de color en la capa de máscara de soldadura

C: Se observan unas pocas ampollas, desprendimientos y cambios de color en la capa de máscara de soldadura

D: Se observan ampollas, desprendimientos y cambios de color en la capa de máscara de soldadura

(Fiabilidad del aislamiento eléctrico)

25 Se preparó una placa de circuito impreso para su evaluación mediante la formación de electrodos interdigitados con una anchura de línea de 100 µm y un paso de 100 µm sobre un laminado revestido de cobre (FR-4). Sobre la placa de circuito impreso resultante, se formó una capa de máscara de soldadura de la misma manera y bajo las mismas condiciones que las de la pieza de ensayo. Posteriormente, se aplicó un voltaje de polarización de 30 V CC entre los electrodos interdigitados, mientras que la placa de circuito impreso obtenida de esta manera se expuso a condiciones de ensayo (121°C y 97% HR) durante 200 horas. La resistencia eléctrica de la capa de máscara de soldadura se midió de manera continua durante el período del ensayo. Los resultados se clasificaron en las siguientes calificaciones.

30 A: La resistencia eléctrica es $10^6\Omega$ o más durante una duración de 200 horas desde el momento de inicio del ensayo

B: La resistencia eléctrica cae por debajo de $10^6\Omega$ en una duración de 150 horas o más y menos de 200 horas desde el momento de inicio del ensayo, pero es $10^6\Omega$ o más hasta la caída

35 C: La resistencia eléctrica cae por debajo de $10^6\Omega$ en una duración de 100 horas o más y menos de 150 horas desde el momento de inicio del ensayo, pero es $10^6\Omega$ o más hasta la caída

D: La resistencia eléctrica cae por debajo de $10^6\Omega$ en una duración de menos de 100 horas desde la hora de inicio del ensayo

(Resolución)

40 En el procedimiento anterior de preparación de las piezas de ensayo para los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos comparativos 1 y 2, se realizó un tratamiento usando una máscara negativa con un patrón negativo con aberturas individuales de diámetros de 60 µm, 70 µm, 80 µm y 90 µm para formar aberturas individuales con diámetros de 60 µm, 70 µm, 80 µm y 90 µm en la capa de máscara de soldadura.

Se observó la capa de máscara de soldadura y los resultados se clasificaron en las siguientes clasificaciones.

A: Se han realizado todas las aberturas que tienen diámetros de 60 a 90 µm.

45 B: Se han realizado aberturas que tienen diámetros de 70 a 90 µm, pero no se ha realizado una abertura que tiene un

diámetro de 60 μm .

C: Se han realizado aberturas que tienen diámetros de 80 μm y 90 μm , pero no se han realizado las aberturas que tienen diámetros de no más de 70 μm .

D: No se han realizado aberturas con diámetros no inferiores a 80 μm .

5

[Tabla 1] (El Ejemplo 6 ya no forma parte de la invención).

		Ej.						Ej. Comp.	
		1	2	3	4	5	6	1	2
Composición (partes en masa)	Solución resina A-1	154							
	Solución resina A-2		154						
	Solución resina A-3			154					
	Solución resina A-4				154				
	Solución resina A-5					154			
	Solución resina A-6						154		
	Solución resina B-3							154	
	Solución resina B-4								154
	Compuesto epoxi A	35	35	35	35	35	35	35	35
	Compuesto epoxi B	20	20	20	20	20	20	20	20
	Monómero fotopolimerizable	23	23	23	23	30	30	23	23
	Iniciador de fotopolimerización A	8	8	8	8	8	8	8	8
	Iniciador de fotopolimerización B	2	2	2	2	2	2	2	2
	Iniciador de fotopolimerización C	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
	Carga A	25	25	25	25	25	25	25	25
	Carga B	25	25	25	25	25	25	25	25
	Resina melamina	3	3	3	3	3	3	3	3
	Antiespumante	3	3	3	3	3	3	3	3
	Colorante	1	1	1	1	1	1	1	1
	Disolvente orgánico	14	12	12	12	12	12	12	12
Evaluación	Resistencia a ácido	A	A	A	A	A	A	A	C
	Resistencia alcalina	A	A	A	A	A	A	A	A
	Adherencia	A	A	A	A	A	A	A	A
	Resistencia a revestimiento	A	A	A	A	A	A	B	B
	Resistencia a calor de soldadura	A	A	A	A	A	A	A	A
	Dureza de lápiz	4H	4H	4H	4H	4H	4H	5H	5H
	Flexibilidad	A	A	A	A	A	A	A	D
	Resistencia PCT	A	A	A	A	A	A	B	D
	Fiabilidad de aislamiento eléctrico	A	A	A	A	A	B	D	D
	Resolución	A	A	A	A	B	C	D	D

[Tabla 2] El Ejemplo 9 ya no forma parte de la invención)

		Ej.			Ej. Comp.	
		7	8	9	3	4
Composición (partes en masa)	Solución resina A-1	154				
	Solución resina A-2					
	Solución resina A-3					
	Solución resina A-4					
	Solución resina A-5		154			
	Solución resina A-6			154		
	Solución resina B-3				154	
	Solución resina B-4					154
	Compuesto epoxi A	45	45	45	45	45
	Compuesto epoxi B	13	13	13	13	13
	Monómero fotopolimerizable					
	Iniciador de fotopolimerización A					
	Iniciador de fotopolimerización B					
	Iniciador de fotopolimerización C					
	Carga A	25	25	25	25	25
	Carga B	25	25	25	25	25
	Resina melamina	3	3	3	3	3
	Antiespumante	3	3	3	3	3
	Colorante	1	1	1	1	1
	Disolvente orgánico	16	16	16	16	16
Evaluación	Resistencia a ácido	A	A	A	A	C
	Resistencia alcalina	A	A	A	A	A
	Adherencia	A	A	A	A	A
	Resistencia a revestim.	A	A	A	A	A
	Resistencia a calor de soldadura	A	A	A	A	A
	Dureza de lápiz	5H	5H	5H	6H	6H
	Flexibilidad	A	A	A	A	D
	Resistencia PCT	A	A	A	B	D
	Fiabilidad de aislamiento eléctrico	A	A	A	D	D

REIVINDICACIONES

1. Una resina que contiene carboxilo, que comprende
una estructura resultante de la adición de un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi y de la adición de un ácido polibásico a uno o más de los otros grupos epoxi de una resina epoxi de bifenil novolac.
- 5 2. La resina que contiene carboxilo según la reivindicación 1, en la que
el ácido monocarboxílico incluye un ácido monocarboxílico que contiene un grupo etilénicamente insaturado.
3. Una composición de resina para una máscara de soldadura que comprende la resina que contiene carboxilo según la reivindicación 1.
- 10 4. Una composición de resina para una máscara de soldadura que comprende la resina que contiene carboxilo según la reivindicación 2.
5. Una composición de resina para una máscara de soldadura según la reivindicación 4, que comprende además un iniciador de fotopolimerización.
6. La composición de resina para una máscara de soldadura según la reivindicación 4 o 5, que comprende, además
15 al menos un tipo de compuesto fotopolimerizable seleccionado de entre un grupo que consiste en un monómero fotopolimerizable y un prepolímero fotopolimerizable.
7. La composición de resina para una máscara de soldadura según una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 6, que comprende, además
un compuesto epoxi que tiene al menos dos grupos epoxi por molécula.
8. Un procedimiento de preparación de una resina que contiene carboxilo, que comprende:
20 preparar una resina epoxi de bifenil novolac; y
añadir un ácido monocarboxílico a uno o más de los grupos epoxi y añadir un ácido polibásico a uno o más de los otros grupos epoxi de la resina epoxi de bifenil novolac para producir la resina que contiene carboxilo.