

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：95110595

※申請日期：95. 3. 27

※IPC 分類：C08G 18/67, 603 F 7/027

一、發明名稱：(中文/英文)

具有雙酚基團的胺基甲酸酯聚合物及含彼之光可成像組成物

POLYURETHANE POLYMER HAVING BISPHENOL GROUP AND
PHOTOIMAGEABLE COMPOSITION CONTAINING THE SAME

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

長興化學工業股份有限公司

ETERNAL CHEMICAL CO., LTD.

代表人：(中文/英文)

高英士

KAO, YING-SHIH

住居所或營業所地址：(中文/英文)

高雄市三民區建工路578號

NO. 578, CHIEN KUNG RD., KAOHSIUNG, TAIWAN, R.O.C.

國籍：(中文/英文)

中華民國 R.O.C.

三、發明人：(共 4 人)

姓 名：(中文/英文)

1.林耿弘

LIN, GERNG-HORNG

2.毛惠寬

MAO, HUI-KUAN

3.楊明雄

YANG, MING-HSIUNG

4.蔡峰志

TSAI, FENG-CHIH

國 籍：(中文/英文)

1.-4.均中華民國 R.O.C.

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項第一款或第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 本案在向中華民國提出申請前未曾向其他國家提出申請專利。

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關一種如本文式(I)結構之聚合物，及包含該聚合物之可在鹼水溶液中顯影之負型光可成像組成物。本發明之光可成像組成物可用於印刷電路板一般酸性電鍍、蓋孔、酸性及鹼性蝕刻、鍍金、化鎳浸金(electroless nickel immersion gold, ENIG)等製程，作為光阻劑。

【先前技術】

在應用於印刷電路板的光可成像組成物中，不同的組成造成了不同的光可成像組成物應用性，較佳的柔軟性及韌性可以增強光可成像組成物的抗張性及延展性，印刷電路板通常具有穿孔，使板子所含一側面上的線路連接到另一側面上的線路。於加工的過程中，光可成像組成物層必須遮蓋這些穿孔，由於印刷電路板中的穿孔正遞增地變得愈來愈大，使得光可成像組成物的遮蓋強度顯得愈來愈重要。早期的光可成像組成物在耐電鍍性、抗張、抗鹼性蝕刻、抗鍍金及抗鍍鎳等能力上較差，在印刷電路板的應用性易受到限制。在美國專利第4,555,552號的說明中提及使用具有芳香環的醇類化合物與二異氰酸酯聚合而成的聚胺基甲酸酯和彈性樹脂混合之後，能增加抗張力及延展力。而經廣泛研究後發現，具雙酚基團的聚胺基甲酸酯為一個可以改善光可成像組成物的柔軟性及韌性的重要組成之一，不僅增強了抗張能力，而且在耐電鍍性、抗鹼性蝕刻、抗鍍金及抗鍍鎳等能力上亦有所改善，增加印刷電路板的

加工應用性。

另外，美國專利第6,322,951號的說明中提及含有以至少兩個烷氧官能基和一個開環的內酯官能基的(甲基)丙烯酸聚胺基甲酸酯，應用在印刷電路板的光可成像組成物中，發現此光可成像組成物的柔韌性增強了，甚至在去膜的能力上亦有相當的改善。

綜合上述的專利說明，本案發明者結合不同的官能基，利用不同的官能基所擁有的不同特性，來加強不同的性質，例如在(甲基)丙烯酸聚胺基甲酸酯中加入烷氧官能基和開環的內酯官能基增加鏈長，應用於光可成像組成物上以增加柔韌性；另外在(甲基)丙烯酸聚胺基甲酸酯中加入芳香環官能基，由於芳香環的剛性，應用於光可成像組成物上能增加抗張力及延展力，而在不同的特性中取得最佳的特性平衡點所合成的(甲基)丙烯酸聚胺基甲酸酯，將可應用於光可成像組成物上於抗電鍍、蓋孔、抗鍍鎳/金、抗酸性及鹼性蝕刻與抗無電解電鍍鎳浸金能力的加強。

【發明內容】

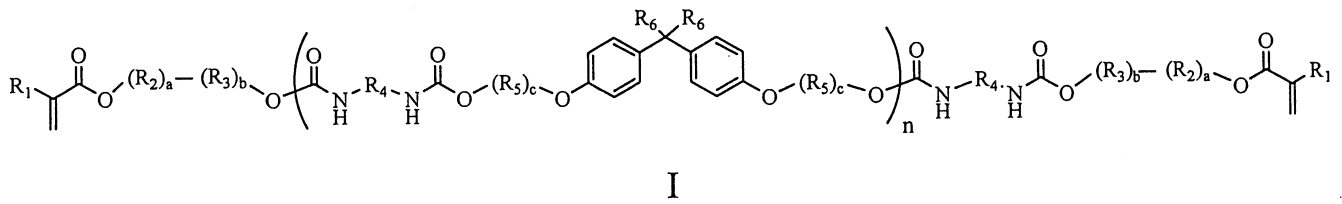
本發明之主要目的在於提供一種新穎之聚合物。

本發明之另一目的在於提供一種含有該聚合物之負型光可成像組成物，其可應用於印刷電路板製程中，作為光阻劑。

【實施方式】

除非另外說明，本說明書中所有組成的含量百分比皆為重量百分比。

本發明聚合物具有下式 (I) 之結構：



其中

R_1 為氫或甲基；

R_2 為 C_{2-4} (較佳為 C_{2-3}) 的烷氧基；

R_3 為 C_{3-10} (較佳為 C_{3-7}) 的內酯；

R_4 為 C_{1-20} (較佳為 C_{4-16}) 的伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸環烷基或伸芳香環基；

R_5 為 C_{2-4} (較佳為 C_{2-3}) 的伸烷氧基；

R_6 為氫或 C_{1-10} (較佳為 C_{1-6}) 的烷基、烯基、炔基、環烷基或芳香環基；

n 為大於 1 之整數，及較佳為大於 1 及高達 20 之整數；

a 為 1 至 10 之整數，及較佳為 1 至 7 之整數；

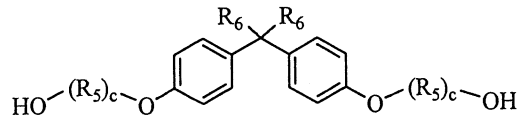
b 為 0 至 20 之整數，及較佳為 4 至 15 之整數；

c 為 0 至 10 之整數，及較佳為 2 至 7 之整數。

根據本發明之較佳具體實施例，本發明聚合物具有介於 4,000 與 20,000 之間之重量平均分子量，較佳者介於 5,000 與 8,000 之間。

本發明聚合物係由 (a) 具雙酚基團的二元醇；(b) 二異氰酸酯及 (c) 丙烯酸系醇類化合物作為聚合單元聚合而成。

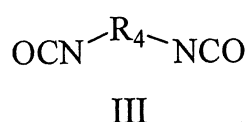
本發明所使用之具雙酚基團的二元醇結構如式 (II) 所示：



式中， R_5 、 R_6 及 c 具有上文所述意義。根據本發明一較佳具體實施例， R_5 為乙烷氧基且 c 為2至7之整數，適用於本發明中之雙酚二元醇之實例包括，但不限於，4-(4-羥基苄基)酚、4-(1-(4-羥基苄基)乙基)酚、4-(1-(4-羥基苄基)丙基)酚、4-(1-(4-羥基苄基)-2-甲基丙基)酚、4-(1-(4-羥基苄基)-2,2-二甲基丙基)酚、4-(1-(4-羥基苄基)丁基)酚、4-(1-(4-羥基苄基)-2-甲基丁基)酚、1,1-雙(4-羥基苄基)乙烯、3,3-雙(4-羥基苄基)丙烯、4,4-雙(4-羥基苄基)丁烯、3,3-雙(4-羥基苄基)丁烯、2,2-雙(4-羥基苄基)丙烷(雙酚A)、2,2-雙(4-羥基苄基)丁烷、3,3-雙(4-羥基苄基)戊烷、2,2-雙(4-羥基苄基)戊烷、4,4-雙(4-羥基苄基)戊烯、3,3-雙(4-羥基苄基)戊烯、3,3-雙(4-羥基苄基)-1,4-戊二烯、雙(4-羥基苄基)-環己基-甲烷、1,1-雙(4-羥基苄基)-1-環己基-乙烷、1,1-雙(4-羥基苄基)-1-環己基-丙烷、3,3-雙(4-羥基苄基)-3-環己基-丙烯、雙(4-羥基苄基)-環戊基-甲烷、1,1-雙(4-羥基苄基)-1-環戊基-乙烷、1,1-雙(4-羥基苄基)-1-環戊基-丙烷、3,3-雙(4-羥基苄基)-3-環戊基-丙烯、雙(4-羥基苄基)-苄基-甲烷、1,1-雙(4-羥基苄基)-1-苄基-乙烷、1,1-雙(4-羥基苄基)-1-苄基-丙烷、3,3-雙(4-羥基苄基)-3-苄基-丙烯、雙(4-乙二羥基苄基)甲烷、雙(4-二乙二羥基苄基)甲烷、雙(4-三乙二羥基苄基)甲烷、雙(4-四乙二羥基苄基)甲烷、雙(4-五乙二羥基

苯基)甲烷、2,2-雙(4-乙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-二乙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-三乙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-四乙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-五乙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-六乙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-七乙二醇基苯基)丙烷、雙(4-丙二醇基苯基)甲烷、雙(4-二丙二醇基苯基)甲烷、雙(4-三丙二醇基苯基)甲烷、雙(4-四丙二醇基苯基)甲烷、雙(4-五丙二醇基苯基)甲烷、2,2-雙(4-丙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-二丙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-三丙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-四丙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-五丙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-六丙二醇基苯基)丙烷、2,2-雙(4-七丙二醇基苯基)丙烷。上述雙酚二元醇，可以利用雙酚為主架構，與一個或多個環醚(例如環氧乙烷或環氧丙烷)、環醚化合物(例如環氧四圓或四氫呋喃)，或類似物進行聚合反應而製成。

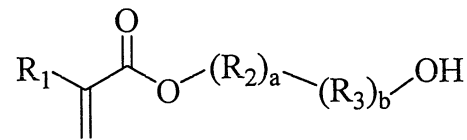
本發明所使用之二異氰酸酯如式(III)所示：式中， R_4 具



有如上文所述定義。適用於本發明中之二異氰酸酯為 C_{1-20} (較佳為 C_{4-16})的烷基、烯基、炔基、環烷基或芳香環基，其例如，但不限於以下結構，4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯(4,4'-diphenyl methane diisocyanate, MDI)、甲苯二異氰酸酯(toluene diisocyanate, TDI)、異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)、二異氰酸己二酯(hexamethylene diisocyanate, HMDI)、2,2,4-或2,4,4-三甲

基-六亞甲基二異氰酸酯 (2,2,4-or 2,4,4-trimethyl-hexamethylene diisocyanate, TMDI)、雙(環己基)甲基二異氰酸酯 (bis(cyclohexyl)methylene diisocyanate, H₁₂MDI)及四亞甲基二甲苯二異氰酸酯 (tetramethylene xylene diisocyanate, TMXDI))。

本發明所使用之丙烯酸系醇化合物如式(IV)所示：



IV

式中，R₁、R₂、R₃、a及b具有如上文所述意義。此丙烯酸系醇化合物之合成，可以利用至少具有兩個醇官能基的化合物與丙烯酸進行酯化反應，形成具有醇基的丙烯酸酯，適用於本發明中之丙烯酸系醇化合物之實例包括，但不限於，丙烯酸乙二醇酯、甲基丙烯酸乙二醇酯、丙烯酸-1,2-丙二醇酯、甲基丙烯酸-1,2-丙二醇酯、丙烯酸-1,3-丙二醇酯、甲基丙烯酸-1,3-丙二醇酯、丙烯酸-1,4-丁二醇酯、甲基丙烯酸-1,4-丁二醇酯、丙烯酸-二乙二醇酯、甲基丙烯酸-二乙二醇酯、丙烯酸-二(1,2-丙二醇)酯、甲基丙烯酸-二(1,2-丙二醇)酯、丙烯酸-三乙二醇酯、甲基丙烯酸-三乙二醇酯、丙烯酸-三(1,2-丙二醇)酯、甲基丙烯酸-三(1,2-丙二醇)酯、丙烯酸-四乙二醇酯、甲基丙烯酸-四乙二醇酯、丙烯酸-四(1,2-丙二醇)酯、甲基丙烯酸-四(1,2-丙二醇)酯、丙烯酸-五乙二醇酯、甲基丙烯酸-五乙二醇酯、丙烯酸-五(1,2-丙二醇)酯、甲基丙烯酸-五(1,2-丙二醇)酯、丙烯酸-六乙二

醇酯、甲基丙烯酸-六乙二醇酯、丙烯酸-六(1,2-丙二醇)酯、甲基丙烯酸-六(1,2-丙二醇)酯等。或是利用美國專利第6,322,951號的揭示來合成，以具丙烯酸組成的醇類與至少三個碳的內酯(例如，但不限於， β -內酯、 γ -內酯、 ω -內酯或 ϵ -內酯)反應形成聚酯鏈狀官能團，經由酸(如4-甲苯磺酸或樟腦磺酸)的催化下，進行酯交換開環反應，可得所需醇類化合物，例如，但不限於，丙烯酸-五乙二醇酯、甲基丙烯酸-五乙二醇酯或丙烯酸-六乙二醇酯。

本發明中的式(I)聚合物合成方式在美國專利第6,322,951號的揭示已有大略的說明，主要是以具丙烯酸(或甲基丙烯酸)單元醇或二元醇與二異氰酸酯先進行反應形成預聚合物，再於第二個階段加入二元醇或具丙烯酸(或甲基丙烯酸)單元醇進行反應。在催化劑(通常為有機金屬化合物，其例如，但不限於，二丁基雙十三酸錫)與抗氧化劑(其例如，但不限於，二氫醌和甲基氫醌)和溶劑(其例如，但不限於，丁酮、二丁醚、乙酸丁酯或甲苯)的存在下分為兩種方式來進行合成：

- (1) 先以具雙酚組成的二元醇與二異氰酸酯進行寡聚合反應，接著再與具丙烯酸組成的單元醇類結合而成。
- (2) 先以具丙烯酸組成的單元醇類與二異氰酸酯進行反應，接著再與具雙酚組成的二元醇結合而成。

本發明另提供一種光可成像組成物，其包含下列組成：

- (A) 如上文所定義之式(I)聚合物；

(B) 高分子黏合劑；及

(C) 光起始劑(photo initiator)。

本發明組成物中，組分(A)式(I)聚合物之含量，以整體組成物總重量計，係介於5-50重量%，較佳介於10-40重量%。

本發明組成物之組分(B)為高分子黏合劑，係以酸官能性單體與非酸官能性單體作為聚合單元。適合的酸官能性單體並無特殊限制，係為本發明所屬技術領域中具通常知識者所已知之單體，其例如，但不限於，丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、檸檬酸、2-丙烯醯胺基-2-甲基丙烷磺酸、2-羥基乙基丙烯醯基磷酸酯、2-羥基丙基丙烯醯基磷酸酯及2-羥基- α -丙烯醯基磷酸酯。根據本發明之具體實施例，較佳的酸官能性單體係丙烯酸及甲基丙烯酸。本發明之高分子黏合劑可含有一或多種此等酸官能度單體。

根據本發明，與該酸官能性單體共聚合之非酸官能性單體包含丙烯酸酯類，如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸辛酯、丙烯酸2-乙氧基乙酯、甲基丙烯酸2-乙氧基乙酯、丙烯酸2-乙基己酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯，丙烯酸N,N-二乙胺基乙酯，乙二醇二丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、癸二醇-丙烯酸酯、癸二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-環己烷二醇二丙烯酸酯、2,2-二

甲醇基丙烯酸二丙烯酸酯、甘油二丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、甘油-三丙烯酸酯、2,2-二(對-羥基苯基)-丙烷二甲基丙烯酸酯、三甘醇二甲基丙烯酸酯、聚氧丙基三甲醇基丙烷三丙烯酸酯、乙二醇-二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、1-苯基伸乙基-1,2二甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯與1,4-苯二醇二甲基丙烯酸酯；經取代或未經取代之苯乙烯類，如：2-甲基苯乙烯及乙烯基甲苯；或乙烯基酯類，如丙烯酸乙酯及甲基丙烯酸乙酯。根據本發明之具體實施例，較佳的非酸官能性單體為丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羥乙酯、甲基丙烯酸羥乙酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸第三丁酯、甲基丙烯酸第三丁酯、丙烯酸正己酯、甲基丙烯酸正己酯、丙烯酸辛酯及甲基丙烯酸辛酯。

本發明組成物中，組分(B)高分子黏合劑之含量，以整體組成物總重量計，為30-80重量%，較佳為45-75重量%。

本發明組成物之組分(C)為光起始劑(photo initiator)，其經光照射後可提供自由基(free radical)，透過自由基之傳遞，引發聚合反應。光起始劑之種類已為此技術領域具有通常知識者所熟知。適用於本發明之光起始劑例如，但不限於，N-苯基甘胺酸、9-苯基吡啶(9-phenylacridine)、安息

香類(benzoins)、苯甲基二甲基縮酮(benzyl dimethyl ketal)、4,4'-雙(二乙基胺)二苯酮、2,4,5-三芳基咪唑二聚物(2,4,5-triarylimidazole dimers)(例如2-(鄰-氯化苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(鄰-氯化苯基)-4,5-二(間-甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(鄰-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(對-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2,4-二(對-甲氧基苯基)-5-苯基咪唑二聚物、2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(對-甲基氫硫基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等)。此外，適當之9-苯基吡啶同系物，例如於美國專利第5217845號(其內容茲併入本文中作參考)中所揭示的，亦適用於本發明中作為光起始劑。

具體而言，該光起始劑之含量為1.5至20重量%，較佳為2至15重量%。

本發明組成物視需要可加入此技術領域具有通常知識者所熟知之組分(D)添加物，其例如，但不限於，溶劑(如丙酮、丁酮或異丙醇)、染料(如孔雀石綠、結晶紫或維多利亞藍)、安定劑(如三苯基磷)、助劑(如羧基苯并三唑)、成色劑、撓化劑(flexibilizing agents)或填料或其組合。

本發明光可成像組成物可用於印刷電路板製程中作為光阻劑。例如，將一層光可成像組成物層置於覆銅板(copper-clad board)之銅表面上，該光可成像組成物層係從一種液體組成物形成或從一乾膜薄膜轉移過來。罩光罩，將該光可成像組成物層曝露於光化輻射下，光化輻射可將曝光部位中的單體聚合，形成可抗拒顯影劑之交聯結構。

其次，用稀鹼性水溶液，例如：1%碳酸鈉水溶液，將未受光照的區域顯影，由於該鹼水溶液可促成與高分子黏合劑所含羧酸基形成鹽，可使彼等變成可溶解而可去除。於顯影後，再用鹼性蝕刻劑，例如：銅胺錯鹽和氨水混合液，將裸露的銅箔腐蝕去除，形成一印刷線路。最後用剝離劑，例如：氫氧化鈉，脫除掉剩下的光阻層。

本發明將以下述實例作進一步之說明，然非欲以對本發明的範圍做任何限制。

實施例

胺基甲酸酯聚合物A之合成

取2,2,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯與2,4,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯的混合物(14.69克)、甲基氫醌(0.0724克)、二丁基-雙十三酸錫(0.0335克)及甲苯(10.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入乾燥空氣，另取甲基丙烯酸乙二醇酯(9.47克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52°C以下，滴加時間為1小時，當甲基丙烯酸乙二醇酯滴加結束後，維持溫度在48-52°C之間2小時，再加入二丁基-雙十三酸錫(0.09克)，並取具10個乙氧基的雙酚(21.40克)滴加入反應瓶中，滴加時間為1小時，滴加完後加入甲苯(2.00克)，在滴加的過程中反應溫度會緩慢上昇至53-57°C之間，維持溫度在53-57°C之間4小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，加入異丙醇(5.00克)終止反應並降溫，攪拌30分鐘，得膠狀液體A。

胺基甲酸酯聚合物B之合成

取2,2,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯與2,4,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯的混合物(36.73克)、甲基氫醌(0.16克)、二丁基-雙十三酸錫(0.07克)及甲苯(40.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入乾燥空氣，另取具4個乙氧基的雙酚(53.50克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52℃以下，滴加時間為1.5小時。當具4個乙氧基的雙酚滴加結束後，加入甲苯(4.00克)並維持溫度在48-52℃之間1.5小時，然後將溫度降至35-40℃之間，再取甲基丙烯酸乙二醇酯(25.95克)滴加入反應瓶中，滴加時間為1.5小時，滴加完後加入甲苯(1.00克)，維持溫度在35-40℃之間4小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，加入異丙醇(5.00克)終止反應並攪拌30分鐘，得膠狀液體B。

胺基甲酸酯聚合物C之合成

取2,2,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯與2,4,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯的混合物(36.73克)、甲基氫醌(0.16克)、二丁基-雙十三酸錫(0.07克)及乙酸丁酯(50.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入乾燥空氣，另取具10個乙氧基的雙酚(59.66克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52℃以下，滴加時間為1.5小時。當具10個乙氧基的雙酚滴加結束後，加入乙酸丁酯(4.00克)並維持溫度在48-52℃之間1.5小時，然後將溫度降至35-40℃之間，再取具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯(61.90

克)滴加入反應瓶中，滴加時間為1.5小時，滴加完後加入乙酸丁酯(1.00克)，維持溫度在35-40°C之間6小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，加入異丙醇(5.00克)終止反應並攪拌30分鐘，得膠狀液體C。

胺基甲酸酯聚合物D之合成

取2,2,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯與2,4,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯的混合物(36.73克)、二丁基-雙十三酸錫(0.07克)及乙酸丁酯(20.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入乾燥空氣，另取以具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯與 ϵ -內酯反應後產物(205.49克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52°C以下，滴加時間為1.5小時，當此化合物滴加結束後，維持溫度在48-52°C之間1小時，然後將反應溫度降至35-40°C之間，再加入二丁基-雙十三酸錫(0.24克)與乙酸丁酯(1.00克)，並取具10個乙氧基的雙酚(59.66克)滴加入反應瓶中，滴加時間為1.5小時，滴加完後加入乙酸丁酯(4.00克)，接著將反應溫度緩慢上昇至68-72°C之間，維持溫度在68-72°C之間8小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，降溫並加入甲基氫醌(0.18克)與異丙醇(5.00克)終止反應，並攪拌30分鐘，得膠狀液體D。

胺基甲酸酯聚合物E之合成

取2,2,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯與2,4,4-三甲基-六亞甲基二異氰酸酯的混合物(36.75克)、二丁基-雙十三酸錫(0.08克)及乙酸丁酯(20.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入

乾燥空氣，另取具4個乙氧基的雙酚(59.66克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52℃以下，滴加時間為1.5小時。當具4個乙氧基的雙酚滴加結束後，加入乙酸丁酯(5.00克)並維持溫度在48-52℃之間1.5小時，然後將溫度降至35-40℃之間，再加入二丁基-雙十三酸錫(0.24克)與乙酸丁酯(1.00克)，並取以具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯與 ϵ -內酯反應後產物(251.74克)滴加入反應瓶中，滴加時間為2小時，滴加完後將反應溫度緩慢上升至58-62℃之間4小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，降溫並加入甲基氫醌(0.18克)與異丙醇(5.00克)終止反應，並攪拌30分鐘，得膠狀液體E。

胺基甲酸酯聚合物F之合成

取二異氰酸己二酯(11.10克)、甲基氫醌(0.07克)、二丁基-雙十三酸錫(0.05克)及乙酸丁酯(30.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入乾燥空氣，另取甲基丙烯酸乙二醇酯(9.47克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52℃以下，滴加時間為1小時，當甲基丙烯酸乙二醇酯滴加結束後，再加入乙酸丁酯(2.00克)，維持溫度在48-52℃之間2小時，接著取具10個乙氧基的雙酚(21.40克)滴加入反應瓶中，在滴加的過程中將反應溫度緩慢上升至78-82℃之間，滴加時間為1小時，滴加完後加入乙酸丁酯(5.00克)，並維持溫度在78-82℃之間2小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，

加入異丙醇(5.00克)終止反應並降溫，攪拌30分鐘，得蠟狀固體F。

胺基甲酸酯聚合物G之合成

取二異氰酸己二酯(29.42克)、甲基氫醌(0.16克)、二丁基-雙十三酸錫(0.07克)及乙酸丁酯(50.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入乾燥空氣，另取具10個乙氧基的雙酚(59.66克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52°C以下，滴加時間為1.5小時。當具10個乙氧基的雙酚滴加結束後，加入乙酸丁酯(40.00克)並維持溫度在48-52°C之間1.5小時，然後將溫度降至35-40°C之間，再取具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯(67.42克)滴加入反應瓶中，滴加時間為1.5小時，滴加完後加入乙酸丁酯(15.00克)，維持溫度在35-40°C之間4小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，加入異丙醇(15.00克)終止反應並攪拌30分鐘，得蠟狀固體G。

胺基甲酸酯聚合物H之合成

取二異氰酸己二酯(29.42克)、二丁基-雙十三酸錫(0.08克)及乙酸丁酯(20.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入乾燥空氣，另取以具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯與 ϵ -內酯反應後產物(205.49克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52°C以下，滴加時間為1.5小時，當此化合物滴加結束後，維持溫度在48-52°C之間1.5小時，然後將反應溫度降至35-40°C之間，再加入二丁基-雙十三酸錫(0.24克)與乙酸丁酯(1.00克)，並取具10個乙氧

基的雙酚(59.66克)滴加入反應瓶中，滴加時間為1.5小時，滴加完後加入乙酸丁酯(4.00克)，接著將反應溫度緩慢上昇至48-52°C之間，維持溫度在48-52°C之間5小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，降溫並加入甲基氫醌(0.18克)與異丙醇(5.00克)終止反應，並攪拌30分鐘，得膠狀液體H。

胺基甲酸酯聚合物I之合成

取二異氰酸己二酯(29.42克)、二丁基-雙十三酸錫(0.08克)及乙酸丁酯(20.00克)置於一四口圓底燒瓶中，通入乾燥空氣，另取具4個乙氧基的雙酚(59.66克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在48-52°C以下，滴加時間為1.5小時。當具4個乙氧基的雙酚滴加結束後，加入乙酸丁酯(4.00克)並維持溫度在48-52°C之間1.5小時，然後將溫度緩慢上昇至78-82°C之間，再加入二丁基-雙十三酸錫(0.24克)與乙酸丁酯(21.00克)，並取以具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯與 ϵ -內酯反應後產物(231.96克)滴加入反應瓶中，滴加時間為1小時，滴加完後將反應溫度維持在58-62°C之間1.5小時後經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，降溫並加入甲基氫醌(0.18克)與異丙醇(35.00克)終止反應，並攪拌30分鐘，得蠟狀固體I。

比較例

胺基甲酸酯聚合物J之合成

取二異氰酸己二酯(73.20克)與二丁基-雙十三酸錫(0.60

克)置於反應瓶中，再加入乙酸丁酯(36.00克)稀釋互溶，通入乾燥空氣，將反應瓶溫度控制在30-35°C下攪拌15分鐘。另取聚丙二醇(207.30克)置於錐形瓶中，於通入乾燥空氣及攪拌的情況下將聚丙二醇滴加入反應瓶內，滴加速率為2.30克/分。在滴加的過程中反應瓶溫度會逐漸上升，控制溫度不可超過68°C，若溫度上升過快可暫停滴加，並加以冷卻之，滴加時間為90分鐘。當聚丙二醇滴加完畢後以乙酸丁酯(5.60克)洗滌錐形瓶的內壁，再將溶液滴加入反應瓶中。將反應瓶溫度控制在62-64°C下，注意溫度不可超過68°C，讓反應進行1.5小時後再降溫至30-35°C。再取3,5-二-特-丁基-4-羥基氫肉桂酸十八酯(0.88克)與以具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯與 ϵ -內酯反應後產物(6.90克)互溶後，滴加入反應瓶內；另取二丁基-雙十三酸錫(0.55克)與以具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯與 ϵ -內酯反應後產物(6.90克)互溶後，再滴加入反應瓶內。再取以具6個乙氧基的甲基丙烯酸酯與 ϵ -內酯反應後產物(464.57克)置於加料瓶中，於通入乾燥空氣、溫度為30-35°C及攪拌的情況下滴加入反應瓶內，滴加速率為3.87克/分，滴加時間為2小時，注意溫度不可超過38°C。當滴加完畢後以丁酮(10.70克)洗滌錐形瓶的內壁，再將溶液滴加入反應瓶中，讓反應於溫度為30-35°C下進行1.5小時。取三乙基胺(0.90克)加入反應瓶內，以丁酮(2.60克)洗滌容器內壁然後倒入反應瓶中，接著再取蒸餾水(0.90克)加入反應瓶內，以丁酮(2.60克)洗滌容器內壁然後倒入反應瓶中，然後將反應瓶的溫度升至50-54°C之間，於

通入乾燥空氣及機械攪拌的情況下，讓反應進行8.5小時。經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，將反應瓶溫度控制在30-35°C下，加入異丙醇(33.00克)攪拌1小時後，得膠狀液體J。

胺基甲酸酯聚合物K之合成

取異佛爾酮二異氰酸酯(isophorone diisocyanate, IPDI)(80.00克)、甲基氫醌(0.33克)與二丁基-雙十三酸錫(0.17克)置於一四口反應瓶中，通入空氣，另取丙烯酸-2-羥基乙酯(45.99克)於室溫攪拌下滴加入反應瓶中，由於滴加的過程中會放熱，控制反應溫度在45-50°C以下。當丙烯酸-2-羥基乙酯滴加結束後，維持溫度在45-50°C之間1小時，然後將具乙氧基鏈的丙烯酸三甲醇丙烷三酯(115.37克)加入，再取二丁基-雙十三酸錫(0.50克)與分子量分別為1,000及2,000的聚丙二醇(分別為93.06克和186.12克)混合均勻，於緩慢加熱的情況下滴加入反應瓶中，滴加完後將反應溫度昇溫至68-72°C之間並維持5小時後，經由紅外線光譜儀測定判斷已無異氰酸酯的吸收訊號，再取丙烯酸-2-羥基乙酯(2.72克)與具乙氧基鏈的丙烯酸三甲醇丙烷三酯(20.00克)混合均勻，於68-72°C之間加入，持溫1.5小時後降溫，得膠狀液體K。

表一：聚胺基甲酸酯之構成

胺基甲酸酯 聚合物	二異氰酸酯	二醇	具丙烯酸組成的醇
A	2,2,4- 與 2,4,4- 三甲基-六亞甲 基二異氰酸酯 混合物	雙酚(10個乙氧 基)	甲基丙烯酸乙二 醇酯(1個乙氧基)
B	2,2,4- 與 2,4,4- 三甲基-六亞甲 基二異氰酸酯 混合物	雙酚(4個乙氧基)	甲基丙烯酸乙二 醇酯(1個乙氧基)
C	2,2,4- 與 2,4,4- 三甲基-六亞甲 基二異氰酸酯 混合物	雙酚(10個乙氧 基)	甲基丙烯酸酯(6 個乙氧基)
D	2,2,4- 與 2,4,4- 三甲基-六亞甲 基二異氰酸酯 混合物	雙酚(10個乙氧 基)	甲基丙烯酸酯(6 個乙氧基) +己內酯
E	2,2,4- 與 2,4,4- 三甲基-六亞甲 基二異氰酸酯 混合物	雙酚(4個乙氧基)	甲基丙烯酸酯(6 個乙氧基) +己內酯
F	二異氰酸己二酯	雙酚(10個乙氧 基)	甲基丙烯酸乙二 醇酯(1個乙氧基)
G	二異氰酸己二酯	雙酚(10個乙氧 基)	甲基丙烯酸酯(6 個乙氧基)
H	二異氰酸己二酯	雙酚(10個乙氧 基)	甲基丙烯酸酯(6 個乙氧基) +己內酯
I	二異氰酸己二酯	雙酚(4個乙氧基)	甲基丙烯酸酯(6 個乙氧基) +己內酯
J	二異氰酸己二酯	聚丙二醇	甲基丙烯酸酯(6 個乙氧基) +己內酯
K	異佛爾酮二異 氰酸酯	聚丙二醇	丙烯酸酯(1個乙 氧基)

特性測試：

製備具下列組成之光可成像組成物(見表二)：

表二：光可成像組成物(膠液i~xii)組成分表

光可成像組成物(克)		i	ii	iii	iv	v	vi	vii	viii	ix	x	xi	xii
(a) 高分子黏合劑	丙烯酸系聚合物	52.90	52.90	52.90	52.90	52.90	52.90	52.90	52.90	52.90	52.90	52.90	52.90
(b) 聚胺基甲酸酯	實施例	A	---	5.20	---	---	---	---	---	---	---	---	---
		B	---	---	5.20	---	---	---	---	---	---	---	---
		C	---	---	---	5.20	---	---	---	---	---	---	---
		D	---	---	---	---	5.20	---	---	---	---	---	---
		E	---	---	---	---	---	5.20	---	---	---	---	---
		F	---	---	---	---	---	---	5.20	---	---	---	---
		G	---	---	---	---	---	---	---	5.20	---	---	---
		H	---	---	---	---	---	---	---	---	5.20	---	---
		I	---	---	---	---	---	---	---	---	---	5.20	---
	比較例	J	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	5.20
K		---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	5.20
(c) 非酸官能性單體	三羥甲基丙烷三丙烯酸酯	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09	11.09
(d) 光起始劑	4,4'-雙(二乙基胺)二苯酮	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
	2-(鄰-氯化苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35	1.35
	苯基甘胺酸	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
(e) 染料	孔雀綠及結晶紫	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21	0.21
(f) 添加劑	三苯基磷	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
	羧基苯并三唑	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004	0.004
(g) 溶劑	丁酮	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28	4.28

所有光可成像組成物的混合物都是以含有約45~60%的固體製備而成，將該膠液塗被在經雙軸定向拉伸的80規度聚酯膜上並乾燥至約1%或更少的殘留溶劑量，之後接著將

經塗被的光可成像組成物用熱滾軸壓合機在約110°C下以1.5 m/min速率及3 kg/cm²壓力積層到經機械擦洗處理過的1盎司/FR-4/1盎司覆銅複合板上。完成上述的處理工作後，再將該積層複合板置於UV曝光機上透過適當的光學工具用以經過調整強度的能量曝光予以成像，而得到可用Stouffer[®] 21階楔來測得不同的銅階。接著將曝光後的複合板經由使用輸送機帶動的噴佈顯影機以約24~26 psi噴佈出28°C，0.85%的碳酸鈉水溶液予以顯影，其滯留時間經調整成使複合板在50~55%的顯影點，接著用自來水及去離子水施以數次的噴洗。

張力測試則選用具有多個不同大小穿孔的覆銅複合板，將經塗被的光可成像組成物用熱滾軸壓合機在上述的條件下積層至覆銅複合板的上下兩面，經過調整強度的能量曝光，而得到可用Stouffer[®] 41階楔來測得為22的銅階之成像物，接著經上述的顯影處理後，以施力為0.1 N，速度為100 mm/min的條件測試。

鹼性蝕刻測試則將經塗被的光可成像組成物用熱滾軸壓合機在上述的條件下積層至經機械擦洗處理過的1盎司/FR-4/1盎司覆銅複合板上，再將該積層複合板置於UV曝光機上透過適當的光學工具用以經過調整強度的能量曝光予以成像，而得到可用Stouffer[®] 41階楔來測得為22的銅階之成像物，經上述的顯影處理後，截成所需之試片。接著取蝕刻銅之鹼性蝕刻液，以氨水調整pH值為9.5，將事先裁好之試片於溫度為50°C下，浸入鹼性蝕刻液中測試2分鐘，迅

速取出以大量清水沖洗後吹乾，再以顯微鏡檢視殘留附著於銅表面之最細光阻線路。

鍍金測試則將經塗被的光可成像組成物用熱滾軸壓合機在上述的條件下積層至經化學微蝕及機械擦洗處理過的1盎司/FR-4/1盎司覆銅複合板上，再將該積層複合板置於UV曝光機上透過適當的光學工具用以經過調整強度的能量曝光予以成像，接著經上述的顯影處理後，截成所需之試片。接著將事先裁好之試片於pH=6.0，溫度為65°C下，以金濃度 $[Au^+]=4g/L$ (電流密度約15ASF) 的鍍金液藥水 (NT-1000，由Auromex公司提供) 進行鍍金測試，測試時間為6 min。

無電解電鍍鎳浸金試驗則將經塗被的光可成像組成物用熱滾軸壓合機在上述的條件下積層至經化學微蝕及機械擦洗處理過的1盎司/FR-4/1盎司覆銅複合板上，再將該積層複合板置於UV曝光機上，透過適當的光學工具，以經過調整強度的能量曝光予以成像，接著經上述的顯影處理後，截成所需之試片。測試分為兩個部分：(a)無電解電鍍鎳：將事先裁好之試片於溫度為85°C下，以無電解電鍍鎳鍍浴藥水 (NIMUDEM NPR-4，由上村公司提供) 進行無電解電鍍鎳測試，測試時間為60 min；(b)浸金：將做完無電解電鍍鎳測試的試片於溫度為85°C下，以浸金鍍浴藥水 (AURICAL TTT-24，由上村公司提供) 進行浸金測試，測試時間為15 min。

測試結果如表三所示。

表三：膠液 i~xii 之特性表

光可成像組成物	i ^a	ii ^{b,e}	iii ^{b,e}	iv ^{b,e}	v ^{b,d}	vi ^{b,d}	vii ^{b,e}	viii ^{b,e}	ix ^{b,d}	x ^{b,d}	xi ^{c,d}	xii ^{c,e}	
21階楔/41階楔	7/21	8/22	7/20	8/24	6/18	6/18	7/20	8/22	7/19	7/20	7/22	7/19	
線路附著力	24微米	22微米	24微米	20微米	18微米	24微米	24微米	22微米	22微米	22微米	22微米	22微米	
線路解析度	28微米	26微米	24微米	24微米	22微米	24微米	26微米	24微米	20微米	22微米	26微米	26微米	
抗張能力	抗張強度 (g/mm ²)	380.48	450.33	466.75	479.30	671.81	651.63	446.84	469.15	699.40	690.11	639.66	441.82
	伸長率 (mm)	1.23	2.08	2.10	2.13	2.83	2.83	2.07	2.11	2.99	2.97	2.53	1.86
鹼性蝕刻之細線附著力	>100微米	90微米	90微米	80微米	70微米	80微米	80微米	80微米	80微米	70微米	70微米	90微米	>100微米
鍍金能力 ^f	剝離	Pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	剝離	剝離	
無電解電鍍鎳能力 ^f	剝離	Pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	剝離	剝離	
浸金能力 ^f	剝離	Pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	pass	剝離	剝離	

[註]：a：未添加聚胺基甲酸酯

b：含有具有雙酚組成的聚胺基甲酸酯

c：不含有具有雙酚組成的聚胺基甲酸酯

d：含有具聚酯鏈組成的聚胺基甲酸酯

e：不含有具聚酯鏈組成的聚胺基甲酸酯

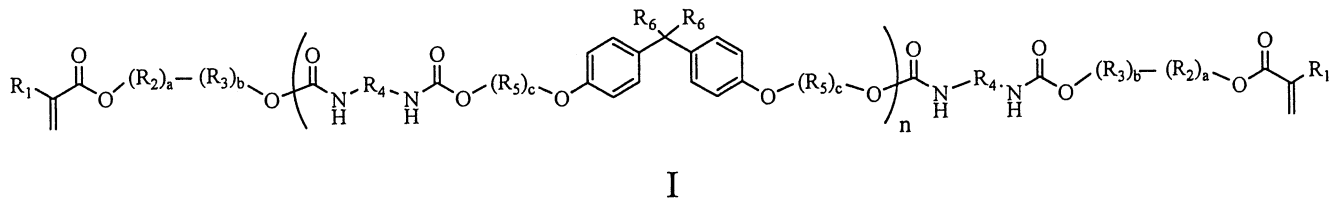
f：pass：未剝離

測試結果顯示膠液 ii~x 較膠液 i、膠液 xi 及膠液 xii 具有較佳的抗鹼性蝕刻、抗鍍金能力，且因抗鹼能力較佳，於鹼水溶液顯影時得到較佳解析度。同時，從物性測試結果發現，當光可成像組成物含有具有雙酚組成的聚胺基甲酸酯時，此組成物具有較佳的抗鍍金能力與抗無電解電鍍鎳浸金能力，並因為具有苯環的結構，可賦予本發明之光可成像組成物擁有良好的抗鹼性蝕刻能力；而若聚胺基甲酸酯

含有聚酯鏈的組成時，可賦予本發明之光可成像組成物擁有較佳的抗張能力，如測試結果顯示膠液v及膠液ix~xi皆較不含有聚酯鏈組成之聚胺基甲酸酯膠液為佳，而膠液xii則因聚胺基甲酸酯不含有雙酚及聚酯鏈的組成，所以在抗張能力、抗鍍金能力、抗無電解電鍍鎳浸金能力與抗鹼性蝕刻能力上較差。

五、中文發明摘要：

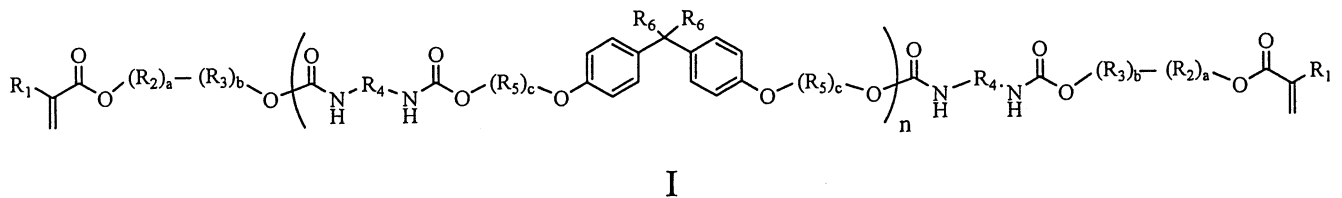
本發明係提供一種具式(I)結構之聚合物



其中， n 、 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 a 、 b 及 c 係如本文中所定義者。本發明另提供一種包含上述式(I)之負型光可成像組成物，可用於印刷電路板之製造中。

六、英文發明摘要：

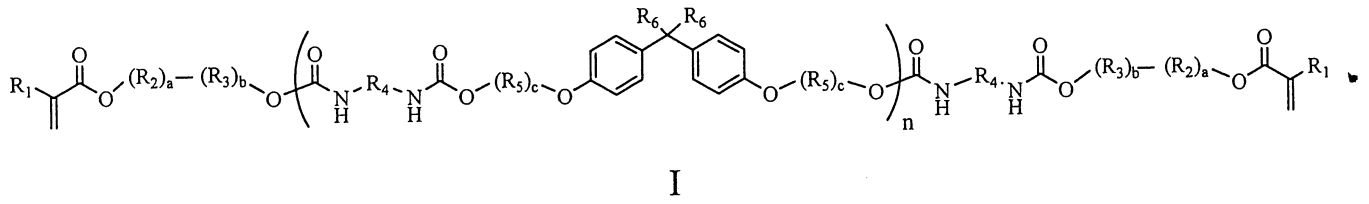
The present invention provides a polymer having the structure of formula (I)



wherein n , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , a , b and c are as defined in the specification. The present invention also provides a negative-acting photoimageable composition containing the above-mentioned polymer of formula (I). The photoimageable composition is suitable for the fabrication of printed circuit boards.

十、申請專利範圍：

1. 一種如式(I)所示之聚合物，



其中

R_1 為氫或甲基；

R_2 為 C_{2-4} 的烷氧基；

R_3 為 C_{3-10} 的內酯；

R_4 為 C_{1-20} 的伸烷基、伸烯基、伸炔基、伸環烷基或伸芳香環基；

R_5 為 C_{2-4} 的伸烷氧基；

R_6 為氫或 C_{1-10} 的烷基、烯基、炔基、環烷基或芳香環基；

n 為大於 1 之整數；

a 為 1 至 10 之整數；

b 為 0 至 20 之整數；及

c 為 0 至 10 之整數。

2. 如請求項 1 之聚合物，其中 a 為 1 至 7 之整數。
3. 如請求項 1 之聚合物，其中 b 為 4 至 15 之整數。
4. 如請求項 1 之聚合物，其中 c 為 2 至 7 之整數。
5. 如請求項 1 之聚合物，其中 n 為 1 至 20 之整數。
6. 如請求項 1 之聚合物，其中 R_2 為 C_{2-3} 的烷氧基。
7. 如請求項 1 之聚合物，其中 R_3 為 C_{3-7} 的內酯。
8. 如請求項 1 之聚合物，其中 R_4 為 C_{4-16} 的伸烷基、伸烯基、

伸炔基、伸環烷基或伸芳香環基。

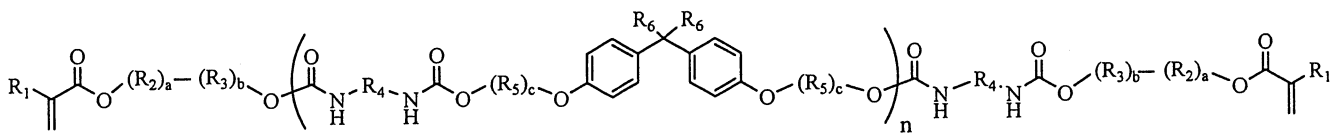
9. 如請求項1之聚合物，其中 R_5 為 C_{2-3} 的伸烷氧基。
10. 如請求項1之聚合物，其中 R_6 為氫或為 C_{1-6} 的烷基、烯基、炔基、環烷基或芳香環基。
11. 如請求項1之聚合物，其具有介於4,000及20,000之間之平均分子量。
12. 一種光可成像組成物，其包含以下成份：
 - (A)如請求項1所定義之式(I)聚合物；
 - (B)高分子黏合劑；及
 - (C)光起始劑。
13. 如請求項12之組成物，其中該聚合物佔該光可成像組成物總重量的約5%至約50%。
14. 如請求項12之組成物，其中該高分子黏合劑佔該光可成像組成物總重量的約30%至約80%。
15. 如請求項12之組成物，其中該光起始劑佔該光可成像組成物總重量的約1.5%至約20%。
16. 如請求項12之組成物，其中該高分子黏合劑係以酸官能性單體與非酸官能性單體作為聚合單元。

七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



I