

**Ausschliessungspatent**

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

**1592 25**

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) G 03 C 1/74

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP G 03 C/ 2303 313  
(31) 153634;244792

(22) 27.05.81  
(32) 27.05.80;27.03.81

(44) 23.02.83  
(33) US;US

(71) siehe (73)  
(72) PILETTE, YVAN P.;JOHNSON, DANIEL D.;US;  
(73) EI DU PONT DE NEMOURS AND CO, DELAWARE;US;  
(74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN, 1130 BERLIN, FRANKFURTER ALLEE 286

**(54) VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER LICHTEMPFINDLICHEN SCHICHT**

(57) Die Erfindung betrifft ein Fotoresistelement mit einer dünnen, lichtempfindlichen Schicht, die nach dem Aufbringen auf ein Substrat sich an den Kanten durch Anwendung einer Zugspannung quer zu dieser selbsttrimmt, bestehend aus (a) einem Monomer, (b) einem Initiatorsystem und (c) einem Bindemittel, das aus einer zusammenhängenden Hauptphase eines Polymers und einer dispersen Nebenphase von nichtfasrigen Feststoffen besteht.

GZ 14 533 58

### Integriertes Laminationsverfahren

#### Anwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren für das Laminieren einer kontinuierlichen Schicht auf ein Substrat und vor allem ein integriertes Laminationsverfahren, bei dem die laminierte Schicht automatisch beschnitten wird.

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

In der US-PS 3.469.982 wird ein Fotowiderstandverfahren beschrieben, bei dem eine fotopolymerisierbare, auf einer Folienunterlage befindliche Schicht auf eine Oberfläche gebracht wird, worauf die bildweise Belichtung der Schicht, das Abstreifen der Folienunterlage und das Auswaschen der nicht belichteten Bereiche der Schicht folgen, damit ein widerstandsfähiges Bild zurückbleibt, das die oben genannte Oberfläche bei Behandlungen wie Ätzen oder Elektroplattieren schützt.

In der PS wird die Lösungsbeschichtung mit einer fotopolymerisierbaren Zusammensetzung auf die Folienunterlage, anschließendes Trocknen und dann Laminieren der resultierenden trockenen Schicht auf eine Oberfläche wie kupferplattierte gedruckte Schaltungsplatten (Beispiel V) als Durchführung des Fotowiderstandverfahrens beschrieben. In der handelsüblichen Praxis wird jedoch die getrocknete fotopolymerisierbare Beschichtung, die während der Lagerung und des Versandes an der Unterlage haften bleiben muß, immer zwischen die Folienunterlage und eine Deckfolie eingefügt geliefert, wie es in Beispiel I des Patentes erläutert wird. Dadurch konnte das Sandwich-Gebilde durch den Hersteller von Fotowiderständen um sich selbst aufgerollt und dem Verbraucher, z. B. dem Hersteller von gedruckten Schaltungen, als eine kompakte, leicht

zu gebrauchende Rolle geliefert werden. Durch die Deckfolie konnte die Rolle vom Anwender abgerollt werden. Ohne die Deckfolie würde diese Schicht durch das Pressen der fotopolymerisierbaren Schicht an die Rückseite der Folienunterlage daran festkleben. Folglich könnte die Folie nicht ohne Beschädigung der fotopolymerisierbaren Schicht abgerollt werden. Bei Gebrauch wird die Deckfolie abgestreift und weggeworfen, worauf die oben beschriebene Fotowiderstandverarbeitung folgt. In der US-PS 3.782.939 wird die Notwendigkeit der Deckfolie wegen der angeblichen Klebrigkeit der fotopolymerisierbaren Schicht beschrieben. Tatsächlich braucht sich die Schicht nicht klebrig anzufühlen, sondern kann unter Druck haften, beispielsweise, wenn sie aufgerollt wird.

Die Ausrüstung für die Durchführung des Fotowiderstandverfahrens hat im allgemeinen aus einzelnen Ausrüstungsteilen bestanden, so einer Reinigungseinrichtung, einer Bürsteneinrichtung für das Reinigen der kupfer-plattierten Schaltungsplatten, einem Ofen für das Vorwärmen der Platten, einem Walzen-Laminator für die Anwendung von Wärme auf den Fotowiderstand und die Platte, wenn diese miteinander laminiert werden, und einer Belichtungsstation (aktinische Bestrahlung) und einem Lösungsmittel-Entwicklungsapparat. Dabei war die manuelle Beförderung und Anordnung der Schaltungsplatte zwischen jedem Ausrüstungsteil erforderlich, womit Kosten und eine geringere als die verlangte Reproduzierbarkeit verbunden waren und sich ein Ertragsverlust bei dem Prozeß ergab.

Es sind verschiedene Versuche zur Automatisierung des Fotowiderstandverfahrens unternommen worden, aber die Automatisierung konnte nur in einem begrenzten Umfang angewandt werden.

In der US-PS 3.547.730 wird ein Verfahren und eine Apparatur für die Automatisierung des Fotowiderstandverfahrens beschrieben, zu denen eine Vorrichtung für das fortlaufende Zuführen von geformten Artikeln wie Schaltungsplatten und ein Laminator für die Aufnahme der Platten und das Auflaminieren einer fotoempfindlichen Schicht gehören. Fortlaufend laminierte Platten werden durch eine Bahn von Folienunterlage zusammengehalten, und die fotoempfindliche Schicht, die sich zwischen den Platten wie in Fig. 2 gezeigt erstreckt, und die Schicht der oberen und unteren Bahn werden miteinander laminiert und bilden ein "Gelenk" (Spalte 5, Zeilen 35 - 39). Als nächstes wird die Folienunterlage durch die Walzen 12 und 13 abgestreift. Durch dieses Abstreifen wird die Schaltungsplatte vorwärts bewegt, so daß sie an die vorhergehende Platte anstößt und diese in die Belichtungseinrichtung schiebt. Die Bahn der fotoempfindlichen Schicht, die nach dem Abstreifen der Folienunterlage zwischen aufeinanderfolgenden Platten zurückbleibt, faltet sich in Form eines "Gelenkes" über sich selbst zurück, wenn die Platten zusammenstoßen. Dieses Gelenk kann vor dem Eintreten in die Belichtungseinrichtung mit Hilfe eines Messers abgeschnitten werden.

In der US-PS 3.547.730 werden auch das Reinigen einer Schaltungsplatte zwischen einer Zuführungsstation und einer Laminierungsstation, das Vorwärmen der Platte und/oder der fotoempfindlichen Schicht zwischen ihrer jeweiligen Zuführungs- und Laminierungsstation sowie Walzen 10 für das Abstreifen der Deckfolie vor dem Laminieren beschrieben.

In der US-PS 4.025.380 wird die fortlaufende Zuführung von Schaltungsplatten auf ein Förderband beschrieben, das sie durch einen Infrarot-Vorwärmer und dann an Meßfühlerschal-

tern vorbei, die die Arbeitsweise der Laminierwalzen und Schneideinrichtungen steuern, die vor dem Laminieren eine fotoempfindliche Schicht in die erforderliche Länge schneiden und dann die geschnittene Folie (Schicht) auf die Schaltungsplatte laminieren. Das Patent betrifft auch Walzen 63 für das Abstreifen der Deckfolie vor dem Laminieren.

Verbesserungen bei spezifischen Verfahrensschritten sind dargelegt worden. In der US-PS 3.629.036 wird offenbart, daß erhöhte Temperatur, die für das Laminieren eines Fotowiderstandes auf ein Substrat erforderlich ist, Nachteile bringt, die sich in einer Beschränkung hinsichtlich der Arten von Fotowiderstand- und Substratmaterialien, die benutzt werden können, zeigen und zu einer schlechten Bindung an das Substrat führen. In dem Patent wird behauptet, daß die Lösung dieser Probleme durch Laminieren bei Raumtemperatur erreicht wird, indem zuerst eine Lösung von gelöstem Widerstand auf das Substrat aufgebracht und anschließend die Laminierung vorgenommen wird. Das Patent sieht eine Ablöseschicht zwischen der Fotowiderstandsschicht und ihrer Folienunterlage vor, damit die Folie von der Fotowiderstandsschicht nach dem Laminieren abgestreift werden kann.

In der US-PS 3.794.546 wird die Verwendung einer Klebebahn beschrieben, die an einer Folienunterlage eines fotohärtbaren Elementes haftet, um die Folienunterlage zumindest von dem nicht gehärteten Bereich einer bildweise belichteten fotohärtbaren, an eine Aufnahmeplatte laminierten Schicht ablösen zu können.

US-PS 4.075.051 betrifft ein Verfahren für das Selbstablösen einer auf ein Substrat laminierten Fotowiderstandsschicht, d. h. der Abschnitt der Schicht, der sich über

die Ränder des Substrates hinaus erstreckt, wird ohne Schneidvorgang entfernt. Dazu wird ein flüssiges Schwächungsmittel wenigstens auf den oben genannten Abschnitt der Schicht, aber durchaus auch auf die gesamte Schicht, durch Vorbenetzen des Substrates mit dem Mittel aufgetragen und anschließend entweder die Deckfolie (Folienunterlage) oder eine zusätzliche durchlässige Folie, die eine größere Adhäsion in bezug auf die Schicht hat als die Kohäsionsfestigkeit (infolge des Schwächungsmittels) der Schicht beträgt, abgezogen. Der sich über die Kante des Substrates hinaus erstreckende Abschnitt der Schicht reißt an der Kante des Substrates durch die Wirkung des Abziehens der Deckfolie oder der durchlässigen Folie ab und wird mit der Folie entfernt. Bei dem Schwächungsmittel handelt es sich entweder um ein Lösungsmittel für den Fotowiderstand oder um ein Erweichungsmittel für denselben. Das Patent offenbart die Anwendung eines herkömmlichen Laminators in Walzenform und von Druck und Wärme für das Anhaften der Fotowiderstandsschicht an das Substrat.

Ziel der Erfindung:

Wenn auch die dem bisherigen Stand der Technik entsprechenden Laminationsverfahren für viele Anwendungszwecke zufriedenstellend sind, so werden doch noch genauere und gleichmäßigere Laminationsverfahren gebraucht, vor allem für die Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten mit einer sehr hohen Zeilendichte.

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein integriertes Verfahren für das Laminieren einer durchgehenden Schicht mit fotoempfindlicher Zusammensetzung auf eine Oberfläche jedes Gliedes einer Reihe von Substratelementen und das Abschneiden der Schicht von mindestens einer der Querkanten der laminierten Substratelemente, das folgende aufeinander fol-

gende Schritte umfaßt:

- (1) Vorwärtsbewegen einer kontinuierlichen Schicht mit einer Zusammensetzung aus fotoempfindlichem organischem Polymer, wobei die Schicht an einer Seite von einem abstreifbaren Polymerfilm gehalten wird, und eines ersten Substrates zum Spalt eines Satzes von Laminierwalzen;
- (2) Zusammenbringen der nicht unterstützten Oberfläche der gestützten Schicht mit einer Oberfläche des Substratelementes innerhalb des Walzenspaltes unter Druck, um die Schicht auf die Oberfläche des Substratelementes zu laminieren;
- (3) Wahlweise Entfernung der Folienunterlage von der Schicht beim Austreten des Substratelementes aus dem Spalt der Laminierwalzen und weitere Vorwärtsbewegung des laminierten Substratelementes, bis die Folienunterlage vollständig von der laminierten Schicht entfernt ist;
- (4) wodurch an dem laminierten Substratelement an seiner Längsachse in Vorschubrichtung gezogen wird, wodurch die Bruchfestigkeit der laminierten Schicht und, wenn vorhanden, der Folienunterlage an der Hinterkante des Substrates quer zur Vorschubrichtung überschritten wird; und
- (5) Wiederholung der Reihenfolge der Schritte (2) bis (4) in bezug auf nachfolgende Substratelemente in der Reihe.

Nach einem bevorzugten Aspekt der Erfindung wird die Folienunterlage von der Schicht beim Austritt aus dem Spalt der Laminierwalzen durch Zurückbiegen der Folie in der Längsachse der vorrückenden Schicht in einem stumpfen Winkel entfernt, wobei der Biegeradius nur so groß ist, daß die Bruchfestigkeit der Schicht an der Vorderkante des Substratelementes überschritten wird.

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden durch Bezugnahme auf die vier Figuren umfassende Zeichnung deutlich werden. In der Zeichnung stellen dar:

Fig. 1 eine schematische Zeichnung, die eine bevorzugte Anwendungsmöglichkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem kontinuierlichen Laminationsverfahren zeigt;

Fig. 2 eine schematische Zeichnung, die im Querschnitt ein bevorzugtes Verfahren der Substratbehandlung vor dem Auflaminieren von fotoempfindlichen Schichten zeigt;

Fig. 3 A und B: schematische Zeichnungen, die im Querschnitt ein bevorzugtes Verfahren für das Abschneiden der fotoempfindlichen Schicht von der Vorderkante von nach dem Verfahren laminierten Substraten zeigen und

Fig. 4 eine schematische Darstellung, die im Querschnitt ein bevorzugtes Verfahren für das Abschneiden der fotoempfindlichen Schicht von der Hinterkante von nach dem erfindungsgemäßen Verfahren laminierten Substraten zeigt.

#### A. Fotoempfindliches Schichtelement

Die Erfindung kann mit gutem Erfolg für die Laminierung eines breiten Spektrums von thermoplastischen Schichten angewandt werden. Besonders wertvoll erweist sich die Erfindung für die Laminierung von fotoempfindlichen Widerstandselementen auf Substrate, die für die Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten verwendet werden können. Außerdem eignet sich die Erfindung für das Laminieren von fotoempfindlichen Schichten auf Substrate für die Herstellung von lithographischen Druckplatten.

Für die praktische Anwendung der Erfindung können fotoempfindliche Filmwiderstände der verschiedensten Typen eingesetzt werden. Im allgemeinen sind fotohärtbare,

negativ-wirkende Widerstände fotopolymerisierbare Filme von der in der US-PS 3.469.982 dargelegten Art und die fotovernetzbaren Elemente von der in der US-PS 3.526.504 offenbarten Art. Positiv-wirkende Widerstandselemente können vom fotosolubilisierbaren Typ sein, z. B. die o-Chinondiazid-Elemente der US-PS 3.837.860, oder vom fotodesensibilisierbaren Typ, z. B. die Bisdiazoniumsalze der US-PS 3.778.270, oder sie können die nitroaromatische Zusammensetzung der GB-PS 1.547.548 aufweisen.

Die bei dem Verfahren verwendete fotoempfindliche Schicht ist vorzugsweise wäßriges Alkali, das insofern verarbeitbar ist, als es löslich und somit in wäßriger Alkalilösung, z. B. mit 1 Masse %/o  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bei  $29,4^\circ\text{C}$  90 Sekunden lang bei einem Sprühdruk von  $1,38\text{ kg/cm}^2$  entwickelt werden kann.

Vorzugsweise wird ein Element verwendet, das ein bild-erzeugendes, nichtblockendes fotopolymerisierbares Stratum auf einer abstreifbaren Unterlage enthält, wie das in der gleichfalls anhängigen US-Patentanmeldung S. N. 153.639, eingereicht am 27. Mai 1980, beschriebene. Alternativ kann, vor allem, wenn die fotopolymerisierbare Schicht klebrig ist, die übrige Oberfläche des gestützten fotopolymerisierbaren Stratums durch eine entfernbare Deckfolie geschützt werden, oder wenn das Element in Rollenform aufbewahrt wird, kann die Stratumoberfläche durch die angrenzende Rückseite der Unterlage geschützt werden. Die fotoempfindliche Zusammensetzung ist in einer Trockenschichtdicke von etwa 0,0003 Zoll ( $\sim 0,0008\text{ cm}$ ) bis etwa 0,01 Zoll ( $\sim 0,025\text{ cm}$ ) oder mehr vorhanden. Eine geeignete abstreifbare Unterlage, die vorzugsweise einen hohen Grad an Maßhaltigkeit bei Temperaturveränderungen aufweisen sollte, kann unter einer großen Vielzahl von aus Hochpolymeren bestehenden

Folien ausgewählt werden, z. B. Polyamiden, Polyolefinen, Polyestern, Vinylpolymeren und Celluloseestern, und sie kann eine Dicke zwischen 0,00025 Zoll ( $\sim 0,0006$  cm) und 0,008 Zoll ( $\sim 0,02$  cm) oder mehr haben. Eine besonders gut geeignete Unterlage ist eine transparente Polyäthylentherephthalatfolie mit einer Dicke von etwa 0,001 Zoll ( $\sim 0,0025$  cm).

Wenn die Erfindung für das Laminieren fotoempfindlicher Schichten angewandt wird, dann muß die Adhäsion ( $A_1$ ) der unbelichteten fotoempfindlichen Schicht an der Polymerunterlage die Bruchfestigkeit (B) der nicht gestützten fotoempfindlichen Schicht überschreiten. Gleichfalls muß die Adhäsion ( $A_2$ ) der nicht-belichteten fotoempfindlichen Schicht an dem Substrat die Bruchfestigkeit (B) der nicht gestützten fotoempfindlichen Schicht überschreiten. Außerdem muß, da sich die Polymerunterlage von der laminierten fotopolymerisierbaren Schicht abstreifen lassen muß, die Adhäsion ( $A_2$ ) der Fotoschicht an dem Substrat ebenfalls die Adhäsion ( $A_1$ ) an der Polymerunterlage überschreiten. Mathematisch ausgedrückt ist das:  $A_2 > A_1 > B$ . Die genaue Ausgewogenheit zwischen diesen Adhäsions- und Bruchkräften in fotoempfindlichen Systemen kann durch die Festlegung der relativen Anteile von Monomerem und Bindemittel erreicht werden.

Wie oben erläutert wurde, wird die fotoempfindliche Schicht vorzugsweise so zusammengestellt, daß sie verhältnismäßig hart und nicht-blockend ist, d. h. sie wird nicht an sich selbst oder an der Folienunterlage mit einer höheren Adhäsionsfestigkeit als die Kohäsionsfestigkeit der Schicht beträgt, festkleben. Infolgedessen ist keine Deckfolie notwendig, um das Festkleben der Schicht an der Folienunterlage im aufgerollten Zustand

des fotoempfindlichen Elementes zu verhindern. Dadurch werden Materialkosten gespart, und das Abstreifen der Deckfolie und die Beseitigung der abgestreiften Deckfolie werden überflüssig.

Wenn das Element keine entfernbare Schutzdeckfolie enthält und in Rollenform gelagert werden muß, kann ein zusätzlicher Schutz gegen Blocken wahlweise dadurch geschaffen werden, daß die Rückseite der abstreifbaren Unterlage mit einer dünnen Schicht von Ablösematerial wie Wachs oder Silikon versehen wird, um das Blocken mit dem fotopolymerisierbaren Stratum zu verhindern. Alternativ kann die Adhäsion an der beschichteten fotopolymerisierbaren Schicht auch durch Flammenbehandlung oder Bogenentladungsbehandlung der Unterlagefläche, die beschichtet werden soll, erhöht werden.

Geeignete entfernbare Schutzdeckfolien, können, wenn sie verwendet werden, aus der gleichen oben beschriebenen Gruppe der Hochpolymere ausgewählt werden und können den gleichen breiten Dickenbereich aufweisen. Eine Deckfolie aus 0,001 Zoll ( $\sim$  0,0025 cm) dickem Polyäthylen ist besonders gut geeignet. Die oben beschriebenen Unterlage- und Deckfolien bieten einen guten Schutz für die fotopolymerisierbare Widerstandsschicht.

Die fotohärtbare Schicht wird aus Polymerkomponenten (Bindemitteln), Monomerkomponenten, Initiatoren und Inhibitoren hergestellt.

Geeignete Bindemittel, die als alleinige Bindemittel oder in Kombination mit anderen verwendet werden können, umfassen die folgenden:

Polyacrylat- und alpha-Alkylpolyacrylatester, z. B. Polymethylmethacrylat und Polyäthylmethacrylat; Polyvinylester, z. B. Polyvinylacetat, Polyvinylacetat/Acrylat, Polyvinylacetat/Methacrylat und hydrolysiertes Polyvinylacetat; Äthylen/Vinylacetat-Copolymere; Polystyrol-Polymere und Copolymere, z. B. mit Maleinsäureanhydrid und Estern; Vinylidenchlorid-Copolymere, z. B. Vinylidenchlorid/Acrylonitril; Vinylidenchlorid/Methacrylat- und Vinylidenchlorid/Vinylacetat-Copolymere; Polyvinylchlorid und Copolymere, z. B. Polyvinylchlorid/Acetat; gesättigte und ungesättigte Polyurethane; synthetische Kautschuke, z. B. Butadien/Acrylonitril, Acrylonitril/Butadien/Styrol-, Methacrylat/Acrylonitril/Butadien/Styrol-Copolymere, 2-Chlorbutadien-1,3-polymere, chlorierten Kautschuk, und Styrol/Butadien/Styrol-, Styrol/Isopren/Styrol-Blockcopolymere; hochmolekulare Polyäthylenoxide von Polyglycolen mit durchschnittlichen relativen Molekülmassen von etwa 4000 bis 1 000 000, Epoxide, z. B. Epoxide, die Acrylat- oder Methacrylatgruppen enthalten; Copolyester, z. B. diejenigen, die aus dem Reaktionsprodukt eines Polymethylenglycols der Formel  $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ , worin n eine ganze Zahl von 2 bis einschließlich 10 ist, hergestellt wurden, und (1) Hexahydroterephthal-, Sebacin- und Terephthalsäuren, (2) Terephthal-, Isophthal- und Sebacinsäuren, (3) Terephthal- und Sebacinsäuren, (4) Terephthal- und Isophthalsäuren, und (5) Gemische von Copolyestern, hergestellt von den Glycolen und (i) Terephthal-, Isophthal- und Sebacinsäuren und (ii) Terephthal-, Isophthal-, Sebacin- und Adipinsäuren; Nylons oder Polyamide, z. B. N-Methoxymethylpolyhexamethylenadipamid; Celluloseester, z. B. Celluloseacetat, Celluloseacetatsuccinat und Celluloseacetatbutyrat; Celluloseäther, z. B. Methylcellulose, Äthylcellulose und Benzylcellulose; Polycarbonate; Polyvinylacetal, z. B. Polyvinylbutyral, Polyvinylformal; Polyformaldehyde.

Das Bindemittel sollte vorzugsweise ausreichend Säure- oder andere Gruppen enthalten, damit die Zusammensetzung in wäßrigem Entwickler wie oben beschrieben bearbeitet werden kann. Nützliche wäßrig-verarbeitbare Bindemittel umfassen die in der US-PS 3.458.311 und der GB-PS 1.507.704 offenbarten. Brauchbare amphotere Polymere umfassen Interpolymere, die von N-Alkylacrylamiden oder Methacrylamiden abgeleitet sind, saure filmbildende Comonomere und ein Alkyl- oder Hydroxyalkylacrylat, wie dasjenige in der US-PS 3.927.199 offenbarte, das hier unter Bezugnahme einbezogen wird.

Es empfiehlt sich, daß die fotoempfindliche Schicht relativ härter als diejenigen ist, die bisher im allgemeinen zur Verfügung standen. Durch größere Härte der Schicht wird eine bessere Maßhaltigkeit geschaffen und es ist daher weniger notwendig, für eine Unterstützung durch die Folienunterlage zu sorgen.

Geeignete Monomere, die als alleiniges Monomeres oder in Kombination mit anderen verwendet werden können, umfassen folgende: t-Butylacrylat, 1,5-Pentandioldiacrylat, N,N-Diäthylaminoäthylacrylat, Äthylenglycoldiacrylat, 1,4-Butandioldiacrylat, Diäthylenglycoldiacrylat, Hexamethylenglycoldiacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, Decamethylenglycoldiacrylat, Decamethylenglycoldimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, 2,2-Dimethylolpropandiacrylat, Glycerindiacrylat, Tripropylenglycoldiacrylat, Glycerintriacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, polyoxyäthyliertes Trimethylolpropantriacrylat und Trimethacrylat und ähnliche Verbindungen wie in US-PS 3.380.831 offenbart, 2,2-Di(p-hydroxyphenyl)-propandiacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propandimethacrylat,

Triäthylenglycoldiacrylat, Polyoxyäthyl-2,2-di-(p-hydroxyphenyl)-propandimethacrylat, Di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)-äther von Bisphenol-A, Di-(2-methacryloxyäthyl)-äther von Bisphenol-A, Di-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl)-äther von Bisphenol-A, Di-(2-acryloxyäthyl)äther von Bisphenol-A, Di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)äther von Tetrachlorobisphenol-A, Di-(2-methacryloxyäthyl)äther von Tetrachlorobisphenol-A, Di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)äther von Tetrabromobisphenol-A, Di-(2-methacryloxyäthyl)äther von Tetrabromobisphenol-A, Di-(3-methacryloxy-2-dihydroxypropyl)äther von 1,4-Butandiol, Di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl)äther von Diphenolsäure, Triäthylenglycoldimethacrylat, Polyoxypropyltrimethylolpropantriacylat (462), Äthylenglycoldimethacrylat, Butylenglycoldimethacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandioldimethacrylat, Pentaerythritoltrimethacrylat, 1-Phenyläthylen-1,2-dimethacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat, Trimethylolpropantrimethacrylat, 1,5-Pentandioldimethacrylat, Diallylfumarat, Styrol, 1,4-p-Dihydroxybenzoldimethacrylat, 1,4-Diisopropenylbenzol und 1,3,5-Triisopropenylbenzol.

Außer den oben genannten äthylenisch ungesättigten Monomeren kann die fotohärtbare Schicht auch mindestens eine der folgenden durch freie Radikale initiierten, kettentragenden, Additions-polymerisierbaren, äthylenisch ungesättigten Verbindungen mit einer relativen Molekülmasse von mindestens 300 enthalten. Bevorzugte Monomere dieses Typs sind ein Alkylen- oder ein Polyalkylenglycoldiacrylat, das aus einem Alkylen glycol mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen hergestellt wurde, oder ein Polyalkylenätherglycol mit 1 bis 10 Ätherverknüpfungen, sowie die in der US-PS 2.927.022 offenbarten, z. B. diejenigen mit zahlreichen Additions-polymerisierbaren äthylenischen Verknüpfungen,

vor allem, wenn diese als Terminalverknüpfungen vorhanden sind. Besonders bevorzugt werden diejenigen, in den wenigstens eine oder vorzugsweise die meisten derartigen Verknüpfungen mit einem doppelt gebundenem Kohlenstoff konjugiert sind, einschließlich Kohlenstoff doppelt gebunden an Kohlenstoff und an solche Heteroatome wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Hervorragend sind die Stoffe, in denen die äthylenisch ungesättigten Gruppen, besonders die Vinylidengruppen, mit Ester- oder Amidstrukturen konjugiert sind.

Bevorzugte, freie Radikale erzeugende Additionspolymerisations-Initiatoren, die durch aktinisches Licht aktiviert und thermisch bei und unter 185 °C inaktiviert werden können, umfassen die substituierten und unsubstituierten polynuclearen Chinone, bei denen es sich um Verbindungen mit zwei intracyclischen Kohlenstoffatomen in einem konjugierten carbocyclischen Ringsystem handelt, z. B. 9,10-Anthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Chloranthrachinon, 2-Methylanthrachinon, 2-Äthylanthrachinon, 2-tert-Butylanthrachinon, Octamethylanthrachinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Phenanthrenchinon, 1,2-Benzanthrachinon, 2,3-Benzanthrachinon, 2-Methyl-1,4-Naphthochinon, 2,3-Dichloronaphthochinon, 1,4-Dimethylanthrachinon, 2,3-Dimethylanthrachinon, 2-Phenylanthrachinon, 2-3-Diphenylanthrachinon, Natriumsalz von Anthrachinon-alpha-sulfonsäure, 3-Chlor-2-methylanthrachinon, Retenachinon, 7,8,9,10-Tetrahydronaphthacenchinon und 1,2,3,4-Tetrahydrobenz(a)anthrocen-7,12-dion.

Andere, gleichfalls brauchbare Fotoinitiatoren, wenn auch einige davon bei Temperaturen von nur 85 °C thermisch aktiv sein können, werden in der US-PS 2.760.863 beschrieben und umfassen vicinale Ketaldonylalkohole

wie Benzoin-, Pivaloin-, Acyloinäther, z. B. Benzoinmethyl- und-äthyläther; *d*-Kohlenwasserstoff-substituierte aromatische Acyloine, einschließlich *d*-Methylbenzoin, *d*-Allylbenzoin und *d*-Phenylbenzoin. Fotoreduzierbare Farbstoffe und Reduktionsmittel, wie sie in den US-PSn: 2.850.445; 2.875.047; 3.097.096; 3.074.974; 3.097.097 und 3.145.104 offenbart werden, sowie Farbstoffe der Phenazin-, Oxazin- und Chinonklassen; Michler's Keton, Benzophenon, 2,4,5-Triphenylimidazolyldimere mit Wasserstoffdonatoren und Gemische davon, wie sie in den US-PSn: 3.427.161; 3.479.185 und 3.549.367 beschrieben werden, können als Initiatoren verwendet werden. In Verbindung mit Fotoinitiatoren und Fotoinhibitoren sind auch Sensibilisatoren nützlich, die in der US-PS 4.162.162 erläutert werden.

Thermische Polymerisationsinhibitoren, die in fotopolymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet werden können, sind: p-Methoxyphenol, Hydrochinon und alkyl- und aryl-substituierte Hydrochinone und Chinone, tert-Butylcatechol, Pyrogallol, Kupferresinat, Naphthylamine,  $\beta$ -Naphthol, Kupfer(I)-chlorid, 2,6-di-tert-Butyl-p-cresol, Phenothiazin, Pyridin, Nitrobenzol und Dinitrobenzol, p-Toluchinon und Chloranil. Als Wärmepolymerisationsinhibitoren sind auch die in US-PS 4.168.982 beschriebenen Nitroverbindungen.

Verschiedene Farbstoffe und Pigmente können zur Verbesserung der Sichtbarkeit des Widerstandsbildes zugesetzt werden. Jedes verwendete Farbmittel sollte jedoch vorzugsweise durchlässig für die angewandte aktinische Bestrahlung sein.

### B. Substratelement

Im allgemeinen sind geeignete Substrate für das die Herstellung gedruckter Schaltungen betreffende erfindungsgemäße Verfahren diejenigen, die mechanische Festigkeit, chemische Beständigkeit und gute dielektrische Eigenschaften aufweisen. So sind die meisten Plattenstoffe für gedruckte Schaltungen hitzehärtbare oder thermoplastische Harze, gewöhnlich mit einem Verstärkungsmittel kombiniert. Hitzehärtbare Harze mit Verstärkungsfüllstoffen werden gewöhnlich für starre Platten verwendet, wogegen thermoplastische Harze oder Verstärkungen im allgemeinen für flexible Schaltungsplatten Verwendung finden. Keramisch und dielektrisch beschichtete Metalle sind ebenfalls vorteilhaft.

Die typische Plattenkonstruktion besteht aus Kombinationen wie Phenol- oder Epoxidharzen auf Papier oder einem Papier-Glas-Verbundstoff sowie Polyester, Epoxid, Polyimid, Polytetrafluoräthylen oder Polystyrol auf Glas. In den meisten Fällen ist die Platte mit einer dünnen Schicht elektrisch leitenden Metalls plattiert, wovon Kupfer das bei weitem gebräuchlichste ist.

Geeignete Substrate für das die Herstellung lithographischer Druckplatten betreffende erfindungsgemäße Verfahren sind diejenigen mit mechanischer Festigkeit und Oberflächen, die sich in der Hydrophilizität oder der Oleophilizität von den Oberflächen der darauf laminierten übertragenen fotoempfindlichen Flächen unterscheiden. Derartige Substrate werden in der US-PS 4.072.528 beschrieben. Wenn auch zahlreiche Substrate dem vorgesehenen Zweck entsprechen, so werden doch die in der US-PS 3.458.311 offenbarten dünnen anodisierten Aluminiumplatten besonders bevorzugt.

Wie oben bereits erläutert wurde, muß die Adhäsion der unbelichteten fotoempfindlichen Schicht an den Substraten wie Kupfer oder Aluminium ( $A_2$ ) größer sein als ihre Bruchfestigkeit (B) und ihre Adhäsion an der Unterlage ( $A_1$ ). Ein hoher Wert für  $A_2$  wird auch für viele der erfindungsgemäßen Anwendungsmöglichkeiten gebraucht, bei denen die fotoempfindliche Schicht während der Einwirkung harter chemischer oder mechanischer Bedingungen an dem Substrat haften bleiben muß.

Die für das erfindungsgemäße Verfahren verwendeten Substrate für gedruckte Schaltungen müssen sauber und frei von allen Fremdstoffen sein, damit derartige Stoffe nicht das Benetzen und Kleben an der Oberfläche beeinträchtigen können. Aus diesem Grund wird es häufig erforderlich sein, Substrate für gedruckte Schaltungen vor dem Laminieren mit Hilfe eines oder mehrerer der im Fachgebiet zur Herstellung gedruckter Schaltungsplatten bekannten Reinigungsverfahren zu säubern.

Die jeweilige Reinigungsmethode hängt von der Art der Verschmutzung ab - organische, Partikel oder metallische. Zu derartigen Methoden gehört das Entfetten mit Lösungsmitteln und Lösungsmittlemulsionen, das mechanische Abbürsten, Eintauchen in Alkali, Ansäuerung und dergleichen, worauf Abspülen und Trocknen folgen.

Die entsprechende Sauberkeit kann sehr einfach durch den Uniform Water Film Test bestimmt werden, bei dem das Substrat in Wasser eingetaucht, aus dem Wasser entnommen und dann die Plattenoberfläche betrachtet wird. Wenn ein einheitlicher Wasserfilm zu sehen ist, ist die Platte ausreichend sauber, zeigt sich aber ein diskontinuierlicher streifiger Film oder wurden große Tropfen gebildet,

dann ist die Platte für die Verwendung in dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht sauber genug.

#### C. Behandlung des Substrates vor der Lamination

In dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die thermoplastische Schicht mit Hilfe von Andruckwalzen auf das Substrat laminiert. Bei den meisten Anwendungsfällen und vor allem bei der Herstellung von gedruckten Schaltungsplatten aus herkömmlichen Fotowiderstandelementen muß die fotoempfindliche Schicht des Elementes in einer solchen Weise auf die Substratplatte laminiert werden, daß die Schicht fest daran ohne Einschlüsse und andere Phasendiskontinuitäten wie eingeschlossene Luft oder Flüssigkeiten haftet. Gereinigte Flächen werden möglicherweise unmittelbar nach der Reinigung wieder schnell unbrauchbar, z. B. durch Oxydation oder Staub. Daher wird bei einer bevorzugten Ausführung der Erfindung die Oberfläche des Substrates unmittelbar vor der Laminierung zur Verbesserung der Adhäsion zwischen der fotoempfindlichen Schicht und dem Substrat durch die folgenden Schritte behandelt:

- a) Auftragen einer dünnen Schicht inerter Flüssigkeit auf die Substratoberfläche unmittelbar vor dem Auf-laminieren der fotoempfindlichen Schicht; und
- b) Entfernen der dünnen Flüssigkeitsschicht von der Substratoberfläche durch Verdampfen und/oder Absorption in die fotoempfindliche Schicht.

In der entsprechenden gleichfalls eingereichten US-Patentanmeldung S. N. 153.638, eingereicht am 27. Mai 1980, handelt es sich bei der inerten Flüssigkeit um ein Nichtlösungsmittel in bezug auf die thermoplastische Schicht. In einer verwandten Behandlungsmethode, die in der gleichfalls eingereichten US-Patentanmeldung S. N. 153.637, eingereicht am 27. Mai 1980, beschrieben wird,

wird die dünne Schicht der inerten Flüssigkeit auf die Substratoberfläche dadurch aufgebracht, daß die Oberfläche bei einer unter dem Kondensationspunkt der Flüssigkeit liegenden Temperatur mit einem Dampf oder einer gasförmigen Dispersion der Flüssigkeit in Berührung gebracht wird. Die zur Bildung des Filmes verwendete inerte Flüssigkeit kann auch auf andere Weise aufgebracht werden, zum Beispiel durch Aufstreichen, Auftupfen, Zerstäubungsspray oder durch Aufwalzen unter Verwendung von perforierten porösen Walzen.

Die dünne Flüssigkeitsschicht sollte mindestens 30 Prozent der Substratoberfläche, auf die das Polymere auf laminiert werden soll, und vorzugsweise wenigstens 80 % bedecken. Eine im wesentlichen vollständige Bedeckung wird natürlich am besten sein.

Da die Erfindung vorzugsweise in ein kontinuierliches Verfahren, bei dem die Folienunterlage kurz nach der Lamination entfernt wird, integriert wird, sollte die Flüssigkeitsschicht nur so dick sein, daß die Adhäsion am Substrat fast sofort erfolgt. So sollte die Flüssigkeit nicht die Oberfläche des Substrates überfluten, wie es in der US-PS 4.069.076 beschrieben wird. Übermäßige Flüssigkeit beeinträchtigt die sofortige Adhäsion und dringt außerdem in die normalerweise in einem Substrat für gedruckte Schaltungen vorhandenen sich miteinander verbindenden Hohlräume ein und stellt somit eine Verunreinigung bei den anschließenden Bearbeitungsvorgängen dar.

In der Praxis sollte die dünne Flüssigkeitsschicht so dünn wie irgend möglich sein, um Luft von der Grenzfläche zu verdrängen und die Adhäsion der fotoempfind-

lichen Schicht zu unterstützen. Wenn auch die Schichtdicke in den einzelnen Fällen etwas variieren wird, was von der Beschaffenheit der Flüssigkeit und den Auftragsbedingungen abhängt, so wird es im allgemeinen bevorzugt, daß sie dünner als in den, dem bisherigen Stand der Technik entsprechenden Verfahren ist, z. B. 1 bis 50  $\mu\text{m}$  beträgt, wobei die durchschnittliche Schichtdicke etwa 30  $\mu\text{m}$  ist, oder ein bevorzugter Bereich zwischen etwa 10 und etwa 50  $\mu\text{m}$  liegt.

Ein wesentlicher Aspekt der Substratbehandlung ist, daß die aufgebrachte dünne Flüssigkeitsschicht im wesentlichen von der Grenzfläche zwischen der fotoempfindlichen Schicht und dem Substrat während des nachfolgenden Laminiervorganges verdrängt wird. Das geschieht vorwiegend durch Diffusion in die laminierte Polymerschicht. Die genaue Methode, durch die der dünne Flüssigkeitsfilm verdrängt wird, ist natürlich eine Funktion der Flüssigkeit und der Beschaffenheit der verwendeten fotoempfindlichen Schicht und des verwendeten Substrates. Wenn eine etwas flüchtigere Flüssigkeit in Verbindung mit beheizten Laminierwalzen verwendet wird, kann die Beseitigung des Flüssigkeitsfilms teilweise durch Verdunstung erfolgen. Werden andererseits eine weniger flüchtige Flüssigkeit und/oder kühlere Walzen eingesetzt, dann wird geringere Verdunstung stattfinden, und die Entfernung des Flüssigkeitsfilms wird in größerem Ausmaß durch Absorption in die laminierte Polymerschicht erfolgen. Offensichtlich findet bei der Verwendung von nicht-flüchtigen Flüssigkeiten die Entfernung des Flüssigkeitsfilms im wesentlichen durch Absorption statt. Der genaue Mechanismus, mit dessen Hilfe der Flüssigkeitsfilm entfernt wird, ist nicht kritisch.

Mit Hilfe der oben erläuterten Dünnschicht-Behandlung kann das feste Anhaften selbst relativ harter thermoplasti-

scher Schichten an Substraten erzielt werden. Natürlich muß das Substrat sauber sein. Die Integration des Reinigungsvorganges mit dem Laminiervorgang garantiert die geforderte Sauberkeit. Ohne das Vorhandensein dieses Filmes während der Lamination würde die Schicht nicht sofort an dem Substrat haften.

Es empfiehlt sich, den Vorreinigungsvorgang in der integrierten Form auszuführen, wie sie in der gleichfalls anhängigen US-Patentanmeldung S. N. 153.636, eingereicht am 27. Mai 1980, beschrieben wird.

#### D. Abschneiden

Wenn die sich vorwärts bewegenden Substratelemente in einer solchen Weise aneinander stoßen, daß im wesentlichen kein Platz zwischen der Hinterkante der vorausgehenden Platte und der Vorderkante der nachfolgenden Platte bleibt, führt die einfache Anlegung einer längs wirkenden Zugspannung dazu, daß die Schicht gleichzeitig von der Hinterkante der vorausgehenden Platte und der Vorderkante der nachfolgenden Platte abgeschnitten wird. Wenn andererseits ein solcher Abstand zwischen aufeinander folgenden Platten vorhanden ist, daß eine "Brücke" von fotoempfindlicher Schicht die Lücke zwischen der Hinterkante der vorausgehenden Platte und der Vorderkante der folgenden Platte überspannt, dann müssen die beiden Kanten getrennt abgeschnitten werden. In diesem Fall wird die Zugspannung zum Abschneiden der Vorderkante der Platten vorzugsweise so angelegt, daß die Folienunterlage von der Schicht beim Austreten des laminierten Substratelementes aus dem Spalt der Laminiervälzen entfernt wird, indem die Folie in der Längsachse der vorrückenden Schicht in einem stumpfen Winkel zurückgebogen wird, wobei der Biegeradius nur so groß ist, daß die Bruchfestigkeit der Schicht an der Vorderkante des Substratelementes überschritten wird.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird anschließend ausführlicher anhand von Beispielen und unter Bezugnahme auf die beigelegten Zeichnungen erläutert.

Beispiel I - Widerstand-Eigenschaften

Eine Rolle von Fotowiderstandfilm ohne Deckfolie wird wie folgt hergestellt:

Es wird eine fotoempfindliche Beschichtungslösung mit folgender Zusammensetzung zubereitet:

Komponente	Massetteile
(a) 1:1 Copolymer von Styrol und Maleinsäureanhydrid, teilweise verestert mit Isobutylalkohol; relative Molekülmasse ca. 20 000; Säurezahl ca. 180	40
(b) Terpolymer, bestehend aus 17 % Äthylacrylat, 71 % Methylmethacrylat, und 12 % Acrylsäure; rel. Molekülmasse ca. 300 000; Säurezahl ca. 105	12,6
(c) Interpolymer, bestehend aus 40 % N-tert-Octylacrylamid, 34 % Methylmethacrylat, 16 % Acrylsäure, 6 % Hydroxypropylmethacrylat; und 4 % t-Butylaminoäthylmethacrylat, rel. Molekülmasse ca. 50 000	5
(d) Polyoxyäthyliertes Trimethylolpropantriacylat (20 Mol Äthylenoxid) (rel. Mol. Masse 1162)	10
(e) Trimethylolpropantriacylat	12,5
(f) Benzophenon	4
(g) 4,4'-Bis(dimethylamino)benzophenon (Michler's Keton)	0,7
(h) 2,2'-Bis(2-chlorphenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol	3

(i) Leuko-Kristallviolett	0,4
(j) Benzotriazol	0,2
(k) 1,4,4-Trimethyl-2,3-diazobicyclo- $\left[3.2.2\right]$ - non-2-en-2,3-dioxid	0,06
(l) Victoria-Grün (C. I. Pigment Green 18)	0,03
(m) Methylenchlorid	200
(n) Methanol	15

In der obigen Beschichtungslösung sind 13 Masseteile Polyäthylenperlen dispergiert, von denen 85 % einen Durchmesser unter 10  $\mu\text{m}$  haben und 15 % zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$  liegende Durchmesser haben. Das Gemisch wird auf eine 0,00127 cm dicke Polyäthylenterephthalat-Bahn aufgetragen, die auf ihrer Rückseite mit einer dünnen Schicht eines Gemischs aus Carnuba-Wachs und Poly(vinylidenchlorid) versehen ist. Die fotopolymerisierbare Schicht wird bis zu einer Trockendicke von 0,00254 cm getrocknet, und etwa 30,5 Meter des getrockneten beschichteten Elements werden zu einer Rolle aufgewickelt.

#### Ausführliche Beschreibung der Zeichnung

In Fig. 1 der Zeichnung wird jedes Glied einer Reihe von Substratelementen (Platten) für gedruckte Schaltungen 1 mechanisch in einer kontinuierlichen Weise auf einem Rollenförderer durch eine Reinigungskammer 3 geleitet, in der die obere und untere kupfer-plattierte Fläche davon durch mechanisches Abscheuern unter einem starken Wasserstrahl gereinigt werden. Die Platten bestehen aus glasfaserverstärktem Epoxidharz. Die gereinigten Substratplatten werden weiter durch Führungswalzen 5 transportiert, die wie der Uniform Water Film Test ergeben hat, sauber sind, mit deren Hilfe die Seiten der Platten genau ausgerichtet werden. Aus den Führungswalzen 5 tritt jede ausgerichtete Substratplatte aus und wird zwischen Flüssigkeits-Auftragswalzen 6 hindurchgeleitet, in die Dünnschichtflüssigkeit (im vor-

liegenden Fall 30 % Äthanol/Wasser-Lösung) durch Leitung 7 in das Innere der hohlen Auftragswalzen 6 zugeführt wird. Die Auftragswalzen 6 bestehen vorzugsweise aus einem, in einem regelmäßigen Muster perforierten Metallkern, auf dem sich eine harte poröse Polyäthylenmanschette befindet, die mit einem Baumwolltuch bezogen ist, durch die die Dünnschichtflüssigkeit läuft und auf die Substratplatten aufgetragen wird. Der Flüssigkeitsspiegel innerhalb der Auftragswalzen 6 ist durch eine Auslaßleitung 8 auf festem Niveau begrenzt. Die Flüssigkeitsschichten haben eine Dicke von 10 bis 50  $\mu\text{m}$ . Die Platte, deren beide Flächen mit einer dünnen Flüssigkeitsschicht überzogen sind, wird dann zu einer Gruppe von oberen und unteren Zuführwalzen 9 geführt, von denen jede die ungeschützte Oberfläche einer kontinuierlich gestützten, fotoempfindlichen Schicht 11 an die dünne Flüssigkeitsschicht auf dem Substratelement heranbringt. Ein bevorzugter Walzenantrieb für den Vorschub der Substratelemente wird in der gleichfalls anhängigen US-Patentanmeldung S. N. ... (PD-1899), eingereicht am 17. Februar 1981, auf die hier verwiesen wird, beschrieben.

Wahlweise Zuführwalzen 9 führen die fotoempfindlichen Schichten ohne nennenswerten Druck an die Oberflächen des Substratelementes heran, unmittelbar bevor die Schicht und das Substrat zu dem Spalt der Laminierwalzen gelangen. Alle überschüssige Flüssigkeit wird von der Substratoberfläche entfernt, indem eine Perle am Spalt beim Durchlaufen des Elementes zwischen den Zuführwalzen 9 gebildet wird. Auf diese Weise wird Feuchtigkeit zwischen der Flüssigkeitsschicht und dem Substrat zurückgehalten, und die Wärmeeinwirkung wird auf die kurze Zeitspanne innerhalb des Spaltes beschränkt. Im Falle eines Stillstandes wird der Umfang der fotoempfindlichen Schicht, die thermischem Abbau ausgesetzt ist,

Die Zuführwalzen 9 sind mechanisch mit dem für den Vorschub der Platten 1 benutzten Mechanismus in einer solchen Weise verbunden, daß die Platten bei ihrem Eintritt in die Zuführwalzen 9 aneinander geschoben werden und daher keine nennenswerte Brückenbildung durch den Film 11 zwischen den Hinter- und Vorderkanten jeder Platte stattfinden kann. Die wie in Beispiel 1 beschriebenen hergestellten gestützten fotoempfindlichen Schichten werden von Transportwalzen 12 zugeführt. Die aneinander stoßenden Platten 1 mit den darauf befindlichen gestützten fotoempfindlichen Schichten 11 werden dann durch die Spalten beheizter Laminierwalzen 13 vorwärtsbewegt, in denen die fotoempfindliche Schicht 11 Druck und Hitze ausgesetzt wird, durch die die dünne Flüssigkeitsschicht von dem Substrat durch Absorption in die fotoempfindliche Schicht entfernt wird. Die Temperatur der Oberfläche der Laminierwalzen beträgt etwa 230 °F, und die lineare Geschwindigkeit der Platten durch den Laminator beträgt etwa 6 Fuß je Minute. Die Laminierung ist etwa 40 Sekunden nach dem Reinigen der Platte beendet. Ein bevorzugter Betätigungs-Kurbelmechanismus zum Öffnen und Schließen der Laminierwalzen wird in der gleichfalls anhängigen US-Patentanmeldung S. N. (PD-1900), eingereicht am 17. Februar 1981, auf die hier verwiesen wird, beschrieben.

Die laminierten Platten 1, die immer noch aneinander stoßen, werden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit zwischen Keilen 15 hindurchbefördert. Am Ausgang der Keile 15 wird die Poly(äthylenterephthalat)-Bahn 17 an der Außenfläche des kontinuierlichen Films gleichmäßig von dem Substrat in einem stumpfen Winkel (hier 150°) zurückgezogen, wodurch die fotoempfindliche Schicht in einer geraden Linie längs der Vorderkante der Platte 1 abgeschnitten wird. Die Bahn 17 wird durch die Wirkung von Aufnahmewalzen 19 und die Vorschubwirkung der Platte zurückgezogen. Ein bevorzugter Dorn-Schleifkupplungs-

mechanismus für die Aufrechterhaltung der richtigen Spannung an der Aufnahmewalze wird in der gleichfalls anhängigen US-Patentanmeldung S. N. (PD-1901), eingereicht am 17. Februar 1981, auf die hier verwiesen wird, beschrieben.

Je weiter die Substratplatte 1 aus den Keilen 15 austritt, umso mehr wird fortlaufend fotoempfindliche Schicht freigelegt, bis die Platte zu einem Paar kupplungsgetriebenen Schneidwalzen 21 gelangt, die sie an ihren Seiten erfassen und sich mit einer höheren Geschwindigkeit drehen als die lineare Geschwindigkeit der vorrückenden Platte beträgt, bis sie die Plattenseiten festhalten. Die Schneidwalzen laufen dann mit Hilfe einer Schleifkupplung, die den Unterschied in den Antriebsgeschwindigkeiten ausgleicht, mit der linearen Geschwindigkeit der Platte. Die Schneidwalzen 21 üben eine Zugspannung auf die Schichten aus, die dazu führt, daß die thermoplastischen Schichten an der Hinterkante der Platte bei deren Austritt aus den Keilen 15 glatt abgeschnitten wird. Ein alternative und eher bevorzugte Einrichtung für das Festhalten des laminierten und abgeschnittenen Substratelementes wird in der US-Patentanmeldung S. N. (PD-1902), eingereicht am 17. Februar 1981, auf die hier verwiesen wird, beschrieben. Wenn das Abschneiden der Hinterkante beendet ist, wodurch die vorausgehenden und nachfolgenden Platten in der Reihe getrennt werden, ist die laminierte Platte für die Schaltungsherstellung nach herkömmlichen Fotowiderstandstechniken fertig.

Fig. 2 ist eine schematische Darstellung im Querschnitt einer bevorzugten Methode zur Durchführung des erfindungsgemäßen Laminierungsschrittes, bei der nach dem Aufbringen eines dünnen Flüssigkeitsfilmes 100 die an

der Folienunterlage 104 anhaftende fotoempfindliche Schicht 102 auf das Substrat 106, das mit einer dünnen Kupferschicht 107 beschichtet ist, durch Hindurchleiten durch die Laminierwalzen 108 und 110 laminiert wird. Die Festigkeit der Klebverbindung ( $A_2$ ) zwischen der Kupferschicht 107 des Substrates und der fotoempfindlichen Schicht 102 überschreitet die Festigkeit der Klebverbindung ( $A_1$ ) zwischen der fotoempfindlichen Schicht 102 und der Unterlage 104.

Fig. 3 ist eine schematische Darstellung im Querschnitt einer bevorzugten Methode für das Abschneiden der Vorderkante des laminierten Substrates 106, bei der die vorrückenden Substrate in der Reihe einen Abstand aufweisen. Nach dem Verlassen der Laminierwalzen werden die Unterlage 104 und die fotoempfindliche Schicht 102 in einem stumpfen Winkel und mit einem kleinen Radius über den Keil 112 so zurückgezogen, daß die Bruchfestigkeit (B) der fotoempfindlichen Schicht 102 an der Vorderkante des Substrates 106 überschritten wird, wodurch die Schicht 102 an der Vorderkante von Substrat 106 abbricht, wie es in Fig. 3B gezeigt wird. Für diesen Vorgang ist  $A_1$  größer als  $A_2$ , das einerseits größer als B ist.

Fig. 4 ist eine schematische Darstellung im Querschnitt der Methode für das Abschneiden der Hinterkante des laminierten Substrates 106, wenn die vorrückenden Substrate in der Reihe einen Abstand aufweisen. Beim Entfernen der Unterlage von der Hinterkante von Substrat 106 wird eine längsgerichtete Zugspannung senkrecht zur Hinterkante, d. h. parallel zum Vorschub und in dessen Richtung, durch Ziehen an der Vorderkante des Substrates so angelegt, daß die Bruchfestigkeit (B) der fotoempfindlichen Schicht 102 an der Hinterkante überschritten wird.

Obwohl das oben beschriebene erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich ausgeführt wird, wird man erkennen, daß das Verfahren ebenso gut intermittierend durchgeführt werden kann.

Es empfiehlt sich, daß die in dem Verfahren verwendete thermoplastische Schicht relativ härter als die meisten fotoempfindlichen Schichten ist. Durch die Härte wird die Schicht auch verhältnismäßig spröde, d. h. die Schicht verliert unter starker Scherung offensichtlich durch eine Verminderung der Viskosität an Festigkeit, wodurch die Schicht eine gedehnte Beschaffenheit aufweist. Das Verfahren nutzt insofern diesen Vorteil, als die Schicht nach der Dehnung der Schicht nach dem Laminieren an der Substrathinterkante bricht und sich nicht beliebig ausdehnt und unregelmäßig bricht, wie es bei weichen Schichten der Fall sein würde.

Nach einem bevorzugten Aspekt wird das Verfahren gleichzeitig auf beiden Seiten der Reihe der Substrate ausgeführt, so daß die fotopolymerisierbare Schicht auf beide Seiten der Substrate auflaminiert wird. In diesem Fall ist es besonders wichtig, daß keine Flüssigkeit in den Hohlräumen des Substrates vorhanden ist, damit nicht die Laminationswärme die Flüssigkeit verdampft und dazu führt, daß sich die "Zelte" von fotoempfindlicher Schicht über den Hohlräumen in dem Substrat ausdehnen und platzen. Es empfiehlt sich auch, daß die Reihe der Substrate so dicht ist, daß die federgespannten Laminierwalzen, die normalerweise für die Lamination verwendet werden, zwischen den Substraten nicht aufeinander laufen können. Dadurch wird das Verkleben der beiden, sich zwischen aufeinanderfolgenden Substraten erstreckenden fotopolymerisierbaren Schichten verhindert, das heißt die "Gelenke" zwischen aufeinanderfolgenden Substraten, da ein solches Verkleben möglicherweise das Selbst-Abschneiden der Vor-

derkante beim Entfernen der Unterlagefolie stören wird. Alternativ kann der Druck an den Laminierwalzen reduziert werden, um das Verkleben der Schicht auf ein Mindestmaß zu senken. Es wird jedoch bevorzugt, daß die "Gelenkigkeit" selbst zur Erleichterung der Selbst-Abschneidefunktion auf einem Mindestwert gehalten wird.

#### Beispiel II - Herstellung einer lithographischen Druckplatte

Eine fotoempfindliche Beschichtungsmischung wurde hergestellt und wie in Beispiel I aufgetragen, nur wurden anstelle der dabei verwendeten Perlen 16 Masseteile Polyäthylenperlen von 1 Mikrometer (Microfine VIII - F. Gold, Warenzeichen der Dura Commodities Corporation, Harrison, N. Y.) in der Beschichtungslösung dispergiert. Die Oberfläche einer 0,023 cm dicken Aluminiumplatte wurde mit Wolframkarbidbürsten in Wasser unter Verwendung des Mechanischen Reinigungssystems Chemcut, Modell 107 (Warenzeichen der Chemcut Corporation, State College, PA) abgebürstet, und die gescheuerte Oberfläche wurde mit der fotoempfindlichen Schicht laminiert und die Schicht wie in Beispiel I beschrieben abgeschnitten.

Die laminierte und abgeschnittene Platte wurde belichtet, indem die fotoempfindliche Schicht 60 Sekunden lang durch ein Halbton- und Zeilendiapositiv UV-Strahlung von einer 2000 W Impuls-Xenon-Lichtbogenquelle in einem Flip-Top-Plattengerät ausgesetzt wurde. Die unbelichteten Flächen wurden vollständig durch Entwicklung in einer 1 %igen wässrigen Lösung von Natriumcarbonat entfernt, um ein Halbton-Polymerbild mit komplementären Bildbereichen von blanker Aluminiumoberfläche zu erhalten. Die entstandene lithographische Druckplatte wurde wie üblich mit Lydel Finishing Solution (LDFS) (Warenzeichen von E. I. du Pont de Nemours and Company, Wil-

mington, DE) gummiert und auf einer Offset-Druckpresse, Modell 380 von A. B. Dick angebracht. Unter Anwendung herkömmlicher Druck- und Kopierlösungen konnten von der Druckplatte mindestens 3500 Kopien in guter Qualität hergestellt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Integriertes Laminationsverfahren zum Aufbringen einer durchgehenden Schicht aus einer lichtempfindlichen Zusammensetzung auf die Oberfläche eines jeden Teils einer Serie von Substratelementen und zum Abschneiden der Schicht von zumindest einer der Querkanten der beschichteten Substratelemente, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
  - a) Vorrücken einer durchgehenden Schicht aus einer lichtempfindlichen organischen Polymerzusammensetzung, wobei die Schicht auf einer Seite lediglich durch einen abstreifbaren Polymerfilm getragen wird, und weiter Vorrücken der getragenen Schicht und eines ersten Substratelements zum Walzenspalt eines Satzes von Aufpreßwalzen;
  - b) in Berührung bringen mit der Oberfläche des Substratelements innerhalb des Walzenspalts unter Druck, um so das Aufbringen der Schicht auf der Oberfläche des Substratelements zu bewirken;
  - c) Wahlweises Entfernen des stützenden Films von der Schicht, nachdem das beschichtete Substrat aus dem Spalt der Beschichtungswalzen ausgetreten ist und weiteres Vorwärtsbewegen des beschichteten Substratelements, bis der stützende Film vollständig von der aufgewalzten Schicht entfernt ist.
  - d) Strecken des bewalzten Substratelements in Richtung seiner Längsachse und in seiner Bewegungsrichtung bis zur Bruchfestigkeit der bewalzten Schicht und, wenn der tragende Film den Endrand des Substrats erreicht hat, Strecken senkrecht zur Vorwärtsbewegung, und

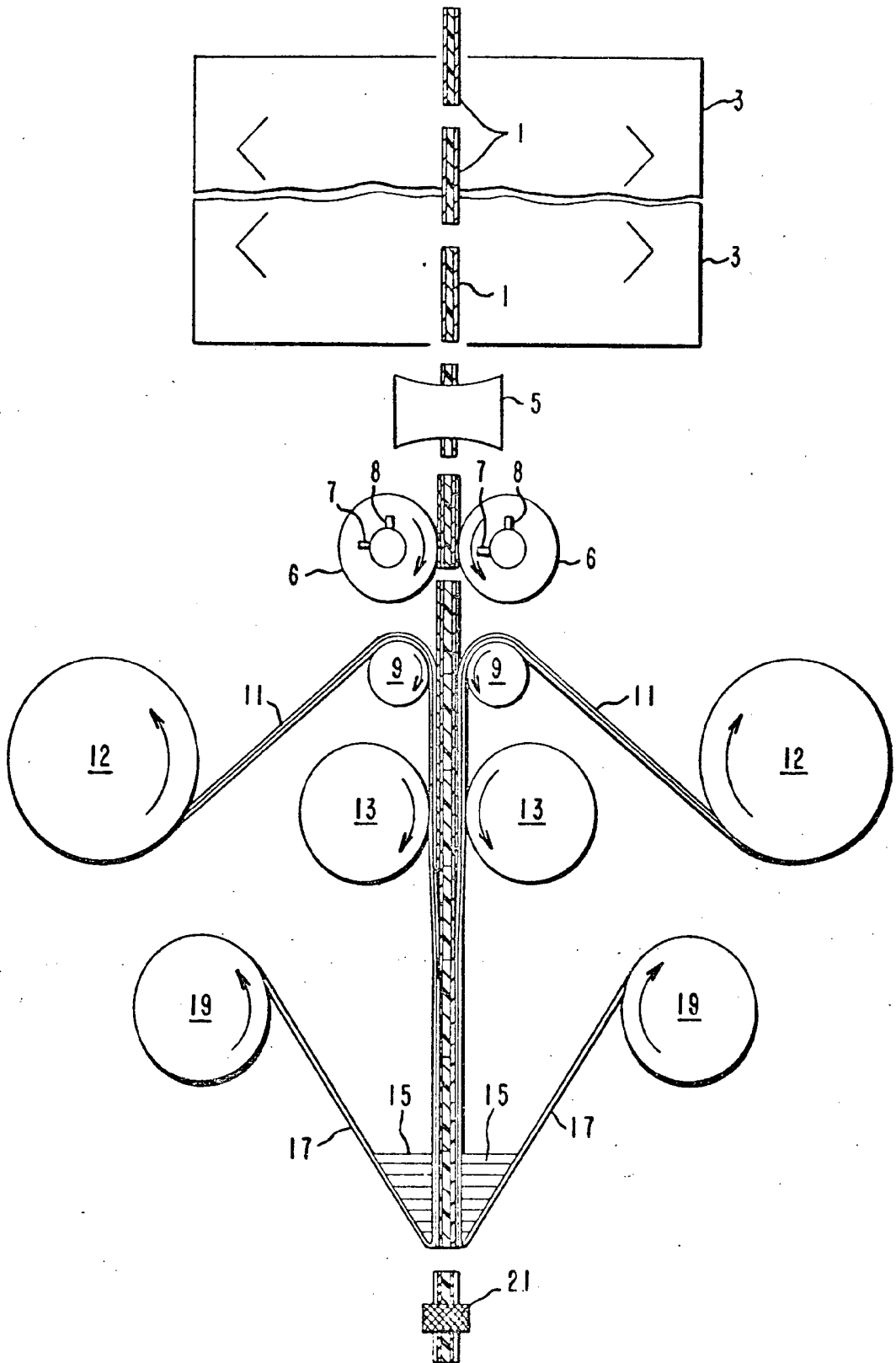
- c) Wiederholen der Folge der Verfahrensschritte a bis d bezüglich der nachfolgenden Substratelemente der Serie.
2. Integriertes Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet durch folgende Verfahrensschritte:
- a) Vorrücken einer durchgehenden Schicht aus einer lichtempfindlichen organischen Polymerzusammensetzung, wobei die Schicht auf einer Seite lediglich durch einen abstreifbaren Polymerfilm getragen wird, und weiteres Vorrücken der getragenen Schicht und eines ersten Substratelements zum Walzenspalt eines Satzes von Aufpreßwalzen;
- b) In Berührung bringen mit der Oberfläche des Substratelements innerhalb des Walzenspaltes unter Druck, um so das Aufbringen der Schicht auf der Oberfläche des Substratelements zu bewirken;
- c) Entfernen des stützenden Films von der Schicht, nachdem das beschichtete Substrat aus dem Spalt der Beschichtungswalzen ausgetreten ist und weiteres Vorwärtsbewegen des beschichteten Substratelements, bis der stützende Film vollständig von der aufgewalzten Schicht entfernt ist;
- d) Strecken des bewalzten Substratelements in Richtung seiner Längsachse und in seiner Bewegungsrichtung bis zu Bruchfestigkeit der bewalzten Schicht und, wenn der tragende Film den Endrand des Substrats erreicht hat, Strecken senkrecht zur Vorwärtsbewegung; und
- c) Wiederholen der Folge der Verfahrensschritte a bis d bezüglich der nachfolgenden Substratelemente der Serie.

3. Verfahren nach Punkt 2, gekennzeichnet dadurch, daß zwischen den Substratelementen einer Serie jeweils ein Abstand vorhanden ist, wobei die Führungskante eines jeden Elements während des Verfahrensschrittes c) abgeschnitten wird, und zwar indem der Film entlang der Längsachse der vorwärtsbewegten Schicht in einem stumpfen Winkel abgebogen wird, wobei der Biegeradius ausreichend klein ist, damit die Bruchfestigkeit des Bandes an der Führungskante des Substratelements überschritten wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die nicht abgestützte Oberfläche der abgestützten Schicht und die Oberfläche des zu beschichtenden Substratelements unmittelbar vor dem Verfahrensschritt b) ohne Druck miteinander in Berührung gebracht werden.
5. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß vor dem Verfahrensschritt b) auf die Oberfläche des Substratelements eine dünne Schicht einer inerten Flüssigkeit aufgebracht und diese Schicht anschließend durch Absorption durch die lichtempfindliche Zusammensetzung während des Verfahrensschrittes b) entfernt wird.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß beide Oberflächen des Substratelements gleichzeitig beschichtet (laminiert) werden.
7. Verfahren nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß der tragende Film mittels angetriebener Abzugswalzen entfernt wird.
8. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß der Streckvorgang des beschichteten Substratelements während des Verfahrensschrittes d) erfolgt, indem das Element durch Reibkontakt zwischen den Seiten des Elements und einem Paar von angetriebenen Walzen ergriffen und vorwärts-

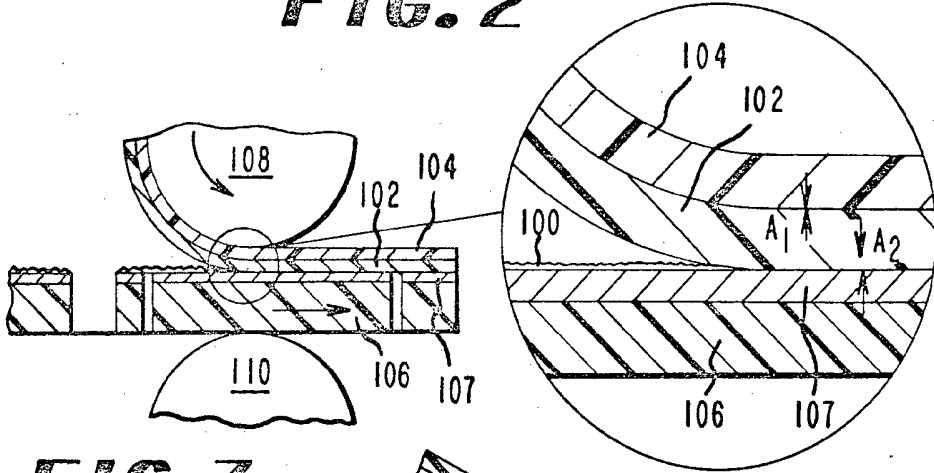
- <sup>34</sup>~~4~~ - 230331 3

bewegt wird, wobei die Walzen um eine Achse rotieren, die senkrecht auf der Ebene der vorwärtsbewegten Substratelemente steht.

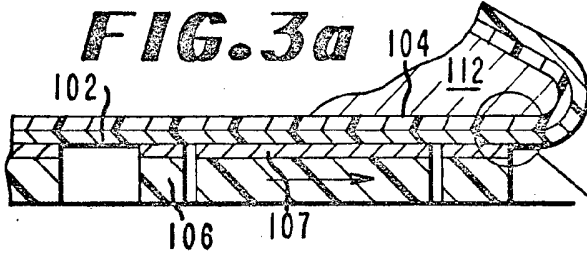
**FIG. 1**



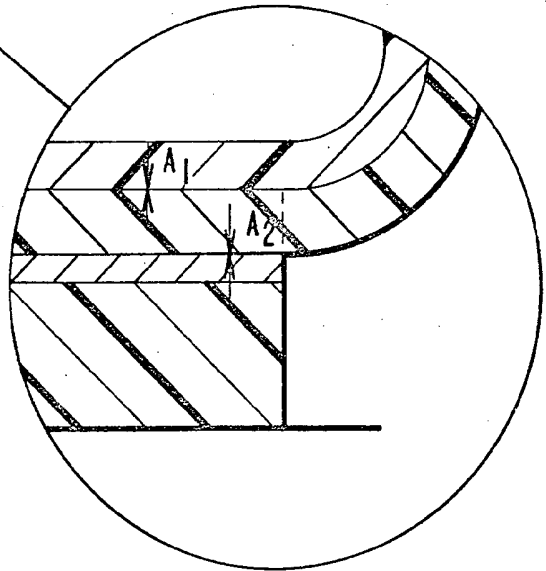
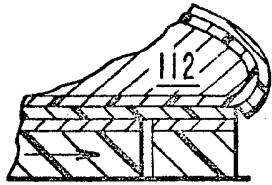
**FIG. 2**



**FIG. 3a**



**FIG. 3b**



**FIG. 4**

