(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 35 810 T2** 2007.12.27

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 200 533 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 35 810.8**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US99/28245**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 961 861.4**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2001/009262**
(86) PCT-Anmeldetag: **30.11.1999**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **08.02.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **02.05.2002**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **11.04.2007**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **27.12.2007**

(51) Int Cl.[8]: ***C09J 4/06*** (2006.01)
C09J 4/00 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)
H01L 21/00 (2006.01)

(30) Unionspriorität:
365289 **30.07.1999** **US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, FR, GB

(73) Patentinhaber:
3M Innovative Properties Co., St. Paul, Minn., US

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(72) Erfinder:
OXMAN, Joel D., Saint Paul, MN 55133-3427, US; KROPP, Michael A., Saint Paul, MN 55133-3427, US; HOGERTON, Peter B., Saint Paul, MN 55133-3427, US

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINER LAMINIERTEN STRUKTUR**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zum Laminieren von Schichten oder Artikeln, wobei das Verfahren das Aushärten einer photopolymerisierbaren Zusammensetzung durch ein farbiges, opakes oder reflektierendes Substrat hindurch umfasst. Der Artikel kann beispielsweise eine elektronische Komponente, eine Leiterplatte sein oder die Schichten können zwei entgegengesetzte Seiten einer Kompaktplatte sein.

[0002] Die Photopolymerisation von Monomeren unter Anwendung von UV-Licht zum Herstellen von klebefähigen Zusammensetzungen ist ein gut eingeführter Teil der Polymerchemie. Zahlreiche photopolymerisierbare Zusammensetzungen, beispielsweise diejenigen, die ethylenisch ungesättigte Monomere und mindestens einen Photoinitiator umfassen, sind schon mit Hilfe von UV-Strahlung photopolymerisiert worden. Eine notwendige Bedingung für diese Photopolymerisationen besteht darin, dass die photopolymerisierbaren Zusammensetzungen der UV-Strahlung direkt ausgesetzt werden müssen, damit die photoinitiierende Komponente die freien Radikale bildet, die zum Initiieren des Photopolymerisationsvorgangs erforderlich sind. Bei zahlreichen Vorgängen in der Technik verlässt man sich auf die selektive UV-Photopolymerisation, wobei eine Maske zum Blockieren der UV-Strahlung auf spezifischen Bereichen einer Oberfläche oder eines Substrats eingesetzt wird, derart, dass die Photopolymerisation nur in den ausgesetzten Bereichen erfolgt.

[0003] In der Elektronikindustrie sind zahlreiche Verfahren zum Miteinanderverbinden elektronischer Komponenten zum Zweck des Bildens mehrschichtiger Komponenten oder zum einfachen Befestigen einer Komponente an einem Substrat verwendet worden. Verfahren, die die Photopolymerisation involvieren, sind im Allgemeinen auf Situationen beschränkt gewesen, in denen mindestens eines vom Substrat oder der Komponente im Wesentlichen für UV-Strahlung transparent ist. Jedoch ist dies im Falle des Bindens von Komponenten an eine Leiterplatte (LP) selten möglich, da LP häufig aus opaken und farbigen Materialien bestehen und sie gewöhnlich zumindest teilweise durch metallische Schaltabtastspuren bedeckt sind. Außerdem ist die elektronische Komponente selbst, d.h. ein Chip, typischerweise für elektromagnetische Strahlung vollständig undurchlässig. Im Allgemeinen hat die Elektronikindustrie thermisch polymerisierbare Klebstoffe dann eingesetzt, wenn das Verstärken von Lötverbindungen erwünscht ist. Dies ist aufgrund der relativ langen thermischen Aushärtungszyklen, die erforderlich sind, nicht ganz zufriedenstellend. Außerdem können manche elektronische Komponenten hitzeempfindlich sein und thermische Radikalpolymerisationen sind im Allgemeinen als solche nicht für die bemusterte oder selektive Aktivierung geeignet.

[0004] Die Photopolymerisation ist zum Binden elektronischer Komponenten verwendet worden. Beispielsweise sind zu verbindende Oberflächen mit einem photopolymerisierbaren Klebstoff beschichtet worden, gefolgt vom Bestrahlen des Klebstoffs, daraufhin Zusammengeben der beiden Teile und Gestatten, dass der bestrahlte Klebstoff sich vollständig aushärtet. Als Alternative kann die Bestrahlung an den peripheren Kanten der zu verbindenden Teile zu einer ausreichend starken Bindung führen, um die Komponenten vorübergehend an Ort und Stelle zu halten. Oft ist das Erhitzen der verbundenen Komponenten zum vollständigen Aushärten erforderlich.

[0005] Das Aushärten photopolymerisierbarer Klebstoffe durch UV-Strahlung durch ein Substrat ist bekannt. Beispielsweise offenbart DE 39 39 628 das Binden elektronischer Komponenten an Aluminiumoxid- oder Aluminiumnitridkeramiksubstraten, die bis zu 1500 µm dick sind, durch UV-Strahlung einer Ausgabedichte von mindestens 50 mW/cm^2. Es ist berichtet worden, dass die Transmission von UV-Licht durch ein Aluminiumoxidkeramiksubstrat einer Dicke von 1016 µm etwa 0,6 % beträgt.

[0006] Die US-Patentschrift Nr. 4,656,314 offenbart das Aushärten einer leitfähigen metallbeschichteten UV-aushärtbaren Tinte auf einer lichtdurchlässigen LP durch UV-Strahlung von der Ober- und Unterseite der LP, wobei mindestens ein Teil des UV-Lichts durch das Substrat von der Unterseite her hindurchgeht, um das vollständige Aushärten der Tinte zu unterstützen. Das Substrat ist als Polyester- oder Polycarbonatplatte gekennzeichnet, die zumindest teilweise lichtdurchlässig, bevorzugt mehr als 50 % für UV-Licht durchlässig sein muss. Herkömmliches druckbehandeltes MYLAR (Dupont) ist als wirksames im Handel erhältliches Substrat beschrieben worden.

[0007] Die US-Patentschrift Nr. 5,065,505 offenbart ein Verfahren zum Verbinden von Schaltplatten, wobei ein photoaushärtbarer Klebstoff schichtförmig auf eine lichtdurchlässige Schaltplatte aufgebracht wird, auf der Elektroden gebildet worden sind. Licht wird durch die Schaltplatte von der der beschichteten Seite gegenüberliegenden Seite her hindurchgestrahlt, wodurch der Klebstoff in Bereichen ausgehärtet wird, die durch die Elektroden nicht abgeschirmt sind. Beispielhafte Photoinitiatoren weisen Absorptionspeakwellenlängen im Bereich von 240 nm bis 365 nm auf. Photoinitiatoren, die im sichtbaren Lichtbereich nützlich sind, sind nicht beschrie-

ben. Geeignete Schaltplattensubstrate umfassen Polyimidharz, Polyesterharz und dergleichen.

[0008] Die japanische Kokai-Anmeldung JP 7-106723 offenbart das Aushärten von Klebstoffen durch eine flexible Schaltplatte, die für UV-Licht mit einer Wellenlänge zwischen 350 und 400 nm bis zu 5 % und mehr durchlässig ist. Grundfilme, durch die das UV-Aushärten stattfindet, können Poly(etherimid), Poly(ethersulfon), Polyethylennaphthalat, Polyetheretherketon, Polycarbonat und Polyethylenterephthalat umfassen.

[0009] Die japanische geprüfte Anmeldung JP 7-81114 offenbart das Aushärten eines photohärtbaren Klebstoffs in Gegenwart eines Diketon-Photoinitiators und eines Dialkylaminobenzophenon-Photosensibilisators durch Aushärten durch ein halbtransparentes Substrat unter Anwendung von Strahlungswellenlängen von bis zu 436 nm.

[0010] Die US-Patentschrift Nr. 5,607,985 offenbart einen Photopolymerisationsinitiator für das Polymerisieren mit sichtbarem Licht von Klebstoffen, die einen Photopolymerisationsinitiator, ein aliphatisches tertiäres Amin und ein radikalpolymerisierendes Monomer umfassen. Das Befestigen einer Sandwichkonstruktion umfassend zwei opake Glasstücke, von denen jedes eine Lichtdurchlässigkeit bei 510 nm von 10 % und eine Lichtdurchlässigkeit zwischen 490 und 200 nm von 0 beim zwei Minuten langen Aussetzen einer Metallhalogenidlampe gegenüber aufweist, wird beschrieben.

[0011] Die US-Patentschrift Nr. 5,798,015 offenbart das Bilden reaktiver Spezies (Klebstoffe) durch Bereitstellen eines wellenlängenspezifischen Sensibilisators in Verbindung mit einem reaktive Spezies bildenden Photoinitiator und Bestrahlen des wellenlängenspezifischen Sensibilisators. Das Verfahren wird zum Zusammenlaminieren von mindestens zwei Schichten durch schichtförmiges Aufbringen des Klebstoffs zwischen die Schichten und Bestrahlen zum Bewirken der Polymerisation derselben verwendet, vorausgesetzt, dass mindestens eine der Schichten eine aus Cellulose bestehende oder Polyolefin-Vliesstoffbahn oder ein aus Cellulose bestehender Film oder ein Polyolefin-Vliesstofffilm ist und der Sensibilisator einer von einem Satz spezifischer Arylketoalkenanteile ist.

[0012] Optische Aufzeichnungsspeicherplatten wie beispielsweise Kompaktspeicherplatten und CD-ROMs umfassen oft zwei oder mehrere Schichten eines polymeren Grundsubstrats, von denen jedes eine Aufzeichnungsschicht umfasst, die durch einen Klebstoff miteinander verbunden sind, wobei beide Aufzeichnungsschichten einander zugewandt sind. Typischerweise umfassen die Aufzeichnungsschichten eine opake Metallfolie. Das gleichförmige Aushärten des Klebstoffs zwischen den Folien ist schwierig. Die US-Patentschrift Nr. 5,360,652 offenbart eine derartige Aufzeichnungsplatte, wobei der Klebstoff ein photoaushärtbarer Klebstoff ist. Um die beiden Platten aneinander zu befestigen, wird das Aufzeichnungsmedium so konfiguriert, dass es sich nicht bis an die Peripherie der Platten erstreckt, so dass die UV-Strahlung den Klebstoff an den Kanten der Platte schnell aushärtet, was es dem maskierten Klebstoff unterhalb des Aufzeichnungsmediums gestattet, nur durch Kontakt mit Initiatoren in dem bestrahlten Bereich auszuhärten.

[0013] Die US-Patentschrift Nr. 5,785,793 offenbart die ein- oder beidseitige Bestrahlung einer optischen Aufzeichnungsplatte mit einer oder zwei Rücken-an-Rücken-Speichermediumschichten. Es wird in jedem Fall ein aushärtbarer Klebstoff auf der dem Aufzeichnungsmedium gegenüberliegenden Seite verwendet, so dass die UV-Strahlung durch mindestens das Aufzeichnungsmedium hindurchgehen muss, um den Klebstoff auszuhärten. Die Hitzehandhabung ist ein Streitpunkt bei der Herstellung optischer Aufzeichnungsplatten, da die Platten leicht verbogen werden und das Aufzeichnungsmedium typischerweise ein Metall von niedrigem Schmelzpunkt, wie beispielsweise Aluminium, ist. Xenonblitzlampen werden für das Bestrahlen des aushärtbaren Klebstoffs und das Verbinden der Platten miteinander bevorzugt.

[0014] Das Verbinden von DVD-(Digital Versatile Disk-) Substraten ist von D. Skinner in „UV Curing Through Semi-transparent Materials – The Challenge of the DVD Bonding Process (Das UV-Aushärten durch halbtransparente Materialien – die Herausforderung des DVD-Verbindungsvorgangs)", RadCure Letter, April 1998, Seite 53–56 beschrieben, wobei UV-Licht von Wellenlängen von 320–390 nm als eine 40 nm dicke Beschichtung von Aluminium auf einem Polycarbonatsubstrat mit einer Durchlässigkeit von 91 % durchdringfähig gezeigt wird. Das Aushärten eines Klebstoffs unter diesen Bedingungen wird nicht offenbart.

[0015] Kurz gesagt bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren für das Herstellen eines gelöteten und unterfüllten Flip Chip-Aufbaus auf einem Schaltungssubstrat, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:

a) Bereitstellen

1) eines integrierten Schaltungschips mit einer Oberfläche, die aufschmelzbare Löterhebungen mit sich darauf befindenden Kontaktspitzen umfasst und

2) eines gedruckten Schaltungssubstrats mit einer Bindungsstelle,
wobei mindestens einer von dem Chip und dem Schaltungssubstrat opak oder farbig und für aktinische Strahlung in einem identifizierten Spektralbereich durchlässig ist, der Wellenlängen von mehr als 400 nm und bis zu 1200 nm aufweist,
b) Aufbringen einer photopolymerisierbaren Klebstoffzusammensetzung direkt auf eine oder beide der Oberflächen des Chips mit Löterhebungen und der Bindungsstelle des gedruckten Schaltungssubstrats, wobei das Verfahren das Preisgeben der Kontaktspitzen der Löterhebungen des Chips bietet, wobei die photopolymerisierbare Klebstoffzusammensetzung einen photopolymerisierbaren Anteil und einen Photoinitiator dafür umfasst, wobei die photopolymerisierbare Zusammensetzung Strahlung in dem identifizierten Spektralbereich des strahlungsdurchlässigen Chips oder Schaltungssubstrats absorbiert,
c) Ausrichten und Drücken der preisgegebenen Spitzen der Erhebungen auf der Oberfläche des Chips gegen die Bindungsstelle des Schaltungssubstrats,
d) Schmelzen und Aufschmelzen des Lotmittels, um einen metallurgischen elektrischen Kontakt zwischen dem Chip und dem Schaltungssubstrat herzustellen, wobei das photopolymerisierbare Material im Wesentlichen unausgehärtet bleibt, und
e) Richten der Strahlung innerhalb des identifizierten Spektralbereichs durch den strahlungsdurchlässigen Chip oder das strahlungsdurchlässige Schaltungssubstrat für eine zeit, die zum Aushärten der photopolymerisierbaren Klebstoffzusammensetzung und zum Herstellen des gelöteten und unterfüllten Flip Chip-Aufbaus auf dem Schaltungssubstrat ausreicht.

[0016] Wahlweise kann eine funktionelle Bewertung der gelöteten elektrischen Verbindungen vor dem Bestrahlen, wie in Schritt e) beschrieben, durchgeführt werden. Wenn die Bewertung einen ungenügenden elektrischen Kontakt zwischen dem Chip und dem Substrat aufzeigt, so kann der Aufbau erneut erhitzt werden, um das leichte Entfernen des Chip von dem Substrat zu gestatten, woraufhin der Chip und die Bindungsstelle gesäubert werden können, das Löten wiederholt werden kann und eine funktionelle Bewertung wiederholt werden kann, um eine ausreichende elektrische Verbindung vor dem Bestrahlen sicherzustellen.

[0017] In einer weiteren Ausgestaltung bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Laminieren einer Struktur umfassend die Schritte des
(a) Bereitstellens einer Struktur umfassend mindestens zwei Schichten und eine photopolymerisierbare Klebstoffzusammensetzung zwischen den Schichten,
1) wobei mindestens eine der Schichten eine oder beide von (a) einer reflektierenden Schicht und (b) einer opaken oder farbigen Schicht ist, die in eine elektronische Komponente eingebaut ist, wobei die Schicht für aktinische Strahlung in einem identifizierten Spektralbereich, der eine oder mehrere Wellenlängen von mehr als 400 nm und bis zu 1200 nm aufweist, durchlässig ist
2) wobei die photopolymerisierbare Zusammensetzung einen photopolymerisierbaren Anteil und einen Photoinitiator dafür umfasst, der aktinische Strahlung in dem identifizierten Spektralbereich der strahlungsdurchlässigen Schicht absorbiert, wobei der photopolymerisierbare Anteil in einem Hydrosilations-, kationischen oder radikalischen Polymerisationsvorgang polymerisierbar ist,
b) Richten der aktinischen Strahlung innerhalb des identifizierten Spektralbereichs durch die strahlungsdurchlässige Schicht und in die photopolymerisierbare Zusammensetzung für weniger als 2 Minuten, um die photopolymerisierbare Zusammensetzung auszuhärten,

wobei die so gebildete polymerisierte Zusammensetzung an den Schichten anhaftet und eine laminierte Struktur bereitstellt. In einer bevorzugten Ausführungsform bietet dieses Verfahren eine Datenspeicherplatte.

[0018] In noch einer anderen Ausgestaltung bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren für das Herstellen eines gelöteten und unterfüllten Flip Chip-Aufbaus auf einem Schaltungssubstrat, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
a) kapillares Unterfüllen eines gelöteten Chips auf einem integrierten Schaltungssubstrat mit einer photopolymerisierbaren Klebstoffzusammensetzung umfassend einen photopolymerisierbaren Anteil und einen Photoinitiator dafür,
wobei das Schaltungssubstrat für aktinische Strahlung in einem identifizierten Spektralbereich mit Wellenlängen von mehr als 400 nm und bis zu 1200 nm durchlässig ist, und
wobei die photopolymerisierbare Zusammensetzung Strahlung in dem identifizierten Spektralbereich des strahlungsdurchlässigen Schaltungssubstrats absorbiert, und
b) Bestrahlen der Schaltplatte von der Seite, die der Seite gegenüberliegt, die den gelöteten Chip trägt, mit aktinischer Strahlung in dem identifizierten Spektralbereich für weniger als 2 Minuten, um die photopolymerisierbare Zusammensetzung auszuhärten, um den gelöteten und unterfüllten Flip Chip-Aufbau bereitzustellen.

[0019] Bei dieser Anmeldung bedeutet:
„Aktinische Strahlung" photochemisch aktive Strahlungs- und Teilchenstrahlen, einschließlich, jedoch nicht darauf beschränkt, beschleunigte Teilchen, beispielsweise Elektronenstrahlen; und elektromagnetische Strahlung, beispielsweise Mikrowellen, Infrarotstrahlung, sichtbares Licht, Ultraviolettlicht, Röntgenstrahlen und Gammastrahlen;
„Aushärten" und „Polymerisieren" werden bei dieser Anmeldung austauschbar angewendet, um eine chemische Reaktion anzugeben, bei der relativ einfache Moleküle sich unter Bildung einer Kette oder eines netzartigen Makromoleküls kombinieren;
„Farbig" bedeutet eine Farbe aufweisend, die entweder für das bloße oder nicht unterstützte Auge oder das unterstützte Auge visuell wahrnehmbar ist, z.B. das Licht durch das Auge nach dem Scheinen eines Lichts auf ein Substrat visuell aufgenommen wird;
„DVD" bedeutet sowohl digitale Videoplatte als auch digitale vielseitige Platte;
„UV" oder „ultraviolett" bedeutet aktinische Strahlung mit einer spektralen Ausgabeleistung zwischen etwa 200 und etwa 400 Nanometern;
„Sichtbares Licht" bedeutet aktinische Strahlung mit einer spektralen Ausgabeleistung von mehr als etwa 400 bis etwa 700 Nanometern;
„Nahes IR" oder „nahes Infrarot" bedeutet aktinische Strahlung mit einer spektralen Ausgabeleistung zwischen etwa 700 und etwa 1200 Nanometern;
„Transparent" bedeutet, dass das Material, wenn es unter einem optischen Mikroskop (z.B. mit einem stereoskopen Mikroskop bei 50X und unter schräg einfallendem oder transmittiertem Licht) besichtigt wird, die Eigenschaften des Hindurchlassens von Strahlen von sichtbarem Licht aufweist, so dass Bilder von durch das Material betrachteten Artikeln scharfe Kanten aufweisen;
„Durchscheinend" bedeutet, dass das Material als Ganzes oder teilweise (und wenn es bemustert ist) die Eigenschaft des Hindurchlassens von sichtbarem Licht bis zu einem gewissen Grad beim Betrachten unter einem optischen Mikroskop, wie oben beschrieben, aufweist, so dass die Bilder ungenaue oder verschwommene Kanten aufweisen;
„Opak" bedeutet, dass das Material, wenn es wie beschrieben unter einem optischen Mikroskop betrachtet wird, die Eigenschaft besitzt, für Strahlung bei einer vorgegebenen Wellenlänge undurchlässig zu sein; in einem mehrschichtigen Material ein oder mehrere Schichten kontinuierliche oder nicht kontinuierliche opake Regionen aufweisen; das Aushärten durch die opaken Regionen erfolgt;
„Lichtdurchlässig" bedeutet ein Substrat oder einen Artikel, der eine optische Dichte von 4,0 oder weniger, bevorzugt eine optische Dichte zwischen 4,0 und 2,0 und noch bevorzugter eine optische Dichte zwischen 4,0 und 3,0 aufweist, wenn es bzw. er mit Licht einer Wellenlänge von mehr als 400 bis 1200 Nanometern bestrahlt wird;
„Reflektierend" bedeutet, in der Lage zu sein, mindestens 90 % des einfallenden Lichts durch eine von diesem Licht bestrahlte Fläche zu beugen oder davon zurückzuschicken oder zurückzustrahlen;
„Gruppe" oder „Verbindung" oder „Ligand" bedeutet, eine chemische Spezies, die die Substitution gestattet oder durch herkömmliche Substituenten substituiert werden kann, die das erwünschte Produkt nicht stören, z.B. die Substituenten können Alkyl, Alkoxy, Aryl, Phenyl, Halo (F, Cl, Br, I), Cyano, Nitro usw. sein;
„Photopolymerisierbarer Anteil" bedeutet ein photopolymerisierbares Monomer, Oligomer oder Polymer; und
„Rückfluss" bedeutet Schmelzen eines Lots.

[0020] Die vorliegende Erfindung ist dadurch vorteilhaft, dass sie ein einzigartiges Verfahren für das Laminieren von Schichten oder Artikeln unter Anwendung einer photopolymerisierbaren Klebstoffzusammensetzung bietet. Der Klebstoff kann wie erwünscht indirekt durch eine Reihe verschiedener farbiger, opaker oder reflektierender Substrate mit Hilfe aktinischer Strahlung im Bereich von mehr als 400 bis 1200 nm ausgehärtet werden. Das Aushärten erfolgt bei erhöhten oder Umgebungstemperaturen (20–25°C), was für temperaturempfindliche Substrate vorteilhaft sein kann.

[0021] Bei herkömmlichen Verfahren zum Befestigen integrierter Schaltungen mit der Vorderseite nach unten (z.B. Flip Chips) oder anderen Artikeln auf keramik-, polyimid- oder epoxygefüllten Leiterplatten (LP) oder anderen Substraten werden typischerweise wärmeaushärtende Klebstoffe auf Epoxidharzbasis verwendet, die durch Kapillarwirkung aufgebracht werden können, nachdem eine Lotverbindung hergestellt worden ist, wenn eine Verstärkung erforderlich ist. Dies wird beispielsweise mit steigender Chipgröße und steigender Anzahl elektrischer Verbindungen pro Chip immer schwieriger. Auch besteht im Stand der Technik ein Bedarf für vorher aufgebrachte Klebstoffe, die bei niedriger Temperatur, z.B. weniger als 50°C, wie erwünscht aushärten und bei denen keine UV-aktivierten Systeme verwendet werden. UV-aktivierte Systeme sind aufgrund ihrer Unfähigkeit, UV-Licht entweder kantenweise oder durch eine Epoxy-LP oder ein anderes Substrat hindurchzulassen, eventuell unpraktisch. Für UV-Verfahren des Stands der Technik sind herkömmlicherweise farblose transparente Substrate erforderlich gewesen. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung, das das Photoaushärten

unter Anwendung von sichtbarem oder von Nahinfrarotlicht umfasst, ist deshalb vorteilhaft, weil farbige und opake Substrate verwendet werden können. Es ist auch vorteilhaft, dass UV absorbierende oder reflektierende Substrate, die aktinische Strahlung innerhalb des erwünschten Spektralbereichs durchlassen, beim Verfahren der vorliegenden Erfindung verwendet werden können. Des Weiteren ist es wünschenswert, Wafer oder Schaltkreise herzustellen, bei denen vorher aufgebrachte selbstfließende, aushärtbare Klebstoffe auf die Unterseite (z.B. die Erhebung aufweisende Seite) des Chip oder des Schaltkreises aufgebracht worden sind. Auch ist ein schnelles Aushärten des Klebstoffs erwünscht, um die Herstellungszeit zu minimieren.

[0022] Die vorliegende Erfindung überwindet die Nachteile herkömmlicher Aushärtungssysteme durch Bereitstellen eines Verfahrens zum schnellen Photopolymerisieren einer Reihe verschiedener strahlungsaushärtbarer Zusammensetzungen (sowohl thermoplastischer Filme als auch fließbarer Harze) direkt durch verschiedene LP oder andere Substrate, sowohl in nichtmetallisierten als auch metallisierten Regionen der LP oder anderen Substraten unter Anwendung von mit sichtbarem Licht und/oder Nahinfrarotlicht aushärtenden Systemen. Die Fähigkeit, durch die Rückseite eines Schaltungssubstrats auszuhärten, hängt von verschiedenen Faktoren, einschließlich der Linienbreite und des Abstands, dem Strahlungswinkel, dem Substrat und der Schaltdicke sowie dem Typ der metallisierten Abtastspur ab. Das erfindungsgemäße Niedertemperaturverfahren kann bei temperaturempfindlichen Substraten nützlich sein. Irgendeine Zusammensetzung, die durch direkte Photolyse oder indirekte photochemische Bildung eines thermischen Katalysators oder Initiators polymerisiert werden kann, kann bei diesem Ansatz verwendet werden. Lagerbeständige, vorgemischte Zusammensetzungen können wie erwünscht mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens ausgehärtet werden.

[0023] Die vorliegende Erfindung ist auch insofern vorteilhaft, als sie die Verwendung einer Reihe verschiedener Lichtquellen für das Initiieren von Photopolymerisationsreaktionen, einschließlich vieler herkömmlicher, nichtspezialisierter Lichtquellen wie Halogenbirnen oder anderen Quellen von sichtbarem Licht und/oder Nahinfrarotlicht erlaubt. Das erfindungsgemäße Verfahren ist so für einen menschlichen Verbraucher inhärent unbedenklicher als Verfahren unter Anwendung z.B. von Ultraviolettlicht, da weniger Strahlung von sichtbarem Licht und/oder Nahinfrarotlicht erforderlich ist, um eine entsprechende Menge an Lichtdichte zu erzeugen. Die Verwendung von Strahlungsquellen von sichtbarem Licht und/oder Nahinfrarotlicht ist auch im Vergleich mit Ultraviolettlichtquellen vorteilhaft wegen der bekannten Abbauwirkungen von UV-Licht auf Substrate wie Polymere. Schließlich erlaubt die Erfindung das einfache Aushärten durch sichtbares Licht von photopolymerisierbaren Zusammensetzungen umfassend hilfreiche Ultraviolettlicht absorbierende Zusatzmittel wie UV-Stabilisatoren und Antioxidationsmittel.

[0024] S-A-6260264 (U.S.S.N. 08/986661, am 8. Dezember 1997 eingereicht) betrifft bezüglich ihrer Offenbarung von Flip-Chipaufbauten und -verfahren, einschließlich aller Figuren der Zeichnungen, ein Verfahren und einen Aufbau für das Verbindung eines integrierten Schaltungschip an ein Schaltungssubstrat.

[0025] Fig. 1A zeigt einen ungefüllten Flip Chip-Aufbau.

[0026] Fig. 1B zeigt einen Flip Chip-Aufbau, der teilweise mit photopolymerisierbarem Klebstoff unterfüllt ist.

[0027] Fig. 1C zeigt einen Flip Chip-Aufbau, der vollständig mit photopolymerisierbarem Klebstoff unterfüllt ist.

[0028] Fig. 1D zeigt einen vollständig unterfüllten Flip Chip-Aufbau, der sichtbarem Licht ausgesetzt ist, um das Aushärten des photopolymerisierbaren Klebstoffs zu erreichen.

[0029] Die vorliegende Erfindung bietet eine Möglichkeit zum schnellen und bequemen Binden vieler verschiedener Artikel an eine Reihe verschiedener Substrate unter Anwendung aktinischer Strahlung im sichtbaren oder Nahinfrarotlichtbereich. In einigen Situationen kann es wünschenswert sein, dass beide Substrate für sichtbare Strahlung oder Strahlung im nahen Infrarotbereich durchlässig sind, dies ist jedoch nicht erforderlich.

[0030] In einer bevorzugten Ausführungsform bietet die vorliegende Erfindung ein Verfahren und einen Aufbau zum Konfigurieren eines auf einen Wafer aufgebrachten, selbstfließenden, unterfüllten photopolymerisierbaren Klebstoffharzes, das im Wesentlichen während des gesamten Lotaufschmelzvorgangs unausgehärtet bleiben kann. Nach dem Aufschmelzen und wahlweisen darauffolgenden Beurteilen der elektrischen Funktion kann das Aufbringen von Hitze in Verbindung mit einem geeigneten Licht sichtbarer Wellenlänge, das durch die Hinterseite der Leiterplatte aufgebracht wird, zum Bereitstellen einer schnellen Aushärtung wie erwünscht verwendet werden. Dies kann ein Klebstoffharz bereitstellen, das als „reinigungsfreies" Flussmittel wirkt, d.h. ein Waschen oder Reinigen der LP ist nach dem Fluss nicht erforderlich. In einem einzigen Satz von Verfah-

rensschritten lassen sich buchstäblich hunderte von Chips gleichzeitig befestigen.

[0031] Der Zweck des Flussmittels besteht darin, Metalloxide von den Oberflächen des Lots und die Abtastspuren auf der Schaltplatte zu entfernen, um das vollständige Benetzen der Abtastspuren mit dem Lot während des Aufschmelzens zu erlauben. Diese Wirkung des Fließendmachens erfolgt direkt vor dem Schmelzen des Lots. In einem typischen Lotaufschmelzofen auf Fließbandbasis erfolgt die gesamte Lötarbeit gewöhnlich im Laufe einer Zeitspanne von etwa drei bis sechs Minuten. Das tatsächliche Aufschmelzen des Lots erfolgt normalerweise während ungefähr der letzten Minute des Vorgangs, zu welchem Zeitpunkt die Temperatur der Komponenten 220°C (bei eutektischem Sn/Pb-Lot) erreichen kann. Während des Hauptteils der Zeitspanne im Ofen wird die Temperatur der Komponenten jedoch bei etwa 140 bis 160°C gehalten, und die Wirkung des Fließendmachens erfolgt zu dieser Zeit.

[0032] Ein ideales Szenario kann wie folgt sein: Ein unterfülltes photopolymerisierbares Klebstoffharz mit einer Aufschmelzaktivität wird vorher auf einen Chip beim Waferniveau aufgebracht. Der Chip wird auf einen Schaltplattenaufbau ausgerichtet und mit der Oberseite nach unten klebeverbunden, und die Platte wird in einen Aufschmelzofen auf Fließbandbasis hineingebracht. Im Ofen kann der Schaltplattenaufbau auf eine Temperatur von etwa 160°C erhitzt werden, während welcher Zeit der Klebstoff schmilzt. Der Plattenaufbau kann dann für eine Zeitspanne von 3 Minuten bei etwa 160°C gehalten werden, während welcher Zeit der Klebstoff als Flussmittel wirkt und Metalloxide aus dem Lot und von den Schaltabtastspurflächen entfernt. Zu diesem Zeitpunkt bleibt der Klebstoff vollständig unausgehärtet und weist eine geringe Viskosität auf. Als Nächstes wird der Plattenaufbau für eine Zeitspanne von bis zu einer Minute auf eine Temperatur von 220°C erhitzt, während welcher Zeit der Lot schmilzt und die gereinigte Oberfläche der Schaltabtastspur benetzt. Liegt ein hitzeaushärtbarer Klebstoff vor, so beginnt er sich zu diesem Zeitpunkt zu polymerisieren. Es ist jedoch wichtig, dass die Viskosität des Klebstoffs zumindest so lange niedrig bleibt, bis die Lotbenetzung abgeschlossen ist. In der Tat ist es tatsächlich wünschenswert, dass das Klebstoffharz bis nach dem Aufschmelzvorgang keine Gelbildung durchmacht. Durch Verwendung eines photopolymerisierbaren Klebstoffharzes bei der vorliegenden Erfindung werden diese Ziele erreicht. Auf diese Weise kann der gelötete Aufbau elektrisch beurteilt werden und wenn er sich als nicht funktionsfähig erweist, kann er ohne Weiteres abgelöst, erneut bearbeitet und erneut zur Bildung einer Verbindung aufgebracht werden. Die Notwendigkeit der Aufarbeitbarkeit ist bei Flip Chip-Aufbauarten sehr wichtig, weil die Schaltplattenaufbaue oft kompliziert und teuer sind.

[0033] Es ist im Stand der Technik bekannt, dass die wirksamsten Flussmittel sauer sind. Beispielsweise weisen die meisten Harzflussmittel pH-Werte zwischen 3 und 5 auf. Insbesondere enthalten die aktiven Komponenten in den meisten handelsmäßigen Flussmitteln eine Carbonsäurefunktionalität. Dies stellt ein potentielles Problem dar, weil unterfüllte Klebstoffmaterialien fast immer auf Epoxidharz basieren. Dies bedeutet, dass ein saures Material, das eine fließend machende Aktivität besitzt, das einer unterfüllten Klebstoffzusammensetzung zugegeben wird, dazu neigt, als Aushärtungsmittel für ein hitzeaushärtbares Klebstoffharz zu wirken, wodurch es schwierig gemacht wird, eine niedrige Viskosität bis nach der Lotaufschmelzung aufrechtzuerhalten.

[0034] Bei der vorliegenden Erfindung kann jedoch ein waferaufgebrachtes, selbstfließendes, unterfülltes Klebstoffharz, weil es photopolymerisierbar ist, während des gesamten oben beschriebenen Lotaufschmelzvorgangs teilweise oder vollständig unausgehärtet bleiben.

[0035] Einzelheiten der Verfahren und Materialien zum Erreichen von Flip Chip-Aufbauen sind in der US-A-6260264 (U.S.S.N 08/986661, am B. Dezember 1997 eingereicht) offenbart. Ein typisches Aufbauverfahren für einen Flip Chip-Aufbau involviert die folgenden Schritte: 1) die Fließmittelpaste wird auf die Substratbindekissen aufgebracht; 2) die integrierte Schaltung wird auf das Substrat ausgerichtet und aufgegeben, während die Klebrigkeit des Fließmittels den Chip an Ort und Stelle hält; 3) der Aufbau wird durch den Aufschmelzofen hindurchgeführt und das Lot schmilzt und verbindet sich metallurgisch mit den Substratkissen; und 4) die Probe wird durch einen Flussmittelreinigungsbetrieb geführt.

[0036] Der fertige Flip Chip-Aufbau muss dann eine elektrische Kontinuität durch die gesamte Nutzungsdauer des Geräts hindurch, wie durch beschleunigte Tests wie das Wärmezyklieren und den Wärmeschock geprüft, beibehalten. Fehlanpassungen sowohl des Wärmedehnungskoeffizienten (WDK) und des Elastizitätsmoduls (E) zwischen der integrierten Siliconschaltung und der LB erzeugen hohe Beanspruchungen in den Kontaktverbindungen, wenn die Schaltung durch Wärmeexkursionen hindurchgeführt wird. Diese Beanspruchungen können zum Ermüdungsversagen der Lotverbindung nach wiederholten Temperaturzyklen führen, und dies stellt einen primären Versagensmechanismus bei Flip Chip-Verbindungen dar. Dieser Mechanismus hat die Wahl von Substratmaterialien hauptsächlich auf Keramikhybridsubstrate wie Al_2O_3 beschränkt, das einen hohen Modul und einen geringen WDK aufweist, wobei es sich um Eigenschaften handelt, die denjenigen von

Silicium ähnlich sind. Selbst bei Keramiksubstraten ist der Flip Chip-Aufbau auf Anwendungen mit einer kleinen Gießform beschränkt.

[0037] Während der letzten zehn bis fünfzehn Jahre ist steigendes Interesse daran gezeigt worden, zu lernen, wie dieser Flip Chip-Aufbau sowohl auf größere Gießformen als auch auf einen umfangreicheren Bereich von gedruckten Scahltungssubstraten angewendet werden könnte. Spezifisch stellen die Substrate auf organischer Basis von heute aufgrund ihrer erhöhten Verdrahtungsdichten geeignete billige Ersatzmaterialien für Keramiksubstrate dar. Jedoch hat der relativ hohe WDK organischer Materialien die praktische Anwendung des Flip Chip-Aufbaus auf organischen Substraten aufgrund des oben erwähnten Versagensmechanismus verlangsamt. Ein wichtiger Durchbruch ist die Entwicklung des Unterfüllverfahrens gewesen. Beim Unterfüllverfahren wird aushärtbarer Klebstoff von hohem Modul zum Füllen des Leerraums zwischen den Lotkugeln unter dem Chip verwendet, so dass die Beanspruchung in der Verbindung auch vom Klebstoff getragen und gleichmäßiger über die gesamte Grenzfläche im Gegensatz dazu verteilt wird, an den Perimeterkugeln konzentriert zu werden. Die Verwendung eines unterfüllten Klebstoffs, wie oben beschrieben, hat es ermöglicht, eine Flip Chip-Technologie auf einen breiteren Bereich von Aufbauen anzuwenden.

[0038] Die vorliegende Erfindung bietet einen Fortschritt im Stand der Technik dahingehend, dass das Unterfüllklebstoffharz photopolymerisierbar ist und die Wiederverarbeitbarkeit des Aufbaus nach der Bewertung der elektrischen Funktion auf das Aufschmelzen des Lots hin und vor dem Aushärten des Klebstoffs erlaubt.

[0039] Fig. 1A, Fig. 1B und Fig. 1C und Fig. 1D zeigen den erfindungsgemäßen Flip Chip-Aufbau **10**, der einen integrierten Chip (IC) **12** und eine Leiterplatte (LP) **14** aufweist, wobei der IC **12** und die LP **14** bei Loterhebungen **16** und Bindungskissen **18** aufeinander ausgerichtet sind. In Fig. 1A sind der IC **12** und die LP **14** durch eine Fließmittelpaste (nicht gezeigt) aufeinander ausgerichtet gehalten. In Fig. 1B ist der Flip Chip-Aufbau **10** teilweise an der Grenzfläche zwischen IC **12** und LP **14** mit photopolymerisierbarem Klebstoff **24** unterfüllt gezeigt, der unter Anwendung des Applikators **22** in die entsprechende Position gesaugt worden ist. In Fig. 1C ist der Flip Chip-Aufbau **10** an der Grenzfläche zwischen IC **12** und LP **14** vollständig mit photopolymerisierbarem Klebstoff **24** unterfüllt gezeigt. In einer alternativen Ausführungsform wird der photopolymerisierbare Klebstoff **24** auf eine oder beide entgegengesetzte Flächen des IC **12** und der LP **14** vor dem Ausrichten des IC **12** und der LP **14** aufgebracht. Die Spitzen der Bindungskissen **18** und Loterhebungen **16** sind zum Zeitpunkt des Ausrichtens von IC **12** und LP **14** von Klebstoff und von photopolymerisierbarem Klebstoff **24** frei. Der Klebstoff kann von den Bindungskissen beispielsweise durch Abtragen, Abreiben, Ätzen oder Lösen entfernt werden. In Fig. 1D wird der Flip Chip-Aufbau **10** durch sichtbare Strahlung oder Nahinfrarotstrahlung **28** durch die LP **14** so bestrahlt, dass ein photopolymerisierter Klebstoff **26** gebildet wird.

[0040] Als Alternative kann ein photopolymerisierbarer Klebstoff wie beispielsweise eine photopolymerisierbare Epoxidharzzusammensetzung unter einen schon gelöteten Flip Chip-Aufbau durch irgendein nützliches Verfahren wie Saugen oder Kapillarfüllen eingeführt und dann an Ort und Stelle durch das erfindungsgemäße Verfahren polymerisiert werden.

[0041] Andere Schichten und Artikel, die mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens laminiert werden können, umfassen beispielsweise elektronische Komponenten auf Substraten wie Leiterplatten oder flexiblen gedruckten Schaltungen. Auch sind Bindungsschritte wie die Platten-auf-Platten-Laminierung, die Laminierung von Metallschaltkreisen oder -abtastspuren, der Aufbau von Verbindungsstücken wie faseroptischen Verbindungsstücken oder der Aufbau von Artikeln, die aus metallisierten Substraten bestehen, wie Datenspeicherplatten, einschließlich Kompaktplatten, RAM (Direktgriffspeicher) Platten, CD-ROM-Platten und DVD bestehen, nützlich. Zusätzlich zu Anwendungen, die auf elektronische Komponenten gerichtet sind, kann das erfindungsgemäße Verfahren auch zum Laminieren anderer Substrate verwendet werden, die für Licht von Wellenlängen von 400 nm oder weniger oder gewisse Regionen von sichtbarem Licht und Nahinfrarotlicht opak sind. Diese Substrate können diejenigen umfassen, die in mehrschichtigen und manipulationsaufzeigenden Dokumenten wie Reisepässen, Kreditkarten, Smartkarten und dergleichen nützlich sind. Die Substrate können auch mehrschichtige oder metallisierte reflektierende Filme, wie diejenigen, die in optischen Systemen nützlich sind, umfassen. Außerdem kann das erfindungsgemäße Verfahren zum Laminieren oder Aushärten von Konstruktionsmaterialien wie glasfaserverstärkten Polymeren verwendet werden, die bei der Herstellung von Sportartikeln wie Booten, Flugzeugen oder anderen Fahrzeugen nützlich sind. Das erfindungsgemäße Verfahren kann beispielsweise zum Befestigen von Fahrzeugrückspiegelsystemen an UV-absorbierenden Windschutzscheiben durch Bestrahlen durch die Windschutzscheibe hindurch verwendet werden.

[0042] Substrate, die bei der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen verschiedene transparente, durchscheinende oder opake Materialien wie Kunststoffe, Keramikmaterialien, Glasarten, Folien und Papiere.

Reflektierende Substrate, die bei der vorliegenden Erfindung nützlich sind, umfassen metallisierte Folien, mehrschichtige optische Folien wie diejenigen, die in den US-Patentschriften Nr. 5,759,467, 5,822,774, 5,540,878, 5,448,404, 5,380,479, 5,234,729, 5,217,794, 5,202,074 und 5,122,905 beschrieben sind, und retroreflektive Folien, wie diejenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 4,025,159 beschrieben sind. Farbige und opake Substrate umfassend Aluminiumoxid-, Polyimid- und gedruckte Schaltungssubstrate wie beispielsweise FR4, FR0406 und BT-Epoxy einschließlich derjenigen, die eine farbige Lötmaske oder eine farbige Beschichtung aufweisen, können verwendet werden, vorausgesetzt, sie sind ausreichend lichtdurchlässig, um die Initiierung der hier beschriebenen Photopolymerisationsreaktionen zu gestatten. UV- oder lichtabsorbierende oder – reflektierende Substrate, die für aktinische Strahlung von Wellenlängen von mehr als 400 bis 1200 nm durchlässig sind, können nützliche Substrate für die vorliegende Erfindung darstellen. Es besteht keine spezifische Grenze bezüglich der Dicke der bei der vorliegenden Erfindung nützlichen Substrate, solange ausreichend sichtbares Licht oder Nahinfrarotlicht hindurch gelassen werden kann, um die hier beschriebenen Polymerisationsreaktions auszuführen.

[0043] Die vorliegende Erfindung bietet das Aushärten auf einer Reihe verschiedener Substrate, die bisher durch herkömmliches UV-Aushärten unter Anwendung von mit sichtbarem Licht oder im nahen IR-Bereich aushärtbaren Klebstoffsystemen ausgehärtet werden konnten. Diese umfassen das Befestigen reflektierender Filme auf farbigen Kunststoffsubstraten, metallgesputterten Filmen auf Epoxidsubstraten, Gegenständen auf temperaturempfindlichen Substraten und allgemein das Befestigen durchscheinender, opaker oder reflektierender Substrate aneinander in irgendeiner Kombination derselben. Außerdem kann das hier beschriebene Bestrahlen durch eine oder beide Seiten der Substrate erfolgen. Des Weiteren kann die hier beschriebene Bestrahlung direkt sein oder sie kann von einer Spiegelfläche reflektiert werden.

[0044] Die erfindungsgemäßen photoaushärtbaren Zusammensetzungen können Flüssigkeiten, Gele oder Filme sein. Photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die bei der Erfindung nützlich sind, können radikalpolymerisierbare, kationisch polymerisierbare und hydrosilationspolymerisierbare Anteile umfassen. Derartige Zusammensetzungen umfassen einen photopolymerisierbaren Anteil und einen im Bereich des sichtbaren und/Nahinfrarotlichts arbeitenden Photoinitiator dafür.

[0045] In einer Ausführungsform bietet die vorliegende Erfindung eine photopolymerisierbare Zusammensetzung umfassend mindestens ein kationisch polymerisierbares Material und ein Photoinitiationssystem, das im Spektralbereich von mehr als 400 bis 1200 nm aktiv ist. Beispiele organischer Materialien, die durch kationische Polymerisation polymerisierbar und für härtbare erfindungsgemäße Zusammensetzungen geeignet sind, bestehen aus folgenden Typen, wobei es möglich ist, dass diese als solche oder als Mischung von mindestens zwei Komponenten verwendet werden.

A. Ethylenisch ungesättigte Verbindungen, die durch einen kationischen Mechanismus polymerisierbar sind. Diese umfassen:

1. Monoolefine und Diolefine, beispielsweise Isobutylen, Butadien, Isopren, Styrol, α-Methylstyrol, Divinylbenzole, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcarbazol und Acrolein.

2. Vinylether, beispielsweise Methylvinylether, Isobutylvinylether, Trimethylpropantrivinylether und Ethylenglykoldivinylether; und cyclische Vinylether, beispielsweise 3,4-Dihydro-2-formyl-2H-pyran (Acroleindimer) und den 3,4-Dihydro-2H-pyran-2-carbonsäureester von 2-Hydroxymethyl-3,4-dihydro-2H-pyran.

3. Vinylether, beispielsweise Vinylacetat und Vinylstearat.

B. Heterocyclische Verbindungen, die durch kationische Polymerisation polymerisierbar sind, beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid, Epichlorhydrin, Glycidylether von einwertigen Alkoholen oder Phenolen, beispielsweise n-Butylglycidylether, n-Octylglycidylether, Phenylglycidylether und Cresylglycidylether; Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Styroloxid und Cyclohexenoxid; Oxetane wie 3,3-Dimethyloxetan und 3,3-Di(chlormethyl)oxetan; Tetrahydrofuran; Dioxolane, Trioxan und 1,3,6-Trioxacyclooctan; Spiroorthocarbonate; Lactone wie β-Propiolacton, γ-Valerolacton und ε-Caprolacton; Thiirane wie Ethylensulfid und Propylensulfid; Azetidine wie N-Acylazetidine, beispielsweise N-Benzoylazetidin sowie die Addukte von Azetidin mit Diisocyanaten, beispielsweise Toluol-2,4-diisocyanat und Toluol-2,6-diisocyanat und 4,4'-Diaminodiphenylmethandiisocyanat; Epoxidharze; und lineare und verzweigte Polymere mit Glycidylgruppen in den Seitenketten, beispielsweise Homopolymere und Copolymere von Polyacrylat und Polymethacrylatglycidylestern.

[0046] Von besonderer Wichtigkeit unter diesen oben erwähnten polymerisierbaren Verbindungen sind die Epoxidharze und insbesondere die Diepoxide und Polyepoxide und Epoxidharzpräpolymere des Typs, der zum Herstellen vernetzter Epoxidharze verwendet wird.

[0047] Epoxyverbindungen, die durch das erfindungsgemäße Verfahren ausgehärtet oder polymerisiert wer-

den können, sind diejenigen, die dafür bekannt sind, dass sie eine kationische Polymerisation durchmachen und umfassen 1,2-, 1,3- und 1,4-cyclische Ether (auch als 1,2-, 1,3- und 1,4-Epoxide bezeichnet). Die „Encyclopedia of Polymer Science and Technology", 6 (1986), Seite 322, bietet eine Beschreibung geeigneter Epoxidharze. Insbesondere umfassen cyclische Ether, die nützlich sind, cycloaliphatische Epoxide wie Cyclohexenoxid und die Harze vom Typ der ERL^{WZ}-Serie, die von Union Carbide, New York, NY, erhältlich sind, wie beispielsweise Vinylcyclohexenoxid, Vinylcyclohexendioxid (ERL^{WZ}-4206), 3,4-Epoxy-6-methylcyclohexylmethyl-3,4-epoxy-6-methylcyclohexencarboxylat (ERL^{WZ}-4201), Bis(2,3-epoxycyclopentyl)ether (ERL^{WZ}-0400), 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (ERL^{WZ}-4221), Bis(3,4-epoxycyclohexyl)adipat (ERL^{WZ}-4289), aliphatisches Epoxid, das aus Polypropylenglykol modifiziert ist (ERL^{WZ}-4050 und ERL^{WZ}-4052), Dipentendioxid (ERL^{WZ}-4269) und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexenmetadioxan (ERL^{WZ}-4234); ebenfalls eingeschlossen sind Epoxidharze vom Glycidylethertyp wie Propylenoxid, Epichlorhydrin, Styroloxid, Glycidol, die Epoxidharze des Typs der EPON^{WZ}-Serie, die von Shell Chemical Co., Houston, TX, erhältlich sind, einschließlich des Diglycidylethers von Bisphenol A und der Kettenverlängerungsversionen dieses Materials wie EPON 828^{WZ}, EPON 1001^{WZ}, EPON 1004^{WZ}, EPON 1007^{WZ}, EPON 1009^{WZ} und EPON 2002^{WZ} oder ihrer Äquivalente von anderen Herstellern; Dicyclopentadiendioxid; epoxidierte Pflanzenöle wie epoxidierte Leinsamen- und Sojabohnenöle, die als VIKOLOX^{WZ}- und VIKOFLEX^{WZ}-Harze von Elf Atochem North America, Inc., Philadelphia, PA, erhältlich sind; epoxidierte KRATON^{WZ} LIQUID-Polymere wie L-207, das von Shell Chemical Co., Houston, TX, erhältlich ist; epoxidierte Polybutadiene wie POLY BD^{WZ}-Harze von Elf Atochem, Philadelphia, PA; 1,4-Butandioldiglycidylether, Polyglycidylether von Phenolformaldehyd; epoxidierte Phenolnovolacharze wie DEN 431^{WZ} und DEN 438^{WZ}, die von Dow Chemical Co., Midland, MI, erhältlich sind; epoxidierte Cresolnovolacharze wie ARALDITE^{WZ} ECN 1299, das von Ciba, Hawthorn, NY, erhältlich ist; Colophoniumdiglycidylether; Mischungen von epoxidiertem Polystyrol/Polybutadien wie beispielsweise EPOFRIEND^{WZ}-Harze wie EPOFRIEND A1010^{WZ}, das von Daicel USA Inc., Fort Lee, NJ, erhältlich ist; die HELOXY^{WZ}-Serie von Alkylglycidylethern von Shell Chemical Co., Houston, TX, wie beispielsweise Alkyl-C_8-C_{10}-Glycidylether (HELOXY-Modifiziermittel 7^{WZ}), C_{12}-C_{14}-Alkylglycidylether (HELOXY-Modifiziermittel 8^{WZ}), Butylglycidylether (HELOXY-Modifiziermittel 61^{WZ}), Cresylglycidylether (HELOXY-Modifiziermittel 62^{WZ}), p-tert-Butylphenylglycidylether ((HELOXY-Modifiziermittel 65^{WZ}), polyfunktionelle Glycidylether wie Diglycidylether von 1,4-Butandiol (HELOXY-Modifiziermittel 67^{WZ}), Diglycidylether von Neopentylglykol (HELOXY-Modifiziermittel 68^{WZ}), Diglycidylether von Cyclohexandimethanol (HELOXY-Modifiziermittel 107^{WZ}), Trimethylolethantriglycidylether (HELOXY-Modifiziermittel 44^{WZ}) Trimethylolpropantriglycidylether (HELOXY-Modifiziermittel 48^{WZ}), Polyclydicylether eines aliphatischen Polyols (HELOXY-Modifiziermittel 84^{WZ}), Polyglykoldiepoxid (HELOXY-Modifiziermittel 32^{WZ}); und Bisphenol F-Epoxide.

[0048] Die bevorzugten Epoxidharze umfassen Harze vom ERL-Typ, insbesondere 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, Bis-(3,4-epoxycyclohexyl)adipat und 2-(3,4-Epoxycyclohexyl-5,5-spiro-3,4-epoxy)cyclohexenmetadioxan und die Harze vom Bisphenol A-EPON-Typ, einschließlich 2,2-Bis-(p-(2,3-epoxypropoxy)phenylpropan) und kettenverlängerte Versionen dieses Materials. Es liegt auch innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, eine Mischung von mehr als einem Epoxidharz zu verwenden.

[0049] Es liegt auch innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, ein oder mehrere zusammengemischte Epoxidharze zu verwenden. Die verschiedenen Arten von Harzen können in irgendeinem Verhältnis vorliegen.

[0050] Wahlweise können Monohydroxy- und Polyhydroxyalkohole den erfindungsgemäßen aushärtbaren Zusammensetzungen als Kettenverlängerungsmittel für das Epoxidharz zugegeben werden. Das bei der vorliegenden Erfindung verwendete hydroxylhaltige Material kann irgendein organisches Material sein, das eine Hydroxylfunktionalität von mindestens 1 und bevorzugt mindestens 2 aufweist.

[0051] Bevorzugt enthält das hydroxylhaltige Material zwei oder mehrere primäre oder sekundäre aliphatische Hydroxylgruppen (d.h. die Hydroxylgruppe ist direkt an einen nichtaromatischen Kohlenstoff gebunden). Die Hydroxylgruppen können endständig positioniert sein oder sie können als Seitengruppen von einem Polymer oder Copolymer abhängen. Die Molmasse des hydroxylhaltigen organischen Materials kann von sehr niedrig (z.B. 32) bis sehr hoch (z.B. eine Million oder mehr) variieren. Geeignete hydroxylhaltige Materialien können geringe Molmasse, d.h. von etwa 32 bis 200, mittlere Molmassen, d.h. von etwa 200 bis 10.000, oder hohe Molmassen, d.h. mehr als 10.000, aufweisen. Wie hier verwendet, sind alle Molmassen gewichtsdurchschnittliche Molmassen.

[0052] Das hydroxylhaltige Material kann wahlweise andere Funktionalitäten enthalten, die die kationische Aushärtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich stören. So können die hydroxylhaltigen Materialien nichtaromatischer Natur sein oder sie können eine aromatische Funktionalität enthalten. Das hydroxylhaltige Material kann wahlweise Heteroatome in der Rückgratkette des Moleküls, wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff,

Schwefel und dergleichen enthalten, vorausgesetzt, dass das endgültige hydroxylhaltige Material die kationische Aushärtung bei Raumtemperatur nicht wesentlich stört. Das hydroxylhaltige Material kann beispielsweise unter natürlich vorkommenden oder synthetisch hergestellten Cellulosematerialien ausgewählt werden. Natürlich ist das hydroxylhaltige Material auch im Wesentlichen von Gruppen frei, die thermisch oder photolytisch unbeständig sind; das heißt, das Material zersetzt sich bei Temperaturen unter etwa 100°C oder in Anwesenheit von aktinischem Licht, auf das man unter den erwünschten Aushärtungsbedingungen für die photopolymerisierbare Zusammensetzung stoßen kann, nicht oder setzt keine flüchtigen Komponenten frei.

[0053] Nützliche hydroxylhaltige Materialien sind beispielsweise in der US-Patentschrift Nr. 5,856,373 beschrieben.

[0054] Die Menge an hydroxylhaltigem organischem Material, das in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen verwendet wird, kann über breite Bereiche, je nach Faktoren wie der Verträglichkeit des hydroxylhaltigen Materials mit dem Epoxid, dem Äquivalenzgewicht und der Funktionalität des hydroxylhaltigen Materials, den in der endgültig ausgehärteten Zusammensetzung erwünschten Eigenschaften, der erwünschten Photoaushärtungsgeschwindigkeit und dergleichen variieren.

[0055] Mischungen verschiedener hydroxylhaltigen Materialien können in erfindungsgemäßen Klebstoffen nützlich sein. Beispiele derartiger Mischungen umfassen zwei oder mehrere Molmassenverteilungen von hydroxylhaltigen Verbindungen wie niedrige Molmasse (unterhalb von 200), mittlere Molmasse (etwa 200 bis 10.000) und höhere Molmasse (über etwa 10.000). Als Alternative oder zusätzlich dazu kann das hydroxylhaltige Material eine Mischung von hydroxylhaltigen Materialien enthalten, die verschiedene chemische Naturen, wie beispielsweise aliphatische und aromatische, oder Funktionalitäten wie polar und nichtpolar aufweisen. Als zusätzliches Beispiel kann man Mischungen von zwei oder mehreren polyfunktionellen Hydroxymaterialien oder einem oder mehrerer monofunktionellen Hydroxymaterialien mit polyfunktionellen Hydroxymaterialien verwenden.

[0056] Irendein kationisch reaktiver Vinylether kann in den erfindungsgemäßen polymerisierbaren Zusammensetzungen verwendet werden. Beispiele von Vinylethern, die verwendet werden können, umfassen Tri(ethylenglykol)divinylether (RAPI-CURE^{WZ} DVE-3, von International Specialty Products, Wayne, NJ erhältlich), Di(ethylenglykol)divinylether, Di(ethylenglykol)monovinylether, Ethylenglykolmonovinylether, Triethylenglykolmethylvinylether, Tetraethylenglykoldivinylether, Glycidylvinylether, Butandiolvinylether, Butandioldivinylether, 1,4-Cyclohexandimethanoldivinylether (RAPI-CURE CHVE, International Specialty Products), 1,4-Cyclohexandimethanolmonovinylether, 4-(1-Propenyloxymethyl)1,3-dioxolan-2-on, 2-Chlorethylvinylether, 2-Ethylhexylvinylether, Methylvinylether, Ethylvinylether, n-Propylvinylether, Isopropylvinylether, n-, iso- und tert-Butylvinylether, Octadecylvinylether, Cyclohexylvinylether, 4-Hydroxybutylvinylether, tert-Amylvinylether, Dodecylvinylether, Hexandioldi- und -monovinylether, Trimethylolpropantrivinylether (TMPTVE, von BASF Corp., Mount Olive, NJ, erhältlich), Aminopropylvinylether, Poly(tetrahydrofuran)divinylether, PLURIOL^{WL} E200-Divinylether, Ethylenglykolbutylvinylether, 2-Diethylaminoethylvinylether, Dipropylenglykoldivinylether und VECTOMER^{WZ}-Divinyletherharze, die im Handel von Allied Signal Inc., Morristown, NJ, erhältlich sind, wie vinyletherterminiertes aromatisches Urethanoligomer (VECTOMER^{WZ} 2010 und VECTOMER^{WZ} 2015), ein vinyletherterminiertes aliphatisches Urethanoligomer (VECTOMER^{WZ} 2020), Hydroxybutylvinyletherisophthalat (VECTOMER^{WZ} 4010) und monovinyletherglutarat (VECTOMER^{WZ} 4020) oder ihre Äquivalente von anderen Herstellern. Es liegt auch innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, eine Mischung von mehr als einem Vinyletherharz zu verwenden.

[0057] Es liegt auch innerhalb des Umfangs dieser Erfindung, ein oder mehrere Epoxidharze zu verwenden, die mit einem oder mehreren Vinyletherharzen gemischt sind. Die verschiedenen Arten von Harzen können in irgendeinem Verhältnis vorliegen.

[0058] Bifunktionelle Monomere können ebenfalls verwendet werden und Beispiele, die bei dieser Erfindung nützlich sind, weisen mindestens eine kationisch polymerisierbare Funktionalität oder eine Funktionalität auf, die mit kationisch polymerisierbaren Monomeren copolymerisiert, z.B. Funktionalitäten, die eine Epoxy-Alkoholcopolymerisation erlauben.

[0059] Wenn zwei oder mehrere polymerisierbare Zusammensetzungen vorliegen, so können sie in irgendeinem Verhältnis vorliegen.

[0060] Die breite Klasse kationischer photoaktiver Gruppen, die in den Katalysator- und Photoinitiatorindustrien anerkannt sind, kann bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung angewendet werden.

Photoaktive kationische Kerne, photoaktive kationische Anteile und photoaktive kationische organische Verbindungen sind im Stand der Technik anerkannte Klassen von Materialien, wie beispielhaft in den US-Patentschriften Nr. 4,250,311; 3,708,296; 4,069,055; 4,216,288; 5,084,586; 5,124,417; 4,985,340, 5,089,536 und 5,856,373 angegeben.

[0061] Die kationisch aushärtbaren Materialien können mit einem aus drei Komponenten bestehenden oder ternären Photoinitiatorsystem kombiniert werden. Aus drei Komponenten bestehende Initiatorsysteme sind in der US-Patentschrift Nr. 5,545,676, den US-Anmeldungen Nr. 08/838,835 und 08/840,093 beschrieben, die beide nun zugelassen sind. Die erste Komponente im Photoinitiatorsystem kann ein Iodoniumsalz, d.h. ein Diaryliodoniumsalz, sein. Wünschenswerterweise ist das Iodoniumsalz in dem Monomer löslich und bevorzugt ist es lagebeständig, was bedeutet, dass es die Polymerisation nicht spontan unterstützt, wenn es in Gegenwart des Sensibilisators und Donators darin gelöst wird. Dementsprechend kann die Auswahl eines spezifischen Iodonoiumsalzes bis zu einem gewissen Grad von dem spezifischen ausgewählten Monomer, Sensibilisator und Donator abhängen. Geeignete Iodoniumsalze sind in den US-Patentschriften 3,729,313, 3,741,769, 3,808,006, 4,250,053 und 4,393,403 beschrieben. Das Iodonniumsalz kann ein einfaches Salz sein, das ein Anion wie Cl^-, Br^-, I^- oder $C_4H_5SO_3^-$ enthält; oder ein Metallkomplexsalz, das Antimonat, Arsenat, Phosphat oder Borat enthält, wie SbF_5OH^- oder AsF_6^-. Mischungen von Iodoniumsalzen können, falls erwünscht, verwendet werden.

[0062] Beispiele nützlicher Photoinitiatoren aus aromatischem Iodoniumkomplexsalz umfassen: Diphenyliodoniumtetrafluorborat; Di(4-methylphenyl)iodoniumtetrafluorborat; Phenyl-4-methylphenyliodoniumtetrafluorborat; Di(4-heptylphenyl)iodoniumtetrafluorborat; Di(3-nitrophenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(4-chlorphenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(naphthyl)iodoniumtetrafluorborat; Di(4-trifluormethylphenyl)iodoniumtetrafluorborat; Diphenyliodoniumhexafluorphosphat; Di(4-methylphenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Diphenyliodoniumhexafluorarsenat; Di(4-phenoxyphenyl)iodoniumtetrafluorborat; Phenyl-2-thienyliodoniumhexafluorphosphat; 3,5-Dimethylpyrazolyl-4-phenyliodoniumhexafluorphosphat; Diphenyliodoniumhexafluorantimonat; 2,2'-Diphenyliodoniumtetrafluorborat; Di(2,4-dichlorphenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(4-bromphenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(4-methoxyphenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(3-carboxyphenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(3-methoxycarbonylphenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(3-methoxysulfonylphenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(4-acetamidophenyl)iodoniumhexafluorphosphat; Di(2-benzothienyl)iodoniuimhexafluorphosphat; und Diphenyliodoniumhexafluorantimonat ($DPISbF_6$).

[0063] Unter den aromatischen Iodoniumkomplexsalzen, die zur Verwendung in den erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nützlich sind, befinden sich Diaryliodoniumhexafluorphosphat und Diaryliodoniumhexafluorantimonat unter den bevorzugten Salzen. Diese Salze sind deshalb bevorzugt, weil sie im Allgemeinen eine schnellere Reaktion fördern und in inerten organischen Lösungsmitteln löslicher sind als andere aromatische Iodoniumsalze komplexer Ionen.

[0064] Die zweite Komponente in dem Photoinitiatorsystem ist der Sensibilisator. Wünschenswerterweise ist der Sensibilisator in dem Monomer löslich und der Lichtabsorption irgendwo innerhalb des Bereichs von Wellenlängen von mehr als 400 bis 1200 Nanometern fähig, und wird so gewählt, dass er den kationischen Aushärtungsvorgang nicht stört.

[0065] Geeignete Sensibilisatoren umfassen Verbindungen der folgenden Kategorien: Ketone, Cumarinfarbstoffe (z.B. Ketocumarine), Xanthenfarbstoffe, Acridinfarbstoffe, Thiazolfarbstoffe, Thiazinfarbstoffe, Oxazinfarbstoffe, Azinfarbstoffe, Aminoketonfarbstoffe, Porphyrine, aromatische polycyclische Kohlenwasserstoffe, p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen, Aminotriarylmethane, Merocyanine, Squaryliumfarbstoffe und Pyridiniumfarbstoffe. Ketone (z.B. Monoketone oder Alpha-Diketone), Ketocumarine, Aminoarylketone und p-substituierte Aminostyrylketonverbindungen sind bevorzugte Sensibilisatoren. Für Anwendungen, die eine hohe Empfindlichkeit erfordern (z.B. die grafischen Künste), wird es vorgezogen, einen Sensibilisator einzusetzen, der einen Julolidinylanteil enthält. Für Anwendungen, die ein tiefes Aushärten erfordern (z.B. Aushärten von Verbundstoffen mit hohem Füllstoffgehalt), wird es vorgezogen, Sensibilisatoren einzusetzen, die einen hohen Absorptionskoeffizienten unter etwa 1000, noch bevorzugter unter etwa 100, bei der erwünschten Wellenlänge der Strahlung für die Photopolymerisation aufweisen. Als Alternative können Farbstoffe verwendet werden, die auf das Bestrahlen hin eine Reduktion der Lichtabsorption bei der Anregungswellenlänge aufweisen.

[0066] Als Beispiel weist eine bevorzugte Klasse von Ketonsensibilisatoren die Formel: $ACO(X)_bB$ auf, wobei X CO oder CR^5R^6 bedeutet, wobei R^5 und R^6 gleich oder verschieden sein können und Wasserstoff, Alkyl, Alkaryl oder Aralkyl sein können, b null oder eins beträgt und A und B gleich oder verschieden sein können und

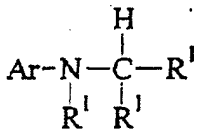
substituierte (einen oder mehrere nicht störende Substituenten aufweisende) oder unsubstituierte Aryl-, Alkyl-, Alkaryl – oder Aralkylgruppen sein können oder A und B zusammen eine cyclische Struktur bilden können, die aus einem substituierten oder unsubstituierten cycloaliphatischen, aromatischen, heteroaromatischen oder anellierten aromatischen Ring bestehen kann.

[0067] Geeignete Ketone der obigen Formel umfassen Monoketone (b=0) wie 2,2-, 4,4- oder 2,4-Dihydroxybenzophenon, Di-2-pyridylketon, Di-2-furanylketon, Di-2-thiophenylketon, Benzoin, Fluorenon, Chalcon, Michler-Keton, 2-Fluor-9-fluorenon, 2-Chlorthioxanthon, Acetophenon, Benzophenon, 1- oder 2-Acetonaphthon, 9-Acetylanthracen, 2-, 3- oder 9-Acetylphenanthren, 4-Acetylbiphenyl, Propiophenon, n-Butyrophenon, Valerophenon, 2-, 3- oder 4-Acetylpyridin, 3-Acetylcumarin und dergleichen. Geeignete Diketone umfassen Aralkyldiketone wie Anthrachinon, Phenanthrenchinon, o-, m- und p-Diacetylbenzol, 1,3-, 1,4-, 1,5-, 1,6-, 1,7- und 1,8-Diacetylnaphthalin, 1,5-1,8- und 9,10-Diacetylanthracen und dergleichen. Geeignete Alpha-Diketone (b=1 und X=CO) umfassen 2,3-Butandion, 2,3-Pentandion, 2,3-Hexandion, 3,4-Hexandion, 2,3-Heptandion, 3,4-Heptandion, 2,3-Octandion, 4,5-Octandion, Benzil, 2,2'-, 3,3'- und 4,4'-Dihydroxylbenzil, Furil, Di-3,3'-indolylethandion, 2,3-Bornandion(kampferchinon), Biacetyl, 1,2-Cyclohexandion, 1,2-Naphthachinon, Acenaphthachinon und dergleichen.

[0068] Die dritte Komponente des Initiatorsystems ist ein Elektronendonator. Der bzw. die Elektronendonatorverbindung(en) entspricht bzw. entsprechen wünschenswerterweise den Erfordernissen, die in den US-Anmeldungen Nr. 08/838,835 und 08/840,093 aufgeführt sind, die beide nun zugelassen und in der polymerisierbaren Zusammensetzung löslich sind. Der Donator kann auch unter dem Gesichtspunkt anderer Faktoren, wie der Lagerbeständigkeit und der Natur der polymerisierbaren Materialien, dem ausgewählten Iodoniumsalz und dem Sensibilisator ausgewählt werden. Eine Klasse von Donatorverbindungen, die in den erfindungsgemäßen Systemen nützlich sein können, kann unter einigen der Donatoren ausgewählt werden, die in der US-Patentschrift Nr. 5,545,676 beschrieben sind. Mögliche Donatorverbindungen, die den darin aufgeführten Kriterien entsprechen, müssen dann mit Hilfe einer oder beider Methoden geprüft werden, die unten aufgeführt sind, um zu bestimmen, ob sie nützliche Donatoren für die erfindungsgemäßen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen darstellen.

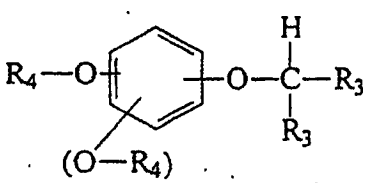
[0069] Der Donator ist typischerweise ein aromatischer Alkylpolyether oder eine N-Alkylarylaminoverbindung, wobei die Arylgruppe durch eine oder mehrere elektronenentziehende Gruppe(n) substituiert ist. Beispiele geeigneter elektronenentziehender Gruppen umfassen Carbonsäure-, Carbonsäureester-, Keton-, Aldehyd-, Sulfonsäure-, Sulfonat- und Nitrilgruppen.

[0070] Eine bevorzugte Gruppe von N-Alkylarylaminodonatorverbindungen ist durch folgende strukturelle Formel beschrieben:



wobei jedes R^1 unabhängig H, C_{1-18}-Alkyl, das wahlweise durch ein oder mehrere Halogen e) substituiert ist, –CN, -OH, -SH, C_{1-18}-Alkoxy, C_{1-18}-Alkylthio, C_{3-18}-Cycloalkyl, Aryl, COOH, $COOC_{1-18}$-Alkyl, $(C_{1-18}$-Alkyl$)_{0-1}$-CO-C_{1-18}-Alkyl, SO_3R^2, CN oder eine Arylgruppe ist, die wahlweise durch eine oder mehrere elektronenentziehende Gruppe(n) substituiert ist, oder die R^1-Gruppen können unter Bildung eines Rings miteinander verbunden sein; und Ar Aryl ist, das durch eine oder mehrere elektronenentziehende Gruppe(n) substituiert ist. Geeignete elektronenentziehende Gruppen umfassen -COOH, -$COOR^2$-, -SO_3R^2-, -CN-, -CO-C_{1-18}-Alkyl- und -C(O)H-Gruppen, wobei R^2 eine geradkettige, verzweigte oder cyclische C_{1-18}-Alkylgruppe sein kann.

[0071] Eine bevorzugte Gruppe von Arylalkylpolyethern weist folgende strukturelle Formel auf:



wobei n = 1-3 ist, jedes R^3 unabhängig H oder C_{1-18}-Alkyl, das wahlweise durch ein oder mehrere Halogen e) substituiert ist, -CN, -OH, -SH, C_{1-18}-Alkoxy, C_{1-18}-Alkylthio, C_{3-18}-Cycloalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, -COOH,

-$COOC_{1-18}$-Alkyl, -$(C_{1-18}$-Alkyl$)_{0-1}$-COH, -C_{1-18}-Alkyl$)_{0-1}$-CO-C_{1-18}-Alkyl, -CO-C_{1-18}-Alkyl, -C(O)H- oder -C_{2-18}-Alkenylgruppen ist und jedes R^4 C_{1-18}-Alkyl, das wahlweise durch ein oder mehrere Halogene substituiert ist, -CN, -OH, -SH, C_{1-18}-Alkoxy, C_{1-18}-Alkylthio, C_{3-18}-Cycloalkyl, Aryl, substituiertes Aryl, -COOH, -$COOC_{1-18}$-Alkyl, -$(C_{1-18}$-Alkyl$)_{0-1}$-COH, $(C_{1-18}$-Alkyl$)_{0-1}$-CO-C_{1-18}-Alkyl, -CO-C_{1-18}-Alkyl, -C(O)H oder -C_{2-18}-Alkenylgruppen sein kann.

[0072] In jeder der obigen Formeln können die Alkylgruppen geradkettig oder verzweigt sein und die Cycloalkylgruppe weist bevorzugt 3 bis 6 Kohlenstoffringatome auf, kann jedoch eine zusätzliche Alkylsubstitution von bis zur angegebenen Anzahl von Kohlenstoffatomen aufweisen. Die Arylgruppen können carbocyclisches oder heterocyclisches Aryl sein, sind jedoch bevorzugt carbocyclisch und noch bevorzugter Phenylringe.

[0073] Bevorzugte Donatorverbindungen umfsasen 4-Dimethylaminobenzoesäure, Ethyl-4-dimethylaminobenzoat, 3-Dimethylaminobenzoesäure, 4-Dimethylaminobenzoin, 4-Dimethylaminobenzaldehyd, 4-Dimethylaminobenzonitril und 1,2,4-Trimethoxybenzol.

[0074] Die Photoinitiatorverbindungen werden in einer Menge bereitgestellt, die wirksam ist, um die Aushärtungsrate des Harzsystems zu initiieren oder zu verbessern. Es hat sich erwiesen, dass die Menge des Donators, der verwendet wird, kritisch sein kann, besonders dann, wenn der Donator ein Amin ist. Zu viel Donator kann für die Aushärtungseigenschaften negativ sein. Bevorzugt liegt der Sensibilisator in einer Menge von etwa 0,05–5 Gewichtsprozent, auf die Harzverbindungen der Zusammensetzung insgesamt bezogen, vor. Noch bevorzugter liegt der Sensibilisator in einer Menge von 0,10–1,0 Gewichtsprozent vor. Desgleichen liegt der Iodoniuminitiator bevorzugt in einer Menge von 0,05–10,0 Gewichtsprozent, noch bevorzugter 0,10–5,0 Gewichtsprozent und am bevorzugtesten 0,50–3,0 Gewichtsprozent vor. Desgleichen liegt der Donator bevorzugt in einer Menge von 0,01–5,0 Gewichtsprozent, noch bevorzugter 0,05–1,0 Gewichtsprozent und am bevorzugtesten 0,05–0,50 Gewichtsprozent vor.

[0075] Photopolymerisierbare Zusammensetzungen, die bei der Erfindung nützlich sind, werden durch einfaches Zumischen der oben beschriebenen Komponenten unter Bedingungen von „sicherem Licht" hergestellt. Geeignete inerte Lösungsmittel können, falls erwünscht, angewendet werden, wenn diese Mischung durchgeführt wird. Irgendein Lösungsmittel kann verwendet werden, das mit den Komponenten der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen nicht wesentlich reagiert. Beispiele geeigneter Lösungsmittel umfassen Aceton, Dichlormethan und Acetonitril. Ein flüssiges zu polymerisierendes Material kann als Lösungsmittel für ein anderes flüssiges oder festes Material, das polymerisiert werden soll, verwendet werden. Lösungsmittelfreie Zusammensetzungen können durch einfaches Lösen eines aromatischen Iodoniumkomplexsalzes und Sensibilisators in einer Mischung von Epoxidharz und Polyol mit oder ohne Anwendung von schwachem Erhitzen zum Erleichtern des Lösens hergestellt werden.

[0076] Ein alternatives Photoinitiatorsystem für kationische Polymerisationen umfasst die Verwendung von Organometallkomplexkationen, die im Wesentlichen von einer Metallhydrid- oder Metallalkylfunktionalität frei sind, ausgewählt unter denjenigen, die in der US-Patentschrift Nr. 4,985,340 beschrieben sind, und eine derartige Beschreibung weist die Formel:

$$[(L^1)(L^2)M^{+q} \quad (1)$$

auf, wobei
M ein Metall darstellt ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Pd, Pt und Ni, bevorzugt Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ru, Co, Pd und Ni; und am bevorzugtesten Mn und Fe;
L^1 1 oder 2 cyclische, mehrfach ungesättigte Liganden darstellt, die der gleiche oder verschiedene Liganden sein können, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus substituiertem und unsubstituiertem Cyclopentadienyl, Cyclohexadienyl und Cycloheptatrienyl, Cycloheptatrien, Cyclooctatetraen, heterocyclischen Verbindungen und aromatischen Verbindungen ausgewählt unter substituierten oder unsubstituierten Arenverbindungen und Verbindungen mit 2 bis 4 anellierten Ringen und Einheiten von Polymeren, z.B. einer Phenylgruppe von Polystyrol, Poly(styrol-cobutadien), Poly(styrolcomethylmethacrylat), Poly(a-methylstyrol) und dergleichen; einer Cyclopentadiengruppe von Poly(vinylcyclopentadien); einer Pyridingruppe von Poly(vinylpyridin) und dergleichen, wobei jede in der Lage ist, 3 bis 8 Elektronen der Valenzschale von M beizutragen;
L^2 keinen oder 1 bis 3 nonanionische Liganden darstellt, die eine gerade Zahl von Elektronen beitragen, wobei es sich um den gleichen oder verschiedene Liganden handeln kann, ausgewählt aus der Gruppe von Kohlenmonoxid, Ketonen, Olefinen, Ethern, Nitrosonium, Phosphinen, Phosphiten und damit verbundenen Derivaten von Arsen und Antimon, Organonitrilen, Aminen, Alkynen, Isonitrilen, Dinitrogen, mit der Maßgabe, dass die gesamte elektronische Ladung, die dem M hinzugefügt wird, zu einer restlichen positiven Nettoladung von q

für den Komplex führt;
q eine ganze Zahl mit einem Wert von 1 bis 2, der restlichen Ladung des komplexen Kations, ist.

[0077] Organometallsalze sind im Stand der Technik bekannt und können wie beispielsweise in EPO Nr. 094,914 und den US-Patentschriften Nr. 5,089,536, 4,868,288 und 5,073,476 beschrieben, hergestellt werden.

Beispiele bevorzugter Kationen umfassen:

[0078] Diphenyliodonium, Ditolyliodonium, Didodecylphenyliodonium, (4-Octyloxyphenyl)phenyliodonium und Bis(methoxyphenyl)iodonium;
Triphenylsulfonium, Diphenyl-4-thiophenoxyphenylsulfonium und 1,4-Phenylenbis(diphenylsulfonium);
Bis(η^5-cyclopentadienyl)eisen(1+), Bis(η^5-methylcyclopentadienyl)eisen(1+),
(η^5-Cyclopentadienyl)(η^5-Methylcyclopentadienyl)eisen(1+) und Bis(η^5-trimethylsilylcyclopentadienyl)eisen(1+);
Bis(η^6-Xylol)eisen(2+), Bis(η^6-mesitylen)eisen(2+), Bis(η^6-duren)eisen(2+), Bis(η^6-pentamethylbenzol)eisen(2+) und Bis(η^6-dodecylbenzol)eisen(2+);
(η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-xylol)eisen(1+), das häufig als (CpFeXy)(1+) abgekürzt wird,
(η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-toluol)eisen(1+),
(η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-mesitylen)eisen(1+),
(η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-pyrol)eisen(1+)
(η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-naphthalin)eisen(1+) und
(η^5-Cyclopentadienyl)(η^6-dodecylphenyl)eisen(1+).

[0079] In einer anderen Ausführungsform bietet die vorliegende Erfindung eine photopolymerisierbare Zusammensetzung umfassend mindestens ein radikalpolymerisierbares Material und ein Photoinitiationssystem, das im Spektralbereich von mehr als 400 bis 1200 nm aktiv ist.

[0080] Geeignete radikalpolymerisierbare Monomere können mindestens eine ethylenisch ungesättigte Doppelbindung enthalten, können Oligomere oder Polymere sein und sind in der Lage, eine Additionspolymerisation durchzumachen. Derartige Monomere umfassen Mono-, Di- oder Polyacrylate und -methacrylate wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Hexylacrylat, Stearylacrylat, Allylacrylat, Glycerindiacrylat, Glycerintriacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, 1,3-Propandioldiacrylat, 1,3-Propandioldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethacrylat, 1,4-Cyclohexandioldiacrylat, Pentaerythrittriacrylat, Pentaerythrittetraacrylat, Pentaerythrittetramethacrylat, Sorbithexacrylat, Bis [1-(2-acryloxy)]-p-ethoxyphenyldimethylmethan, Bis[1-(3-acryloxy-2-hydroxy)]-p-propoxyphenyldimethylmethan, Tris(hydroxyethylisocyanurat)trimethacrylat; die Bisacrylate und Bismethacrylate von Polyethylenglykolen einer Molmasse von 200–500, copolymerisierbare Mischungen von acrylierten Monomeren wie diejenigen der US-Patentschrift Nr. 4,652,274 und acrylierte Oligomere wie diejenigen der US-Patentschrift 4,642,126, ungesättigte Amide wie Methylenbisacrylamid, Methylenbismethacrylamid, 1,6-Hexamethylenbisacrylamid, Diethylentriamintrisacrylamid und Betamethacrylaminoethylmethacrylat; und Vinylverbindungen wie Styrol, Diallylphthtalat, Divinylsuccinat, Divinyladipat und Divinylphthalat. Mischungen von zwei oder mehreren Monomeren können, falls erwünscht, verwendet werden.

[0081] Eine Reihe verschiedener Photoinitiatorsysteme, die im sichtbaren oder nahen IR-Bereich funktionieren, können für die Photopolymerisation radikalpolymerisierbarer Materialien, die bei der Erfindung nützlich sind, verwendet werden. Beispielsweise kann das Monomer mit einem aus drei Komponenten bestehenden oder ternären Photoinitiatorsystem kombiniert werden. Die erste Komponente im Photoinitiatorsystem ist das Iodoniumsalz, d.h. ein Diaryliodoniuimsalz. Das Iodoniumsalz ist wünschenswerterweise im Monomer löslich und bevorzugt lagerbeständig (d.h. es unterstützt die Polymerisation nicht spontan), wenn es darin in Gegenwart des Sensibilisators und Donators gelöst ist. Dementsprechend kann die Auswahl eines spezifischen Iodoniumsalzes in gewissem Maße von dem spezifischen Monomer, Polymer oder Oligomer, Sensibilisator und Donator, die gewählt werden, abhängen. Geeignete Iodoniumsalze sind in den US-Patentschriften Nr. 3,729,313, 3,741,769, 3,808,006, 4,250,053 und 4,394,403 beschrieben. Das Iodoniumsalz kann ein einfaches Salz (z.B. ein Anion wie Cl-, Br-, I- oder $C_4H_5SO_3^-$ enthaltend) oder ein Metallkomplexsalz (z.B. SbF_5OH- oder AsF_6^- enthaltend) sein. Mischungen von Iodoniumsalzen können, falls erwünscht, verwendet werden.

[0082] Bevorzugte Iodoniumsalze umfassen Diphenyliodoniumsalze wie Diphenyliodoniumchlorid, Diphenyliodoniumhexafluorphosphat und Diphenyliodoniumtetrafluorborat.

[0083] Die zweite Komponente im Photoinitiatorsystem ist ein Sensibilisator. Diese Verbindungen sind oben

als Sensibilisatoren offenbart worden, die für kationisch aushärtbare Materialien nützlich sind. Der Sensibilisator ist wünschenswerterweise in dem Monomer löslich und der Lichtabsorption irgendwo innerhalb des Bereichs von Wellenlängen von mehr als 400 bis 1200 Nanometern, noch bevorzugter mehr als 400 bis 700 Nanometern und am bevorzugtesten mehr als 400 bis etwa 600 Nanometern fähig. Der Sensibilisator kann auch in der Lage sein, 2-Methyl-4,6-bis(trichlormethyl)-striazin mit Hilfe des in der US-Patentschrift Nr. 3,729,313 beschriebenen Testverfahrens zu sensibilisieren. Bevorzugt wird zusätzlich zum Bestehen dieses Tests ein Sensibilisator auch teilweise aufgrund von Lagerbeständigkeitsgesichtspunkten ausgewählt. Dementsprechend kann die Wahl eines spezifischen sensibilisators bis zu einem gewissen Grad von dem spezifischen Monomer, Oligomer oder Polymer, Iodoniumsalz und Donator, die gewählt werden, abhängen.

[0084] Bevorzugte Donatoren, der dritten Komponente des Photoinitiatorsystems, umfassen Amine (einschließlich Aminoaldehyde und Aminosilane), Amide (einschließlich Phosphoramide), Ether (einschließlich Thioether), Harnstoffe (einschließlich Thioharnstoffe), Ferrocen, Sulfinsäuren und ihre Salze, Salze von Ferrocyanid, Ascorbinsäure und ihre Salze, Dithiocarbamsäure und ihre Salze, Salze von Xanthaten, Salze von Ethylendiamintetraessigsäure und Salze von Tetraphenylborsäure. Der Donator kann unsubstituiert oder mit einem oder mehreren nicht störenden Substituenten substituiert sein. Besonders bevorzugte Donatoren enthalten ein Elektronendonatoratom wie ein Stickstoff-, Sauerstoff-, Phosphor- oder Schwefelatom und ein entziehbares Wasserstoffatom, das an ein Kohlenstoff- oder Siliciumatom in Alphastellung zum Elektronendonatoratom gebunden ist. Eine umfangreiche Reihe verschiedener Donatoren ist in der US-Patentschrift Nr. 5,545,676 offenbart.

[0085] Radikalinitiatoren, die bei der Erfindung nützlich sind, z.B. diejenigen, die im Wellenlängenbereich von mehr als 400 bis 1200 nm photochemisch aktiv sind, können auch die Klasse von Acylphosphinoxiden, wie in der Europäischen Patentanmeldung Nr. 173567 beschrieben, umfassen. Derartige Acylphosphinoxide weisen die allgemeine Formel $(R^9)_2$-P(=O)-C(=O)-R^{10} auf, wobei jedes R^9 einzeln eine Hydrocarbylgruppe wie Alkyl, Cycloalkyl, Aryl und Aralkyl sein kann, von denen irgendeine mit einer Halo-, Alkyl- oder Alkoxygruppe substituiert sein kann, oder die beiden R^9-Gruppen können unter Bildung eines Rings zusammen mit dem Phosphoratom verbunden werden, und wobei R^{10} eine Hydrocarbylgruppe, eine S, 0 oder N enthaltende fünf- oder sechsgliedrige heterocyclische Gruppe oder eine -Z-C(=O)-P(=O)-$(R^9)_2$-Gruppe sein kann, wobei Z eine zweiwertige Hydrocarbylgruppe wie beispielsweise ein Alkylen oder Phenylen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt.

[0086] Bevorzugte Acylphosphinoxide, die bei der Erfindung nützlich sind, sind diejenigen, bei denen die R^9- und R^{10}-Gruppen Phenyl oder durch niedriges Alkyl oder niedriges Alkoxy substituiertes Phenyl sind. Mit „niedriges Alkyl" und „niedriges Alkoxy" sind solche Gruppen gemeint, die 1 bis 4 Kohlenstoffatome aufweisen. Am bevorzugtesten ist das Acylphosphinoxid Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid (IRGACURE^{WZ} 819, Ciba Specialty Chemicals, Tarrytown, NY).

[0087] Tertiäre Aminreduziermittel können in Kombination mit einem Acylphosphinoxid verwendet werden. Veranschaulichende tertiäre Amine, die bei der Erfindung nützlich sind, umfassen Ethyl-4-(N,N-dimethylamino)benzoat und N,N-Dimethylaminoethylmethacrylat. Der Initiator kann in katalytisch wirksamen Mengen wie beispielsweise etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent Acylphosphinoxid, auf das Gewicht der anwesenden ethylenisch ungesättigten Verbindung bezogen, plus etwa 0,1 bis etwa 5 Gewichtsprozent tertiäres Amin, auf das Gewicht der anwesenden ethylenisch ungesättigten Verbindung bezogen, angewendet werden.

[0088] Im Handel erhältliche Phosphinoxidphotoinitiatoren, die der Radikalinitiierung fähig sind, wenn sie bei Wellenlängen von mehr als 400 nm bis 1200 nm bestrahlt werden, umfassen eine Mischung von 25:75, auf das Gewicht bezogen, von Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (IRGACURE^{WZ} 1700, Ciba Specialty Chemicals), 2-Benzyl-2-(N,N-dimethylamino)-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon (IRGACURE^{WZ} 369, Ciba Specialty Chemicals), Bis(η^5-2,4-cyclopentadien-1-y1)-bis(2,6-difluor-3-(1H-pyrrol-1-yl)phenyl)titan (IRGACURE^{WZ} 784 DC, Ciba Specialty Chemicals), eine Mischung von 1:1, auf das Gewicht bezogen, von Bis(2,4,6-trimethylbenzoyl)phenylphosphinoxid und 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (DAROCUR^{WZ} 4265, Ciba Specialty Chemicals) und Ethyl-2,4,6-trimethylbenzylphenylphosphinat (LUCIRIN^{WZ} LR8893X, BASF Corp., Charlotte, NC).

[0089] Radikalinitiatoren, die bei der Erfindung nützlich sind, z.B. diejenigen, die in der Wellenlängenregion von mehr als 400 bis 1200 nm photochemisch aktiv sind, können auch die Klasse aus ionischem Farbstoff – Gegenionkomplex bestehenden Initiatoren umfassen, die ein Boratanion und einen komplementären kationischen Farbstoff umfassen. Boratanionen, die bei diesen Photoinitiatoren nützlich sind, können im Allgemeinen die Formel $R^1R^2R^3R4B^-$ aufweisen, wobei R^1, R^2, R^3 und R^4 unabhängig Alkyl-, Aryl-, Alkaryl-, Allyl-, Aralkyl-,

Alkenyl-, Alkynyl-, acyclische und gesättigte oder ungesättigte heterocyclische Gruppen sein können. Bevorzut sind R^2, R^3 und R^4 Arylgruppen und noch bevorzugter Phenylgruppen und R^1 ist eine Alkylgruppe und noch bevorzugter eine sekundäre Alkylgruppe.

[0090] Kationische Gegenionen können kationische Farbstoffe, quartäre Ammoniumgruppen, Übergangsmetallkoordinationskomplexe und dergleichen sein. Kationische Farbstoffe, die als Gegenionen nützlich sind, können kationische Methin-, Polymethin-, Triarylmethin-, Indolin-, Thiazin-, Xanthen-, Oxazin- oder Acridinfarbstoffe sein. Noch spezifischer können die Farbstoffe kationische Cyanin-, Carboncyanin-, Hemicyanin-, Rhodamin- und Azomethinfarbstoffe sein. Spezifische Beispiele nützlicher kationischer Farbstoffe umfassen Methylenblau, Safranin-O und Malachitgrün. Quartäre Ammoniumgruppen, die als Gegenionen nützlich sind, können Trimethylcetylammonium, Cetylpyridinium und Tetramethylammonium sein. Andere organophile Kationen können Pyridinium, Phosphonium und Sulfonium umfassen. Photoempfindliche Übergangsmetallkoordinationskomplexe, die verwendet werden können, umfassen Komplexe von Cobalt, Ruthenium, Osmium, Zink, Eisen und Iridium mit Liganden wie Pyridin, 2,2'-Bipyridin, 4,4'-Dimethyl-2,2'-bipyridin, 1,10-Phenanthrolin, 3,4,7,8-Tetramethylphenanthrolin, 2,4,6-Tri(2-pyridyl-striazin) und verwandte Liganden.

[0091] Boratsalzphotoinitiatoren werden beispielsweise in den US-Patentschriften Nr. 4,772,530, 4,954,414, 4,874,450, 5,055,372 und 5,057,393 beschrieben.

[0092] In einer weiteren Ausführungsform umfasst eine dritte Art von Photopolymerisationsreaktion, die bei der Erfindung nützlich ist, die durch sichtbare Strahlung aktivierte Additionsreaktion einer Verbindung, die siliciumgebundenen Wasserstoff enthält, mit einer Verbindung, die eine aliphatische Ungesättigtheit enthält. Typischerweise kann die Additionsreaktion als Hydrosilierung bezeichnet werden. Die Hydrosilierung durch sichtbares Licht ist z.B. in den US-Patentschriften Nr. 4,916,169 und 5,145,886 beschrieben worden.

[0093] Reaktanden, die bei der strahlungsaktivierten Hydrosilierungsreaktion nützlich sind, umfassen Verbindungen, die eine aliphatische Ungesättigtheit oder acetylenische Ungesättigtheit enthalten. Diese Verbindungen sind im Stand der Technik der Hydrosilierung allgemein bekannt und in Patentschriften wie der US-Patentschrift Nr. 3,159,662, US-Patentschrift Nr. 3,220,972 und US-Patentschrift Nr. 3,410,886 offenbart. In Fällen, wo diese ungesättigten Verbindungen Elemente enthalten, bei denen es sich nicht um Kohlenstoff und Wasserstoff handelt, wird vorgezogen, dass diese Elemente entweder Sauerstoff, Stickstoff, Silicun, ein Halogen oder eine Kombination derselben sind. Die aliphatisch ungesättigte Verbindung kann eine oder mehrere mehrfache Kohlenstoff-an-Kohlenstoff-Bindungen enthalten. Repräsentative Beispiele der aliphatisch ungesättigten Kohlenwasserstoffe, die angewendet werden können, umfassen Monoolefine, beispielsweise Ethylen, Propylen und 2-Penten, Diolefine, beispielsweise Divinylbenzol, Butadien und 1,5-Hexadien, Cycloolefine, beispielsweise Cyclohexen und Cycloheptен und Monoalkyne, beispielsweise Acetylen, Propyn und 1-Buten-3-yn. Die aliphatisch ungesättigten Verbindungen können bis zu 20 bis 30 Kohlenstoffatome oder mehr aufweisen.

[0094] Ein besonders nützlicher Typ einer ungesättigten Verbindung, der bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung eingesetzt werden kann, ist derjenige, der Silicium enthält, wie diejenigen Verbindungen, die allgemein als Organosiliciummonomere oder -polymere bezeichnet werden. Diese ungesättigten Organosiliciumverbindungen weisen mindestens eine aliphatisch ungesättigte organische Gruppe auf, die pro Molekül an Silicium. angeknüpft ist. Aliphatisch ungesättigte Organosiliciumverbindungen umfassen Silane, Polysilane, Siloxane, Silazane sowie monomere oder polymere Materialien, die Siliciumatome enthalten, die durch Methylen- oder Polymethylengruppen oder durch Phenylengruppen miteinander verbunden sind.

[0095] Die Reaktanden, die die Silicium-Wasserstoff-Verknüpfung enthalten, können eine polymere Verbindung oder eine Verbindung sein, die nicht polymer ist. Diese Verbindungen sind im Stand der Technik allgemein bekannt und auch in den Patenten offenbart, die die aliphatische ungesättigte Reaktande, wie oben angegeben, beschreiben. Die Reaktande, die die Silicium-Wasserstoff-Verknüpfung enthält, sollte mindestens ein siliciumgebundenes Wasserstoffatom pro Molekül enthalten, wobei nicht mehr als drei Wasserstoffatome an irgendein Siliciumatom angeknüpft sind.

[0096] Die Hydrosilierungszusammensetzung, die bei der Synthese niedermolekularer Verbindungen durch das erfindungsgemäße Verfahren nützlich ist, kann durch Mischen von etwa 0,1 bis etwa 10,0 Äquivalenzgewichte der Verbindung, die den siliciumgebundenen Wasserstoff aufweist, mit einem Äquivalenzgewicht der Verbindung, die die aliphatische Ungesättigtheit aufweist, und daraufhin Zusetzen einer Menge von Platinkomplexkatalysator, die zum Katalysieren der Reaktion ausreicht, hergestellt werden. Die Menge des Katalysators kann im Bereich von etwa 5 bis etwa 5000 Gewichtsteilen, bevorzugt etwa 25 bis etwa 500 Gewichtsteilen, pro 1.000.000 Gewichtsteile der Zusammensetzung insgesamt, liegen.

[0097] Bekannte Techniken können zum Durchführen der Hydrosilierungsreaktion angewendet werden. Zum Durchführen einer Hydrosilierungsreaktion bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung können die Reaktanden und der Katalysator in ein Gefäß eingeführt werden, das zum Rühren ausgestattet ist, wo die Mischung gerührt und aktinischer Strahlung ausgesetzt wird, bis die Reaktion abgeschlossen ist. Wenn einer der Reaktanden ein Feststoff oder extrem viskos ist, kann ein Lösungsmittel in das Gefäß zum Erleichtern des gleichförmigen Mischens der Reaktanden eingeführt werden. Geeignete Lösungsmittel umfassen aromatische Kohlenwasserstoffe wie Xylol und Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Hexan und Testbenzine und halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chlorbenzol und Trichlorethan. Es ist wünschenswert, dass das Lösungsmittel für aktinische Strahlung durchlässig ist., Etwa 0,1 bis 10 Teile Lösungsmittel pro Gewichtsteil der kombinierten Reaktanden können verwendet werden. Das so gebildete Reaktionsprodukt ist im Allgemeinen für seine beabsichtigte Anwendung ausreichend rein. Jedoch kann es wünschenswert sein, das Lösungsmittel zu entfernen, wenn ein solches verwendet worden ist.

[0098] Die gründlich gemischte Zusammensetzung kann dann durch irgendeine geeignete Möglichkeit wie Sprühen, Tauchen, Rakelbeschichten, Gießbeschichten, Walzenbeschichten oder dergleichen auf ein Substrat aufgebracht und die Beschichtung durch Anwendung herkömmlicher Techniken für das Bereitstellen aktinischer Strahlung ausgehärtet werden. Es wird bevorzugt, dass das Aushärten durch Aussetzen des beschichteten Substrats Strahlung gegenüber durchgeführt wird, die eine Wellenlänge von mehr als 400 nm bis 1200 nm aufweist. Je nach der spezifischen Siliciumrezeptur, dem Katalysator und der Intensität der aktinischen Strahlung, kann das Aushärten innerhalb einer Zeitspanne von weniger als einer Sekunde bis weniger als 2 Minuten erreicht werden.

[0099] Katalysatoren, die bei Hydrosilierungsreaktionen nützlich sind, umfassen gewisse Platinkomplexe, wie beispielsweise Platinkomplexkatalysatoren mit einer Cyclopentadienylgruppe, die an das Platinatom etagebunden ist, und drei aliphatischen Gruppen, die an das Platinatom sigmagebunden sind, in Kombination mit im sichtbaren und Naheinfratrotbereich arbeitenden Sensibilisatoren, wie in der US-Patentschrift Nr. 4,916,169 offenbart, und Pt(II)-β-Diketonate, wie in der US-Patentschrift Nr. 5,145,886 offenbart.

[0100] Repräsentative Beispiele geeigneter (η^5-cyclopentadienyl)trialiphatischer Platinkomplexe, die bei der praktischen Durchführung dieser Erfindung nützlich sind, umfassen folgende, wobei (Cp) die (η5-Cyclopentadienyl)-Gruppe darstellt: (Cp)trimethylplatin, (Cp)ethyldimethylplatin, (Cp)triethylplatin, (Cp)triallylplatin, (Cp)tripentylplatin, (Cp)trihexylplatin, (Methyl-Cp)trimethylplatin, (Trimethylsilyl-Cp)trimethylplatin, (Dimethylphenylsilyl-Cp)trimethylplatin und (Cp)acetyldimethylplatin.

[0101] Andere nützliche (η^5-cyclopentadienyl)trialiphatische Platinkomplexe, die für diese Erfindung nützlich sind, sind in der US-Patentschrift Nr. 4,510,094 beschrieben.

[0102] Sensibilisatoren, die für diese Ausführungsform der Erfindung geeignet sind, sind diejenigen Verbindungen, die in der Lage sind, aktinische Strahlung innerhalb des sichtbaren Bereichs des elektromagnetischen Spektrums, d.h. von mehr als 400 nm bis etwa 800 nm, zu absorbieren und dazu fähig sind, Energie zum Platinkomplex zu übertragen. Im Allgemeinen müssen sie ein dreifaches Energieniveau von mindestens 31 Kcal/Mol aufweisen, jedoch dürfen sie die Hydrosilierungsreaktion nicht hemmen. Sensibilisatoren werden bevorzugt aus zwei Klassen von Verbindungen ausgewählt: (1) polycyclischen aromatischen Verbindungen und (2) aromatischen Verbindungen, die ein Ketonchromophor enthalten. Die Sensibilisatorverbindungen können mit irgendeinem Substituenten substituiert werden, der die Lichtabsorptions- und Energieübertragungsfähigkeiten der Sensibilisatorverbindung oder des Hydrosilierungskatalysators nicht stört. Beispiele typischer Substituenten umfassen Alkyl, Alkoxy, Aryl, Aryloxy, Aralkyl, Alkaryl, Halogen usw. Repräsentative Beispiele von polycyclischen aromatischen Sensibilisatoren, die für die Erfindung geeignet sind, umfassen Anthracen, 9-Vinylanthracen, 9,10-Dimethylanthracen, 9,10-Dichloranthracen, 9,10-Dibromanthracen, 9,10-Diethylanthracen, 9,10-Diethoxyanthracen, 2-Ethyl-9,10-dimethylanthracen, Naphthacen, Pentacen, Benz(a)anthracen, 7,12-Dimethylbenz(a)anthracen, Azulen und dergleichen.

[0103] Repräsentative Beispiele geeigneter Pt(II)betadiketonatkomplexe umfassen Pt(II)bis(2,4-pentandionat), Pt(II)bis(2,4-hexandionat), Pt(II)bis(2,4-heptandionat), Pt(II)bis(3,5-heptandionat),Pt(II)bis(1-phenyl-1,3-butandionat), Pt(II)bis(1,3-diphenyl-1,3-propandionat) und dergleichen.

[0104] Zusammensetzungen, die bei der Erfindung nützlich sind, können je nach der erwünschten Endanwendung eine umfangreiche Reihe verschiedener Hilfsmittel enthalten. Geeignete Hilfsmittel umfassen Lösungsmittel, Verdünnungsmittel, Harze, Bindemittel, Weichmacher, Pigmente, Farbstoffe, anorganische oder organische Verstärkungs- oder Streckfüllmittel (in bevorzugten Mengen von etwa 10 Gew.-% bis etwa 90

Gew.-%, auf das Gesamtgewicht der Zusammensetzung bezogen), thixotrope Mittel, Indikatoren, Hemmer, Stabilisatoren, UV-Absorptionsmittel und dergleichen. Die Mengen und Typen derartiger Hilfsmittel und die Art und Weise ihrer Zugabe zu einer erfindungsgemäßen Zusammensetzung wird den mit dem Stand der Technik vertrauten Fachleuten bekannt sein.

[0105] Aktinische Strahlung zur V erwendung bei der vorliegenden Erfindung umfasst Wellenlängen innerhalb des Bereichs von mehr als 400 bis 1200 nm. Beispielhafte Quellen von sichtbarem Licht umfassen, sind jedoch nicht darauf beschränkt, die Sonne, Laser, Metalldampf- (Natrium- und Quecksilber-) Lampen, Glühlampen, Halogenlampen, Quecksilberbogenlampen, Fluoreszenzraumleuchten, Blitzlichter, Licht ausstrahlende Dioden, Wolframhalogenlampen und Xenonblitzlampen.

[0106] Durch die erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich Materialien wie erwünscht schnell und auf geeignete Weise indirekt durch eine Reihe verschiedener Substrate unter Anwendung von photopolymerisierbaren Zusammensetzungen binden. Die lichtaushärtbaren Zusammensetzungen können als Flüssigkeiten oder Gele zuerst auf die Substrate aufgebracht werden. Als Alternative können photovernetzbare thermoplastische Filme vorher entweder auf ein Substrat oder einen Artikel aufgebracht und daraufhin erhitzt werden, um einen thermisch reaktionsfähigen Klebstoff bereitzustellen, der auf das Aussetzten Licht gegenüber durch das Substrat hindurch auf Dauer gehärtet ist. Dieser Ansatz bietet die Möglichkeit, sowohl auf temperaturempfindlichen als auch -unempfindlichen Substraten zu arbeiten. Auch bietet die vorliegende Erfindung die Möglichkeit, Materialien durch UV- oder sichtbares Licht absorbierende Substrate durch sorgfältiges Auswählen von Initiatorsystemen und Lichtquellen zu photopolymerisieren, um bei durchlässigen Spektralbereichen eines Substrats eine entsprechende Photoinitiatorextinktion und Strahlungsquellenemission zu finden.

[0107] Der Schlüssel zum erfolgreichen Photoaushärten der photopolymerisierbaren Zusammensetzungen beispielsweise durch Leiterplatten, Aufzeichnungsplatten, mehrschichtige reflektierende Filme und retroreflektierende Filme ist dreifacher Natur: 1) Identifikation von lichtdurchlässigen Spektralbereichen, die mit den verschiedenen Substraten assoziiert sind; 2) Identifikation von Photoinitiatoren, die Licht bei den Durchlässigkeitswellenlängen der Substrate absorbieren; und 3) Auswählen einer Lichtquelle, die aktinische Strahlung bei Wellenlängen bereitstellt, die ohne Weiteres durch das Substrat hindurchgelassen und vom Photoinitiator absorbiert werden.

Optische Dichte und Lichtdurchlässigkeit

[0108] Die optische Dichte betrifft den Lichtabsorptionsfähigkeit (Abs) und die entsprechenden Durchlässigkeits- (D-) Charakteristiken, die mit einem spezifischen Material bei einer vorgegebenen Dicke assoziiert sind. Dieser Begriff wird typischerweise durch das Beersche Gesetz beschrieben:

Ext = ebc, wobei e = molare Absorptionsfähigkeit
b = Dicke oder Weglänge von lichtabsorbierendem Material
c = Konzentration an lichtabsorbierender Spezies zusätzlich

Ext = –log D = oder log I/D

[0109] Man kann die Lichtabsorption (durch Anwenden von UV/sichtbarer Licht-Spektrometrie) oder Durchlässigkeit (durch Anwendung einer integrierenden Sphäre) ohne Weiteres quantifizieren und daher Ext und % D gegenseitig umwandeln und daraufhin die Lichtabsorptionscharakteristiken für einen Typ oder eine Dicke von Material vorhersagen:

Beispielsweise:

Absorption (optische Dichte)	% D
0,1	79,40
0,5	31,60
1,0	10,00
1,5	3,10
2,0	1,00
2,5	0,30
3,0	0,10
3,5	0,03
4,0	0,01
4,5	0,001

[0110] Mit steigender optischer Dichte oder steigendem Absorptionsfähigkeit nimmt die Lichtdurchlässigkeit ab. Beispielsweise weist der als DVD 10 bekannte Industriestandard, bei dem es sich um eine zweischichtige laminierte Polycarbonatscheibe, die auf beiden Seiten mit einer Metallbeschichtung beschichtet ist, und einen dazwischen eingebrachten Klebstoff handelt, typischerweise eine optische Dichte zwischen 2 und 3 auf, was einer Lichtdurchlässigkeit durch jede der Seiten von 0,1–0,3 % entspricht. Der als DVD 5 bekannte Industriestandard besteht ebenfalls aus einer laminierten Konstruktion, die jedoch auf einer Seite mit einem metallisierten Film beschichtet ist, während die andere Hälfte der Sandwichkonstruktion typischerweise aus einem klaren oder transparenten Polycarbonat besteht, das ohne Weiteres UV- und sichtbares Licht längerer Wellenlängen hindurchlässt. Materialien mit einer optischen Dichte von mehr als 1,5 können herausfordernde Materialien bezüglich des vollständigen Photoaushärtens ohne geeignete Lichtquellen, Initiatoren und gesamtes Verständnis der erwünschten Substrate darstellen. Besonders herausfordernd sind reflektionsfähige Materialien mit optischen Dichten von mehr als 2, wie beispielsweise DVD 10. Die Charakterisierung der Absorption oder Durchlässigkeit verschiedener Substrate ist unerlässlich, um durch das Substrat hindurch erfolgreich photoauszuhärten.

[0111] Im Stand der Technik häufig verwendete reflektierende Materialien wurden als für sichtbare Strahlung nicht durchlässig betrachtet. Man ist sich nun im Klaren darüber, dass nur ein perfekter Spiegel 100 % der einfallenden Strahlung reflektiert. Die vorliegende Erfindung bietet eine einzigartige Gelegenheit für das Photoaushärten durch derartige reflektierende Substrate, die, so ist man sich jetzt im Klaren, Licht mit gewissen Wellenlängen im sichtbaren und nahe IR-Bereich durchlassen können.

[0112] Artikel, die auf Substrate unter Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens aufgeklebt werden können, umfassen beispielsweise elektronische Komponenten auf Substraten wie gedruckte Schaltungen oder flexible gedruckten Schaltungen. Ebenfalls nützlich sind Bindungsschritte wie Platte-auf-Platte-Lamination, Lamination von Metallschaltungen oder Abtastspuren, einen Verbindungsstückaufbau wie faseroptische Verbindungen oder Aufbau von Artikeln, die aus metallisierten Substraten bestehen, wie Datenspeicherplatten, einschließlich Kompaktscheiben, RAM (Direktzugriffspeicher-) Platten, CD-ROM-Platten und DVDs. Zusätzlich zu Anwendungen, die auf elektronische Komponenten gerichtet sind, kann das erfindungsgemäße Verfahren zum Laminieren anderer Substrate verwendet werden, die für Licht von Wellenlängen von 400 nm oder weniger oder gewisse Bereiche des sichtbaren und nahe IR-Lichts opak sein können. Diese Substrate können diejenigen umfassen, die in mehrschichtigen und Eingriff aufzeigenden Dokumenten wie Reisepässen, Kreditkarten, Smartkarten und dergleichen nützlich sind. Substrate können auch mehrschichtige oder metallisierte reflektierende Filme umfassen, wie diejenigen, die in optischen Systemen nützlich sind. Außerdem kann das erfindungsgemäße Verfahren für das Laminieren oder Aushärten von Konstruktionsmaterialien wie glasfaserverstärkten Polymeren verwendet werden, die bei der Herstellung von Sportartikeln wie Booten, Flugzeugen oder anderen Fahrzeugen nützlich sein können. Das erfindungsgemäße Verfahren kann zum Befestigen beispielsweise von Fahrzeugrückspiegelanordnungen an UV-absorbierenden Windschutzscheiben durch Bestrahlen durch die Windschutzscheibe verwendet werden.

[0113] Gegenstände und Vorteile dieser Erfindung werden durch folgende Beispiele noch weiter veranschaulicht. Die spezifischen Materialien und Mengen derselben, sowie andere Bedingungen und Einzelheiten, die in den Beispielen aufgeführt sind, sollten nicht als die Erfindung übermäßig einschränkend angewendet werden.

BEISPIELE

[0114] Es sei denn, es wird etwas Anderes angegeben, so wurden alle Materialien von Aldrich Chemical Co.,

Milwaukee, WI, erhalten oder sind von dort erhältlich.

Beispiel 1

[0115] Zwei mit sichtbarem Licht polymerisierbare Zusammensetzungen wurden wie in Tabelle 1 unten gezeigt, hergestellt.

Tabelle 1

	Klebstoffzusammensetzungen	
Komponente	1A (Gewichtsteile)	1B (Gewichtsteile)
Bis(phenol A)diglycidyldimethacrylat (Bis GMA)	50,00	50,00
Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA)	50,00	50,00
Kampferchinon (CPQ)	00,17	00,10
Ethyl-p-dimethylaminobenzoat (EDMAB)	01,00	01,00
Diphenyliodoniumhexafluorphosphat ($DPIPF_6$)	00,60	00,60
Bengalrosa (RB)	00,00	00,10

[0116] Zusammensetzung 1A, die den Sensibilisator CPQ enthält, wies eine Lichtabsorption zwischen 400 und 500 nm auf, während 1B, das sowohl CPQ als auch RB enthielt, eine Absorption zwischen etwa 400 und 580 nm aufwies. Ein Tropfen von 1A wurde auf den Bereich einer FR4-Epoxidleiterplatte (LP) (von TRC Circuits, Minneapolis, MN, erhältlich), die frei von leitfähigen Metallkontakten auf jeder Seite war, aufgebracht. Die Platte war etwa 1,5 mm dick. Der Lichtführer des Zahnaushärtungslichts XL3000 von 3M (mit einem Lichtausstoß zwischen 400–500 nm, 3M, St. Paul, MN) wurde in direkten Kontakt mit der LP auf der dem Tropfen Klebstoff direkt gegenüberliegenden Seite aufgebracht. Das Licht wurde etwa 10 Sekunden lang aktiviert, woraufhin die Flüssigkeit sich zu einem harten Feststoff polymerisierte, der gut an der LP anhaftete. Die Zusammensetzung 1B wurde auf ähnliche Weise beurteilt und es wurde ebenfalls gefunden, dass sie sich schnell zu einem harten Klebstofffilm aushärtete. Außerdem wies die Zusammensetzung 1B, die zu Beginn rot gefärbt war, eine visuelle Änderung zu fast farblos auf das Aussetzen Licht gegenüber und Aushärten hin auf.

[0117] Bei einem zweiten Versuch wurden die Zusammensetzungen 1A und 1B auf zwei getrennte Bereiche der LP, den Regionen, die die Kupfermetallabtastspuren trugen, aufgebracht. Ein Bereich wies Spuren von etwa 25 gleichmäßig voneinander im Abstand gehaltenen Linien pro cm auf und der andere wies Spuren von etwa 1 mm Breite im Abstand von 1,5 mm voneinander auf. Eine Perle des zu untersuchenden Klebstoffs wurde über die Abtastspuren so aufgebracht, dass sowohl die metallisierte als auch die nichtmetallisierte Fläche bedeckt war. Die verschiedenen Bereiche wurden von der Hinterseite der LP etwa 20 Sekunden lang, wie oben für die Zusammensetzungen 1A und 1B beschrieben, bestrahlt. Erstaunlicherweise polymerisierten sich die flüssigen Harze an allen Punkten der LP, einschließlich der metallisierten Abtastspuren.

[0118] Die obigen Daten zeigen, dass die funktionelle Methacrylatzusammensetzung ohne Weiteres durch eine FR4-Epoxidleiterplatte bei Raumtemperatur mit sichtbarem Licht zwischen 400–500 nm photopolymerisiert werden kann.

Beispiel 2

[0119] Eine Reihe verschiedener, durch UV und sichtbares Licht photopolymerisierbarer Zusammensetzun-

gen wurden wie unten veranschaulicht hergestellt.

Stammlösung 1

[0120] Eine Stammlösung (Stammlösung 1) wurde durch Kombinieren von 100 Gramm von jedem von Bis GMA und TEGDMA, gefolgt vom gründlichen Mischen bis zur Homogenität, hergestellt.

[0121] Zehn photopolymerisierbare Zusammensetzungen wurden durch Mischen von 10,0 Gewichtsteilen der Stammlösung mit einem Photoinitiator oder Photoinitiatorsystem, wie unten in Tabelle 2A gezeigt, hergestellt. Jede Zusammensetzung enthielt einen anderen Photoinitiator, der dazu fähig war, die Radikalpolymerisation in einem spezifischen Bereich von Wellenlängen auszulösen.

Tabelle 2A. Klebstoffzusammensetzungen

Beispiel	Photoinitiator	Menge Gewichts-teile	Wellen-längen
2A (Vergleich)	IRGACURE^{WZ} 184[1]	00,30	(254-365 nm)
2B (Vergleich)	IRGACURE^{WZ} 500[2]	00,30	(254-360 nm)
2C (Vergleich)	IRGACURE^{WZ} 651[3]	00,30	(254-380 nm)
2D (Vergleich)	IRGACURE^{WZ} 907[4]	00,30	(254-375 nm)
2E	IRGACURE^{WZ} 369[5]	00,30	(254-425 nm)
2F	IRGACURE^{WZ} 1700[6]	00,30	(254-425 nm)
2G	CPQ	00,05	(400-500 nm)
	EDMAB	00,07	
	$DPIPF_6$	00,06	
2H	Bengalrosa	00,015	(450-580 nm)
	EDMAB	00,07	
	$DPIPF_6$	00,06	
2I	Toluidinblau O	00,01	(450-690 nm)
	EDMAB	00,05	
	$DPIPF_6$	00,05	
2J	Methylenblau	00,01	(500-700 nm)
	EDMAB	00,05	
	$DPIPF_6$	00,50	

[1]IRGACURE^{WZ} 184 ist 1-Hydroxycyclohexylphenylketon (HCPK), das im Handel von Ciba Specialty Chemicals Additives, Tarrytown, NY erhältlich ist.
[2]IRGACURE^{WZ} 500 ist eine Mischung von 1-Hydroxycyclohexylphenylketon und Benzophenon, das im Handel von Ciba Specialty Chemicals Additives, erhältlich ist.
[3]IRGACURE^{WZ} 651 ist 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon (BDK), das im Handel von Ciba Specialty Chemicals Additives erhältlich ist.
[4]IRGACURE^{WZ} 907 ist 2-Methyl-1-(4-methylthio)phenyl)-2-morpholinopropan-1-on (MMMP), das im Handel von Ciba Specialty Chemicals Additives erhältlich ist.
[5]IRGACURE^{WZ} 369 ist 2-Benzyl-2-N,N-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-1-butanon (DBMP), das im Handel von Ciba Specialty Chemicals Additives erhältlich ist.
[6]IRGACURE^{WZ} 1700 ist eine Mischung, die 25 % Bis(2,6-dimethoxybenzoyl)-2,4,4-trimethylpentylphosphinoxid (DMBAPO) und 75 % 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on (HMPP) umfasst und im Handel von Ciba Specialty Chemicals Additives erhältlich ist.

[0122] Die obigen photopolymerisierbaren Zusammensetzungen wurden bezüglich der Photopolymerisationsgelzeiten mit drei verschiedenen Lichtquellen bewertet: 1) Quecksilberbogenlampe von mittlerem Druck, EFOS^{WZ} Ultracure 100 (254, 313, 365, 405, 430, 530, 545, 575, 590, 610 nm; EFOS, Inc., Mississauga, ON, Kanada), 2) GE Light Engine^{WZ} (Breitband sichtbares Licht von 380–700 nm; GE Lighting Div. Of GE Company, Cleveland, OH) und 3) Zahnaushärtungslicht XL3000 von 3M (400–500 nm).

[0123] Ein Tropfen jedes der obigen Harze wurde auf ein Stück Polyesterfolie übertragen und mit jeder der drei Lichtquellen aus einer Entfernung von etwa 10 mm, bis ein polymerisierter Feststoff erhalten wurde, bis zu höchstens 60 Sekunden lang bestrahlt. Aufgrund der Ergebnisse dieses Versuchs wurde die Fähigkeit oder Unfähigkeit jeder Zusammensetzung festgestellt, mit jeder der Lichtquellen in Abwesenheit der verschiedenen Leiterplattenmaterialien photopolymerisiert zu werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 C unten zu finden. Das sorgfältige Auswählen sowohl der Lichtquelle als auch des Photoinitiatorsystems war wichtig, damit eine erfolgreiche Polymerisation stattfinden konnte.

[0124] Die obigen Zusammensetzungen wurden noch weiter auf Photopolymerisation durch mehrere verschiedene Leiterplattenmaterialien untersucht, einschließlich: 1) Aluminiumoxid (weiß), 2) FR4 Epoxid (gelb), 3) FR4 Epoxid + grüne Lötmaske (grün), 4) FR0406 Epoxid (gelb), 5) BT-Epoxid (braun) und 6) Polyimid (braun). Das LP Substrat 1 ist im Handel von MMC Americas Inc., Rolling Meadows, IL, erhältlich. Die LP-Substrate 2, 3, 4 und 5 sind im Handel von TRC Circuits, Inc., Minneapolis, MN, erhältlich. Das LP-Substrat 6 ist im Handel von 3M, St. Paul, MN, erhältlich. Die LP wiesen eine Dicke im Bereich von ungefähr 1 bis 2 mm auf. Jede photopolymerisierbare Zusammensetzung wurde auf das Photoaushärten hin mit jedem aushärtenden Licht und jedem LP-Material dem folgenden Verfahren gemäß beurteilt: 1 Tropfen der photopolymerisierbaren Zusammensetzung wurde auf einen dünnen Film Polyester aufgebracht, der direkt auf die LP aufgebracht wurde. Die Lichtführung jeder Lichtquelle wurde in direkten Kontakt mit der LP auf der dem Klebstofftropfen direkt gegenüberliegenden Seite aufgebracht. Das Licht wurde etwa 20 Sekunden lang aktiviert. Auf die Lichtexposition hin wurde die Zusammensetzung untersucht und der physikalische Zustand als nichtausgehärtet (NA), leicht gelförmig (etwas Feststoff bildete sich in der Flüssigkeit), weiches Gel (es bildete sich ein weicher Feststoff), eine Gelbildung durchgemacht (es bildete sich ein Feststoff) oder ausgehärtet (es bildete sich ein harter Feststoff) festgestellt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2C unten zusammengefasst.

Gesamte Lichtdurchlassigkeitsspektren verschiedener Leiterplatten

[0125] Jedes oben beschriebene Leiterplattenmaterial wurde auf die gesamte Lichtdurchlässigkeit von 200–2500 nm dem folgenden Verfahren gemäß beurteilt: Alle Messungen erfolgten mit einem Perkin Elmer Lambda 19 Spektrophotometer, der mit einem RSA-PE-19a integrierenden Sphärenzubehör (Perkin Elmer Corp., Norwalk, CT) ausgestattet war. Die Sphäre hatte einen Durchmesser von 150 mm (6 Zoll) und entsprach den ASTM-Methoden, z.B. D1003-97 und E308-96, wie in ASTM Standards on Color and Appearance Measurement, dritte Ausgabe, ASTM, West Conshohocken, PA, 1991, beschrieben. Das Instrument wurde gegen Luft auf null eingestellt, wobei eine weiße Platte sich in der hinteren Probeposition befand. Eine Maske mit einem 0,32 cm × 1,6 cm großen Fenster wurde direkt vor die Leiterplattenprobe positioniert. In Tabelle 2B unten sind die signifikanten Durchlässigkeitswellenlängen für jedes Leiterplattenmaterial beurteilt.

Tabelle 2B

Substratmaterial	Beobachtete Farbe	Nützliche Durchlässigkeits-wellenlängen von sichtbarem Licht
1) Aluminiumoxid	(weiß)	>400 nm
2) FR4-Epoxid	(gelb)	>400 nm
3) FR4-Epoxid + grüne Lötmaske	(grün)	475-575, >650 nm
4) FR0406-Epoxid	(gelb)	>475 nm
5) BT-Epoxid	(braun)	>525 nm
6) Polyimid	(braun)	>525 nm

Tabelle 2C

Durch Strahlung durch verschiedene Leiterplattenmaterialien mit drei Lichtquellen polymerisierbare Zusammensetzungen

Initiatorsystem			Lichtquellen		
Verbindungen	Absorptions-wellenlängen	Leiterplatten-material	EFOS™ UV/VIS Hg Bogen bei mittlerem Druck 254, 313, 365, 405, 430, 530, 545, 575, 590 610 nm	GE Light Engine™ Im sichtbaren Bereich von 380-700 mm	3M Zahnlicht-wolframhalogen 400-500 nm
			Photopolymerisation (Exposition für 20 Sekunden oder weniger)		
IRGACURE™ 184 (3 %) (Vergleich)	254-380 nm	Keine	<2 sec	NC[e]	NC
		Aluminiumoxid	Ausgehärtet[a]	NC	NC
		FR4-Epoxid (keine Maske)	NC	NC	NC
		FR4-Epoxid (grüne Maske)	NC	NC	NC
		FR0406-Epoxid	NC	NC	Nc
		BT-Epoxid	NC	NC	NC
		Polyimid	NC	NC	NC

IRGACURE[WZ] 500 (3 %) (Vergleich)	254-360 nm	Keine	>2 sec	5 sec Weiches Gel[(c)]	NC
		Aluminiumoxid	Weiches Gel	Leichtes Gel (d)	NC
		FR4-Epoxid (keine Maske)	NC	NC	NC
		FR4-Epoxid (grüne Maske)	NC	NC	NC
		FR0406-Epoxid	NC	NC	NC
		BT-Epoxid	NC	NC	NC
		Polyimid	NC	NC	NC
IRGACURE[WZ] 651 (3 %) (Vergleich)	254-380 nm	Keine	<2 sec	5 sec Gel[(b)]	NC
		Aluminiumoxid	Ausgehärtet	NC	NC
		FR4-Epoxid (ohne Maske)	NC	NC	NC
		FR4-Epoxid (grüne Maske)	NC	NC	NC
		FR0406-Epoxid	NC	NC	NC
		BT-Epoxid	NC	NC	NC
		Polyimid	NC	NC	NC
IRGACURE[WZ] 907 (3 %) (Vergleich)	254-375 nm	Keine	<2 sec	10 sec	20 sec weiches Gel

		Aluminiumoxid	Ausgehärtet	Weiches Gel	NC
		FR4-Epoxid (ohne Maske)	NC	NC	NC
		FR4-Epoxid (grüne Maske)	NC	NC	NC
		FR0406-Epoxid	NC	NC	NC
		BT-Epoxid	NC	NC	NC
		Polyimid	NC	NC	NC
IRGACURE[WZ] 369 (3 %)	254-425 nm	Keine	<2 sec	<2 sec	<2 sec
		Aluminiumoxid	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		FR4-Epoxid (ohne Maske)	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		FR4-Epoxid (grüne Maske)	NC	Weiches Geld	Ausgehärtet
		FR0406-Epoxid	NC	NC	NC
		BT-Epoxid	NC	NC	NC
		Polyimid	NC	NC	NC
IRGACURE[WZ] 1700 (3 %)	254-425 nm	Keine	<2 sec	<2 sec	<2 sec
		Aluminiumoxid	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		FR4-Epoxid (ohne Maske)	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet

		FR4-Epoxid (grüne Maske)	NC	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		FR0406-Epoxid	NC	NC	NC
		BT-Epoxid	NC	NC	NC
		Polyimid	NC	NC	NC
Kampferchinon (0,50 %)	400-500 nm	Keine	<2 sec	<2 sec	<2 sec
Ethyldimethylamino-benzoat (0,70 %)		Aluminiumoxid	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
Diphenyliodonium PF_6 (0,60 %)		FR4-Epoxid (keine Maske)	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		FR4-Epoxid (grüne Maske)	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		FR0406-Epoxid	Weiches Gel	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		BT-Epoxid	NC	NC	Weiches Gel
		Polyimid	NC	NC	NC
Bengalrosa (0,15 %)	450-580 nm	Keine	<2 sec	<2 sec	<2 sec
Ethyldimethylamino-benzoat (0,70 %)		Aluminiumoxid	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
Diphenyliodonium PF_6 (0,60 %)		FR4-Epoxid (keine Maske)	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		FR4-Epoxid	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet

		(grüne Maske)			
		FR0406-Epoxid	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Ausgehärtet
		BT-Epoxid	Weiches Gel	Ausgehärtet	Ausgehärtet (aus-schließlich unten)
		Polyimid	Weiches Gel	Ausgehärtet	NC
Toluidinblau O (0,10 %)	450-690 nm	Keine	Ausgehärtet	Ausgehärtet	Gelbildung durch-gemacht
Ethyldimethylamino-benzoat (0,50 %)		Aluminiumoxid	Gelbildung durch-gemacht	Ausgehärtet	NC
Diphenyliodonium PF_6 (0,50 %)		FR4-Epoxid (keine Maske)	Gelbildung durch-gemacht	Ausgehärtet	NC
		FR4-Epoxid (grüne Maske)	Gelbildung durch-gemacht	Ausgehärtet	NC
		BT-Epoxid	Gelbildung durch-gemacht	Ausgehärtet	NC
		Polyimid	Gelbildung durch-gemacht	Ausgehärtet	NC
Methylenblau (0,10 %)	500-700 nm	Keine	Ausgehärtet	Ausgehärtet	NC
Ethyldimethylamino-benzoat (0,50 %)		Aluminiumoxid	Gelbildung durch-gemacht	Gelbildung durch-gemacht	NC
Diphenyliodonium		FR4-Epoxid	NC	Gelbildung	NC

PF_6 (0,50 %)		(keine Maske)		durch-gemacht	
		FR4-Epoxid (grüne Maske)	Gelbildung durch-gemacht	Ausgehärtet	NC
		BT-Epoxid	NC	Gelbildung durch-gemacht	NC
		Polyimid	Gelbildung durch-gemacht	Ausgehärtet	NC

[a] ausgehärtet = es bildete sich ein harter Feststoff
[b] Gelbildung durchgemacht = es bildete sich ein Feststoff
[c] weiches Gel = es bildete sich ein weicher Feststoff
[d] leichtes Gel = es bildete sich etwas Feststoff in Flüssigkeit
[e] NC = nicht ausgehärtet

[0126] Die Daten der Tabelle 2C veranschaulichen, dass das erfolgreiche Photoaushärten von Zusammensetzungen durch die Leiterplatten drei Schlüsselelemente erforderte, einschließlich: 1) Identifizierung der lichtdurchlässigen Spektralbereiche, die mit den verschiedenen Substraten assoziiert sind; 2) Identifizierung von Photoinitiatoren, die Licht bei den Durchlässigkeitswellenlängen des Substrats absorbieren; und 3) Auswahl einer Lichtquelle, die aktinische Strahlung bei Wellenlängen bietet, die ohne Weiteres durch das Substrat hin-

durchgelassen und durch den Photoinitiator absorbiert wurden. Die erfolgreiche Photopolymerisierung durch die meisten LP erforderten Wellenlängen von Licht überhalb des UV-Teils des elektromagnetischen Spektrums, d.h. von mehr als 400 nm.

Beispiel 3

[0127] Mehrere Klebstoffflüssigkeiten und -filme wurden wie unten beschrieben hergestellt:

Klebstofffilme:

Probe 3-A

[0128] Eine Probe von acryliertem Epoxid CN[WZ] 104 von 7 g (Sartomer Co., Inc., Exton, PA) wurde mit 10,5 g einer Lösung (28,6 Gew./Gew. % in Tetrahydrofuran (THF)) von pulverförmigem Phenoxyharz PKHP (Phenoxy Associates, Rock Hill, SC) kombiniert. Es wurde eine klare Lösung erhalten. Dieser Lösung wurden Kampferchinon (0,05 g), Ph_2IsbF_6 (0,05g) und EDMAB (0,05 g) hinzugegeben. Die Lösung wurde schichtförmig in einer Dicke von 0,15 mm (6 mil) auf eine mit Silicon behandelte Poly(ethylenterephthalat)-(PET-)Trennverkleidung, wie sie im Handel von Courtalds Aerospace, Inc., Glendale, CA, erhältlich ist, aufgebracht und dann ließ man sie an der Luft trocknen. Alle Beschichtungs- und Trocknungsarbeiten wurden unter gelbem Licht durchgeführt.

Probe 3-B

[0129] Eine Probe von Tris(hydroxyethyl)isocyanurattriacrylat von 7 g (SR368[WZ], Sartomer Co., Inc.) wurde mit 10 g einer Lösung (30 Gew./Gew.-% in THF) Polycarbonat vom Bisphenol Z-Typ (TS2020[WZ], Teijin Chemicals, Ltd., Tokyo, JP) kombiniert. Bisphenol Z ist 1,1-Bis(4-hydroxyphenyl)cyclohexan. Es wurde eine klare Lösung erhalten. Die gleichen Katalysatoren und Mengen, wie für Beispiel 3-A oben beschrieben, wurden hinzugegeben. Das Beschichten erfolgte ebenfalls wie oben beschrieben.

Flüssige Klebstoffe:

Probe 3-C

[0130] Einer Lösung (40 % in THF) von Polyetherimidoligomer von 1,25 g (ULTEM[WZ], GE Plastics Div., GE Company, Pittsfield, MA) wurden 9,5 g 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat (ERL[WZ] 4221, Union Carbide Corp., Danbury, CT) hinzugegeben. Die Probe wurde geschüttelt, bis sie homogen war. Die so gebildete Lösung wurde mit 0,10 g organometallischem Photoinitiator (Antimonpentafluoridsalz von Cyclopentadienyleisenxylolen, $CpFeXySbF_6$, 3M) beaufschlagt. Die Lösung wurde in kleine Aluminiumtöpfe hineingegossen, um das Lösungsmittel verdampfen zu lassen. Es wurde eine klare Flüssigkeit erhalten und gegen Licht geschützt.

[0131] Es wurden zusätzliche flüssige Klebstoffe 3-D und 3-E, die die in Tabelle 3A gezeigten Formeln aufweisen, durch Mischen der Bestandteile, wie gezeigt, hergestellt.

Tabelle 3A. Klebstoffzusammensetzungen

Komponente	3-D (Gewichts-teile)	3-E (Gewichts-teile)
Bis(glycidylmethacrylat) (BisGMA)	22,50	12,50
Triethylenglykoldimethacrylat (TEGDMA)	02,50	12,50
Kampferchinon (CPQ)	00,12	00,17
Ethyl-p-dimethylaminobenzoat (EDMAB)	00,12	01,00
Diphenyliodoniumhexafluorphosphat	00,12	00,60
Bengalrosa (RB)	00,012	00,10
Pyrogenes Siliciumdioxid R976	00,00	03,50

Aushärten von Klebstoffen:

Verfahren 1

[0132] Es wurden die Klebstoffe 3-A, 3-B und 3-C verwendet, um Siliciumdioxidchips auf Aluminiumoxid- und FR4-Schaltplatten, die eine Lötmaske aufwiesen, zu montieren. Im Falle von Filmklebstoffen wurde der Klebstoff auf den Chip oder die Schaltplatte laminiert. Für den flüssigen Klebstoff wurde ein kleiner Tropfen auf die Platte aufgebracht und zum Festhalten des Chip an Ort und Stelle verwendet. Für das Aushärten der Klebstoffe wurden alle Proben auf eine Heizplatte, die auf eine Temperatur von 180°C eingestellt war, aufgegeben, wobei der Chip sich in direktem Kontakt mit der Heizplatte befand. Zusätzliche Chips wurden als Abstandhalter um die Peripherie der Platte herum verwendet. Der Klebstoff wurde 20 Sekunden lang mit einem Zahnaushärtungslicht XL3000 von 3M mit einer Lichtabgabe zwischen 400 und 500 nm durch die Schaltplatte hindurch bestrahlt. Alle Klebstoffe härteten sich zu harten Materialien aus und die Chips konnten durch Ablösen mit einer Pinzette nicht entfernt werden.

Verfahren 2

[0133] Die Zusammensetzungen 3-A, 3-D und 3-E wurden als mögliche Klebstoffe für das Montieren von Siliciumdioxidchips auf FR4-Schaltplatten dem folgenden Verfahren gemäß beurteilt: Ein Siliciumdioxidchip wurde mit einer Metallplatte, die auf 180°C erhitzt wurde, etwa 30 Sekunden lang in Kontakt gebracht. Die FR4-LP wurde durch Vakuum an einer transparenten Quarzplatte festgehalten. Das flüssige Harz oder der thermoplastische Film wurde auf die LP aufgebracht und die LP und der Chip unter einem Druck von 207 Kpa (30 psi) 10 Sekunden lang zusammengebracht, dann durch die Quarzplatte hindurch mit einem Zahnaushärtungslicht XL3000 von 3M 20 bis 30 Sekunden lang bestrahlt. Das Vakuum wurde entfernt, wodurch die LP und der Siliciumdioxidchip losgelassen wurden. Als Vergleich wurde der Versuch ohne Aussetzen Licht gegenüber wiederholt. Alle Proben wurden mit Pinzetten beurteilt und es wurde bestimmt, ob sie entweder gut hafteten („gute Haftung") oder leicht zu entfernen waren („schlechte Haftung"). Die Ergebnisse sind in Tabelle 3B unten gezeigt.

Tabelle 3B

Probe	Lichtexposition	Keine Lichtexposition
3A	Gut ausgehärtet/ gute Haftung	Keine Aushärtung / schlechte Haftung
3D	Gut ausgehärtet/ gute Haftung	Keine Aushärtung / schlechte Haftung
3E	Gut ausgehärtet/ gute Haftung	Keine Aushärtung / schlechte Haftung

[0134] Die Daten zeigen klar, dass Chips auf wirksame Weise auf Leiterplatten durch Lichtexposition durch die Schaltplattenoberfläche, die der Chip/LP-Grenzfläche gegenüberliegt, aufgeklebt werden kann. In Abwesenheit der Lichtexposition blieben die Klebstoffzusammensetzungen unausgehärtet, was die Möglichkeit des Lötens ohne vorzeitige Polymerisation ergab. Sowohl die Filme als auch die flüssigen Zusammensetzungen (einschließlich kationischer und/oder radikalaushärtbarer Systeme) waren effektiv.

Beispiel 4 Photolaminieren von Kompaktplatten

[0135] Zwei metallisierte Polycarbonathälften einer Kompaktplatte (CD), die jeweils eine optische Dichte von etwa 2, 5 aufwiesen, wurden dem folgenden Verfahren gemäß aneinander photolaminiert:
Ein dünner Film des Klebstoffs der unten in Tabelle 4 gezeigten Formel gemäß wurde auf die Metallseite einer Platte aufgebracht, gefolgt vom Aufgeben auf die Metallseite einer zweiten Platte in Kontakt mit dem schichtförmig aufgebrachten Klebstoff. Es wurde ein leichter Druck auf die Sandwichkonstruktion aufgebracht, um eine dünne und relativ gleichmäßige Klebstoffschicht bereitzustellen. Die Proben wurden dann auf eine Standardstrahlungsverarbeitungslinie in einem Abstand aufgebracht, der etwas über dem vom Hersteller empfohlenen Expositionsabstand lag, unter Anwendung einer Fusions-Q-Birne (Fusion UV Systems, Inc., Gaithersburg, MD), die eine Ausgabeleistung von etwa 2,6 Watt/cm^2 (zwischen 400 und 500 nm) bei einer Liniengeschwindigkeit von etwa 2,4 m/Minute bot. Dies ergab eine Aufenthaltszeit unter dem Licht von etwa 0,6 Sekunden und eine Dosis von 2,6 J/cm^2. Die so gebildeten Proben hafteten gut und Versuche, sie loszulösen, führten zur Delaminierung der Metallbeschichtung von der Polycarbonatplatte. Die Möglichkeit, schnell durch reflektierende Substrate unter Anwendung dieses Ansatzes zu photolaminieren, wurde so bestätigt. Die beiden haftfähigen Rezepturen, die für die DVD-Anwendung beurteilt wurden, sind unten gezeigt. Diese Materialien absorbierten sichtbares Licht zwischen 400–500 nm und passten gut zur Fusions-Q-Birne. Dieses Verfahren bot ein schnelles und einfaches Verfahren zum Laminieren einer Reihe verschiedener reflektierender Substrate, einschließlich DVD-RAM, DVD, CD usw.

Tabelle 4

Klebstoff 1	
Komponente	Gewichtsteile
UV-6100B/HPA DVD-Klebstoff	50,00
Kampferchinon	0,50
Ethyl-p-dimethylaminobenzoat	0,35
Klebstoff 2	
Komponente	Gewichtsteile
UV-6100B/HPA DVD Klebstoff	50,00
Kampferchinon	0,50
Ethyl-p-dimethylaminobenzoat	0,25
Diphenyliodoniumhexafluorphosphat	0,50

[0136] W6100B ist ein Urethandiacrylatmonomer, das von Nippon Gosei Kagaku (Nippon Synthetic Chemical Industry, Inc., Osaka, JP) erhältlich ist.

[0137] HPA ist ein Hydroxypropylacrylatmonomer, das von Rohm Tech Inc., Malden, MA, erhältlich ist.

Beispiel 5 Photolaminieren reflektierende Filme unter Anwendung einer kationisch aushärtbaren Epoxidzusammensetzung

[0138] Zwei hochreflektierende metallisierte gesputterte Aluminium-PET-Folien, die jeweils eine optische Dichte von etwa 2,5 aufwiesen, wurden mit einer photoaushärtbaren Epoxidzusammensetzung dem folgenden Verfahren gemäß auf einander photolaminiert:
Ein dünner Film eines flüssigen Epoxidklebstoffs (die Rezeptur ist unten in Tabelle 5 gezeigt) wurde auf die Metallseite einer 2,5 cm × 2,5 cm großen Probe von gesputterter aluminiumbeschichteter PET-Folie aufgebracht, gefolgt vom Aufbringen der Metallseite einer ähnlichen 2,5 cm × 2,5 cm großen viereckigen aluminisierten PET-Folie in Kontakt mit dem schichtförmig aufgebrachten Klebstoff. Es wurde ein leichter Druck auf die Sandwichkonstruktion aufgebracht, um eine dünne und relativ gleichförmige Klebstoffschicht bereitzustellen. Die Probe wurde 60 Sekunden lang direkt durch den Lichtführer (Durchmesser 12 mm) eines Zahnaushärtungslichts XL-3000 von 3M in Kontakt gebracht und bestrahlt, das etwa 500 mW/cm^2 blaues Licht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm bot. Die Probe wurde 30 Minuten später untersucht und es wurde beobachtet, dass sie nur in dem Bereich gut ausgehärtet war und haftete, der direkt unter dem Licht positioniert gewesen war. Der Rest der Epoxidzusammensetzung war nicht ausgehärtet. Dieses Beispiel bestätigt, dass reflektierende Substrate schnell mit einem photoaushärtbaren Epoxid durch Lichtexposition durch hochreflektierende aluminisierte PET-Folien photolaminiert wurden.

Tabelle 5

Klebstoffzusammensetzung	
Komponente	Gewichtsteile
ERL 4221E Epoxid	9,50
p-THF 250 Diol	0,50
Kampferchinon	0,10
Ethyl-p-dimethylaminobenzoat	0,01
Dodecyldiaryliodoniummethid	0,15

[0139] ERL 4221E ist ein cycloaliphatisches Diepoxid, das von Union Carbide erhältlich ist.

[0140] Dodecyldiaryliodoniummethid ist Bis(dodecylphenyl)iodoniumtris(trifluormethylsulfonyl)-methid, das wie in Beispiel 2 der US-Patentschrift Nr. 5,554,664 beschrieben hergestellt wird.

Beispiel 6 Photolaminieren von reflektierenden und farbigen mehrschichtigen Folien

[0141] Zwei hochreflektierende (nicht metallisierte) mehrschichtige Folien, jede mit einer optischen Dichte von etwa 2,5, wurden mit einer durch sichtbares Licht photoaushärtbaren Methacrylatzusammensetzung dem folgenden Verfahren gemäß auf einander photolaminiert:
Ein dünner Film eines Methacrylatklebstoffs (Rezeptur wie unten) wurde auf eine Seite einer 5 cm × 5 cm großen mehrschichtigen reflektierenden Folie, wie in Beispiel 1 der US-Patentanmeldung Nr. 09/126,917 beschrieben, aufgebracht, gefolgt vom Positionieren einer ähnlichen 5 cm × 5 cm großen viereckigen, mehrschichtigen, reflektierenden Folie in Kontakt mit dem schichtförmig aufgebrachten Klebstoff. Es wurde ein leichter Druck auf die Sandwichkonstruktion aufgebracht, um eine dünne und relativ gleichförmige Klebstoffschicht bereitzustellen. Die Probe wurde mit dem Lichtführer (Durchmesser 12 mm) eines Zahnaushärtungslichts XL-3000 von 3M direkt 10 Sekunden lang kontaktiert und bestrahlt, welches Licht etwa 500 mW/cm^2 Blaulicht mit einer Wellenlänge zwischen 400 und 500 nm bot. Die Probe wurde sofort untersucht, und es wurde festgestellt, dass sie in dem Bereich, der direkt unter dem Licht positioniert war, gut ausgehärtet war und haftete. Der Großteil des verbleibenden Methacrylats blieb unausgehärtet. Dies bestätigt, dass reflektierende mehrschichtige Folien mit einer photoaushärtbaren Zusammensetzung durch Lichtexposition durch hochreflektierende mehrschichtige Folien photolaminiert wurden. Dieser Ansatz bietet ein schnelles und einfaches Verfahren zum Laminieren einer Reihe verschiedener reflektierender und farbiger mehrschichtiger Folien.

Tabelle 6

Klebstoffzusammensetzung	
Komponente	Gewichtsteile
Bis GMA	5,00
TEGDMA	5,00
Kampferchinon	0,02
Ethyl-p-dimethylaminobenzoat	0,10
Diphenyliodoniumhexafluorphosphat	0,06

Beispiel 7 Unterfülltes elektronisches Gerät (Acrylatklebstoff)

[0142] Ein schwarzer opaker elektronischer Chip wurde auf einer 1,5 mm dicken FR4-Leiterplatte aufgelötet, die darauf Metallkontakte aufwies und auf beiden Seiten mit einer Lotmaske beschichtet war. Es verblieb ein Spielraum von etwa 0,10 mm oben zwischen der LP-Maske und dem gelöteten Chip. Dieser Aufbau wurde auf einer Heizplatte bei 100°C etwa eine Minute lang aufgegeben, dann wurde ein Tropfen einer rotfarbenen Acrylatklebstoffrezeptur, wie oben in Beispiel 1B in Tabelle 1 beschrieben, auf eine Seite des gelöteten Chip an der Grenzfläche der LP und des Chip aufgebracht. Die Klebstoffrezeptur drang in etwa 5 Sekunden unter den Chip ein. Der Aufbau wurde von der Heizplatte entfernt und sofort der Strahlung durch ein blaues Zahnbehandlungslicht XL-3000 (3M) durch die FR4-Platte von der dem gelöteten Chip gegenüber liegenden Seite her unterworfen. Es wurde beobachtet, dass sich der Klebstoff schnell verfestigte und innerhalb von weniger als 20 Sekunden von rot auf farblos überging.

Beispiel 8 Unterfülltes elektronisches Gerät (Acrylatklebstoff)

[0143] Das Verfahren von Beispiel 7 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass die Schaltplatte mit dem gelöteten Chip vor dem Aufbringen des Klebstoffs nicht erhitzt wurde. Die Klebstoffrezeptur brauchte etwa zwei Minuten, um unter den Chip bei 23°C einzudringen. Nachdem der Klebstoff unter den Chip eingedrungen war, wurde der Aufbau auf einer Heizplatte 20 Sekunden lang bei 100°C erhitzt, woraufhin der Klebstoff um alle Seiten des Chip eine Wulst bildete. Der Aufbau wurde von der Heizplatte entfernt und sofort 20 Sekunden lang Licht, wie in Beispiel 7 beschrieben, ausgesetzt, zu welchem Zeitpunkt der Klebstoff ausgehärtet war.

Beispiel 9 Unterfülltes elektronisches Gerät (Epoxidklebstoff)

[0144] Der Vorgang von Beispiel 7 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass eine Epoxidklebstoffrezeptur wie in Tabelle 5 oben gezeigt anstatt eines Acrylatklebstoffs verwendet wurde. Der Epoxidklebstoff drang in etwa 5 Sekunden unter den Chip ein. Der Aufbau wurde von der Heizplatte entfernt und sofort einer Strahlung durch ein blaues Zahnbehandlungslicht XL-3000 (von 3M) durch die FR4-Platte von der dem gelöteten Chip gegenüber liegenden Seite aus unterworfen. Es wurde festgestellt, dass sich der Klebstoff schnell verfestigte und in weniger als 20 Sekunden von rot auf farblos überging.

Beispiel 10 Unterfülltes elektronisches Gerät (gefüllter Acrylatklebstoff)

[0145] Das Verfahren von Beispiel 7 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass der Acrylatklebstoff durch Zusatz eines Füllstoffs vor Aufbringen des Klebstoffs auf die Grenzfläche zwischen Chip und Platte modifiziert wurde. Ein amorphes kugelförmiges Siliciumdioxidpulver mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von etwa 5 Mikron (SILSTAR^{WZ} LE-05, Nippon Synthetic Chemical Industry Co., Ltd., Tokio, JP), wurde in einer Menge von 1,44 g Füllstoff pro g Acrylatklebstoff hinzugegeben, um eine Beladung von 65 Gewichts-% zu erreichen. Der gefüllte Klebstoff wurde einer Seite des erhitzten Chipaufbaus entlang gespendet. Nach zwei Minuten auf der Heizplatte ergaben sich keine Anzeichen irgendeiner Verstärkungsbildung auf der Seite, die dem Abgabeort des Klebstoffs gegenüberlag. Der Klebstoff wurde mit Hilfe eines blauen Zahnbehandlungslichts XL-3000 ausgehärtet, woraufhin der Chip von der Platte zum Untersuchen losgelöst wurde. Etwa 90 % des Bereichs unter dem Chip waren eingekapselt worden, und der Klebstoff schien vollständig ausgehärtet zu sein.

Beispiel 11 Unterfülltes elektronisches Gerät (mit Epoxidklebstoff gefüllt)

[0146] Das Verfahren von Beispiel 10 wurde wiederholt, mit der Ausnahme, dass der Acrylatklebstoff durch den Epoxidklebstoff, wie in Beispiel 9 beschrieben, ersetzt wurde. Der amorphe Siliciumdioxidfüllstoff wurde in einer Beladung von 65 Gewichts-% angewendet. Nach zwei Minuten auf der Heizplatte war keine Klebstoffrezeptur auf der Seite zu sehen, die der Aufbringseite des Klebstoffs gegenüberlag. Daraufhin wurde der gespendete Klebstoff auf die gleiche Weise wie in Beispiel 7 beschrieben ausgehärtet, woraufhin der Chip von der Platte zum Untersuchen entfernt wurde. Etwa 90 % des Bereichs unter dem Chip waren eingekapselt worden und der Klebstoff schien vollständig ausgehärtet zu sein.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Laminieren einer Struktur umfassend die Schritte des
(a) Bereitstellens einer Struktur umfassend mindestens zwei Schichten und eine photopolymerisierbare Klebstoffzusammensetzung zwischen den Schichten,
1) wobei mindestens eine der Schichten eine oder beide von (a) einer reflektierenden Schicht und (b) einer opaken oder farbigen Schicht ist, die in eine elektronische Komponente eingebaut ist, wobei die Schicht für aktinische Strahlung in einem identifizierten Spektralbereich, der eine oder mehrere Wellenlängen von mehr als 400 nm und bis zu 1200 nm aufweist, durchlässig ist
2) wobei die photopolymerisierbare Zusammensetzung einen photopolymerisierbaren Anteil und einen Photoinitiator dafür umfasst, der aktinische Strahlung in dem identifizierten Spektralbereich der strahlungsdurchlässigen Schicht absorbiert, wobei der photopolymerisierbare Anteil in einem Hydrosilations-, kationischen oder radikalischen Polymerisationsvorgang polymerisierbar ist,
b) Richten der aktinischen Strahlung innerhalb des identifizierten Spektralbereichs durch die strahlungsdurchlässige Schicht und in die photopolymerisierbare Zusammensetzung für weniger als 2 Minuten, um die photopolymerisierbare Zusammensetzung auszuhärten,
wobei die so gebildete polymerisierte Zusammensetzung an den Schichten anhaftet und eine laminierte Struktur bereitstellt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Schicht ferner eine oder mehrere Schichten einer farbigen Lötmaske oder farbigen Beschichtung umfasst.

3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die durchlässige Schicht ferner metallisierte Regionen umfasst.

4. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die durchlässige reflektierende Schicht aus der Gruppe bestehend aus metallisierten Filmen, mehrschichtigen optischen Filmen und retroreflektierenden Filmen ausgewählt ist.

5. Verfahren für das Herstellen eines gelöteten und unterfüllten Flip Chip-Aufbaus auf einem Schaltungs-

substrat, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
a) Bereitstellen
1) eines integrierten Schaltungschips mit einer Oberfläche, die auf schmelzbare Löterhebungen mit sich darauf befindenden Kontaktspitzen umfasst und
2) eines gedruckten Schaltungssubstrats mit einer Bindungsstelle,
wobei mindestens einer von dem Chip und dem Schaltungssubstrat opak oder farbig und für aktinische Strahlung in einem identifizierten Spektralbereich durchlässig ist, der Wellenlängen von mehr als 400 nm und bis zu 1200 nm aufweist,
b) Aufbringen einer photopolymerisierbaren Klebstoffzusammetisetzung direkt auf eine oder beide der Oberflächen des Chips mit Löterhebungen und der Bindungsstelle des gedruckten Schaltungssubstrats, wobei das Verfahren das Preisgeben der Kontaktspitzen der Löterhebungen des Chips bietet, wobei die photopolymerisierbare Klebstoffzusammensetzung einen photopolymerisierbaren Anteil und einen Photoinitiator dafür umfasst, wobei die photopolymerisierbare Zusammensetzung Strahlung in dem identifizierten Spektralbereich des strahlungsdurchlässigen Chips oder Schaltungssubstrats absorbiert,
c) Ausrichten und Drücken der preisgegebenen Spitzen der Erhebungen auf der Oberfläche des Chips gegen die Bindungsstelle des Schaltungssubstrats,
d) Schmelzen und Aufschmelzen des Lotmittels, um einen metallurgischen elektrischen Kontakt zwischen dem Chip und dem Schaltungssubstrat herzustellen, wobei das photopolymerisierbare Material im Wesentlichen unausgehärtet bleibt, und
e) Richten der Strahlung innerhalb des identifizierten Spektralbereichs durch den strahlungsdurchlässigen Chip oder das strahlungsdurchlässige Schaltungssubstrat für weniger als 2 Minuten zum Aushärten der photopolymerisierbaren Klebstoffzusammensetzung und zum Herstellen des gelöteten und unterfüllten Flip Chip-Aufbaus auf dem Schaltungssubstrat.

6. Verfahren nach Anspruch 5, ferner umfassend das Durchführen einer funktionellen Bewertung der gelöteten elektrischen Verbindungen vor dem Durchführen des Bestrahlungsschritts e).

7. Verfahren nach Anspruch 6, ferner umfassend das Durchführen der Schritte des
i) Entfernens des Chips von dem Schaltungssubstrat, wenn die funktionelle Bewertung einen ungenügenden elektrischen Kontakt dazwischen aufzeigt, und
ii) Reinigens des Chips und der Bindungsstelle des Schaltungssubstrats und Wiederholens der Schritte a) bis e).

8. Verfahren für das Herstellen eines gelöteten und unterfüllten Flip Chip-Aufbaus auf einem Schaltungssubstrat, wobei das Verfahren folgende Schritte umfasst:
a) kapillares Unterfüllen eines gelöteten Chips auf einem integrierten Schaltungssubstrat mit einer photopolymerisierbaren Klebstoffzusammensetzung umfassend einen photopolymerisierbaren Anteil und einen Photoinitiator dafür,
wobei das Schaltungssubstrat opak oder farbig und für aktinische Strahlung in einem identifizierten Spektralbereich mit Wellenlängen von mehr als 400 nm und bis zu 1200 nm durchlässig ist, und
wobei die photopolymerisierbare Zusammensetzung Strahlung in dem identifizierten Spektralbereich des strahlungsdurchlässigen Schaltungssubstrats absorbiert, und
b) Bestrahlen der Schaltplatte von der Seite, die der Seite gegenüberliegt, die den gelöteten Chip trägt, mit aktinischer Strahlung in dem identifizierten Spektralbereich für weniger als 2 Minuten, um die photopolymerisierbare Zusammensetzung auszuhärten, um den gelöteten und unterfüllten Flip Chip-Aufbau bereitzustellen.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

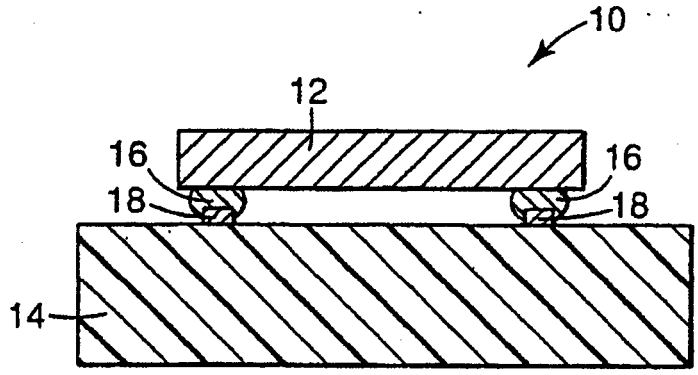


Fig. 1A

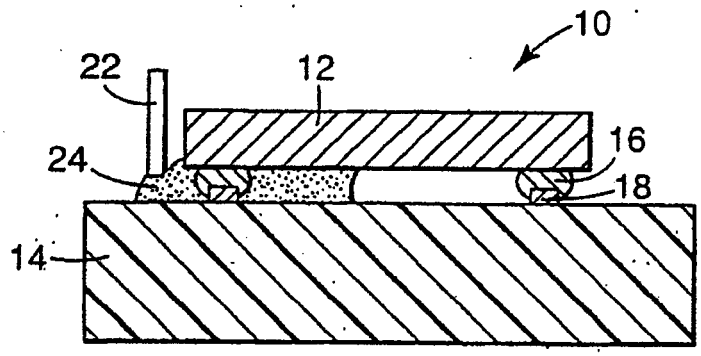


Fig. 1B

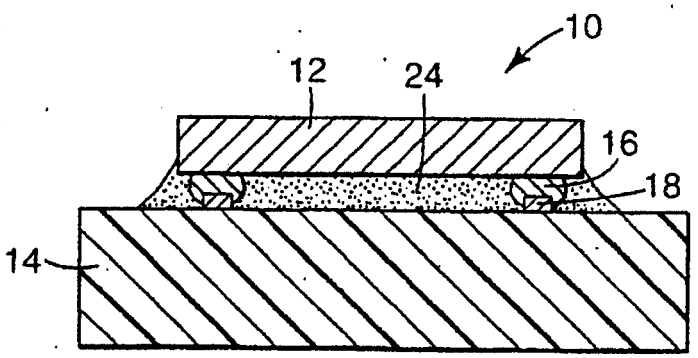


Fig. 1C

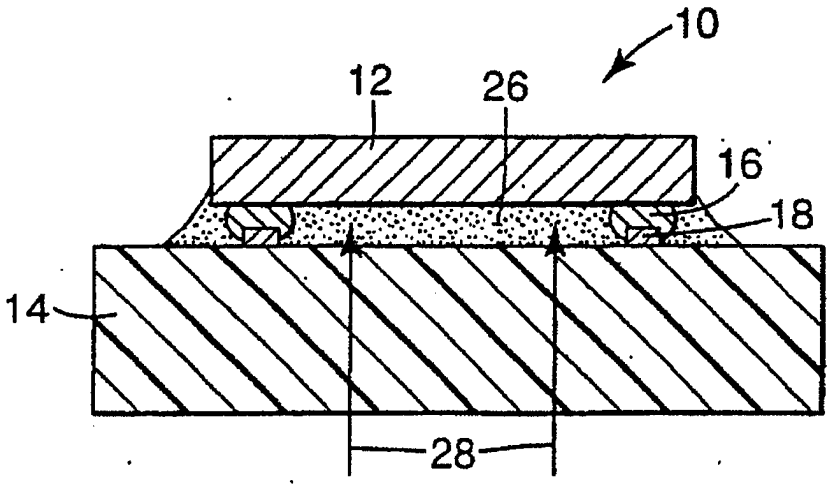


Fig. 1D