

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

G03F 7/032

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 94118622.9

[45] 授权公告日 2001 年 9 月 26 日

[11] 授权公告号 CN 1071911C

[22] 申请日 1994.11.21

[21] 申请号 94118622.9

[30] 优先权

[32] 1994.1.25 [33] US [31] 08/186875

[32] 1994.2.18 [33] US [31] 08/199037

[32] 1994.5.4 [33] US [31] 08/238133

[73] 专利权人 莫顿国际股份有限公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 D·E·伦迪 R·K·巴尔

T·N·特拉

审查员 候海蕙

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

权利要求书 2 页 说明书 13 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 含有氨基丙烯酸酯中和的粘合剂的带水
光刻胶

[57] 摘要

一种带水可感光成象组合物即光刻胶,它含有一种
胶乳粘合剂聚合物(其酸官能度足以使它能在碱性水溶
液中可显影,由氨基丙烯酸酯将此酸功能度中和至约 1
摩尔%)、一种可光聚合的单体部分和一种光引发剂化
学品体系。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

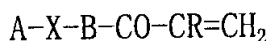
1. 一种在水介质中能形成乳状液可感光成象组合物, 其特征在于它含有:

(A) 30-80 重量%的酸值为 40-250 的胶乳粘合剂;

(B) 15-50 重量%的 α , β -乙烯链基的不饱和单体, 氨基丙烯酸酯不包括在内;

(C) 0.1-25 重量%的能产生自由基的光引发剂或光引发化学物系;

(D) 0.1-20 重量%的氨基丙烯酸酯, 用来中和前述胶乳粘合剂聚合物酸官能度的 1-40 摩尔%, 氨基丙烯酸酯具有通式如下:



式中: $A=NZ_2$, 其中这两个 Z 可以相同或不同, 选自 H、直链或支链 C_1-C_8 烷烃、 C_6-C_{12} 环状的或二环的烷烃、苯基或 C_1-C_4 烷基取代的苯基、萘基或 C_1-C_4 单或二烷基取代的萘基, 或者 A 为 N-哌啶子基、N-吗啉代、N-甲基吡啶代、N-噻嗪代、N-亚乙基氨基或 N-亚丙基氨基;

$B=O, S$ 或 NZ 或者当 X 是 $(C_mH_{2m}-O)_n$ 时, B 不存在;

X=直链或支链 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{12} 环烷基或二环烷基、苯基或 C_1-C_4 烷基取代的苯基、萘基或 C_1-C_4 单或二烷基取代的萘基或 $(C_mH_{2m}-O)_n$, 其中 $m=1-4$, $n=1-20$;

$R=H$ 或 C_1-C_8 烷基;

(E) 高达 40 重量%的另一种中和用的碱和/或聚醚聚氨基甲酸乙酯联合增稠剂, 其量连同所述氨基丙烯酸酯足以使可感光成象组合物作为水质乳化液而稳定存在。

各组份的重量百分数都是基于各组分 A 至 E 的总重量而言。

2. 如权利要求 1 所述的可感光成象组成物, 其特征在于它以水介质中的乳状液形式存在。

3. 如权利要求 1 所述的可感光成象组合物, 其特征在于它以载片上层的形式存在, 所述的层和所述载片构成了干膜。

4. 如权利要求 1 所述的可感光成象组合物, 其特征在于(E) 是占 1—40 重量%的聚醚聚氨基甲酸乙酯联合增稠剂, 此重量%是按组分 A—E 的总重量为基准。

说明书

含有氨基丙烯酸酯中和的粘合剂的带水光刻胶

本发明涉及那些用于制造印刷电路板的光刻胶，更具体地是涉及那些带水的光刻胶。

将可感光成象的组合物用作形成印刷电路、印刷板、焊剂掩模等的抗蚀剂，已经使用了一段时间。最早采用的光刻胶是带有机溶剂的，并可用有机溶剂显影。水液可显影的光刻胶的开发，在减少工作场所和周围环境中的溶剂散发方面标志着一种进步。人们对减少来自工作场所和周围环境的有机溶剂散发的不断强调促进了对于带水光刻胶的研究，这类光刻胶是配制成水溶液，并以水溶液形式使用。

美国专利 U.S. 5,045,435 叙述了一种可在碱性水质溶液内显影的带水光刻胶组合物，一并附在此作为参考。该组合物包括多官能团单体，光引发剂和不溶于水的羧化的丙烯酸共聚物胶乳。为了使该组合物稳定并调节其粘度，该专利指出用如氨、其他的胺或氢氧化钠的一种碱以中和至少 25% 的胶乳聚合物。

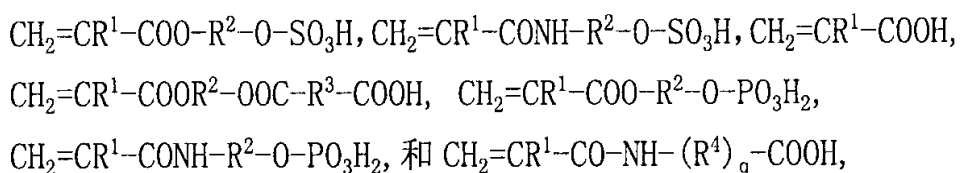
对于一些可感光成象组合物，例如美国专利 5,045,435 中所述的，其中是使用氨、伯胺、仲胺或叔胺来中和其粘合剂的羧酸官能度的，试图在干燥过程中将胺类去除。任何残余的碱会产生很大的水敏感性。结果，使用这些材料的干燥窗就很窄。此外胺类的所需挥发性可能造成潜在的环境污染问题，也就是对使用带水涂覆层的首先要求（无害，非散发性）作了让步。而且当“游离胺”是用来起中和作用时，会与铜表面形成很强的螯合键，造成了反应活性上的各种问题，产生了残余物，因而也就产生了蚀刻阻碍的问题。

根据本发明，一种带水的可感光成象组合物由水液组合物所组成，它包含：(A)约 30-80 重量%的其酸值为约 40-250 的胶乳粘合剂聚合物；(B)约 15-50 重量%的 α , β -乙烯链基的不饱和单体，(但下述的氨基丙烯酸酯(D)除外)，用来中和上述粘合剂聚合物(A)的酸官能度；(C)约 0.1-25 重量%的能产生自由基的光引发剂或光引发化学物系；(D)约 0.1-20 重量%的某种氨基丙烯酸酯；用以中和胶乳粘合剂聚合物的约 1-40 摩尔%的酸官能度；(E)可高达约 40 重量%的另一种中和用的碱和/或聚醚聚氨基甲酸乙酯联合增稠剂，其量应足以使此可感光成象组合物作为一种水质乳状液而稳定存在。所述的重量百分数都是基于 A 至 E 各组分的总重量而言。

下面详细地对本发明的较佳实施方案进行说明。

用于本发明可感光成象组合物的胶乳粘合剂聚合物，一般是通过 α , β -不饱和单体的乳液聚合来制备。要采用具有足够酸功能性单体，以提供约 40-250，最好不低于 80 的酸值。美国专利 3,929,743 中有典型的乳液聚合步骤和几个合适乳状液的例子，其内容结合在本发明中以作参考。

粘合剂聚合物的其余酸官能度由具有下述通式的单体来提供：



其中 R^1 是 H 或 Me, R^2 是 C_1-C_6 亚烷基, R^3 是 C_1-C_6 亚烷基或亚苯基, R^4 是 CH_2 或 CHOH , 可以相同或不同, $q=1$ 至 6。

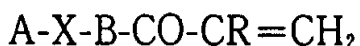
适用的酸官能性单体的一些具体例子为丙烯酸、甲基丙烯酸、
马

来酸、富马酸、柠康酸、2-甲基丙烷磺酸、2-丙烯酸、2-甲基-2-磺乙基酯、2-羟乙基丙烯酰磷酸酯、2-羟丙基丙烯酰磷酸酯、2-羟基- α -丙烯酰磷酸酯等。这类酸官能性单体的一种或多种可用于形成该粘合剂聚合物。酸官能性单体可与如丙烯酸酯类的非酸官能性单体共聚，丙烯酸酯类例如：丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸-叔丁酯、二丙烯酸-1,5-戊二醇酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸-1,3-丙二醇酯、二丙烯酸癸二醇酯、二甲基丙烯酸癸二醇酯、二丙烯酸-1,4-环己二醇酯、二丙烯酸-2,2-二羟甲基丙烷酯、二丙烯酸甘油酯、二丙烯酸三丙二醇酯、三丙烯酸丙三醇酯、二甲基丙烯酸-2,2-二(对-羟苯基)-丙烷酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸的聚氧乙基-2,2-二(对-羟苯基)-丙烷酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、三丙烯酸聚氧丙基三羟甲基丙烷酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸-1,3-丙烷二醇酯、三甲基丙烯酸-1,2,4-丁三醇酯、二甲基丙烯酸-2,2,4-三甲基-1,3-戊烷二醇酯、三甲基丙烯酸季戊四醇酯、二甲基丙烯酸-1-苯基 1,2-乙烯酯，四甲基丙烯酸季戊四醇酯，三甲基丙烯酸三羧甲基丙烷酯、二甲基丙烯酸-1,5-戊二醇酯以及二甲基丙烯酸-1,4-苯二醇酯；苯乙烯以及取代的苯乙烯，诸如，2-甲基苯乙烯和乙烯基甲苯和乙烯基酯类，诸如，丙烯酸乙烯酯和甲基丙烯酸乙烯酯以提供所需的酸值。

为确保该可感光成象的组合物是能接触成象，即能干燥到不粘着状态，该胶乳粘合剂聚合物的玻璃转化温度 (T_g) 至少约 60°C (用差示扫描热量计(DSC) 以 $20^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速度测定)。该聚合物的重均分子量在约 500—200,000 之间 (用聚苯乙烯作标准通过凝胶渗透色谱法(GPC) 测定)。

粘合剂聚合物的至少约 1 摩尔 % 的酸官能度应是用氨基丙烯酸酯中和的。粘合剂聚合物的中和总量是粘合剂聚合物酸官能度的 40

摩尔%。最好是所有的酸官能度都用氨基丙烯酸酯中和,但也可用氨基丙烯酸酯和另一种碱如氨、伯胺、仲胺或叔胺的混合物来完成中和。适用于本发明的氨基丙烯酸酯具有通式如下:



式中: $A=NZ_2$, 其中这两个 Z 可以相同或不同, Z 是选自 H、直链或支链 C_1-C_8 烷烃、 C_6-C_{12} 环状的或二环的烷烃、苯基或 C_1-C_4 烷基取代的苯基、萘基或 C_1-C_4 单或二烷基取代的萘基,

或者

$A=N$ -吡啶子基、N-吗啉代、N-甲基吡啶代、N-噻嗪代、N-亚乙基氨基或 N-亚丙基氨基,

$B=O, S$ 或 NZ (当 X 是 $(C_mH_{2m}-O)_n$ 时, B 不存在)

$X=$ 直链或支链 C_1-C_{18} 烷基、 C_6-C_{12} 环烷基或二环烷基、苯基或 C_1-C_4 烷基取代的苯基、萘基或 C_1-C_4 单或二烷基取代的萘基或 $(C_mH_{2m}-O)_n$, 其中 $m=1-4$, $n=1-20$,

$R=H$ 或 C_1-C_8 烷基。

较佳的氨基丙烯酸酯是用叔氨基丙烯酸酯。另一些适用的还有: 丙烯酸-N,N-二乙氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基乙酯、甲基丙烯酸-N,N-二甲氨基丙酯、丙烯酸 N,N-二甲氨基丙酯、丙烯酸 N,N-二甲氨基乙酯, 但不只限于这些。

与前述用于中和粘合剂聚合物的胺类不一样, 氨基丙烯酸酯变成了光刻胶的永久部分, 因而在干燥时就不会将其除去。避免了水敏感性, 因为分子的丙烯酸部分与其它的单体(B) 发生聚合作用, 使氨基丙烯酸酯分子变成了不溶性的。

采用氨基丙烯酸酯的一个意外结果是消除了显影剂残余物和蚀刻阻滞现象。这既是由于氨基丙烯酸酯使得螯合键强度的降低, 也是由于未曝光的光刻胶中的物料在显影溶液中溶解度更大。

采用氨基丙烯酸酯的另一优点, 是其曝光时间较短。对好几个

体系，曝光时间甚至减半。氨基在光固化过程中其作用是一个有效的质子源。更短的曝光时间意味着每小时可以加工出更多的线路板。此外，较快的感光速度，可以只使用较少的较昂贵的光引发剂，从而使总的生产成本得以降低。

采用氨基丙烯酸酯的再一个优点是其可涂覆性。氨基丙烯酸酯在带水介质中有降低胶束尺寸的作用，从而能降低其粘度。粘度降低，就可少用一些水，从而可得到较高的固体含量(可高达60%)。作为一般规律，较之固体含量较低的材料而言，固体含量高的材料，其可涂覆性较佳，而且干燥时间也可缩短。此外，对固体含量较高的材料，可采用更浓稠的涂料，这就可减少针孔以及与厚度有关的其它涂层缺陷。

采用氨基丙烯酸酯的又一个意想不到的好处是减少了经干燥后的光刻胶表面的粘着性。而加入丙烯酸酯单体一般则具有相反的效果。因为曝光时原图与光刻胶表面密切地接触，此表面必须是不粘的，否则会使原图受到损坏。

还有一个未料到的优点是去胶(去除未感光的光刻胶)时间要快得多，可减到原来的三分之一。

为了产生影象，这种负作用的可感光成象组合物除含有氨基丙烯酸酯类外，还含有可光聚合的单体(具体是 α ， β -乙烯链基的不饱和单体)，包括相当一部分的多官能团的单体。有用的单体包括那些上面列出的用以形成粘合剂聚合物的单体。特别适合的单体有多官能团的丙烯酸类单体，如二丙烯酸四乙二醇酯(TEGDA)、三丙烯酸三羟甲基丙烷酯(TMPTA)、丁二醇二甲基丙烯酸酯(BDDMA)和季戊四醇三丙烯酸酯(PETA)。该单体部分可包括水溶性的和非水溶性的单体；但其中非水溶性单体(在20℃水中的溶解度小于约0.3 g/100ml)占有的比例应足够高，例如高于20摩尔%，使得单体部分就整体而言是不溶于水的。

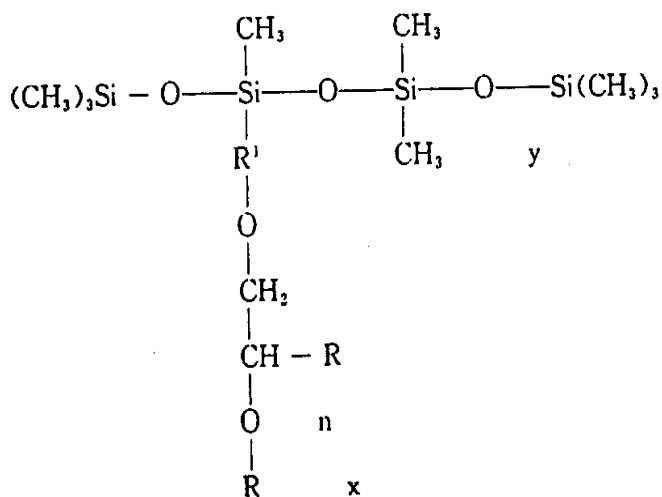
为了引发单体在曝光于光化幅射时的聚合作用，此可感光成象组合物含有适当的光引发剂或光引发化学物系。适用的光引发剂有苯偶姻醚类、苯偶酰酮缩醇类、乙酰苯类、二苯酮类和与胺类有关的化合物。较佳的引发剂是噻吨酮类，如 2-异丙基噻吨酮，特别是在连同一种胺一起使用时。

带水可感光成象组合物最好含有一种聚硅氧烷，它可用环聚二甲基硅氧烷、聚醚改性聚二甲基硅氧烷、聚二甲基硅氧烷以及它们的混合物，较佳地用环聚二甲基硅氧烷和聚醚改性聚二甲基硅氧烷。聚硅氧烷类的用量相对于组分(A)至(D)的总量而言，约占 0.1—10 重量%。聚硅氧烷最好是用环聚二甲基硅氧烷和聚醚改性聚二甲基硅氧烷的混合物，二者的重量比约 1 : 9 至 9 : 1。这种混合物的一个例子就是 Dow Corning Q 4-3667，它是聚醚改性聚二甲基硅氧烷与环聚二甲基硅氧烷 80 : 20 的混合物。聚硅氧烷这类物质有助于使表面不发粘，这是接触印刷所需要的。

适用的聚二甲基硅氧烷的通式为 $(CH_3)_3-[Si(Me)_2-O]_n-Si(CH_3)_3$ ，其中 n 为 0—4,000。

环聚二甲基硅氧烷的通式为 $-[Si(Me)_2-O]_n-$ ，其中 n 为 3 至 60。

聚醚改性聚二甲基硅氧烷的通式为：



其中 $n=0$ 至 1500, $x=1$ 至 2,000, $y=1$ 至 2000, $R=H$ 或 CH_3 , $R'=(CH_2)_{0.5}$, 以 x 和 y 为下标的基团的顺序是随机的。

聚硅甲烷的分子量可在很宽的范围内变动。低分子量的, 其重均分子量为 100—600 Mw; 高分子量的, 其重均分子量为 2,000—500,000 Mw。

带水可感光成象化合物最好还要含有一种表面活性剂, 它是氟代脂肪族的氧乙烯基加成物, 其用量是基于上述组分(A)至(D)的总重的约 0.5—3.0 重量%。这类表面活性剂的通式为:

$CF_3-(CF_2)_n-Y-X_m-Z$; 其中 $n=0$ 至 20, $Y=SO_2-N(C_1-C_{10}$ 烷基), $X=CH_2-CH_2-O$ 或 $CH(CH_3)-CH_2-O$, $m=0$ 至 20, $Z=CH_2-CH_2-OH$ 或 $CH(CH_3)-CH_2-OH$ 。

乳状液的稳定化至少有一部分是依靠着粘合剂聚合物的酸官能性部分的中和过程。美国专利申请 08/199,037 (本申请是此申请的部分继续申请) 指出, 使用一种聚醚聚氨基甲酸乙酯联合增稠剂是有助于乳状液的稳定化和粘度的调节。聚醚聚氨基甲酸乙酯增稠剂是含有至少两个憎水链段和至少一个通过氨基甲酸乙酯链段将它们连接起来的亲水聚醚链段的聚合物, 该两个憎水链段是憎水性异氰酸酯(其异氰酸酯官能度为 2 或大于 2)的残基。作为联合增稠剂的嵌段聚合物可以有多种多样的形式, 包括 ABA、 $(AB)_n$ 、星形聚合物(star polymers)等。聚醚链段是由聚氧化烯链段所形成, 例如是由氧化丙烯和氧化乙烯等单体形成。为了得到足够的亲水性, 一般聚氧化烯链段中至少有约 3 摩尔%是氧化乙烯的残基。异氰酸酯残基的憎水部分一般是一个烷基、环烷基或芳香部分。聚醚聚氨基甲酸乙酯联合的增稠剂以及其功能在例如 A.J.M.Knoef 与 H.Slingerland “用于水液涂料系统的氨基甲酸乙酯聚合物类增稠剂” JOCCA, Sept. 1992, pp335—338; J.H.Bieleman et al. Polymers Paint Color Journal 1986, V. 176 (4169) pp. 450—

460; A. J. Whitton 与 R. E. Van Doren Polymers Paint Colour Journal 1991, V. 181(4286) pp. 374—377 中都有叙述。特别适用的聚醚聚氨基甲酸乙酯联合增稠剂与其合成过程在授予 Emmons 等人的美国专利 4,079,028, 授予 Hoy 等人的美国专利 4,426,485, 授予 Ruffner 等人的美国专利 4,743,698 中都有叙述, 其内容结合在本专利中供参考。适用的市售联合增稠剂有 DSX 1514 (Henkel) 和 QR 708 (Rohm 与 Haas)。联合增稠剂的用量, 相对于组分(A)至(E)的总重量, 约占 1—40 重量%(联合增稠剂是组分(E)的全部或一部分)。

采用了聚醚聚氨基甲酸乙酯联合增稠剂, 粘合剂聚合物胶乳所需的中和一般就会少一些。

除了上述所列的这些组分外, 还可使用少量的(一般占 A—E 组分总量的约 10 重量%)常用添加剂, 包括: 消泡剂、抗氧化剂、染料、粘附促进剂、滑动助剂和其它表面张力改进剂。

在一个制备本发明带水可感光成象组合物的较佳方法中, 将那些与憎水相非常相容的组分(如光引发剂、抗氧化剂和染料)与单体组分掺和以形成一种单体基料, 而将那些与水液相非常相容的组分(如消泡剂、中和剂、表面活性剂和联合增稠剂)则与胶乳聚合物掺合以形成一聚合物混料。然后, 将憎水相与聚合物混料再进行混合, 得到水包憎水相的乳状液。然后加入高沸点溶剂、表面活性剂包括流动助剂、表面张力改进剂和粘附促进剂。

最终获得的带水组合物一般含有约 20—40 重量%的固体。在这种带水组合物中, 粘合剂聚合物(氨基丙烯酸酯除外)占约 10—30 重量%, 氨基丙烯酸酯占约 0.05—10 重量%, 另外的单体占约 3—20 重量%, 引发剂占约 0.3—10 重量%。

在使用聚硅氧烷的情况下, 其用量占乳液化带水组合物的 0.02—1 重量%。若使用氟化脂肪族的氧乙烯基加成物, 其用量一

般占乳液化带水组合物的约 0.06—2 重量%。联合增稠剂一般则占乳液化带水可感光成象组合物的约 0.5—20 重量%。

涂覆本发明的组合物可以采用带溶剂的可感光成象组合物技术领域中所使用的任何一种涂覆方法，例如滚涂法、浸涂法、喷涂法或帘涂法。

本发明组合物的涂覆，可按常规的方法进行，既可以液体组合物的形式直接涂到覆有金属的空白层压板上，亦可先涂到聚合物载片上使之形成一层干膜。涂覆以后，令组合物干燥以去除水分和挥发物如氨或胺、水等，从而使聚合物溶液在酸性或中性的水溶液介质中不溶解。由于可感光成象组合物干燥了，它就凝结成一层连续的膜。进行干燥时的温度宜稍高，就既是为了加快去除水分、也是为了将氨或挥发性胺除去。干燥温度最好为约 90℃。

为形成干膜，将带水组合物涂覆到有挠曲性的载片（即聚对苯二甲酸乙酯片）上，然后干燥去除水分和挥发物。再将一层保护膜（如聚乙烯膜）施加到此可感光成象组合物膜上，然后将此干膜卷绕成卷。在对可感光成象组合物膜进行干燥时，发现在某些情况下需要残留一些水分，其含量约为可感光成象组合物膜中固体重量的 1—2 重量%。此残留水分的作用是使该可感光成象组合物膜在层压时能在形状上与覆铜板基材的缺陷相贴合。

印刷电路板的制作加工按通常的方法进行。一种典型的步骤是，将一层可感光成象组合物施加在覆铜板的铜表面上，其方式或者是以液体组合物的形式，或者是以干膜转移的形式。用光幅照通过合适的原图对此可感光成象组合物层曝光。光幅照下的曝光使在曝光的区域中的单体发生聚合作用，产生了能抵抗显影剂作用的交联结构。然后，就在稀的 1% 碳酸钠碱性水溶液中对组合物进行显影处理。碱溶液就与粘合剂聚合物的羧酸基团反应而形成了盐，从而使其成为可溶性而得以去除。经此显影处理后，用蚀刻剂将覆铜板上

已将光刻胶除去的那些区域的铜除掉，从而形成一块印刷电路。最后再用一合适的剥离剂将余下的光刻胶除去。

本发明不仅能提供带水的一次成象光刻胶，并且同时也提供了焊剂掩模组合物。焊剂掩模在这里是指一种硬质的耐久性膜层，它至少能符合联结电路研究所(Institute for Interconnecting Circuits)制定的技术规格/适应性标准一览(Sumanary of Criteria for Qualification/Conformance)表 12 的 IPC-SM-840B 中所述抗磨性试验的最低要求。为最终达到硬质耐久的要求，一般应使该组合物在曝光、显影处理和板的加工制作后经热处理和/或紫外辐照处理是可以固化的。达到这种后固化(post-cure)目的的一种方法就是令所用的粘合剂聚合物在其主链中具有可被固化的游离-OH 基，例如通过与氨基塑料树脂如密胺/甲醛树脂和尿素/甲醛树脂进行交联。另一办法是该可感光成象组合物可含有一种可相容的环氧树脂和一种环氧树脂用的固化剂。本发明的带水照相成象组合物，发现在将其涂覆到铜基材上之后的贮存期限是很优异的，在覆铜板上可保留达数天之久。

下面将通过具体的实施例对本发明作详细叙述。

实施例 1

带水可感光成象组合物按下列表 1 进行了配制。性能数据见表 2。表 1 中的“单体基料”如表 3 所示；其所有的物料经混合、过滤，然后加入到水相部分。印刷电路板的制作条件示于表 4。配方 1 和 4 是本发明的配方；配方 2 和 3 是比较配方。

表 1

配方名称	组分类型	#1	#2	#3	#4
Neocryl CL-340 (100%固体)	羧酸粘合剂	40.0	40.0	40.0	40.0
丙烯酸二甲氨基 乙酯	氨基丙烯酸酯	2.5	0.0	0.0	2.5
DMAMP 80	叔胺中和剂	0.0	2.5	0.0	0.0
氨	伯胺中和剂	0.0	0.0	2.5	0.0
DSX-1514 (Henkel)	联合增稠剂	4.5	4.5	4.5	4.5
去离子水	主要溶剂	100.0	100.0	100.0	50.0
BYK-033 (BYK/Chemie)	消泡剂	1.0	1.0	1.0	1.0
单体基料	见表 3	20.5	20.5	20.5	20.5
Q4-3667 (Dow Corning)	滑动助剂	0.45	0.45	0.45	0.45
Fluorad FC170- C (3M)	表面张力改进剂	1.01	1.0	1.0	1.0
Texanol (Eastman)	凝结溶剂	4.5	4.5	4.5	4.5

注：各组分的重量以克计。

Neocryl CL-340 是一种具有酸值约 160 的苯乙烯/丙烯酸聚合物。

Q4-3667 (Dow) 是一种以聚醚改性的二甲基硅氧烷和环二甲基硅氧烷以 80 : 20 的混合物

DMAMP = 2-二甲氨基-2-甲基-1-丙醇

表 2

配方编号	#1	#2	#3	#4
使用性能结果				
粘度(初始)	850 cps	1790 cps	1500 cps	1900 cps
固体百分数	40%	40%	40%	60%
乳状液稳定性 (保持一周)	均匀/稳定	均匀/稳定	相分离	均匀稳定
铜沾污 (保持三天后)	无	很轻微	严重	无
抗碱性	良好	中等至良好	中等至差	良好
涂层缺陷	0 个空穴/呎 ²	0 个空穴/呎 ²	7 个空穴/呎 ²	0 个空穴/呎 ²
涂层均匀性	无皱	无皱	微皱	无皱
感光速度 (60 mj/cm ²)	铜步骤 9	铜步骤 7	铜步骤 6.5	铜步骤 9

表 3

单体基料的组分	组分类型	克数/配方
乙氧基化的 TMPTA (3 摩尔乙氧基化)	多官能团丙烯酸酯	17.6
Modaflow	流动添加剂	0.05
抗氧化剂 2246	抗氧化剂	0.03
Quantacure ITX (噻吨酮)	光敏剂	0.59
Quantacure EPD (3 °胺)	光引发剂	1.49
Baso Blue 688	背底染料	0.09
三苯膦	抗氧化剂	0.5
苯并三唑	粘附促进剂	0.25

TMPTA=三丙烯酸三羟甲基丙烷酯

表 4

制作工艺条件:

涂覆——Burkle (单面) 滚筒涂覆机, 22 个螺纹/吋

基材——覆铜板

曝光——HMW ORC, 301B 型, 重氮型原图

显影——1% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 85 F, 2×转效点

蚀刻剂——3 N CuCl_2 , 140 F, 1.3 ×最小蚀刻

剥离剂——3% NaOH , 130 F

使用性能说明

粘度——用 Brookfield 粘度计, 在 70°C 初始测定, 然后于一周后测定

乳状液稳定性——基于清漆混合物全部的均匀性来衡量稳定性

抗碱性——在 pH 为 9.2 条件下进行碱性蚀刻后测定其抗碱性

涂层缺陷——滚筒涂覆后计数涂层中空穴 (细小斑点) 的数目

涂层均匀性——涂覆后立即观测其均匀性

感光速度——采用 Stouffer 21 步骤以测定最后保持步骤 (每步骤改变 1/2)

(注: 较高的步骤表明较高的聚合程度)

玷污——显影后观测铜表面上的玷污程度。