〔19〕中华人民共和国专利局

[11]公开号 CN 1052558A

〔12〕发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 90110042.0

[51] Int.Cl[5]
G03F 7/027

〔43〕公开日 1991年6月26日

[22]申请日 90.11.9

[30]优先权

[32]89.11.9 [33]US [31]435,830

[71]申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 李崇仁

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 黄家伟

G03F 7/032 G03C 1/74

说明书页数: 26 附图页数:

[54]发明名称 可进行水处理的能以光分解方式产生金属离子的可光聚合成分

[57]摘要

借助于使用一种金属化合物与一种酸的母体的组合物，利用可进行水处理的光敏成分来获得经过改进的特性．该金属化合物能与一种强酸反应生成多价金属离子，所述强酸是在以成象方式照射所述光敏成分时由所述酸的母体产生的．

(BJ)第1456号

权　利　要　求　书

1．一种可光聚合的成分，其中包括：

（a）至少一种在正常大气压下具有高于100℃的沸点的、能形成光引发的加聚高聚物的、非气态的、由烯属的不饱和化合物；

（b）一种用光化辐射活化的引发系统；

（c）一种含有羧酸基团的、预先形成的大分子酸性粘合剂，从而该成分能在含有1%（按重量计）碳酸钠的碳酸钠水溶液中显影，所述显影使得能够除去可光聚合的成分，而不会除去由可光聚合成分产生的经过光聚合的材料，其特征在于改进包括将一种基本上不溶的金属化合物和一种产生酸的母体掺入所述成分中，从而在所述成分暴露于足够强度的光化辐射并使所述成分将续聚合期间所述母体将以光分解方式形成一种酸，从而所述金属化合物与光分解产生的酸反应，形成可溶的多价金属离子，该金属离子能与所述粘合剂的羧酸基团反应。

2．根据权利要求1所述的成分，其特征在于所述粘合剂的酸值至少为50，pKa在丙酮中的测量值不大于11。

3．根据权利要求2所述的成分，其特征在于所述粘合剂的酸值的范围为80－400，其pKa值的范围为5－11。

4．根据权利要求1所述的成分，其特征在于所述不溶解的金属化合物是碳酸钙、氧化钡、硫酸镁或氧化铝。

5．根据权利要求1所述的成分，其特征在于所述不溶解的金属化合物在所述成分中占0．05－20%（按重量计）。

6．根据权利要求5所述的成分，其特征在于所述不溶解的金属化合物在所述成分中占2．5－10%（按重量计）。

7．根据权利要求1所述的成分，其特征在于所述酸的母体产生氟磷酸或磺酸。

8．根据权利要求7所述的成分，其特征在于所述酸的母体是氟磷酸酯或磺酸酯，它们能以光分解的形式形成氟磷酸或磺酸。

9．根据权利要求8所述的成分，其特征在于所述酸的母体是二苯碘鎓氟磷酸或三苯锍氟磷酸。

10．根据权利要求1所述的成分，其特征在于所述酸的母体在所述成分中至少占0．025%（按重量计）。

11．根据权利要求10所述的成分，其特征在于所述酸的母体在所述成分中占1－5%。

12．一种获得实质性改进的、用于将一种光敏成分以膜的形式涂覆到一种基底上的方法，包括下列步骤：

（a）将一种得到支撑的固体光敏膜包覆在所述基底上；

（b）以成象方式将所述层暴露于光化辐射；

（c）除去所述层的未曝光部分,以形成保护层区域；

（d）通过对所述基底进行蚀刻或用可光聚合成分在所述基底上涂覆一层物质来永久性地改善没有用保护膜保护的基底部分，所述光聚合成分包括：

（1）至少一种在正常大气压下具有高于100℃的沸点的、能够形成光引发的加聚高聚物的、非气态的、　　由烯属的不饱和化合物；

（2）一种用光化辐射活化的引发系统；

（3）一种含有羧酸基团的、予先形成的大分子酸性粘合剂，从而该成分能在含有1%（按重量计）碳酸钠的碳酸钠水溶液中显影，所述显影使得能够除去可光聚合的成分，而不会除去由可光聚合成分产生的经过光聚合的材料，其特征在于改进包括将一种基本上不溶的金属化合物和一种产生酸的母体渗入所述成分中，从而在所述成分暴露于足够强的光化辐射并使所述成分持续聚合期间所述母体以光分解的方式形成一种酸，从而所述金属化合物与光分解产生的酸反应，形成可溶的多价金属离子，该金属离了能与所述粘合剂的羧酸基团反应。

说　　明　　书

可进行水处理的能以光分解方式产生金属离子的可光聚合成分

本发明涉及光敏成分，它含有用于在碱性水溶液中影响这些成分的加工性能的添加剂，这些添加剂也用于改善由这些成分制备的干膜光刻胶的最终使用性能。

专门用作光刻胶的光敏成分在已有技术中是公知的。通常这些成分贮存在滚筒的圆柱面上。该成分被粘着到支撑膜上，以形成双层材料，正如美国专利4 2 9 3 6 3 5所公开的那样，或更常见的以三层材料形式，例如美国专利3 4 6 9 9 8 2所述的该成分夹在支撑薄膜和覆盖层之间。这种光敏成分包含有单体，引发剂和一种聚合物粘合剂，这使得这种成分可用于负性感（例如暴露于光化辐射使薄膜变硬，以使暴露部分在显影剂溶液中不溶解）。这种材料按通常方式从滚筒上展开转移下来，并且该覆盖层，如果有的话，要除去，防止在用于向一种基底涂敷薄层，例如用于制造印刷电路板，之前与所述光敏成分接触。被涂敷成薄层的成分以成象方式暴露于光化辐射，与此同时，在该暴露阶段之前或之后将一种支撑膜与所述光敏成分分离。在显影阶段，初始光敏层的未曝光部分被洗去，形成聚合物材料的保护层图象。该基底的未覆盖部分在除去聚合物保护层图象之后按常规方式进行蚀刻或电镀。

可进行水处理的可光聚成分在本领域是公知的，并且就其较低水平的成本和环境保护装置而言为印刷电路工业提供了重要的有利条件

。水处理性（一般称之为显影）是利用一种碱性水溶液除去未曝光的可光聚成分的性能，同时这种成分的聚合材料有耐清除的能力。含有聚合物粘合剂的酸在这样一些允许在碱性水溶液中显影的成分的生产中起重要作用。

包含有金属化合物的光敏成分在本领域是公知的。美国专利4 2 7 2 6 0 8公开了掺入一种金属化合物以形成聚合物粘合剂的离子交联，这种粘合剂是高分子量的羧化丁二烯／丙烯腈共聚物，其数均分子量在大约2 0 0 0 0到7 5 0 0 0范围内、羧基含量大约占重量的2－1 5%。在这些混合物组份混合期间形成了这种离子交联，而这种离子交联化在曝光区域和未曝光区域都存在。在该专利中公开的这些金属化合物包括金属醇盐、金属氢氧化物、金属氧化物和较弱羧酸的金属盐，例如包括乙酸锌等的金属乙酸盐、容易从交联部位脱离的一种酸的金属盐以及金属乙酰乙酸盐和金属乙酰丙酮化物。此外，各种金属有机化合物被称为光敏保护层成分中的催化剂或促进剂。美国专利3 6 5 6 9 5 1公开了使用有机酸金属盐类的内容。金属阳离子包括锌、铜、锡、钴、锰、铈、钼、铁、镍、镉、镁、铅、银、钙和钠的离子。所述有机酸类包括高级脂肪酸，如油酸、辛酸、环烷酸和硬脂酸。金属螯合物和金属烯醇盐，　如上述金属的乙酰丙酮化物也是有用的。美国专利3 8 4 7 7 6 8公开了一种可进行辐射硬化的涂层成分，它包括分子式为$M(NH_4)PO_4 - nH_2O$的硬化促进剂，M是镁、钙或锶，n是0或1－1 0的正整数。

本发明涉及一种可光聚成分，它包括：

（a）至少一种在正常大气压下具有高于1 0 0℃的沸点的、能形成光引发的加聚高聚物的、非气态的、　　由烯属的不饱和化

合物：

（ b ）一种用光化辐射活化的引发系统；

（ c ）一种含有羧酸基团的、予先形成的大分子酸性粘合剂，从而该成分能在含有 1 %（按重量计）碳酸钠的碳酸钠水溶液中显影，所述显影使得能够除去可光聚成分，而不会除去由可光聚成分产生的经过光聚合的材料。

其中改进包括将一种基本上不溶的金属化合物和一种产生酸的母体掺入所述成分中，从而在所述成分暴露于足够强度的光化辐射并使所述成分持续聚合期间所述母体将以光分解方式形成一种酸，从而所述金属化合物与光分解产生的酸反应，形成可溶的多价金属离子，该金属离子能与所述粘合剂的羧酸基团反应。

用作本发明光敏成分的组成成分，它们可以按配方配制并以一种干膜的形式涂敷在一种弹性衬底材料上，除去一种酸的母体和一种不溶解或不活泼的金属化合物的组合物这一点之外，其余成分在已有技术中都是公知的，在该组合物中所述金属化合物将在由母体经光照产生的酸的存在下起反应，以形成活泼的多价金属离子。已经发现，与所述成分的聚合曝光同时由光照产生的活性多价离子可以改善所述光聚合保护层材料的最终使用特性：抗碱性蚀刻剂的性能、覆盖强度（tenting strength）和显影范围。

在这里，该光敏成分与已有技术的光敏成分一样，规定以成象方式暴露于光化辐射，其结果是受到光化辐射照射的该成分的那些部分将被聚合。未曝光的区域用稀的碱溶液除去，而曝光部分能抵抗该溶液的作用。随着对碱溶液抵抗性能的增加便带来了一种重要的优点，即该材料的聚合部分经受随后与在电路板制造中用于除去未覆盖部分

的铜的碱性蚀刻剂接触的能力。这可以直接转化为一种抵抗凹蚀的能力，即防止这种碱性蚀刻剂在该聚合部分与铜衬底的界面上与该聚合部分接触的能力。这种凹蚀是很有害的，因为它可能在最后完成的印刷电路板上留下缺陷。抗碱性蚀刻剂性能的改进并没有增加在广泛使用的ＫＯＨ溶液中保护层剥除时间，这是令人感到意外的，但又是有益的。在改进本发明成分的抗碱性蚀刻剂性能的同时，显影的范围也增加了。换句话说，一种宽范围的显影可用于除去还没有聚合的原来的光敏成分而不会对聚合部分有不利的影响。因此，可以容许对处理条件的控制要求低一些。在曝光期间活性多价金属离子的产生还改进了聚合层的覆盖强度（tenting strength)。这就意味着在制造带有电镀通孔的电路板时，用本发明的成分制成的保护层将在显影和蚀刻阶段提供更好的保护，从而使得能将这种保护层用于制造具有较大直径的孔的电路板，并且在制造工序中获得较高产量的合格电路板。

在本发明中，在可光聚成分暴露于光化辐射的过程中，一定会在同一过程中产生多价金属离子。这种对足够强度的光化辐射的暴露和使该成分持续聚合也由存在于该成分中的酸的母体产生强酸。然后，这种酸与存在的不溶的或不活泼的金属化合物起反应，产生能够与酸性粘合剂上的羧酸基团起反应的活泼的多价金属离子。这样，这些多价离子可以借助于离子使该粘合剂交联，这可以用来说明伴随显影范围和覆盖性能（tenting ability）的增强抗碱性蚀刻剂的改善。

这些金属化合物在光聚合物系统中基本上是不溶的或不活泼的，并且为了生成可溶的或活泼的多价金属离子，这些金属必须具有与酸起反应的能力。采用不溶解的或不活泼的金属化合物，这意味着在室温下贮存一昼夜或３－４天的过程中，这些金属化合物并没有因为与

存在于其中溶解的聚合物粘合剂当中的羧基反应而使含有这些金属化合物的非胶体涂层混合物的粘度有明显的增加。这还意味着含有这些金属化合物的被涂敷的干膜在室温下贮存几天到一个月或更长时间并没有开始胶体化或交联。这种未交联的状况将被认为在“清洗时间”内无明显变化，所谓“清洗时间”即在碱性显影剂中为了从用本发明的膜包敷的一种电路板上除去所有未曝光的材料所需要的最短时间。完全清除意味着显影在未覆盖区域没有留下薄膜的残留物，这就可能在这样的区域推迟或防止随后的蚀刻或电镀。在本发明中可以使用的活泼的金属离子包括铝、钙、镁和钡离子。这些离子当中的每一个都能与羧酸部分起反应。可以在本发明中作为在所述光敏成分中的细小的分散体系使用的不溶金属化合物的例子包括碳酸钙、氧化钡、硫酸镁和氧化铝。如果不受任何限制的话，可以考虑该金属化合物在所述光敏成分中的含量为０．０５％到２０％（按重量计），最好在２．５％到１０％的范围内。

进一步的要求是该成分结合一种酸的母体，从而该母体在暴露于通常用于引起该成分聚合的光化辐射的条件下将按光分解方式形成一种酸。在暴露于光化辐射的这些条件下形成酸是很必要的，因为如果不是这样的话本发明的目的就无法实现。我们不希望由于母体的不稳定性在这种曝光之前产生过多的酸，因为这样会过早地出现交联。可以以光解形式产生酸的母体的例子包括氟磷酸盐和磺酸盐化合物，这些化合物可以以光解方式形成氟磷酸和磺酸。可以使用比这些酸弱一些的酸，条件是它们能满足本发明的要求，即可以以光解方式形成的能力和与金属化合物反应以便就地产生所述金属离子的能力。可以在本发明中使用的母体的例子包括氟磷酸二苯碘鎓、氟磷酸三苯锍和硫

酰氧酮。如果不受任何限制，可以考虑酸母体在所述光敏成分中的含量至少为0.025%（按重量计），最好是在1%至5%的范围内。

如前所述，该可光聚成分的保留组分在要求具有水处理性能的已有技术中是约定的。由于这个原因，水处理性能指的是该光敏成分可以在含有1%（按重量计）碳酸钠的水溶液中被除去。这意味着该溶液在40℃的温度下和1或2分钟的时间内将清除该成分没有暴露于光化辐射的区域而不会除去被曝光部分。在美国专利4273857、4293635、3887450和4239844中公开的那些例子就是这种可光聚成分的典型例子。在实际显影中当然也可以按通常的方式使用另外一些碱性水溶液。

为了在一种弱碱性的溶液中具有水溶液显影性能，初始的可光聚成分必须含有一种带有羧酸基团部分的酸性粘合剂。可光聚成分中的酸性粘合剂是公知的，它们可以合成或可以使用一种或多种在市场上可以买到的聚合物。这种粘合剂应该具有足够的酸度，以使该成分具有可处理性和可进行水溶液显影性能，并且该粘合剂应具有足够强的反应能力，以便与多价金属离子进行反应。在美国专利4273857、3458311，德国专利2123702和英国专利1507704中公开了可进行水处理的粘合剂的有用的例子。

如果不受任何限制，可以考虑使用酸值与pKa 值的组合来确定那一种酸性粘合剂最好。一般说来，酸值至少为50，最好是80至400，pKa值不大于11，最好是5至11。pKa值一般在丙酮中测量。具有高酸值和高pKa值的酸性粘合剂通常要求在该成分中含有较高百分比的金属化合物。具有低酸值和低pKa值的酸性粘合剂要求较低百分比的金属化合物。

可以单独用作粘合剂的或与其他粘合剂组合起来作粘合剂用的合适的粘合剂包括在美国专利4273857、3458311、4293635、4239844、3887450，德国专利2123702，英国专利1507704中所公开的，以及下列带有如下附加条件的，该附加条件就是所使用的粘合剂中至少有一种是如上所述的酸性粘合剂：聚丙烯酸酯和α－烷基聚丙烯酸酯，如聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸乙酯；聚乙烯酯类，如聚乙酸乙烯酯，聚乙酸／丙烯酸乙烯酯、聚乙酸／甲基丙烯酸乙烯酯和水解的聚乙酸乙烯酯；乙烯／乙酸乙烯酯的共聚物，聚苯乙烯聚合物和共聚物，例如同马来酸酐和酯的共聚物；1，1－二氯乙烯共聚物，如1，1－二氯乙烯／丙烯腈、1，1－二氯乙烯／甲基丙烯酸酯以及1，1－二氯乙烯／乙酸乙烯酯的共聚物；聚二氯乙烯和共聚物，如聚二氯乙烯／乙酸酯共聚物；饱和的和不饱和的聚氨基甲酸乙酯；合成橡胶，如丁二烯／丙烯腈、丙烯腈／丁二烯／苯乙烯、甲基丙烯酸酯／丙烯腈／丁二烯／苯乙烯的共聚物，2－氯丁二烯-1，3聚合物，氯化橡胶，以及苯乙烯／丁二烯／苯乙烯、苯乙烯/异戊二烯／苯乙烯嵌段共聚物；平均分子量从4000至1，000，000的高分子量的聚乙二醇的聚环氧乙烷；环氧化物，例如含有丙烯酸或甲基丙烯酸基团的环氧化物；共聚多酯，如由分子式为HO－（CH_2）n－OH的聚亚甲基二醇的反应产物制备的那些共聚多酯，基中n是2到10的整数，这些酸是(1)六氢化对苯二酸、癸二酸和对苯二酸，（2）对苯二酸、间苯二酸和癸二酸，（3）对苯二酸和癸二酸，（4）对苯二酸和间苯二酸和（5）用所述二醇类与（i）对苯二酸、间苯二酸和癸二酸以及（ii）对苯二酸、间苯二酸、癸二酸和已二酸制备的共聚

多酯的混合物；锦纶或聚酰胺，如N－甲氧甲基聚亚己基己二酰胺；纤维素酯，如乙酸纤维素、乙酸琥珀酸纤维素、乙酸丁酸纤维素；纤维素酯如甲基纤维素、乙基纤维素和苄基纤维素；聚碳酸酯；聚乙烯醇缩醛类，如聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯醇缩甲醛；聚甲醛。

可单独作单体或与其他材料组合的单体的适用作单体包括如下化合物：丙烯酸特丁酯，二丙烯酸1，5－戊二酯，N，N－二乙氨乙基丙烯酸酯，二丙烯酸乙二酯，二丙烯酸1，4－丁二酯，二甘醇二丙烯酸酯，二丙烯酸1，6－己二酯；二丙烯酸1，3－丙二酯，二丙烯酸1，10－癸二酯，二甲基丙烯酸1，10－癸二酯，二丙烯酸1，4－环己二酯，2，2－二羟甲基丙烷二丙烯酸酯，二丙烯酸甘油酯，聚三丙烯二醇二丙烯酸酯，三丙烯酸甘油酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，季戊四醇三丙烯酸酯，聚氧乙烯化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和三甲基丙烯酸酯，以及在美国专利3380831中公开的类似的化合物：2，2－二（对羟苯基）丙烷二丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯，2，2－二（对羟苯基）丙烷二（甲基丙烯酸）酯，三甘醇二丙烯酸酯，聚乙氧基－2，2－二（对羟苯基）丙烷二（甲基丙烯酸）酯，双酚A的二（3－甲基丙烯酰基氧－2－羟基丙基）醚，双酚A的二（2－甲基丙烯酰基氧乙基）醚，双酚A的二（3－丙烯酰氧－2－羟基丙基）醚，双酚A的二（2－丙烯酰基氧乙基）醚，四氯－双酚A的二（3－甲基丙烯酰基氧－2－羟基丙基）醚，甲氯－双酚A的二（3－甲基丙烯酰基氧乙基）醚，四溴－双酚A的二（3－甲基丙烯酸基氧－2－羟基丙基）醚，四溴－双酚A的二（2－甲基丙烯酰基氧乙基）醚，1，4－丁二醇的二（3－甲基丙烯酰基氧－2－羟基丙基）醚，双酚酸的二（3－甲基丙烯酰基氧－2－羟

基丙基）醚，三甘醇二（甲基丙烯酸）酯，聚氧丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（462），二（甲基丙烯酸）乙二酯，丁二醇二（甲基丙烯酸）酯，1，3－丙二醇二（甲基丙烯酸）酯，1，2，4－丁三醇三（甲基丙烯酸）酯，2，2，4－三甲基－1，3－戊二醇二（甲基丙烯酸）酯，季戊四醇三（甲基丙烯酸）酯，三羟甲基丙烷三（甲基丙烯酸）酯，1，5－戊二醇二（甲基丙烯酸）酯，二烯丙基反丁烯二酸酯，苯乙烯，1，4－苯二酚二（甲基丙烯酸）酯，1，4－二异丙基苯，以及1，3，5－三异丙基苯。

除去上述的　烯属的不饱和单体之外，　所述层也可以含有至少一种下列自由基引发的、链增长的、可加聚的、分子量至少为300的　烯属的不饱和化合物。　较好的这类单体是用2至15个碳的亚烷基二醇或1至10个醚链的多亚烷基醚二醇制备的亚烷基二醇或多亚烷基二醇的二丙烯酸酯，以及在美国专利2927022中公开的那些单体，例如具有多个可加聚的烯键（尤其是这些烯键作为端键存在时）的那些单体。特别合适的是这样一些单体，在其中至少有一个，最好是大多数这种键与一个双键碳共轭连接，包括碳以双键与碳连接，以及以双键与这样一些杂原子，例如氮、氧和硫连接。最突出的是这样一些材料，　在这些材料中烯属的不饱和基团，特别是亚乙烯基，是与酯或酰胺结构共轭连接。

可用光化　活化的并且在185℃或低于185℃的温度无热活性的比较好的自由基引发加聚引发剂包括取代或不取代多核醌类，它们是一些在一个共轭碳环系统中具有两个内环碳原子的化合物，如9，10－蒽醌，1－氯蒽醌，2－氯蒽醌，2－甲基蒽醌，2－乙基蒽醌，2－叔－丁基蒽醌，八甲基蒽醌，1，4－萘醌，9，10－菲

醌，1，2－苯基蒽醌，2，3－苯基蒽醌，2－甲基－1，4－萘醌，2，3－二氯萘醌，1，4－二甲基蒽醌，2，3－二甲基蒽醌，2－苯基蒽醌，2，3－二苯基蒽醌，蒽醌α－磺酸的钠盐，3－氯－2－甲基蒽醌，惹烯醌，7，8，9，10－四氢并四苯醌，以及1，2，3，4－四氢苯萘醌－7，12－二酮。也可以使用另外一些光引发剂，它们甚至在85℃以下还具有热活性，这些引发剂在美国专利2760863中介绍过，包括连位缩酮醇类（Vicinal Ketaldonyl alcohols），例如苯偶姻，新戊偶姻，无环偶姻醚类，例如苯偶姻甲基和乙基醚类；α－烃－取代芳香族偶姻类，包括α－甲基苯偶姻，α－烯丙基苯偶姻和α－苯基苯偶姻。在美国专利2850445、2875047、3097096、3074974、3097091和3145104中公开的可光致还原的染料和还原剂，还有吩噻、噁嗪和醌类染料，Michler酮、二苯甲酮、带有氢供体的2，4，5－三苯基－咪唑基二聚物，如同在美国专利3427161、3479185、和3549367所述的那样，都可以用作引发剂。在美国专利4162162中所公开的敏化剂也可以用作光引发剂和光抑制剂。

可以在可光聚合成分中使用的热聚合抑制剂是：对－甲氧基苯酚，氢醌，以及烷基和芳基取代氢醌和醌，特－丁基儿茶酚，焦棓酚，树脂酸铜，萘胺，β－萘酚，氯化亚铜，2，6－二－特－丁基－对－甲苯酚，吩噻嗪，吡啶，硝基苯和二硝基苯，对甲苯醌和氯醌。在美国专利4168982中公开的亚硝基成分也用作热聚合抑制剂。

为了增加保护层图象的清晰度，可以加入各种染料和颜料。但是所使用的任何着色剂最好对所使用的光化辐射是可透过的。

在本发明的实施中，各种各样的支撑物都可以用作保护层成分。

对于温度变化具有高度尺寸稳定性的适宜的支撑物可以从由下列高聚物构成的种类繁多的薄膜中选择，所述高聚物的例子包括聚酰胺、聚烯烃、聚酯、 乙烯基聚合物和纤维素酯。最适合本发明的支撑物是聚对苯二甲酸乙二醇酯。

一种覆盖层也可以按常规方法与该支撑物和覆盖层之间的可光聚合材料一起使用。该覆盖层可以具有与所述支撑物相同的成分，条件是该覆盖层比用所述可光聚成分制成的支撑物更容易脱落。被支撑的可光聚合成分在使用前贮存在滚筒圆周面上。

一旦光敏成分涂敷到一个支撑物上，于是它就可以作为一层涂敷到一个表面上用作光刻胶。铜对于实施本发明来说是一种较好的表面。

在使用可光聚合的成分中，它从一个滚筒上展开转移下来，该覆盖层被除掉，而所述被支撑的可光聚合成分作为一层涂敷到一个支撑物基底上。因此，无论在适当位置有或没有支撑物，所述可光聚合层都以成象方式暴露（例如通过一个光掩膜）于光化辐射，该可光聚合层的未曝光部分被除去，通过蚀刻或电镀所述基底得到永进性改善，在基底上这种地方没有被一度曾是可光聚合的所述层所覆盖。

其中具有特征的成分的一种最佳用途是作为光刻胶或焊接掩膜，例如在制作印刷电路板时。这种技术在使用固体材料的技术领域中是常规技术，例如美国专利３４６９９８２。这种工艺的目的在于将一种光敏成分作为一层涂敷到一个其后得到改善的基底上，该工艺包括以下步骤。

（ａ）将一种被支撑的固体光敏膜涂敷到所述基底上；

（ｂ）以成象方式将所述层暴露于光化辐射；

（ｃ）除去所述层的未曝光部分以形成保护层区域；

（ｄ）通过对所述基底进行蚀刻或将一种材料余敷到所述基底上，使基底的没有受到保护层区域保护的部分得到永久性的改善。所述支撑物通常在曝光阶段之前或之后除去。当所述基底使用碱性蚀刻剂加以改善时本发明的所述成分特别有用。在用作焊接掩膜时，涂敷一种材料的方法可以借助于利用焊接。在使用时不涉及在最初用于一基底时直接用作焊接掩膜（该基底由于其上的铜质最佳电路是导电的），在阶段（ｄ）之后将该保护层除去，这是惯例。

下面的例子用来说明本发明的实施。所有的百分比、比率和份数除了另有说明外均是以重量计的。

例 1

样品制备

制备具有表 1 所列配方的母溶液。

表Ⅰ－母溶液 1

组分	数量（克）
苯乙烯／马来酸酐（部分地用异丁醇酯化），酸值２１０，分子量200,000	111.90
甲基丙烯酸甲酯／丙烯酸乙酯／丙烯酸（３７／５５／８），酸值８０，分子量260,000	21.00
甲基丙烯酸甲酯／丙烯酸乙酯／丙烯酸（７１／１７／１２）酸值１００，分子量200,000	39.30
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	24.30
三乙二醇二甲基丙烯酸酯	6.00

乙氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	36.37
Michler 酮	0.45
二苯甲酮	15.00
2,2′-双-(邻-氯苯-4,4′,5,5′四苯联咪唑)	1.20
2-巯基苯并噁唑	0.60
苯并三唑	1.20
无色龙胆紫	0.75
二辛基硫代琥珀酸钠	12.00
聚氧乙烯/丙烯液态低聚物分子量3200	27.00
1,2,2-三甲基-2,3-二氮杂双环-[3,2,2]-壬-2-烯N,N′-二氧化物	0.09
N,N-二乙基羟胺	0.90
1-羟乙基-2-庚基-咪唑啉	1.50
维多利亚绿染料	0.12
维多利亚兰染料	0.09
二氯甲烷	469.48
甲醇	40.82

向一份所述母溶液中加入另外一些成分，以便制取在表II中所列的那种涂层混合物。将一些陶瓷棒加到混合物1B中以便将$CaCO_3$块粉碎，并在涂敷之前取出陶瓷棒。该混合物被放在辗轧机上并缓慢地

辗压一昼夜。用一把0．006英寸（152微米）的手术刀将每种混合物涂敷在0．001英寸 (25.4微米) 聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上并在空气中干燥。于是加上了一层0．001英寸 (25.4微米) 厚的聚对苯二甲酸乙二醇酯保护膜。干燥的涂层的厚度大约为0.0013英寸（33微米）。

表II－涂层混合物

组分	1A	B	1C
母溶液1	262,00克	270.00克	270.00克
二苯碘鎓氟磷酸	.....	1.26克	.....
Multiflex® MM 碳酸钙(1)	.....	5.40克	.....
乙酰丙酮钙	.....	.....	0.27克

(1) 纯度大于97%，平均颗粒尺寸0．07微米。
Pfizer Inc., Adams, MA出品。

所述涂层物用一台置于温度为105℃和速度为3英尺／分（0．914m／分）的条件下的Riston® HRL 涂敷器涂敷到敷铜玻璃－环氧板上。所述被涂成一层的样品在一台Riston® P－130曝光单元(2)中曝光并在一台Riston® ADS－24水溶液显影机单元中显影，所述显影机单元中充有85°F（30℃）的1%（按重量计）碳酸钠一水合物水溶液。所选择的该显影机单元通过速率是从一个被涂敷的未曝光的板上除掉全部保护层所需要的通过速率的一半，即表

示在显影剂中停留的时间是最小值的两倍。选择曝光时间是为了在以上条件下在被显影的板上形成一个2的立方根分步光劈图象中的可视阶梯12（a visible step12 in a cube-root-of-two stepwedge image)。

试验程序

抗碱性蚀刻剂性能

一个被涂敷的样品（2.6cm×25cm）用一个由0.006英寸（152微米）的若干条线和若干个间隔构成的靶曝光。显影后该样品以一个恒定的3.16英寸／分（8.03cm／分）的速度放入碱性蚀刻剂显影剂溶液中，该溶液是用氢氧化铵将pH调至9.2的2摩尔氯化铵溶液。该样品一经完全浸渍就迅速取出并用水洗30秒钟。该碱性蚀刻剂溶液从该板的一部分上将保护层图象剥离下来，从该板在该溶液逗留最长的那一端开始，在浸渍时间不足以发生剥离的板上的那一点结束。测量从该板未剥离端到最先出现不完整涂层处的距离。由这一测量值以及已知的浸渍速率计算出在破损点该图象的浸渍时间。这就是该图象层能够抵抗该蚀刻剂的剥离作用的时间长度。

在这些涂层上所进行的试验的结果列于表Ⅲ中。

表Ⅲ－抗碱性蚀刻剂性能

涂层	抵抗时间
1A（对照组）	48秒
1B	92秒
1C	73秒

“抗碱性蚀刻剂性能改善”值（AERI）根据以下公式导出：

$$AERI = [(AER_{样品} - AER_{对照组}) / AER_{对照组}] \times 100\%$$

对于这些涂层给出结果列于表Ⅳ中。

表Ⅳ－抗碱性蚀刻剂性能的改进

涂层	改进百分比
1A	对照
1B	92%
1C	52%

覆盖强度（tenting strength）

每一种涂层的样品被涂敷在带有一系列直径为0.175英寸（4.45mm）的孔的覆铜板上，在曝光和显影后，计算没有被破坏的孔的数目，计算保持完好无损的孔的数目。结果如下

表Ⅴ－覆盖性能

涂层	完好的孔的百分比
1A（对照组）	62%
1B	98%
1C	49%

用以下公式计算“覆盖性能改进”值（TI）。

$$TI = [(\text{完整的}\%_{\text{样品}} - \text{完整的}\%_{\text{对照组}}) / \text{完整的}\%_{\text{对照组}}] \times 100\%$$

对这些涂层给出结果如下：

表Ⅵ－覆盖性能的改善

涂层	改善百分比
1 A	对照
1 B	5 8%
1 C	－2 1%

显影范围

被涂敷成层的样品通过一个带有各种宽度的细线的靶曝光。然后每个样品（按为提供两倍于除去未曝光部分所需要时间的停留时间而设定的通过速率）通过该显影剂指定的次数：1，3，5，7次。记录在每一个样品上被保留的最细的线(FLH)。结果制成表格如下:

表Ⅶ－显影范围

在通过以下次数后所保留的最细的线	涂层1 A	涂层1 B	涂层1 C
通过1次	4 6微米	4 6微米	4 6微米
通过3次	5 6微米	4 6微米	4 6微米
通过5次	8 1微米	5 6微米	9 9微米
通过7次	1 0 2微米	7 6微米	1 2 2微米

“显影范围改善”（ DLI ）利用以下公式计算：

$$DLI = [(FLH_{n-p} - FLH_{1-p})_{对照} -$$

$[(FLH_{n-p}-FLH_{1-p})_{样品}/(FLH_{n-p}-FLH_{1-p})_{对照}]\times 100\%$

[其中n－p＝通过n次，1－p＝通过1次]

结果列在下面。

表Ⅷ－显影范围改进

通过次数	涂层1A	涂层1B	涂层1C
3	对照	100%	100%
5	对照	71%	－51%
7	对照	45%	－36%

结果总结

表 Ⅸ 总结了通过将金属化合物掺入一种可进行水处理的光刻胶配方所显示的性能改善。

表ⅠX－改善的总结

改善内容	涂层1A	涂层1B	涂层1C
抗碱性蚀刻剂性能	对照	92%	52%
针划性能	对照	58%	－21%
显影宽度			
通过3次	对照	100%	100%
通过5次	对照	71%	－51%
通过7次	对照	45%	－36%

所述金属化合物可以同涂层介质，为在本例（涂层1C）中的乙酰丙酮钙混溶。 这些结果表明：把金属化合物加入所述配方中可以改善抗碱性蚀刻剂性能和显影范围（1C对1A）。更有利的是金属化合物可以以均匀分散的不溶解细颗粒的形式悬浮在涂层介质中并且成为一个这样的系统的一部分，该系统可通过光分解的形式产生酸并因此使得可以在曝光过程中形成活泼的多价金属离子。对涂层1B和1A的比较表明：将Multifex® MM碳酸钙和二苯碘鎓氟磷酸掺入光刻胶中改善了覆盖性能、抗碱性蚀刻剂性能和显影范围。此外，改善程度实际上大于通过掺入一可混溶金属化合物（1C）所达到的程度。

例2

制备表X所述配方的母溶液。

表X－母溶液2

组分	数量（克）
二苯甲酮	72.00
2，2′－双－（邻－氯苯－4，4′，5，5′－四苯联咪唑	14.40
Michler 酮	2.88
无色龙胆紫	4.32
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯	432.00
维多利亚绿	0.72
二氯甲烷	2253
甲醇	196

根据表Ⅻ所列的配方将Multifer® MM 碳酸钙、酸性发生剂和各种聚合物（表Ⅺ）加入一份母溶液中。混合物2A和2B可以用除以下聚合物以外的所有聚合物来制备：用聚合物P5和P9制备涂层混合物A和C；用聚合物P11制备混合物A和D。而混合物2C是用聚合物P6和P10制备的。试验结果列在表XⅢ中。

表Ⅺ－被评价的聚合物

聚合物	化学组成	单体比率	分子量 $\times 10^{-3}$	酸值	Tg
P_1	MMA/EA/AA	37/55/8	260	80	37
P_2	MMA/EA/AA	71/17/22	200	100	70
P_3	MMA/EA/AA	55/38/7	42	80	52
P_4	MMA/EA/MAA	51/29/20	50	127	87
P_5	S/MA/AA in	55/20/25	52	197	81
P_6	MMA/EA/S/AA	40/20/15/25	50	115	78
P_7	S/MA(部分i-BuOH酯)	50/50	100	190	190
P_8	S/MA(部分i-BuOH酯)	50/50	200	210	210
P_9	S/MA(部分i-PrOH酯)	50/50	8	350	---
P_{10}	S/MA(部分i-PrOH酯)	50/50	8	270	165
P_{11}	TBEMA/AA/OAM-/MMA/HPMA	4/16/40/34/6	80	120	130

* AA＝丙烯酸　　A＝马来酸酐

EA＝丙烯酸乙酯　　MAA＝甲基丙烯酸

i－BuOH＝异丁醇

HPMA＝甲基丙烯酸羟基丙酯

OAM＝N－（t－辛基）丙烯酰胺

MMA＝甲基丙烯酸甲酯

PrOH＝丙醇（混合同分异构体）

S＝苯乙烯

TBEMA＝甲基丙烯酸t－丁氨基－乙酯

表XII－涂层混合物配方

组　分	混合物2A	混合物2B	混合物2C	混合物2D
母溶液	55.00克	55.00克	55.00克	55.00克
聚合物(表XI)	16.80克	16.80克	16.80克	16.80克
FC-508(1)	---	0.718克	3.58克	---
FX-512(2)	---	---	---	0.09克
Multifex® MM	---	1.440克	7.20克	0.19克

(1) 在芳香酯中的50%的三苯锍氟磷酸溶液（可以从3M Co., st., Paul, MN 获得）。

(2) 在γ－丁内酯中的60%的三苯锍氟磷酸溶液（可从3M Co., st., Paul, MN）。

在例1所述程序之后继续涂敷该混合物和鉴定所产生的涂层。抗碱性蚀刻剂性能的改进和每一组试样的显影范围是根据例1中所给的公式计算的。所得结果（表XIII）表明光照产生金属离子对于改善含有酸性粘合剂的可进行水处理的光刻胶的性能是有效的，并且表明各

种酸性粘合剂的作用将会是令人满意的。

表 XⅢ－利用含有各种粘合剂的保护层对最终使用性能的改善

聚合物	抗碱性蚀刻剂性能	显影范围
P_1	7%	6%
P_2	32%	－30%
P_3	32%	－53%
P_4	14%	0%
P_5（混合物2C）	38%	－33%
P_6	39%	26%
P_6（混合物2C）	22%	58%
P_7	14%	56%
P_8	17%	50%
P_9（混合物2C）	26%	83%
P_{10}	－4%	89%
P_{10}（混合物2C）	110%	－25%
P_{11}（混合物2D）	12%	－86%

例3

制备具有类似于例2所述含有聚合物P_8的配方的混合物；这些混合物都是对照物。通过按表XⅣ中所述数量把Multifex® MM和酸发生剂加入到所述对照组配方中来制取试验混合物。

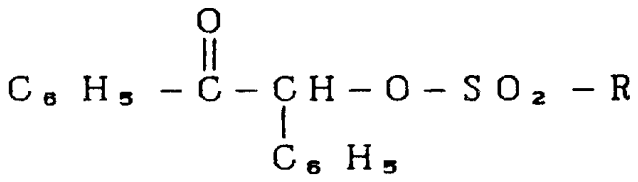
表XⅣ－含有各种酸发生剂的涂层配方

酸发生剂	Multifex®

混合物	本体	数量	数量（%）[3]
3A	CG21-746[1]	2.50	5.02
3B	FC-508	2.60	2.60
3C	FC-509[2]	2.85	2.85
3D	FX-512	2.60	2.60

---

(1) 一种硫酰氧酮，可从Ciba-Geigy, Oak Brook, IL得到，在对以下分子式的化合物进行光化辐射中可以释放磺酸：



(2) 一种二苯碘鎓氟磷酸（45%）和邻苯二甲酸二甲酯（45%）以及环脂肪环氧化物（10%）的溶液，可以3M Co., St. Paul, MN 得到。

(3) 数量（%）： 基于非挥发组分的数量。

按照例1中所述方法制作和试验涂层。结果（表XV）表明可以以光解方式形成酸的各种化合物可以用于活化不溶解的$CaCO_3$ 以改善水质保护层的性能。

表XV－含有各种酸生成剂的涂层性能的改善

涂层	抗碱性蚀刻剂性能	显影范围（通过7次）
3A	26%	43%
3B	66%	53%

3C	＞69%	----
3D	148%	34%

例4

制备具有类似于例2的含有聚合物P_8的配方的母溶液，FC-508酸生成剂和各种不溶解的金属化合物按表XVI所列的数量加到一份母溶液中。

表XVI－含有各种金属化合物的涂层配方

涂层	酸生成剂	金属化合物	
	FC-508 (%)	成分	数量(%)(3)
4A	2.6	$CaCO_3$ (1)	2.6
4B	2.6	BaO(2)	2.6
4C	2.6	$MgSO_4$ (2)	2.6
4D	2.6	Al_2O_3 (2)	2.6

(1) Multifex® MM

(2) 实验试剂级材料

(3) 数量(%)---基于不挥发组分

按照例1所述的方法制备和试验所述样品，结果（表XVII）表明各种不溶解的金属化合物在用于与一个可光解产生酸的材料结合时可以用来达到改善保护层性能的目的。

表ⅩⅦ－含有各种金属化合物的涂层的性能改善

涂层	抗碱性蚀刻剂性能	显影范围
4A	66%	53%
4B	53%	55%
4C	58%	89%
4D	23%	21%

例5

通常依照例1所述的试验方法来得到本例的数据。

制备具有类似于例1所述的成分的母溶液。通过将附加成分加入一份母溶液制备涂层混合物（表ⅩⅧ）。该混合物被涂敷，通过层状涂敷制备的覆铜板上的样品以成象方式曝光并显影。

表ⅩⅧ－涂层混合物配方

	混合物	混合物	混合物	混合物	混合物
组　分	5A	5B	5C	5C	5E
母溶液	45克	45克	45克	45克	45克
Multifex® MM	－	0.45克	0.45克	1.35克	1.35克
FC-509	-	-	0.90克	0.45克	1.35克
	(对照)				

用于测试保护层剥落时间的方法如下：

曝光的／显影的试验样品放在130°F（54℃）3%KOH溶液中并不停搅拌。浸入与该保护层图象开始从铜上分离之间的时间取作

剥除时间（ＴＴＳ）。

结果（表ＸＩＸ）表明，把一金属离子光生系统掺入一含有酸性粘合剂的光刻胶中有效地改了抗碱性蚀刻剂性能，同时对剥除时间的影响很小或没有影响。

表ＸＩＸ－试验结果的总结

所进行的试验	涂层 5A	涂层 5B	涂层 5C	涂层 5D	涂层 5C
抗碱性蚀刻剂性能（秒）	53.8	52.3	61.3	65.0	67.3
剥除时间(分)	0.86	0.84	0.85	0.88	0.86
	(对照)				