(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2005-507510
(P2005-507510A)
(43)公表日　平成17年3月17日(2005.3.17)

(51)Int.Cl.[7]	F I			テーマコード（参考）
G03F 7/027	G03F	7/027	502	2H025
G03F 7/004	G03F	7/004	501	2H096
G03F 7/16	G03F	7/16	501	
G03F 7/32	G03F	7/32		
H05K 3/00	H05K	3/00	F	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 63 頁）

(21)出願番号　特願2003-540732(P2003-540732)
(86)(22)出願日　平成14年10月30日(2002.10.30)
(85)翻訳文提出日　平成16年4月30日(2004.4.30)
(86)国際出願番号　PCT/NL2002/000691
(87)国際公開番号　WO2003/038527
(87)国際公開日　平成15年5月8日(2003.5.8)
(31)優先権主張番号　60/330,806
(32)優先日　平成13年10月31日(2001.10.31)
(33)優先権主張国　米国(US)
(31)優先権主張番号　60/355,794
(32)優先日　平成14年2月12日(2002.2.12)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　503220392
ディーエスエム　アイピー　アセッツ　ビー．ブイ．
オランダ国，　６４１１　ティーイー　ヘーレン，　ヘット　オーバールーン　１
(74)代理人　100085545
弁理士　松井　光夫
(72)発明者　ビンダ，　ポール，　ヘルマン，　グイローメ
オランダ国，　８０３２　ティービー　ツボーレ，　メッペラーディープ　５

最終頁に続く

(54)【発明の名称】フォトレジストとしての使用に適するＵＶ照射可能な粉体

(57)【要約】
本発明は、成分Ａポリマー、Ｂ不飽和基を有する反応性化合物及びＣフリーラジカル光開始剤を含む照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物に関し、該粉体フォトレジスト組成物は現像剤に溶解し、かつ該粉体フォトレジスト組成物は４０～１２０℃のＴｇを有する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
以下の成分、
Ａ　　ポリマー
Ｂ　　不飽和基を有する反応性化合物
Ｃ　　フリーラジカル光開始剤
を含む照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物において、該粉体フォトレジスト組成物が現像剤に可溶であり、かつ該粉体フォトレジスト組成物が４０～１２０℃のＴｇを有するところの組成物。
【請求項２】
ポリマーが少なくとも７０℃のＴｇを有するところの、請求項１に記載の照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物。
【請求項３】
粉体フォトレジスト組成物が４０～１２０℃のＴｇを有するところの、請求項１に記載の照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物。
【請求項４】
粉体フォトレジスト組成物が、２．５～３．３の成分Ａと成分Ｂとの比を有するところの，請求項１に記載の照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物。
【請求項５】
現像剤が、水―アルカリ溶液又は超臨界二酸化炭素からなる群から選択されるところの、請求項１～４のいずれか１項に記載の照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物。
【請求項６】
以下の成分、
Ａ　　少なくとも７０℃のＴｇを有し、ポリマーが水アルカリ現像剤溶液に溶解することを可能にする官能基を有するポリマー
Ｂ　　不飽和基を有する反応性化合物
Ｃ　　フリーラジカル光開始剤
を含む照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物において、該照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物が以下の性質、
Ｉ　　９０～１３５ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価、
ＩＩ　４０～１２０℃のＴｇ、
ＩＩＩ　２．５～３．３の成分Ａと成分Ｂとの比、
の少なくとも１つを有するところの粉体フォトレジスト組成物。
【請求項７】
組成物が３つの性質Ｉ，ＩＩ，及びＩＩＩすべてを示すところの、請求項６に記載の樹脂組成物。
【請求項８】
成分Ａがポリマーの混合物を含むところの、請求項６又は７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項９】
成分Ａ中のポリマーが１０００～６００００の数平均分子量を有するところの、請求項８に記載の樹脂組成物。
【請求項１０】
成分Ａ中のポリマーが８０～２４０ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有するところの、請求項８に記載の樹脂組成物。
【請求項１１】
成分Ａの量が５５～８５重量％であるところの請求項６～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項１２】
成分Ｂが５０℃より低い融点を有するところの、請求項６～７のいずれか１項に記載の樹

脂組成物。
【請求項１３】
成分Ｂが、水アルカリ溶液によるプリント回路基板の現像の温度より低い融点を有するところの、請求項６～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項１４】
成分Ｂが少なくとも２の不飽和基を有する１以上の化合物を含むところの、請求項６～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項１５】
成分Ｂが少なくとも３の不飽和基を有する１以上の成分を含むところの、請求項６～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項１６】
１以上の不飽和基がアクリレート基を含むところの、請求項６～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項１７】
成分Ｂが２０℃において液体である化合物と、２０℃において固体である化合物とを含む、請求項６～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項１８】
固体が３５℃より高い融点を有するところの、請求項１７に記載の樹脂組成物。
【請求項１９】
液体成分が１２～２２重量％を構成し、固体成分が３～８重量％を構成するところの、請求項１８に記載の樹脂組成物。
【請求項２０】
成分Bが合計組成物に対して１５～４５重量％の量において存在するところの、請求項６～７のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項２１】
以下の成分、
Ａ　　少なくとも７０℃のＴｇを有し、超臨界CO_2中に溶解するポリマー
Ｂ　　不飽和基を有する反応性化合物
Ｃ　　フリーラジカル光開始剤
を含む照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物において、該粉体フォトレジスト組成物が以下の性質、
Ｉ　　０～５０ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価
ＩＩ　　４０～１２０℃のＴｇ
ＩＩＩ　２．５～３．３の成分Ａと成分Ｂとの比
の少なくとも１を有するところの粉体フォトレジスト組成物。
【請求項２２】
組成物が０．０１～５重量％のエアロジルをさらに含むところの、請求項１～２１のいずれか１項に記載の樹脂組成物。
【請求項２３】
成分を予備混合する工程、該成分を１２０～１７０℃の温度において押出しする工程を含み、及び随意的に粉砕する工程及び押出し物を篩分ける工程を含んでもよい、請求項１～２２のいずれか１項において記述される樹脂組成物を製造する方法。
【請求項２４】
押出し物をエアロジルでコーティングする追加的工程が用いられるところの、請求項２３に記載の方法。
【請求項２５】
エアロジルの量が押出し物の合計重量に対して０．０１～５重量％であるところの、請求項２４に記載の方法。
【請求項２６】
基材に粉体の薄い層を施与する方法において、磁性又は非磁性粒子の存在下、最初に粉体

粒子が摩擦又は誘導によって帯電され、次に輸送され、次いで基材又は転写媒体と輸送手段との間の電場によって基材に施与され、又は転写媒体に施与され次に基材に転写され施与され、その後粉体組成物が溶融されて樹脂の連続層となるところの方法により粉体組成物が基材に施与されるところの方法。

【請求項２７】

磁性又は非磁性粒子の存在下、最初に粉体粒子が摩擦又は誘導によって帯電され、次に輸送され、次いで基材又は転写媒体と輸送手段との間の電場によって転写媒体に施与され、次に基材に転写され施与され、その後粉体組成物が溶融されて樹脂の連続層となるところの方法により粉体組成物が基材に施与されるところの方法。

【請求項２８】

粉体フォトレジスト組成物を基材の片面又は両面に施与する工程、選択的にフォトレジストを照射に露光する工程、フォトレジストを現像する工程そして基材をエッチングする工程を含むプリント回路基板を製造する方法において、請求項１～２２のいずれか１項において記述される該粉体フォトレジスト組成物が使用されるところの方法。

【請求項２９】

請求項２６又は２７のいずれか１項に記載の方法により粉体フォトレジスト組成物が基材に施与されるところの、請求項２８に記載の方法。

【請求項３０】

請求項１～２２のいずれか１項において記述される粉体組成物が使用されるところの方法において製造されたプリント回路基板。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【０００１】

本発明は、例えばフォトレジスト組成物（あるいはフォトレジスト）、光誘電性若しくは感光性の埋め込まれた不動態物質として適するUV照射硬化可能な粉体組成物、該粉体組成物を基材に施与する方法、及びＵＶ硬化された粉体組成物の層を有する基材、例えばプリント回路基板に関する。より詳細には、本発明は、高いＴｇ重合性バインダー、不飽和基を有する反応性成分又は反応性成分の混合物、及び光開始剤を含む画像フォトレジストとしての使用に適するＵＶ硬化可能な粉体に関する。該粉体は基材に電磁ブラシにより施与され得る。電磁ブラシにより施与された新しいＵＶ硬化可能な粉体は、プリント回路基板の製造のためのフォトレジストとして特に有用である。

【背景技術】

【０００２】

プリント回路基板（ＰＣＢ）は、光画像形成技術を用いる従来の技術において製造される。テンティングとエッチングともまた呼ばれるパネルめっきは、ＰＣＢを製造するための好ましい方法であり、一連の多くの工程を含む：フォトレジスト組成物が基材、例えば柔軟な又は剛直な銅の表面を含む基材に施与される；基板は、マスク（例えば陰画パターンを有するフィルム）を通して化学照射に露光されるか、あるいは直接イメージングのためにレーザー光に露光され、選択的にフォトレジスト組成物を反応させ、（例えば架橋）それが所望される回路パターンを作り上げる；露光された基板は（例えば）水－アルカリ溶液を噴霧することにより現像され、未反応のフォトレジスト組成物を除去する；フォトレジスト組成物により最早被覆されていない銅は塩化銅あるいは塩化アンモニウムにより基材からエッチングされ、最後に好ましくは反応されたフォトレジスト組成物は残った銅から剥がされ、プリント回路基板を与える。

【０００３】

ＰＣＢを形成するための代替の方法において、パターンメッキとして知られる方法が有用である。ここでは、フォトレジスト組成物は基材、例えば銅表面を含む柔軟な又は剛直な基材に施与される；基板は、マスク（例えば陰画パターンを有するフィルム）を通して化学照射に露光されるか、あるいは直接のイメージングのためにレーザー光に露光され、選択的にフォトレジスト組成物を反応させ（例えば架橋）、それが所望される回路パター

を作り上げる；露光された基板は（例えば）水－アルカリ溶液を噴霧することにより現像され、未反応のフォトレジスト組成物を除去し、続いて下地の銅めっきを選択的に露出する；露出された銅表面の上の銅は、好ましくは銅をレジスト被覆のほとんど頂部まで積み上げる；メッキされた銅の上にスズの層；反応されたフォトレジスト組成物をＰＣＢ表面から剥ぎ取り，スズの被服層に覆われていないすべての銅を暴露する；露出された銅を塩化銅又は塩化アンモニウムによりエッチングする；そして最後に選択的なエッチング液でスズの層を除去する。

【０００４】

フォトイメージング技術のさらに有益な用途において、フォトレジスト型の物質は、多層ＰＣＢにおける回路の追加の層を構築することにおいて有益な層として、あるいは薄いフィルムキャパシターを形成するための静電容量を保てる面を形成することにおいて有益な層として、光誘電層と同様に有益である。初めに光誘電物質は回路パターンに施与され、全ての回路トレース及びパッドを効果的に覆う。該誘電層は、陽画マスクを通して露光され、ここで、該陽画は、光誘電体において必要とされる電気的な強い接続に対応して配置された点からなる。露光と（例えば）水－アルカリ溶液を噴霧して未反応のフォトレジスト組成物を除去することによる現像は、下に横たわる回路パターンへのビアを形成する。上に列挙されたテンティング及びエッチング工程あるいはパターンメッキ工程に続いて、回路はビアの中及び誘電体の表面の上に置かれることができる。その上、光誘電的アプローチは内部接続された回路の多重層の重なりを作りながら繰り返されることができる。

【０００５】

フォトイメージング技術を用いるＰＣＢの製造において最も重要な工程は、高い解像度を有する回路、即ち２～３ミルの線及び間隔を有する鮮明なイメージを有する回路を得ることである。現在、最も一般的に使用されるフォトレジストは、ドライフィルムフォトレジスト及び液状のＵＶ硬化可能な物質である。

【０００６】

ドライフィルムフォトレジストは、現在、プリント回路基板の製造において世界的に使用される一次イメージレジストの主要なシェアを占める。その技術及びフォトレジストに関するマーケットデータに関する優れた総説が、Quantum Performance Group により発行されたImaging 2000(商標)、2001年1月のLLC、及びClyde Coombs、Jr.により編集されたプリント回路ハンドブック第4版に含まれる。

【０００７】

従来使用されたドライフィルムフォトレジストは、キャリアフィルム層（通常ポリエステルフィルムから作られる）、光重合化可能な組成物及び保護のポリエチレンのカバーフィルムを含む。このドライフィルムフォトレジストは光重合化可能組成物を溶媒の存在下、キャリアフィルムに施与することにより製造される。溶媒の気化の後、保護のポリエチレンカバーフィルムが光重合化可能な組成物を封印するために使用される。キャリアー及びカバーフィルムは、均一に平坦であり、かつ厚さにおいて均等でなければならない。カバーフィルムはゲル粒子及びフィルムに影響を及ぼし得る他の物理的な欠陥を含んでいてはならない。

【０００８】

ドライフィルムフォトレジストの施与及び加工は、光重合可能な組成物からポリエチレンカバーフィルムを剥ぎ取ること、続いて、基材、例えば銅張積層板への積層化により行われる。キャリアシートは光暴露によりレジストの上に残り、レジストの現像に先立って除かれる。

【０００９】

これらのドライフィルムフォトレジストは、多くの欠点を有する。キャリアシートは光学的に透きとおり、フォトツールにより施される化学照射に対して透明でなければならず、また直接画像形成のためのレーザーに対してもまたクリアで透明でなければならない。これらのフォトレジストは、ポリエチレン及びポリエステルフィルムの実質的な無駄を創り出す。キャリアフィルムと保護フィルムの間の薄い層を得ることには限界があり、そのこ

とが得られるPCBの解像度の限界をもたらす。ポリエステルの保護フィルムは光の散乱をもたらし、それもまた画像の鮮明さと解像度とを減ずる。さらに、光重合可能な組成物の銅表面への密着性は次善のことである。

【００１０】

液体フォトレジストの施与及び加工は、銅表面の上への液体組成物の浸漬、噴霧、ローラーコート、電気泳動又はカーテンコート積層、続いてUV露光、アルカリ溶液による露光されなかった液体フォトレジストの除去、及び保護されていない銅表面のエッチングが行われる。液体フォトレジストの短所の１つは、再現性があり、一貫した薄層を現行の技術で得ることにおける難しさである。もう１つの欠点は、非常に高価な施与装置が必要とされることである。

【００１１】

液体フォトレジストの使用もまた多くの欠点を有する。即ち，液体フォトレジストは通常揮発性の有機溶媒又は希釈剤を含み、それは基板の上で乾燥した(指触乾燥)コーティングを形成するために気化される必要がある。多くの欠点はこの工程に関して見られ、例えば高価な回収システムを使用する必要性、環境的な許可を得る必要性、及び火災の危険から適切な保護を確保する必要性である。溶媒の気化後、保護されていないフォトレジストの薄層が形成される。それはまだ痕跡量の溶媒を含む可能性があり、積み重ね、輸送システム及び加工の工程の間の取り扱いにより容易に損なわれる。

【００１２】

液状の光重合化可能な希釈剤を含む組成物の場合におけるように、コーティング組成物が揮発性の溶媒あるいは希釈剤をまったく含まなければ、揮発性の溶媒又は希釈剤の使用の欠点は、かなりな程度、克服される。しかし、この後者の場合、光重合化可能な液状希釈剤は、乾燥した（指触乾燥した）コーティングを得ることが実質的に不可能なことである。乾燥あるいは指触乾燥したコーティングは最も望ましい、なぜならそれは、光重合可能な物質の層と接触する、適切なパターンのついたマスク(通常写真の陰画)の使用を可能にし、そうすることにより、増大する小型化及びプリント回路の複雑さとともに重要性の増す問題であるところの高解像度及び高鮮明度を得ることを可能にするからであり、。

【００１３】

米国特許第４，８９４，３１７号は、プリント回路を形成する第三の方法を開示する。この方法は、粉体組成物を銅箔をメッキされた絶縁プレートの上にコーティングすることを含む。粉体組成物は、１０００の数平均分子量当たり、０．５～５の重合化可能な不飽和基を有する反応性ポリマーからなる。該粉体コーティングは、流動床技術、静電法、電気泳動積層法、又は噴霧コーティングにより施与可能である。粉体コーティング組成物は絶縁基板の上で熱溶融され、次に、“レジストフィルムを得るために好ましくは溶融された液状の状態にある間に回路パターンマスク”を通してUV光により硬化される。保護コーティング無しでフォトマスクを通して液状の状態におけるフォトレジストの硬化は、非接触型のプリントが使用されるべきであることを意味し、それは接触プリントより低い解像度をもたらすだろう。さらに、水―アルカリ溶液を用いてこれらの粉体組成物を現像することは非常に難しい。そのような配合物は、延長された現像時間を必要とする。長い現像時間は、しばしばレジストの硬化された部分の分解に繋がる。

【００１４】

さらに、銅を含む基板へ粉体を施与するこれらの方法の欠点は、粉体施与の相対的に低い速度及び最小のフィルム厚の限界及び得られるフィルム厚の均一性である。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【００１５】

画像形成方法において画像フォトレジストとしての使用のために適するUV硬化可能な粉体を提供することが本発明の目的である。

【００１６】

本発明のもう１つの目的は、保存の間に安定なままでいる粉体を得ることである。さらな

る目的は、光画像工程の間にフォトマスク又はフォトツールにくっつかない粉体フォトレジストを得ることである。

【００１７】

固体状態でフォトレジストとして使用され得、保護層の必要のないフォトマスクとの緊密な接触を許すところの粘着性のない乾燥表面を有するところのUV硬化可能な粉体組成物を提供することは本発明の目的である。

【００１８】

非常に高い解像度を有するプリント回路の製造を許すところのフォトレジストを提供することもまた本発明の目的である。

【００１９】

もう１つの目的は、PCBを製造する方法において無駄な材料の量を減らすことろのフォトレジストを提供することである。

【００２０】

さらにもう１つの目的は、フォトレジストを基材に施与するための改善された方法を提供することである。この方法は、高速を用いて、連続方法において運転されるが、銅の表面の上に高品質で均一なフォトレジストの薄い層を与える非常に効率的な方法において使用され得る。

【００２１】

本発明のもう１つの目的は、再現性があり一貫した方法において、基材の上にフォトレジストの薄い膜の施与を許すところの方法を提供することである。

【００２２】

もう１つの目的は、プリント回路製造機を改良するための大きさの制限なしに、同時に広い表面積を処理する可能性を提供するところの、基材の上に粉体を施与するための方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【００２３】

本発明は、成分、

Ａ　　ポリマー

Ｂ　　不飽和基を有する反応性化合物

Ｃ　　フリーラジカル光開始剤

を含み、該粉体フォトレジスト組成物が現像剤に溶解し、かつ該粉体フォトレジスト組成物が４０～１２０℃のＴｇを有する照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物に関する。

【００２４】

本発明の異なる実施態様は、成分

Ａ　　少なくとも７０℃のＴｇを有し、ポリマーが水アルカリ現像剤溶液に溶解することを可能にする官能基を有するポリマー

Ｂ　　不飽和基を有する反応性化合物

Ｃ　　フリーラジカル光開始剤

を含む照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物であり、ここで該照射硬化可能な粉体フォトレジスト組成物は以下の性質、

Ｉ　　９０～１３５ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価、

ＩＩ　　４０～１２０℃のＴｇ、

ＩＩＩ　２．５～３．３の成分Ａと成分Ｂとの比、

の少なくとも１つを有する。

【００２５】

粉体組成物がUV照射で照射されなかったとき、成分Aは適切な現像剤により現像される、あるいは溶解されることができることが好ましい。適切な現像剤の非制限的は例は、水－アルカリ溶液、超臨界二酸化炭素又は有機溶媒である。

【００２６】

重合性バインダーAの特に好ましい種類は、水性アルカリ溶液を用いて現像可能であるも

のである（そうすることにより本発明の方法において有機溶媒の使用を完全に回避することを可能にする）。

【００２７】

原則として、本発明は任意の特別の重合性バインダーの使用に限定されない。適する重合性バインダーの例は、ポリアクリレート、スチレン－アクリルポリマー、セルロース－アセテートブチレート(プロピオネート)誘導体、ポリビニルアルコール又はポリビニルピロリドンに基づく熱可塑性物質である。成分Aは熱硬化性ポリマーもまた含み得る。好ましくは成分Aは、ポリマーの混合物を含む。数平均分子量（MW）の範囲を有するポリマーの特定の組合せが現像工程を改善するために望ましい。高いMWのポリマーでの配合はエッチング溶液においてより安定であり、より高い酸価を有し、それでもエッチングに耐え得る。好ましくはポリマーのMWは、軟化後の高すぎる粘度及び、例えば押出しにより粉体組成物を製造するためにより好ましくない条件を避けるため、６０，０００を越えない。好ましくは重合性バインダーのMWは１０００より高く、より好ましくは３０００より高い。

【００２８】

成分Aの好ましい化学組成は、使用される特定の現像剤に依存して変化し得る。現像剤が水－アルカリ溶液であるとき、以下の好ましい実施態様が記載され得る。成分Aは遊離のカルボン酸基を含むビニル付加ポリマーを含み、該ポリマーはスチレン又は１以上のアルキルアクリレートと１以上のα，β－エチレン性不飽和カルボン酸とから製造される。これらの重合製バインダーを製造するための使用に適切なアルキルアクリレートは、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、及びブチルメタクリレートを含む。適するα，β－不飽和エチレン性不飽和カルボン酸は、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、及びマレイン酸又は無水物を含む。成分Aに存在するポリマー化合物の特定の例は、酢酸ビニルとクロトン酸との共重合体、エチルアクリレート、メチルメタクリレート及びアクリル酸、又は酢酸コハク酸セルロースのターポリマー、並びにトルエンスルホンアミド－ホルムアルデヒド樹脂、メチルメタクリレートとメタクリル酸との共重合体、メチルメタクリレート、エチルアクリレート、及びメタクリロキシエチル水素マレエートの共重合体、塩化ビニル、酢酸ビニル、及びマレイン酸のターポリマー、スチレンとマレイン酸無水物の共重合体、又はメチルメタクリレート、エチルアクリレート、及びメタクリル酸のターポリマーである。

【００２９】

さらに本発明において使用され得る特定の化合物は、スチレン化されたアクリルポリマー（例えばS. C. Johnson Polymer 社製のJoncryl-671,-690, 及び- 694及び B. F. Goodrich社製のCarboset GA-1160,-1161,-1162, 及び-2299）、アクリル樹脂 (例えば B. F. Goodrich社製の Carboset GA-526及び Ineos Acrylics社製Elvacite-2669, 2965,2900, 4004 and 2776), Eastman Chemical Company製の酢酸プロピオン酸セルロースCAP-UV-100、及びエポキシクレゾールノボラック樹脂（例えばQuatrex３７１０）とアクリル酸との反応生成物から選択される３あるいは４の異なる分子量のポリマーの組合せを含む多成分バインダーである。

【００３０】

水－アルカリ現像剤が使用されるとき、好ましくは成分Aは、約７５ｍｇKOH／ｇより低い酸価を有する重合性バインダーを多量には含まない。好ましくは、約７５ｍｇKOH／ｇ以下の酸価を有する重合性バインダーの量は、最適の現像を確保するため、合計組成物に対して１０重量％を超えない。

【００３１】

好ましくは、該ポリマーはカルボキシル及び／又はヒドロキシル官能基を含み、７０～１３０℃の範囲の高いTg及び８０～２４０ｍｇKOH／gの酸価を有し、水－アルカリ溶液により良好な現像を与える。

【００３２】

成分Aの量は、合計組成物に対して、好ましくは約５５～８５重量％の範囲である。より

好ましくは、成分Aの範囲は合計組成物に対して６０～７０重量％の範囲である。

【００３３】

本発明の他の実施態様は、現像剤として超臨界二酸化炭素との組合せにおいて使用される組成物である。その場合，成分Aとして使用され得るポリマーの分子量は、１，０００～１００，０００、好ましくは約３，０００～約６０，０００の範囲である。成分AのTgは、好ましくは７０～１３０℃の範囲である。超臨界CO_2が現像剤として使用されるとき、成分Aの酸価は好ましくは約０～約５０ｍｇKOH／g、より好ましくは０～３０ｍｇKOH／ｇの範囲である。

【００３４】

現像剤として超臨界CO_2と組み合わせて成分Aとして使用されるのに適するポリマーの追加の例は、ビニルあるいはアクリルポリマー；ポリエステル；ポリエーテル；不飽和多塩基酸の使用により製造された不飽和ポリエステル；ポリウレタン；メラミン樹脂；油で修飾されたアルキド樹脂、及び油で修飾されたアミノアルキド樹脂；及びシリコーン改質樹脂；ポリアクリレート及びα－アルキルポリアクリレートエステル、例えばポリメチルメタクリレート及びポリエチル、ポリビニルエステル、例えばポリビニルアセテート／アクリレート、ポリビニルアセテート／メタクリレート及び加水分解されたポリビニルアセテート；エチレン／ビニルアセテート共重合体；ポリスチレンポリマー及び例えばマレイン酸無水物及びエステルとの共重合体、塩化ビニリデン共重合体例えば塩化ビニリデン／アクリロニトリル；塩化ビニリデン／メタクリレート及び塩化ビニリデン／ビニルアセテート共重合体；ポリ塩化ビニル及び共重合体、例えばポリ塩化ビニル／アセテート；飽和及び不飽和のポリウレタン；合成ゴム例えばブタジエン／アクリロニトリル、アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン、メタクリレート／アクリロニトリル／ブタジエン／スチレン共重合体、２－クロロブタジエン－１，３ポリマー、塩化ゴム、及びスチレン／ブタジエン／スチレン、スチレン／イソプレン／スチレンブロック共重合体；約４，０００～１，０００，０００の数平均分子量を有するポリグリコールの高分子量のポリエチレンオキシド；エポキシド例えばアクリレート又はメタクリレート基を含むエポキシド；コポリエステル例えば式$HO(CH_2)_nOH$のポリメチレングリコール、ここでｎは２～１０以下の整数である、と（１）ヘキサヒドロテレフタル酸、セバシン酸、及びテレフタル酸，（２）テレフタル酸、イソフタル酸、及びセバシン酸、（３）テレフタル酸及びセバシン酸、（４）テレフタル酸及びイソフタル酸、及び（５）上記グリコール及び(i)テレフタル酸、イソフタル酸、及びセバシン酸、及び(ii)テレフタル酸、イソフタル酸、セバシン酸、及びアジピン酸とから製造されるポリエステルの混合物との反応生成物から製造されるコポリエステル；ナイロン又はポリアミド、例えばN-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジパミド；セルロースエステル、例えば酢酸セルロース、酢酸コハク酸セルロース、及び酢酸酪酸セルロース；セルロースエーテル、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、およびベンジルセルロース；ポリカーボネート；ポリビニルアセタール例えばポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール；ポリホルムアルデヒドを含む。

【００３５】

成分Bは、１以上の不飽和基を有する少なくとも１の反応性化合物を含む。該１以上の反応性化合物は好ましくはモノマー性あるいはオリゴマー性化合物である。不飽和基の例は、アクリレート及びメタクリレート基である。好ましくは該不飽和基はアクリレート基である。

【００３６】

反応性化合物の例は、１～６のアクリル官能性基を有するモノマーあるいはオリゴマー又はスチレンのような化合物である。随意的に他のモノマーと組み合わせて使用されてもよい、適する不飽和のモノマー化合物は、ｔ－ブチルアクリレート及びメタクリレート、１，５－ペンタンジオールジアクリレート及びジメタクリレート、N,N－ジエチルアミノエチルアクリレート及びメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、１，４－ブタンジオールジアクリレート及びジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、１、３－プロパンジオールジアクリレー

ト及びジメタクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、１、４－シクロヘキサンジオールジアクリレート及びジメタクリレート、２、２－ジメチロプロパンジアクリレート及びジメタクリレート、グリセロールジアクリレート及びジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、グリセロールトリアクリレート及びトリメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート及びトリメタクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメタクリレート、２，２－ジ（ｐ－ヒドロキシフェニル）－プロパンジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル－２，２－ジ（p－ヒドロキシフェニル）－プロパンジメタクリレート、ビスフェノールAのジ－（３－メタクリロキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、ビスフェノールAのジ－（２－メタクリロキシエチル）エーテル、ビスフェノールAのジ－（３－アクリロキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、ビスフェノールAのジ（２－アクリロキシエチル）エーテル、テトラクロロビスフェノールAのジ－（３－メタクリロキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、テトラクロロビスフェノールAのジ－（メトキシアクリロキシエチル）エーテル、テトラブロモビスフェノールAのジ－(３－メタクリロキシ－２－ヒドロキシプロピル)エーテル、テトラブロモビスフェノールAのジ－(２－メタクリロキシエチル)エーテル、１、４－ブタンジオールのジ－（３－メタクリロキシ－２－ヒドロキシプロピル）エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピロトリメチロールプロパントリアクリレート、ブチレングリコールジアクリレート及びジメタクリレート、１，２，４、－ブタントリオールトリアクリレート及びトリメタクリレート、２，２，４－トリメチル－１、３－ペンタンジオールジアクリレート及びジメタクリレート、１－フェニルエチレン－１，２－ジメタクリレート、ジアリルフマール酸エステル、スチレン、１，４－ベンゼンジオールジメタクリレート、１，４－ジイソプロペニルベンゼン及び１，３，５－トリイソプロペニルベンゼンを含む。

【００３７】

多官能性アクリレート化合物の他の例は、脂肪族多官能性（メタ）アクリレート、例えばヘキサン－２、４、６－トリオール、グリセロール又は１，１，１－トリメチロールプロパン、エトキシ化あるいはプロポキシ化グリセロール、あるいは１，１，１－トリメチロールプロパン及びヒドロキシ基含有トリ（メタ）アクリレートのトリアクリレート及びトリメタクリレートであり、それらはトリエポキシ化合物、例えば挙げられたトリオールのトリグリシジルエーテルと（メタ）アクリル酸との反応により得られることができる。

【００３８】

６官能性ウレタン（メタ）アクリレートを使用することもまた可能である。それらのウレタン（メタ）アクリレートは当業者に公知であり、公知の方法において製造可能であり、例えばヒドロキシ末端のポリウレタンをアクリル酸あるいはメタクリル酸と反応させること、又はウレタン(メタ)アクリレートにならって、イソシアネート末端のプレポリマーをヒドロキシアルキル（メタ）アクリレートと反応させることにより製造され得る。

【００３９】

また，低粘度のオリゴマー例えばエトキシ化された２ビスフェノールAジメタクリレート(SR－３４８)及びエトキシ化された３ビスフェノールAジアクリレート（SR-349）もまた成分Bの一部として使用され得る。Cognisにより供給される低粘度オリゴマー、好ましくは多官能性、は成分Bの一部として使用され得る。そのような低粘度のオリゴマーの例はPhotomer ６１７３，５０１８，６０１９，４０２８、RCC１３－４２９、RCC１３－４３０、RCC１３－４３２、及びRCC１２－８９１である。これらの中で最も好ましいのはPhotomer５０１８及びRCC１３－４２９である。

【００４０】

より好ましくは、成分Bは２～４官能性のモノマーを含む。

【００４１】

好ましい２～４官能性アクリルモノマーの例は、例えば液状モノマー、例えばトリメチロ

ールプロパントリアクリレート(SR－３５１)、ペンタエリスリトールテトラアクリレート（SR－２９５）、ビストリメチロールプロパンテトラ－アクリレート、ペンタエリスリトールモノヒドロキシトリ（メタ）アクリレート及びジペンタエリスリトールペンタアクリレート（SR３９９）又は固体状モノマー例えばトリス（２－ヒドロキシエチル）イソシアヌレートトリアクリレート（SR-368）、シクロヘキサンジメタノールジアクリレート（CD406）及びシクロヘキサンジメタノールジメタクリレート(CD４０１)である。

【００４２】

好ましくは成分Bは、少なくとも２の反応性化合物の混合物である。粉体フォトレジストに室温で硬化し、高分解度をもって水アルカリ溶液により現像され、そして十分な粉体の安定化を維持する能力を与えるために、該混合物は好ましくは２０℃において液状及び固体状の反応性化合物の組合せである。より好ましくは成分Bは２０℃において液状である成分及び少なくとも３５℃、好ましくは少なくとも４５℃の融点を有する固体又はワックス状の成分を含む。

【００４３】

好ましくは、成分Bの量は、合計組成物に対して約１５～約４５重量％の範囲である。最も好ましくは該量は，約２０～約２７重量％の範囲である。

【００４４】

室温において十分な硬化を得、フォトレジストの好ましい最終の性質を得るために、より好ましくは成分Bは、合計組成物に対して１２～２２重量％の反応性の液状モノマーを含む。そのようなレジストは、現像及びエッチング工程に耐えるための硬化されたフォトレジストの能力と、硬化されなかったフォトレジストが効率的に現像するための能力の正しいバランスを有しうる。さらに、該粉体は、十分な保存安定性を有するだろう。

【００４５】

最も好ましくは、成分Bは１５～２０重量％の液状反応性化合物と、３～８重量％の、３５℃より高い、好ましくは４５℃より高い融点を有する、少なくとも１の固体あるいはワックス状の反応性化合物とを含む。

【００４６】

成分Cは、光により照射されると活性な遊離基を生成する光開始剤である。原則として、任意の光開始剤が本発明において使用され得る。好ましくは、該光開始剤は高められた温度において十分に安定であり、押出し工程において成分A,B、及びCの混合を許すことが好ましい。好ましくは、該組成物において使用される光開始剤は、化学照射下、活性であり、１８５℃以下において熱的に不活性である。適する光開始剤の例は、２－エチルアントラキノン、フェナントラキノン；２，４，５－トリアリールイミダゾール二量体、例えば２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｏ－クロロフェニル）－４，５－ジ（ｍ－メトキシフェニル）イミダゾール二量体、２－（ｏ－フルオロフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｐ－メトキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２，４－ジ（ｐ－メトキシフェニル）－５－フェニルイミダゾール二量体、２－（２，４－ジメトキシフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体、２－（ｐ－メチルメルカプトフェニル）－４，５－ジフェニルイミダゾール二量体；ビシナルケタルドニル化合物、例えばジアセチル及びベンジル；α－ケタルドニルアルコール、例えばベンゾイン及びピバロイン；アシロインエーテル例えばベンゾインメチル及びエチルエーテル；アルファー炭化水素置換芳香族アシロイン；無置換の多核キノン類、例えば９、１０－アントラキノン；１－クロロアントラキノン、２－クロロアントラキノン，２－メチルアントラキノン；２－エチルアントラキノン；２－ｔｅｒｔ－ブチルアントラキノン；オクタメチルアントラキノン；１，４－ナフタキノン；９，１０－フェナントラキノン；１，２－ベンズアントラキノン；２、３－ベンズアントラキノン；２－メチル－１，４－ナフタキノン；２，３－ジクロロナフタキノン；１、４－ジメチルアントラキノン；２、３－ジメチルアントラキノン；２－フェニルアントラキノン；２、３－ジフェニルアントラキノン；アントラキノンアルファースルホン酸ナトリウム塩；３－クロロ－２－メチルアントラキノン；７、８，９－１０－テトラヒドロ

ナフタセンキノン；１，２，３，４－テトラヒドロベンズアントラセン－７、１２－ジオンを含む。

【００４７】

好ましくは遊離基光開始剤は、それらがＵＶランプの放出スペクトル全体をカバーするように選択され得る。光開始剤、例えばＣｉｂａ社によりフォトレジスト、着色コーティング、インク、及び粉体塗装のために提案された光開始剤、例えばIrgacure907、とITX（イソプロピルチオキサンソン）－三重項増感剤、Irgacure819、Irgacure２９５９、及びIrgacure１８４との組合せを使用することが最も好ましい。好ましくは、最終粉体フォトレジスト配合物のTgを下げない固体開始剤が使用され得る。

【００４８】

好ましくは、光開始剤の量は約０．１～約１５重量％である。より好ましくは光開始剤の量は合計組成物に対して約３～約８重量％である。

【００４９】

添加剤

成分A,B及びCに加えて、該組成物に添加物もまた添加され得る。添加剤の例は、着色剤、例えば染料及び顔料、熱的重合化阻害剤、抗酸化剤、可塑剤、接着促進剤、及びフロー剤を含む。適する着色剤は好ましくは光に敏感な組成物と相溶性があり、該組成物の光感度をかなりの程度に妨げないだろう。以下の特定の化合物はそのような着色剤の例示である：フクシン（Ｃ．Ｉ．４２５１０）；オーラミン　ベース（Ｃ．ｌ．４１００Ｂ）；カルコシドグリーンS（Ｃ．Ｉ．４４０９０）；パラマゼンタ（Ｃ．Ｉ．４２５００）；トリパローザン（Ｐ．１．４２５０５）；　ニューマゼンタ（Ｃ．ｌ．４２５２０）；アシッドバイオレットＲＲＨ（Ｃ．Ｉ．４２５２５）；　レッドバイオレット５ＲＳ（Ｃ．１．４２６９０）；ナイルブルー２Ｂ（Ｃ．ｌ．５１１８５）；ニューメチレンブルーＧＧ（Ｃ．Ｉ．５１１９５）；Ｃ．ｌ．５１１９５）；Ｃ．ｌ．ベーシックブルー２０（Ｃ．Ｉ．４２５８５）；ロンドングリーン（Ｃ．Ｉ．４２５５６）；ナイトグリーンＢ（Ｃ．ｌ．４２１１５）；Ｃ．ｌ　ディレクトイエロー９　（Ｃ．Ｉ．１９５４０）；Ｃ．Ｉ．アシッドイエロー１７（Ｃ．Ｉ．１８９６５）；Ｃ．Ｉ．　アシッドイエロー２９（Ｃ．Ｉ．１８９００）；タルトラジン（Ｃ．１．１９１４０）；スープラミンイエローＧ（Ｃ．１．１９３００）；バッファローブラック１０Ｂ（Ｃ．１．２７７９０）；ナフタレンブラック１２Ｒ（Ｃ．ｌ．２０３５０）；ファーストブラックＬ（Ｃ．ｌ．５１２１５）；エチルバイオレット（Ｃ．Ｉ．４２６００）；ポンタシルウッドブルーＢＬ（Ｃ．ｌ．５０３１５）；ポンタシルウッドブルー　ＧＬ（Ｃ．Ｉ．５２３２０）。（数字はカラーインデックスの第２版から得られた。）室温において固体である染料が好まれる。

【００５０】

熱的重合化阻害剤もまた、好ましい組成物に存在し得る。阻害剤の例はｐ－メトキシフェノール、ハイドロキノン、アルキル及びアリール置換ハイドロキノン、キニン、ｔｅｒｔブチルカテコール、ピロガロール、レジン酸銅、ナフチルアミン、ベータナフトール、塩化第一銅、２，６－ジ－ｔｅｒｔ－ブチルｐ－クレゾール、２，２－メチレンビス－(４－エチル－６－ｔ－ブチルフェノール)、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン、ジニトロベンゼン、クロラニル、アリールホスフェート、及びアリールアルキルホスフェートを含む。

【００５１】

固体の阻害剤が好ましい。全ての添加剤は粉体コーティング、ドライフィルムフォトレジストのために文献において推奨される、あるいは添加剤の製造業者により推奨される範囲において使用され得る。

【００５２】

接着促進剤は、フォトレジストの金属への接着を促進するために使用され得る。非常に適する接着促進剤の例は、ベンゾトリアゾールである。この接着促進剤は、０．００１～１重量％、好ましくは０．１～０．４重量％の量において使用され得る。

【００５３】

フロー剤は、本発明の組成物において使用され得る。フロー剤の例は、ＢＹＫ－３６１、ＢＹＫ－３５６、及びＢＹＫ－３５９を含む。それらは約０．００１～約１重量％の量において使用され得る。様々な等級のＭｏｄａｆｌｏｗ又は他の類似のフロー剤のタイプもまた使用され得る。

【００５４】

抗酸化剤はもまた使用されることが好ましい。抗酸化剤の例は、トリフェニルホスフィン、トリフェニルホスファイト、Ｉｆｇａｎｏｘ１０１０、及びＩｒｇａｎｏｘ１０３５を含む。

【００５５】

フィラーもまた該組成物に添加され得る。そのようなフィラーの例は、マイカ、アルミナ、石膏、タルク、TiO_2、チョーク、粉末石英、セルロース、カオリン、粉砕されたドロマイト、珪石灰、珪藻土、シリカ（例えばフュームドシリカ、例えばＡｅｒｏｓｉｌ，Ａｒｔ Ｓｏｒｂ，Ｂａｙｋｉｓｏｌ，Ｂｉｎｄｚｉｌ，Ｂｉｏｇｅｎｉｃ ｓｉｌｉｃａ，Ｂｒｉｔｅｓｏｒｂ，Ｃａｂ－Ｏ－Ｓｉｌ，Ｃｅｌａｔｏｍ，セライト，Ｃｌａｒｃｅｌ，コロイドシリカ，デカライト，Ｄｉａｍａｎｔｇｅｌ）、チタン酸バリウム、中空のガラス又はセラミック球、長鎖の長さを有するアミンで修飾されたアルミナ、ベントーン、粉末にされたポリ塩化ビニル、ポリオレフィン又はアミノプラスチックである。

【００５６】

シリカ、例えばエアロジルあるいはＣａｂ－Ｏ－ｓｉｌの粉体への添加、例えば粉体の製造の後に、粉体の流動性(粉体粒子が自由に動き、流動する能力)及び／又は高められた温度、例えば３５℃においてさえ粉体の貯蔵寿命を改善し得る。粉体の改質のために好ましいシリカの例は、フュームドシリカ、例えばＤｅｇｕｓｓａ製のエアロジル、例えばエアロジルＲ－２０２、Ｒ２００又はＲ９７２、又は表面処理シリカ、例えばＣａｂｏｔ社製のＣａｂ－Ｏ－ｓｉｌ(商標)である。

【００５７】

添加剤は、約０．１～約１５重量％の量において使用され得る。好ましくは、添加剤の合計量は、合計組成物に対して約１～約５重量％の範囲である。本発明の組成物の押出し、任意的に粉砕及び篩分けの後、好ましく施与され得るエアロジルの量は、押出し物の重量に対して０．０１～５重量％の量において好ましくは存在する。

【００５８】

組成物の性質

粉体レジストのための光中合成組成物の有益さ、それは、好ましくは銅の表面を含む基材への施与の後固体のフィルムになる、は幾つかの性質、例えばＵＶ光の下で硬化する能力、現像性、指触乾燥、エッチング溶液への耐性、基材への十分な密着性及び柔軟性の適切なバランスに依存する。これらの性質はフォトレジストが性質Ｉ～ＩＩＩの少なくとも１を満足するとき達成されるだろう。好ましくは少なくとも２の性質が満足される。より好ましくは，すべての性質Ｉ～ＩＩＩが満足される。

【００５９】

最初の性質は、該組成物がＡＳＴＭＤ－１６３９に従って測定されて約９０～１３５ｍｇＫＯＨ／ｇの酸価を有することを必要とする。

【００６０】

高い酸価（＞１３５ｍｇＫＯＨ/ｇ）を有する配合物、あるいは高い酸価(＞２４０ｍｇＫＯＨ／ｇ)を有する成分を有する配合物は、一般的に現像及びエッチング溶液において不安定であり、従って好まれない。

【００６１】

該組成物の第２の好ましい性質は、固体であることである。これは該組成物は、明細書の実験の部に従ってＤＭＡで測定されて約４０～１２０℃のＴｇを有するという事実により記述される。より好ましくは、該組成物のＴｇは、５０～７０℃である。

【００６２】

該組成物の第３の好ましい性質は、成分Ａの成分Ｂに対する比は、好ましくは２．５～３

．３であることである。これはＵＶ光の下で硬化されるのに十分な反応性を有する好ましい非粘着性の粉体の製造をもたらし得る。

【００６３】

粉体組成物の製造

該粉体組成物は物理的状態及び物理的性質において異なる幾つかの成分を含む。好ましくは、全ての成分は予備混合され、得られる混合物は、成分Ａと成分Ｂ及びＣ及び他の任意の添加剤との均一な混合物を得るために、例えば１２０～１７０℃の温度において押出され得る。しかし、全ての成分を混合する任意の適する方法が使用され得る。全ての成分を混合した後、粉砕及び篩分け工程が均一な粒子サイズの分布を得るために適用され得る。押出された組成物を粉砕するために適する方法の例は、ジェットミル装置を使用しての粉砕方法である。

【００６４】

基板上への施与の方法

粉体粒子の基材への施与の好ましい方法は、電磁ブラシ（ＥＭＢ）により行われる。この方法は、粉体粒子が磁性又は非磁性粒子の存在下、最初に摩擦あるいは誘導により帯電され、次に輸送され、次いで基材に施与されることを特徴とするか、あるいは基材又は転写媒体と輸送手段との間の電磁場により、粉体粒子がそれぞれ基材に施与され、次に転写媒体に施与されることを特徴とし、その後、粉体フォトレジスト組成物は溶かされ、粉体フォトレジストは基材に接着する。

【００６５】

もし転写媒体が使用されるならば、粉体粒子は最初に転写媒体に電磁場により施与され、該転写媒体により基材に輸送され、それから基材に、例えば電気的、静電的あるいは機械的力により施与される。

【００６６】

一般的に、粉体フォトレジスト粒子の中央粒子サイズ(体積による)$X_{50,3}$（Ｒｕｍｐｆ教授による“機械的処理工学”（Ｃａｒｌ　Ｈａｎｓｅｎ出版(１９７５年)）の１２～１４ページにおける記述及び表記に従って定義された）は、例えば約２００μｍ未満、好ましくは約５～６０μｍ未満であり得る。

【００６７】

粒子サイズの選択は、例えば、所与の用途のための望まれる最終のフォトレジストの厚さに依存する。

【００６８】

粒子サイズの分布は、慣用の粉体塗料技術におけるのと同じぐらい広くてもよい。好ましくは、粒子サイズの分布は、相対的に狭い。より好ましくは、比$X_{75,3}$：$X_{25、3}$＜３（前述のＲｕｍｐｆにおける定義に従う）である、なぜならＥＭＢ－現像工程の効率は粒子サイズによって変化し得るからである。

【００６９】

キャリア粒子は磁性あるいは非磁性のいずれかであり得る。好ましくは、キャリア粒子は磁性粒子である。約５～３０μｍの中央粒子サイズを有する粒子を施与できることは、ＥＭＢ法の利点の１つである。従来のスプレーガンではこれらの粒子を施与することは非常に困難である。

【００７０】

適する磁性キャリア粒子は、例えば鉄、スチール、ニッケル、磁鉄鉱、γ－Fe_2O_3、あるいはある種のフェライト例えばＣｕＺｎ－、ＮｉＺｎ－、ＭｎＺｎ－、及びＢａフェライトの芯を有する。これらの粒子は、様々な形であり得る。

【００７１】

代表的な非磁性キャリア粒子は、ガラス、非磁性金属、ポリマー及びある種のセラミック物質を含む。

【００７２】

一般的に、キャリア粒子は，２０～７００μｍの中央粒子サイズを有する。好ましくは、

キャリア粒子サイズの分布は狭く、より好ましくは比$X_{75,3}$：$X_{25、3}$＜２である。

【００７３】

好ましくは、キャリアの芯粒子は、例えば望ましい電気的、摩擦電気的及び／又は機械的性質を得るために、様々な有機又は無機物質でコーティング又は表面処理されている。無機物質は例えば米国特許第４９２５７６２号及び米国特許第５０３９５８７号において記載される。有機コーティング物質は、例えばフッ素、ケイ素、アクリル、スチレン－アクリル、メラミン－又はウレタン基を有するポリマーを含む。これらのポリマーの混合物もまた使用され得る。好ましくは、フッ素含有ポリマーがキャリア芯粒子コーティングとして使用される。

【００７４】

キャリアコーティングは、適するフィラーあるいは添加剤を、例えばキャリアコーティングの摩擦電気的、電気的又は機械的性質を制御するために含むことができる。例えば、導電性物質、例えばカーボンブラック及び金属粉、あるいは電荷制御物質及びフロー改質物質が使用され得る。

【００７５】

キャリア粒子は、導電性(例えば米国特許第４０７６８５７号において記載されるように)あるいは非導電性であり得る。

【００７６】

転写媒体無しの直接施与のためには、金属基材の上でキャリア粒子は好ましくは非導電性であることが望ましく、該粒子は明確な高い抵抗、例えば１０Ｖの電位及び１，０００Ｖより高いブレークスルー電圧において10^{9}～10^{11}オーム（Ｅｐｐｉｎｇ　ＧｍｂＨにより供給されたｃ－計で測定された）を有することが望ましい。

【００７７】

転写媒体の使用の場合もまた、キャリア粒子は導電性あるいは非導電性であることができる。

【００７８】

ＥＭＢ－現像剤は粉体フォトレジスト粒子及びキャリア粒子を含む。ＥＭＢ－現像法は現像する方法であり、ＥＭＢ現像ユニットは例えばＥＭＢ－現像ローラー(転写媒体)、混合スクリュー、供給装置、ブレード、検出器などを含む完全なシステムである。他の例は例えば英国特許出願公開第２０９７７０１号、米国特許第４１４７１２７号、及び米国特許第４１３１０８１号に記載される。

【００７９】

本発明において、ＥＭＢ現像法は１成分系あるいは２成分系のいずれかであり得る。

【００８０】

好ましくは、２成分系のＥＭＢ現像法が使用され、該方法においてキャリア粒子は粉体フォトレジスト粒子と混合される。

【００８１】

好ましくは、８０μｍより下の$X_{50,3}$及び１２０μｍより下の$X_{95,3}$を有する粉体フォトレジスト粒子と１８０μｍより下の$X_{50,3}$及び２００μｍより下の$X_{95,3}$を有するキャリア粒子との組合せが使用される。

【００８２】

より好ましくは、３０μｍより下でかつ５μｍより上の$X_{50,3}$及び５０μｍより下の$X_{95,3}$を有する粉体フォトレジスト粒子と１８０μｍより下で５μｍより上の$X_{50,3}$及び２００μｍより下の$X_{95,3}$を有するキャリア粒子との組合せが使用される。

【００８３】

２成分系EMB現像剤において、粉体フォトレジスト粒子の量は、例えば１～５０重量％であり好ましくは５～２５重量％（EMB現像剤の量に対して）である。１０重量％を十分に超える粉体フォトレジスト濃度を使用することができることは、本発明の方法の利点である。その結果、キャリア粒子の量は約５０～約９９重量％であり得（EMB現像剤に対して）、そして好ましくは約７５重量％～約９５重量％である。

【００８４】
粉体フォトレジスト濃度は、EMB現像ユニットにおいて外部的にあるいは内部的に制御され得る。外部制御は、未硬化あるいは硬化された粉体の層の厚さの、例えば光学的、光熱的、あるいは誘電的手段による測定により実行され得る。内部制御は、誘導制御（例えば米国特許第４１４７１２７号、及び米国特許第４１３１０８１号を参照のこと）あるいは体積制御のような任意の適する手段により粉体フォトレジスト濃度制御の手段により現像機構（development station）において実行され得る。
【００８５】
２成分系EMB現像法において、粉体フォトレジスト粒子は、強力な混合及びキャリア粒子との摩擦により摩擦電気的に帯電されるのが好ましい。
【００８６】
本発明の方法において、例えば米国特許出願公開第４８０３１４３号及び米国特許出願公開第４５４３３１２号において開示されるように、キャリア粒子が粉体フォトレジスト粒子に取り込まれた１成分系EMB現像法を用いることもまた可能である。
【００８７】
1成分EMB現像法において、粒子は、粉体フォトレジスト粒子の選択に依存して、誘導又は摩擦により帯電される。
【００８８】
1成分及び2成分現像剤の両者とも、磁気的、電気的及び／又は機械的輸送により輸送されることができる。
【００８９】
2成分EMB現像剤が使用されるとき、該方法に関連するパラメーター（例えば粉体フォトレジスト濃度、EMB現像電位及び機械のパラメーター）は、用途に依存して選択されうる。これは、例えばある時間間隔の後、あるいはもしあるパラメーターが制御範囲から外れたら、EMB現像剤の取り替えを1回にまとめることにつながり得る。好ましくは、連続するEMB現像液物質の補充が、例えば米国特許出願公開第４６１４１６５号において記述されるように、バッチ式の補充の場合の工程の妨げを回避するために使用され得る。
【００９０】
EMB法は、基材を片面あるいは両面において塗装することを許す。この能力を有する機械の例が図１に示される。
【００９１】
銅張積層板への均一な薄層の施与後、粉体は好ましくはIRランプ下あるいは１５０～１８０℃における対流オーブン中で溶融される。両方の方法はフォトレジストの連続層を得るのに１～３分かかる。得られたUV硬化可能なフォトレジストで覆われた銅張積層板は、画像形成工程において使用され、フォトマスクを通してフォトレジストを選択的に硬化する。
【００９２】
フォトイメージング
驚いたことに、本発明のフォトレジストは高温においてもべとつかず(指触乾燥)、フォトマスクあるいはフォトツールとそれを損なわずに接触した状態で使用され得る。室温硬化もまた可能であるが、通常はより高い線量の照射を必要とする。当業者に周知であるように、接触プリントはプロジェクション法より良好な解像度を与える。保護のカバーシートなしでの直接接触もまた達成される最後の解像度に有利性をもたらす。
【００９３】
フリーラジカル光開始剤は一般的に紫外領域においてその最大の感度を示すので、照射源はこの照射の有効量を供給しなければならない。点あるいは広い照射源が効果的である。そのような源はカーボンアーク、水銀蒸気アーク、無電極、マイクロ波誘導ランプ、UV照射－放出燐光による蛍光ランプ、アルゴングローランプ、パルスキセノンランプ、電子フラッシュユニット及び写真フラッドランプを含む。
【００９４】

現像

露光後、光重合化可能な組成物は、例えば攪拌とともに浸漬ブラッシングしながらあるいは擦りながら、スプレージェットの作用により望ましい画像まで現像され得る。現像剤は、例えば水アルカリ溶液、超臨界二酸化炭素あるいは有機溶媒であり得る。好ましくは、現像剤は水性塩基、即ち水溶性塩基の水性溶液であり、濃度は一般的に０．０１～１０重量％の範囲である。

【００９５】

現像剤のための適する塩基は、アルカリ金属水酸化物、例えば水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、及び水酸化カリウム；弱酸の塩基反応性アルカリ金属、例えばリチウム、ナトリウム、及びカリウムの炭酸塩及び重炭酸塩；約1×10^{-6}より大きい塩基イオン化定数を有するアミン、例えば１級アミン、例えばベンジルアミン、ブチルアミン、及びアリルアミン；２級アミン例えばジメチルアミン及びベンジルメチルアミン：３級アミン例えばトリメチルアミン及びトリエチルアミン；１級，２級及び３級ヒドロキシアミン例えばジエタノールアミン及びトリエタノールアミン、および２－アミノ－２－ヒドロキシメチル－１、３－プロパンジオール；環状アミン、例えばモルホリン、ピペリジン、ピペラジン、及びピリジン；ポリアミン例えばヒドラジン、エチレンアミン及びヘキサメチレンアミン；水溶性塩基性塩、例えば上のアミンの炭酸塩及び重炭酸塩；水酸化アンモニウム及び四置換水酸化アンモニウム例えば水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化トリメチルベンジルアンモニウム、及び水酸化トリメチルフェニルアンモニウム；水酸化スルホニウム例えば水酸化トリメチルスルホニウム、水酸化ジエチルメチルスルホニウム、水酸化ジメチルベンジルスルホニウム、及びそれらの塩基性可溶性塩、例えば炭酸塩、重炭酸塩、及びスルフィド；アルカリ金属ホスフェート及びピロホスフェート、例えば３リン酸ナトリウム、３リン酸カリウム及びピロリン酸ナトリウム及びピロリン酸カリウム：テトラ置換(好ましくは全部アルキル)ホスホニウム、テトラ置換アルソニウム、及び水酸化スチボニウム、例えば水酸化テトラメチル－ホスホニウムを含む。

【００９６】

上の全ては一般的に使用され得るが、３０℃における、単なるK_2CO_3の１．０％水溶液が信頼のおけるよい現像剤であることが証明されており、追加のブラッシング無しで３０～９０秒間単に噴霧することにより効果的である。

【００９７】

エッチング

光重合化された画像領域は次に、プリント回路基板の製造において通常遭遇するディープエッチング工程のための優れたレジストとなる。これらのレジストは通常のエッチング液、例えば塩化第二鉄、ボーメの塩化第二鉄及び硝酸、フィリング剤、及び食刻の形状を制御するためにエッチング混合物に通常添加される他の剤に耐性がある。

【００９８】

今日産業界で最もしばしば使用されるように、塩化第一銅あるいは塩化アンモニウムのエッチング溶液は、本発明に従って製造されたUV硬化可能な粉体フォトレジストの独占的な性質を示した。

【００９９】

エッチング方法の例は、基板が４５°のボーメ塩化第二鉄溶液で１３０°Ｆ（５５℃）において腐食され得るところの方法である。レジスト画像により覆われていない領域の銅が完全に腐食されてなくなるまで、基板はエッチング装置に放置された。腐食された基板は水ですすがれ、乾燥され、ガラス繊維基板上にレジストに覆われた銅の導電するパターンを残した。

【０１００】

ストリッピング

光重合化された組成物は一般的には強アルカリの加熱された水性溶液中、あるいはもし所望であれば先行技術において周知の特許品であるストリッピング配合物中において浸漬に

より除去される。

【０１０１】

本発明に従って製造されるプリント回路基板の最終的な解像度は、少なくとも１００ミクロン、好ましくは７５ミクロンよりよく、より好ましくは５０ミクロンよりよい。

【実施例】

【０１０２】

本発明は実施例により説明されるが、該実施例は本発明の範囲を制限しない。

【０１０３】

実施例において、多くの重合性バインダーが成分Aとして使用される。実施例において使用された市販入手可能な重合性バインダーのデータが表１に与えられる。

【０１０４】

【表１】

表１

重合性バインダーの性質

成分	ポリマータイプ	MW	Tg,°C	酸価，mg KOH/g
CarbosetGA 1160	スチレン化アクリルポリマー	7000	120	220
Elvacite 2669	アクリル樹脂	60,000	70	124
CAP-UV-100	酢酸プロピオン酸セルロース	18,000	120	80
Carboset 1162	スチレン化アクリルポリマー	2,700	100	220
Joncryl 690	スチレン化アクリルポリマー	16,500	102	240
Joncryl 671	スチレン化アクリルポリマー	17,250	128	212
Joncryl 694	スチレン化アクリルポリマー	13,700	106	200

【０１０５】

実施例Ｉ

粉体フォトレジストの製造

１０ｋｇの粉体フォトレジストが“Diosna”V-30バッチミキサー中において表２中に重量％比により示された全ての成分を予備混合することにより製造された。

【０１０６】

【表２】

表２

成分	重量%
CarbosetGA 1160	13.3
CAP-UV-100	8.2
Joncryl 694	45.2
SR-368	4.8
SR-349	4.5
SR-295	15.4
Irgacure 907	2.0
ITX	0.7
Quantacure EPD	2.2
Irgacure 819	1.2
Irgacure 2959	1.3
Benzotriazol	0.3
BYK-356	0.4
Victoria pure Blue BO	0.1
Irganox 1010	0.4

【０１０７】
混合した後、該混合物はPrizm押出し機上で１６８℃、２００RPMにおいて押出された。透明な押出し物が目視できる不均一な含有物なしに得られた。押出し物を冷却した後、該押出し物はまずハンマーミルで＜３mmの粒子サイズに粉砕され、つぎに４mmのノズル直径を有する流動床ミル（Condux CFS8）に供給された。該材料はミルに取り込まれた分別回転盤（classifier wheel）の１９００ｒｐｍにおいて５ｂａｒの空気超過圧力(overpressure)で粉砕され、２４μｍの中央粒子サイズ及び２．３の$X_{75,3}$／$X_{25,3}$比を有する粉体フォトレジストを得た。得られた粉体フォトレジストはＴｇ＝６１℃及び酸価＝127ｍｇＫＯＨ／ｇを有する。
【０１０８】
以下のＤＭＡ法に従ってＴｇが測定され、ＤＭＡ法はＲＳＡ－ＩＩ装置における粉体を測定するために開発された。ＤＭＡ測定のために受容される試料を作るために、粉体はアセトンに溶解された。アセトン溶液は、先立って標準試料の寸法に切断された長方形のKimwipe(商標)紙に浸された。長方形の片は次に空気中で乾燥するのを許された。サンプル及びセルロース強化ファイバのこれらの複合体は搭載され測定されるために十分な強度を有した。該試料は簡単に５０℃に温められ、延びるのを許し、次に素早く冷却された。E′、E′′、そして正接デルタが記録され、温度に対してプロットされ、得られた粉体のTgが測定された。
【０１０９】
実施例II
キャリアの製造
中央粒子サイズ８１μｍで$X_{75.3}$／$X_{25.3}$比１．３２（双方ともレーザー粒度計Cilas HR 850で測定した）を有するＣｕ－Ｚｎ－フェライト粉体、９９８重量部を、２重量部のポリビニリデンジフルオライド（Kynar 301F、（商標））により、両物質をLoedigeミキサー内で攪拌し、ロータリーキルン内で窒素雰囲気下、２００℃にてフェライトの表面上にポリマーをコーティングすることによって、ドライコートし、中央粒子サイズ８０μｍ、$X_{75.3}$／$X_{25.3}$比1.32、１０Ｖ電位での抵抗1.1×10^{10}オーム、1,000Ｖより大きいブレー

クスルー電圧（双方ともEpping社製c-メーターで測定した）を有するキャリアを得た。

【０１１０】

実施例III

フレキシブルCu積層体基材のためのEMB現像剤の製造

２０重量％の実施例Iに従って製造された粉体組成物と８０重量％の実施例IIのキャリアが、原型のEMB機械に組み込まれている、EMB現像機構OCE－２２４０に入れられた。合計の充填量は８ｋｇであった。粉体フォトレジスト及びキャリアは１分間混合されて、EMB現像剤を得た。EMB現像剤の電荷は、Epping GmbH社のQ／ｍで測定され、１５μクーロン／ｇの電荷の値を示した。

【０１１１】

実施例IV粉体フォトレジストのフレキシブル銅積層体基板への施与

EMB現像機構はEMB原型の転写ドラムから７．５ｍｍの距離に置かれた。次にフレキシブル回路板に有用なフレキシブルな銅積層された基板がEMP原型の基板ドラムの上に搭載され、該原型は次いで転写ドラムから５０μｍ離れたところに置かれた。

【０１１２】

両方のドラム(基板及び転写ドラム)の回転速度は３０ｍ／分であり、OCE－２２４０EMB現像機構の電磁ブラシの速度は、転写ドラムの反対の方向において３０Hzに設定された。

【０１１３】

電磁ブラシローラーの現像電位及び転写ドラムの現像電位は以下の値(表３)に設定された。２組の現像電圧が異なるフィルム厚のために例示される。銅張積層板の上に施与した後、粉体フォトレジストは2分、１３０℃においてIRランプにより加熱され、ピンホールのない表面を有する良好なフローイングフィルムを得た。

【０１１４】

【表３】

表３

装置	現像電圧，V	溶融後の平均粉体フォトレジスト層厚，μm
EMBローラー	-1250	20
転写ドラム	-500	
EMBローラー	-1000	14
転写ドラム	-500	

【０１１５】

実施例V　粉体フォトレジストの銅張積層体(リジッド基板)への施与

実施例Iに従って製造された粉体、実施例IIに従って製造されたキャリアが使用された。EMB－現像剤は実施例IIIに従って製造され、キャリアに対する粉体の重量比が１５：８５であったことだけが異なる。粉体の施与は基板ドラムの使用無しに行われた。銅積層体は、転写ドラムに接触させられ、転写ドラムの回転速度（６ｍ／分）と同じ速度及び方向で転写ドラムの上を運ばれた。電磁ブラシローラーの現像電位と転写ドラムの電位が表４に示された値に設定された。２組の現像電圧が使用されて、２１及び１５μｍの異なるフィルム厚を得た。銅張積層体の上への施与のあと、コーティングされた積層体は2分１８０℃において対流オーブン中で加熱され（１５０℃のピークの金属温度が到達された）、ピンホールのない表面を有する良好なフローイングフィルムを得た。

【０１１６】

【表４】

表４

装置	現像電圧，V	溶融後の平均粉体フォトレジスト層厚，μm
EMBローラー	-1250	21
転写ドラム	-500	
EMBローラー	-1000	15
転写ドラム	-500	

【０１１７】
実施例VI　プリント回路基板の内部層を得る
実施例I、II、Vに従って製造された、溶融された粉体フォトレジストを有する銅張積層板は、表面を室温に冷却した後、８０００Wランプを有するOlec社製のAccuprint AP-30-画像形成装置において陰画フォトマスクとの緊密な接触を用いて光画像形成された。硬化線量は１２００mJ／ｃｍ^{2}であった。硬化後直ちに粉体フォトレジストは１％の炭酸カリウム水溶液で３０±１℃において現像された。現像速度は、１４０インチ／分（３．６ｍ／分）であり、現像の時間はわずか３０秒であった。塩化アンモニウムのエッチング液を用いて、０．５オンスの銅張積層体のエッチングが１２０°F（４９℃）において８０インチ／分（２ｍ／分）の速度で行われた。ストリッピングのために強アルカリ溶液（４５℃において３％NaOH）が使用された。２～３ミル（５０．８～７６．２μｍ）の解像度を有する回路が得られた。
【０１１８】
フォトレジストが２１０mJ／ｃｍ^{2}の線量で８０℃の温度において光画像形成されたとき、同じ全体の結果が得られた。
【０１１９】
実施例VII
実施例Iに従って製造された粉体配合物がコロナガンにより施与された。そのような施与の方法は３０～３５μｍの厚さのフォトレジスト層を有する積層体を与えた。現像速度は、実施例VIに比較して遅かった：しかしずっと遅い速度においては良好な現像が達成された：２２インチ／分（～０．６ｍ／分）において３～４ミル（７６．２～１０１．６μｍ）の線と間隔が得られた。これは粉体フォトレジストが良好な性質を有し、異なる技術を用いて施与され得ることを示す。しかし、EMB施与の好ましい方法での粉体フォトレジストの施与は、結果を一層よくする：それはよりよい解像度及び現像工程のより短い時間を示す。
【０１２０】
実施例VIII～XVI
実施例I，II、III、Vに従って配合物が製造され銅張積層体の上に施与された。配合物は表５に示される。
【０１２１】
【表５】

表５．本発明に従う好ましい粉体フォトレジストの例

成分	実施例 VIII	実施例 IX	実施例 X	実施例 XI	実施例 XII	実施例 XIII	実施例 XIV	実施例 XV	実施例 XVI
CarbosetGA 1160	33.50	33.45		7.38	7.26	7.40	13.69	27.38	20.54
Elvacite 2669	26.84	26.80	29.67	12.67	12.46	12.71	0.00	13.69	12.32
CAP-UV-100	6.76	6.75	0.00	7.98	7.85	8.00	8.41	0.00	8.21
Carboset 1162	0.00	0.00	25.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Joncryl 690	0.00	0.00	11.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Joncryl 671	0.00	0.00	0.00	39.80	39.16	39.92	0.00	27.38	27.38
Joncryl 694	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	46.36	0.00	0.00
SR-368	3.78	3.77	3.86	3.69	4.36	4.11	4.16	4.16	4.16
TMPTA	16.70	16.38	16.02	14.96	14.72	0.00	0.00	15.10	15.10
SR-502	3.48	3.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SR-349	0.00	0.00	3.86	3.59	3.93	4.00	3.62	3.62	3.62
VC	0.00	0.00	0.00	1.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SR-295	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.01	15.10	0.00	0.00
SR-399	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Irgacure 907	1.82	1.87	1.81	1.80	2.07	2.00	2.01	2.01	2.01
ITX	0.64	0.64	0.72	0.60	0.98	0.67	0.67	0.67	0.67
Quantacure EPD	2.55	2.54	2.57	1.99	2.94	2.22	2.23	2.23	2.23
Irgacure 819	0.46	0.46	0.45	1.00	0.50	1.11	1.12	1.12	1.12
Irgacure 184	2.14	1.82	2.13	0.00	1.96	0.00	0.00	0.00	0.00
Irgacure 2959	0.00	0.00	0.00	1.20	0.00	1.33	1.34	1.34	1.34
ベンゾトリアゾール	0.40	0.37	0.44	0.30	0.39	0.33	0.33	0.33	0.33
BYK-356	0.46	0.47	0.45	0.40	0.70	0.44	0.40	0.40	0.40
BHT	0.18	0.19	0.23	0.10	0.11	0.11	0.02	0.02	0.02
Victoria pure Blue BO	0.19	0.23	0.20	0.18	0.20	0.20	0.16	0.16	0.16
トリフェニルホスフィン	0.09	0.31	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
トリフェニルホスフィン	0.03	0.22	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Irganox 1010	0.00	0.00	0.00	0.38	0.41	0.42	0.37	0.37	0.37

【０１２２】
実施例IXの組成物は、非常に薄いフィルムにおいて施与されたとき、優れた結果を示した。

【０１２３】
実施例XVIII～XXII

これらの実施例は、本発明の範囲に該当する組成物を示すが、最も好ましい方法においてすべての性質を有するわけではない、本発明の実施態様を例示する。これらの配合物は硬化あるいは現像においてはより好ましくはないかもしれず、又はエッチング工程の間によ

り不安定な性質を示し得る。

【０１２４】

表６に与えられた配合物は、実施例Iにおいて使用されたのと同じ添加剤及び光開始剤を有する。実施例Iと実施例XVIII～XXIIとの差は、表６において示されるように、成分A及び成分Bである。

【０１２５】

【表６】

表6

成分	組成物	MW	Tg	酸価	実施例 XVIII	実施例 XIX	実施例 XX	実施例 XXI	実施例 XXII
CarbosetGA 1160	St- Ac	7000	120	220	37.7	39.5	37	36.6	8.1
Elvacite 2669	MMA/EA/MAA	60,000	70	124	30.1				13.9
CAP-UV-100	CAP/MA	18,000	120	80	7.5	7.8	7.2	14.7	8.8
Joncryl 690	St- Ac	16,500	102	240		30.3	29.1	22	
Joncryl 671	St- Ac	17,250	128	212					43.8
SR-368					18.2	16.8	4.3	4.3	4.5
TMPTA					2.1	5.6	18.5	18.5	0
SR-349					4.5		3.9	3.9	4.4
SR-399									16.5

【０１２６】

実施例XVIII及び実施例XIXは、成分Bにおける液状化合物モノマー（TMPTA）の低い量のために、むしろ遅い硬化、また遅い現像を示す。

実施例XXは、完全な硬化及び現像、高いTgを示すが、重合性バインダーの高い量のためにエッチング溶液中ではより不安定な性質を有し、むしろ高い酸価（２４０mgKOH／ｇ）を有し、そのことは粉体フォトレジストの高い酸価をもたらした（１３９mgKOH／ｇ）。

実施例XXI。低い酸価を有する酢酸プロピオン酸セルロース（CAP-UV-100）の量を増やすことは前の配合物(実施例XX)を改善しないが、低い酸価の成分の高い量のために、現像をずっと遅くした。

【０１２７】

実施例XXII。成分Bにおいて、高い粘度を有する化合物(SR－３９９)の相対的に高い量の使用は、現像を遅くした。

全ての試験結果は表７にまとめられた。

【０１２８】

【表７】

表7 酸価および高MWバインダーの存在がフォトレジストの性質に及ぼす影響

実施例番号	I	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII
酸価	127	113	113	120	123	123	123	130	134	124	112	151	139	135	123
高MWポリマー, %	0	27	27	30	13	13	13	0	13.6	12.2	27	0	0	0	12.7
粉体のTg, DMA	61	44	44	41	60	64	72	69	64	60	NA	NA	55	55	83
硬化	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	S	S	G	G	G
現像	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	S	S	G	S	S
エッチング	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	NA	NA	B	B	G

G = 良好
S = 遅い
B = 悪い
NA = 分析されず

【０１２９】

実施例XXIII～XXV

フュームドシリカ（Cab-O-Sil TS ５３０）が実施例XIVの組成物に異なる量において添加された。粉体を１，７，１４日間、３５℃において保存した後、粉体の流動性が測定された。実験の結果は表８において列挙される。

【０１３０】

【表８】

表8

実施例		実施例 XIV	実施例 XXIII	実施例 XXIV	実施例 XXV
Cab-O-Sil TS 530 の重量%		0	0.1	0.5	1
温度	日数	配合物安定性*			
35°C	0	1	1	1	1
35°C	1	2	2	2	2
35°C	7	2	2	2	2
35°C	14	4	3	2	2

説明：*

-

1- 自由な流動する粉体

2- 大きいあるいは小さい塊、単に粉体を振るだけで容易に粉砕可能

3 - より強い塊、トングサプレッサーで混合する必要あり

4 – 3より強く凝集された粒子、分離するのはより困難

【図面の簡単な説明】

【０１３１】

【図１】ＥＭＢ装置の例

【符号の説明】

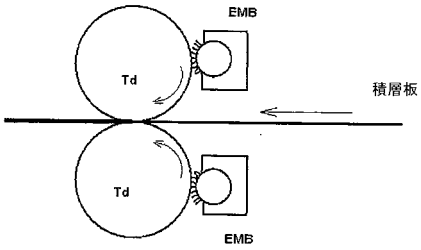
【０１３２】

ＥＭＢ　電磁ブラシ

Ｔｄ　転写ドラム

【図１】

図１



【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
8 May 2003 (08.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/038527 A1

(51) International Patent Classification⁷: G03F 7/16, 7/027, 7/031, 7/033, 7/032, 7/035

(21) International Application Number: PCT/NL02/00691

(22) International Filing Date: 30 October 2002 (30.10.2002)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
60/330,806 31 October 2001 (31.10.2001) US
60/355,794 12 February 2002 (12.02.2002) US

(71) Applicant *(for all designated States except US)*: **DSM N.V.** [NL/NL]; Het Overloon 1, NL-6411 TE Heerlen (NL).

(72) Inventors; and

(75) Inventors/Applicants *(for US only)*: **BINDA, Paul, Herman, Guillaume** [NL/NL]; Meppelerdiep 5, NL-8032 TB Zwolle (NL). **BRATSLAVSKY, Svetlana, Alexandra** [US/US]; 628 Congdon Ave., Elgin, IL 60120 (US). **MISEV, Tosko, Alexandar** [NL/US]; 1568 Branford Lane, Naperville, IL 60540 (US). **SCHMID, Steven, Robert** [US/US]; 1606 Brittany Lane, Box1606 RFD, Long Grove, IL 60047 (US). **VAN DEN BERG JETHS, Robert** [NL/NL]; Ordermolenweg 37, NL-7312 SC Apeldoorn (NL).

(74) Agent: **RENKEMA, Jaap**; DSM Patent & Trademarks, P.O. Box 9, NL-6160 MA Geleen (NL).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
with international search report
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 03/038527 A1

(54) Title: UV CURABLE POWDER SUITABLE FOR USE AS PHOTORESIST

(57) Abstract: The invention relates to a radiation curable powder photoresist composition comprising the components A a polymer, B a reactive compound having compound having unsaturated groups and C a free radical photoinitiator, wherein the powder photoresist composition is soluble in a developer and wherein the powder photoresist composition has a Tg between 40° and 120° C.

UV CURABLE POWDER SUITABLE FOR USE AS PHOTORESIST

Technical Field of the Invention:

The invention relates to a UV curable powder composition suitable as for example a photoresist composition (or photoresist), photodielectric or photo-definable buried passive material , to a method of application of the powder composition to a substrate and to substrates having a layer of UV-cured powder composition like for examples printed circuit boards. More particularly, this invention relates to a UV curable powder suitable for use as an image photoresist that may comprise high Tg polymeric binders, a reactive component or mixture of reactive components having unsaturated groups and photoinitiators. The powder may be applied to a substrate by an electromagnetic brush. The new UV curable powder applied by electromagnetic brush is particularly useful as a photoresist for the manufacture of printed circuits.

Background of the Invention:

Printed circuit boards (PCBs) are prepared in the state of the art using photo-imaging technology. Panel plating also referred to as tent and etch, is a preferred method of preparingPCBs and contains a number of consequent steps: a photoresist composition is applied to a substrate, for example a flexible or rigid substrate comprising a copper surface; the board is exposed to actinic radiation through a mask (e.g. a film with a negative image pattern) or to a laser beam for direct imaging to selectively react (for example crosslink) the photoresist composition which makes up the desired circuit pattern; the exposed board is developed by (for example) spraying with a water-alkaline solution to remove the unreacted photoresist composition; the copper which is no longer covered by photoresist composition is etched from the substrate by means of cupric chloride or ammonium chloride and at last preferably the reacted photoresist composition is stripped from the remaining copper to provide the printed circuit board.

In an alternative method for forming PCBs, a process known as pattern plating is useful. Here a photoresist composition is applied to a substrate, like for example a flexible or rigid substrate comprising a copper surface; the board is exposed to actinic radiation through a mask (e.g. a film with a positive image pattern) or to a laser beam for direct imaging to selectively react (for example crosslink) the photoresist composition comprising substrate surface; the exposed board is developed

by (for example) spraying with a water-alkaline solution to remove the unreacted photoresist composition followed by selectively exposing the underlying copper plating; copper onto the exposed copper surface preferably building copper to the top most surface of the resist plating; a tin layer onto the plated copper; stripping the reacted photoresist composition from the PCB surface exposing all copper that is not covered by the tin cover layer; etching the exposed copper by means of cupric chloride or ammonium chloride; and lastly removing the tin layer with a selective etchant.

In a further useful application of photo-imaging technology, photoresist type materials are useful as photodielectric layers as useful layers in building additional layers of circuitry in a multi layer PCB, or as useful layers in forming capacitive planes for forming thin film capacitors. Initially a photodielectric material is applied to a circuit pattern effectively covering all the circuit traces and pads. The dielectric layer is exposed through a positive image mask, where the image consists of dots positioned corresponding to required electrical though connections in the photodielectric. Exposure and development, by (for example) spraying with a water-alkaline solution to remove the unreacted photoresist composition, forms vias to the underlying circuit patterns. Circuits can be placed in the vias and on the surface of the dielectric following the tent and etch process or the pattern plating process listed above. In addition, the photodielectric approach can be repeated creating a multi layer stack of interconnected circuits.

One of the most critical steps in the production of the PCBs using photo-imaging technology is obtaining circuits with high resolution, i.e. sharp images with 2 to 3 mil lines and spaces. Presently, the most commonly used photoresists are dry film photoresists and liquid UV curable materials.

Dry film photoresists currently comprise the dominant share of primary image resists used worldwide in the manufacture of printed circuit boards. Some excellent reviews of the technology and market data associated with photoresists are contained in Imaging 2000™, published by The Quantum Performance Group, LLC in January 2001 and Printed Circuits Handbook, Fourth Edition, edited by

Clyde Coombs, Jr.

A conventionally used dry film photoresist contains a carrier film layer (usually made from a polyester film), a photopolymerizable composition and a protective polyethylene cover film. This dry film photoresist is prepared by applying the photopolymerizable composition in the presence of a solvent to the carrier film. After evaporation of the solvent, the protective polyethylene cover film is used to seal the photopolymerizable composition. The carrier and cover films must be uniformly flat and even in thickness. The cover film must be free of gel particles and other physical defects that can affect the film.

Application and processing of the dry film photoresist take place by stripping off the polyethylene cover film of the photopolymerizable composition, followed by lamination to a substrate like for example copper clad laminates. The carrier sheet remains on the resist through photoexposure and is removed prior to developing the resist.

These dry film photoresists have a number of drawbacks. The carrier sheet must be optically clear and transparent to the actinic radiation applied through the phototool, and also clear and transparent to the laser for direct imaging. Use of these photoresists creates a substantial waste of polyethylene and polyester films. A limitation exists in obtaining thin layers between the carrier and protective films, which sets limitations on the resolution of the PCB to be obtained. The polyester protective film causes light scattering, which also decreases the sharpness of the image and resolution. Moreover the adhesion of the photopolymerizable composition to the copper surface is sub-optimal.

The application and processing of liquid photoresists takes place by dip, spray, roller coat, electrophoretic or curtain coat deposition of the liquid composition on a copper surface, followed by UV exposure, removal of the unexposed liquid photoresist by an alkaline solution and etching of the unprotected copper surface. One of the disadvantages of a liquid photoresist is the difficulty in obtaining reproducible and consistent thin layers by existing techniques. Another disadvantage is the required use of very expensive application equipment.

The use of liquid photoresist also has a number of disadvantages: the liquid photoresists usually contain volatile organic solvents or diluents that need to be evaporated to form a dry (tack-free) coating on the board. Many disadvantages can be envisioned with this process, like for example the need to employ expensive recovery systems, acquire environmental permitting, and secure proper protection from fire hazards. After the solvent evaporation a thin layer of unprotected photoresist is

formed. It may still contain traces of solvents and is easily damaged by stacking, transport systems and handling between processing steps.

If the coating composition contains no volatile solvent or diluents, as in the case of compositions containing liquid photopolymerizable diluents, the disadvantages of the use of volatile solvents or diluents are, to a large extent, overcome. However, in this latter case, the photopolymerizable liquid diluents have the disadvantage that it is virtually impossible to obtain a dry (tack-free) coating. A dry or tack-free coating is most desirable since it makes possible the use of an appropriate patterned mask (commonly a photographic negative) in contact with the layer of photopolymerizable material, thereby making it possible to obtain high resolution and definition, a matter of increasing importance with increasing miniaturization and complexity of printed circuits.

US patent 4,894,317 discloses a third method of forming a printed circuit. This method comprises coating a powder composition on a copper foil plated insulative plate. The powder composition consists of a reactive polymer having 0.5 to 5 polymerizable unsaturated groups per 1000 of number average molecular weight. The powder coating can be applied by a fluidized bed technique, an electrostatic method, an electrophoretic deposition method, or a spray coating. The powder coating composition is heat fused on the isolative plate and then cured by UV light "through a circuit pattern mask, preferably while it is in the fused liquid state to obtain a resist film." Cure of a photoresist in the liquid state through a photomask without protective coatings means that non-contact printing should be used, which will result in lower resolution than contact printing. Furthermore it is very difficult to develop these powder compositions, using water-alkaline solutions. Such formulations require extended development times. Longer development times often lead to degradation of the cured part of the resist.

Furthermore disadvantages of these methods of application of the powder to the copper containing plate are the relatively low speed of the powder application and the limitation in the minimum film thickness and film thickness uniformity that can be obtained

Object of the invention

It is an object of the present invention to provide a UV curable powder suitable for use as an image photoresist in an imaging process.

Another object of the invention is to obtain powder that remains stable during storage. A further object is to obtain a powder photoresist that does not

stick to the photomask or phototool during the photoimaging process.

It is an object of the present invention to provide a UV curable powder composition which can be used as a photoresist in solid state and which has a non-sticky dry surface that allows intimate contact with a photomask without a need for a protective layer.

It is also an object of the present invention to provide a photoresist that allows the preparation of a printed circuit board having a very high resolution.

Another object is to provide photoresists that reduce the amount of waste materials in the process of making PCBs.

Still another object is to provide an improved method for applying the photoresist onto a substrate. This method may be used in a very efficient way, using high speed and being operated in a continuous manner, while yielding a high quality and uniform thin layer of photoresist on the copper surface.

Another object of the invention is to provide a method that allows application of thin films of photoresist on a substrate in a reproducible and consistent manner.

Another object is to provide a process for applying a powder on a substrate that offers the possibility of treating large surface areas simultaneously, without size limitation to improve the efficiency for printed circuit fabricators.

Detailed Description of the Invention

The present invention relates to a radiation curable powder photoresist composition comprising the components

A a polymer,
B a reactive compound having unsaturated groups
C a free radical photoinitiator

wherein the powder photoresist composition is soluble in a developer and wherein the powder photoresist composition has a Tg between 40 and 120 °C.

A different embodiment of the present invention is a radiation curable powder photoresist composition comprising the components

A a polymer, having a Tg of at least 70 °C and having a functional group that enables the polymer to be soluble in a water alkaline developer solution
B a reactive compound having unsaturated groups
C a free radical photoinitiator

wherein the powder photoresist composition has at least one of the following properties

I an acid value between 90 and 135 mg KOH/g
II a Tg between 40 and 120 °C or
III a ratio of components A and B between 2.5 and 3.3

It is preferred that component A is able to be developed or dissolved by a suitable developer, when the powder compositions has not been irradiated with UV radiation. Non limiting examples of suitable developers are a water-alkaline solution, supercritical carbondioxide or an organic solvent.

A particularly preferred class of polymeric binders A is one which is developable using an aqueous alkaline solution (thereby making it possible to wholly avoid the use of organic solvents in the process of the invention).

In principle, the instant invention is not limited to the use of any particular polymeric binder. Examples of suitable polymeric binders are thermoplastics materials based on polyacrylates, styrene-acrylic polymers, cellulose-acetate butyrate (propionate) derivatives, polyvinyl alcohol or polyvinylpyrrolidone. Component A may also comprise a thermoset polymer. Preferably component A comprises a mixture of polymers.Specific combinations of polymers with a range of number average molecular weights (MW) are desirable in order to improve the development process. Formulations with high MW polymers are more stable in etching solution and may have higher acid numbers and still withstand etching. Preferably the MW of the polymers does not exceed 60,000, in order to avoid too high viscosity after softening and less favourable conditions to prepare the powder composition by for example extrusion. Preferably the MW of the polymeric binders is higher than 1000, more preferably higher than 3000.

The preferred chemical composition of component A may change depending on the specific developer used. Where the developer is a water-alkaline solution, the following preferred embodiments may be described. Component A may contain vinyl addition polymers containing free carboxylic acid groups, which are preferably prepared from styrene or one or more alkyl acrylates and of one or more α,β-ethylenically unsaturated carboxylic acids. Suitable alkyl acrylates for use in preparing these polymeric binders include methyl acrylate, ethyl acrylate, propyl acrylate, butyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl methacrylate and butyl methacrylate. Suitable α,β-ethylenically unsaturated carboxylic acids include acrylic acid, methacrylic acid, crotonic acid and maleic acid or anhydride. Specific examples of a polymer compound present in component A are a copolymer of vinyl acetate and crotonic acid, a terpolymer of ethyl acrylate, methyl methacrylate and acrylic acid, or cellulose acetate succinate, as well as toluene sulfonamide-formaldehyde resin, a

copolymer of methyl methacrylate and methacrylic acid, a copolymer of methyl methacrylate, ethyl acrylate and methacryloxyethyl hydrogen maleate, a terpolymer of vinyl chloride, vinyl acetate and maleic acid, a copolymer of styrene and maleic anhydride or a terpolymer of methyl methacrylate, ethyl acrylate and methacrylic acid. Further specific compounds that may be used in the present invention are multi-component binders containing a combination of three or four different molecular weight polymers chosen from styrenated acrylic polymers (for example Joncryl-671, -690, and –694 from S.C. Johnson Polymer and Carboset GA-1160, -1161, -1162, and –2299 from B.F. Goodrich), acrylic resins (for example Carboset GA-526 from B.F. Goodrich and Elvacite-2669, 2965, 2900, 4004 and 2776 from Ineos Acrylics), Cellulose Acetate Propionate CAP-UV-100 from Eastman Chemical Company, and the reaction product of an epoxy cresol novolak resin (like for example Quatrex 3710) with acrylic acid.

Preferably the component A does not contain large amounts of polymeric binders having an acid number below about 75 mg KOH/g when a water-alkaline developer is used. Preferably the amount of polymeric binder having an acid number of about 75 mg KOH/g or lower does not exceed 10 % by weight relative to the total composition in order to secure optimal development.

Preferably the polymers contain carboxyl and / or hydroxyl functionality and have a high Tg in the range of 70-130 °C and an acid number from 80 to 240 mg KOH/g to afford good development by water-alkaline solution.

The amount of component A preferably ranges from about 55 to 85 % by weight relative to the total composition. More preferably, the amount of component A ranges from 60 to 70 % by weight, relative to the total composition.

An other embodiment of the instant invention is a composition which is used in combination with supercritical carbondioxide as developer. In that case the molecular weight of the polymers that may be used as compound A may range from 1,000 to 100,000, preferably between about 3,000 and about 60, 000. The Tg of component A is preferably in the range from 70-130°C. The acid number of component A may preferably range from about 0 to about 50 mg KOH/g, more preferably between 0-30 mg KOH/g, when supercritical CO_2 is used as developer.

Additional examples of polymers suitable to be used as component A in combination with supercritical CO_2 as developer include vinyl or acrylic polymer; polyester; polyether; unsaturated polyester prepared by the use of an unsaturated polybasic acid;; polyurethane; melamine resin; oil-modified alkyd resin and oil-modified aminoalkyd resin; and silicone-modified resin; polyacrylate and α-alkyl polyacrylate esters, e.g., polymethyl methacrylate and polyethyl , polyvinyl esters, e.g., polyvinyl

acetate, polyvinyl acetate/acrylate, polyvinyl acetate/methacrylate and hydrolyzed polyvinyl acetate; ethylene/vinyl acetate copolymers; polystyrene polymers and copolymers, e.g., with maleic anhydride and esters; vinylidene chloride copolymers, e.g., vinylidene chloride/acrylonitrile; vinylidene chloride/methacrylate and vinylidene chloride/vinyl acetate copolymers; polyvinyl chloride and copolymers, e.g., polyvinyl chloride/acetate; saturated and unsaturated polyurethanes; synthetic rubbers, e.g., butadiene/acrylonitrile, acrylonitrile/butadiene/styrene, methacrylate/acrylonitrile/butadiene/styrene copolymers, 2-chlorobutadiene-1,3 polymers, chlorinated rubber, and styrene/butadiene/styrene, styrene/isoprene/styrene block copolymers; high molecular weight polyethylene oxides of polyglycols having number average molecular weights form about 4,000 to 1,000,000; epoxides, e.g., epoxides containing acrylate or methacrylate groups; copolyesters, e.g., those prepared from the reaction product of a polymethylene glycol of the formula $HO(CH_2)_nOH$, where n is a whole number 2 to 10 inclusive, and (1) hexahydroterephthalic, sebacic and terepthalic acids, (2) terephthalic, isophthalic and sebacic acids, (3) terephthalic and sebacic acids, (4) terephthalic and isophthalic acids, and (5) mixtures of copolyesters prepared from said glycols and (i) terephthalic , isophtalic and sebacic acids and (ii) terephthalic, isophthalic, sebacic and adipic acids; nylons or polyamides, e.g., N-methoxymethyl polyhexamethylene adipamide; cellulose esters, e.g., cellulose acetate, cellulose acetate succinate and cellulose acetate butyrate; cellulose ethers, e.g., methyl cellulose, ethyl cellulose and benzyl cellulose; polycarbonates; polyvinyl acetal, e.g., polyvinyl butyral, polyvinyl formal; polyformaldehydes.

Component B contains at least one reactive compound having one or more unsaturated groups. The one or more reactive compounds preferably are monomeric or oligomeric compounds. Examples of unsaturated groups are acrylate and methacrylate groups. Preferably, the unsaturated groups are acrylate groups.

Examples of reactive compounds are monomers or oligomers having 1 to 6 acrylic functional groups or compounds like styrene. Suitable unsaturated monomeric compounds which can optionally be used in combination with other monomers include: t-butyl acrylate and methacrylate, 1,5-pentanediol diacrylate and dimethacrylate, N,N-diethylaminoethyl acrylate and methacrylate, ethylene glycol diacrylate and dimethacrylate, 1,4-butanediol diacrylate and dimethacrylate, diethylene glycol diacrylate and dimethacrylate, 1,3-propanediol diacrylate and dimethacrylate, decamethylene glycol diacryalte and dimethacrylate, 1,4-cyclohexanediol diacrylate and dimethacrylate, 2,2-dimethylopropane diacrylate and dimethacrylate, glycerol

diacrylate and dimethacrylate, tripropylene glycol diacrylate and dimethacrylate, glycerol triacrylate and trimethacrylate, trimethylolpropane triacrylate and trimethacrylate, pentaerythritol triacrylate and trimethacrylate, polyoxyethylated trimethylolpropane triacrylate and trimethacrylate, 2,2-di(p-hydroxyphenyl)-propane dimethacrylate, triethylene glycol diacrylate, polyoxyethyl-2,2-di-(p-hydroxyphenyl)-propane dimethacrylate, di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl) ether of bisphenol-A, di-(2-methacryloxyethyl) ether of bisphenol-A, di-(3-acryloxy-2-hydroxypropyl) ether of bisphenol-A, di(2-acryloxyethyl) ether of bisphenol-A, di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl) ether of tetrachloro-bisphenol-A, di-(2-methacryloxyethyl) ether of tetrachloro-bisphenol-A, di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl) ether of tetrabromo-bisphenol-A, di-(2-methacryloxyethyl) ether of tetrabromo-bisphenol-A, di-(3-methacryloxy-2-hydroxypropyl) ether of 1,4-butanediol, triethylene glycol dimethacrylate, polyoxypropyltrimethylol propane triacrylate, butylene glycol diacrylate and dimethacrylate, 1,2,4-butanetriol triacrylate and trimethacrylate, 2,2,4-trimethyl-1,3-pentanediol diacrylate and dimethacrylate, 1-phenyl ethylene-1,2-dimethacrylate, diallyl fumarate, styrene, 1,4-benzenediol dimethacrylate, 1,4-diisopropenyl benzene, and 1,3,5-triisopropenyl benzene.).

Other examples of multifunctional acrylate compounds are aliphatic polyfunctional (meth)acrylates like, for example, the triacrylates and trimethacrylates of hexane-2,4,6-triol, glycerol, or 1,1,1-trimethylolpropane, ethoxylated or propoxylated glycerol, or 1,1,1-trimethylolpropane and hydroxy group-containing tri(meth)acrylates which can be obtained by the reaction of triepoxy compounds, such as, for example, the triglycidyl ethers of the mentioned triols, with (meth)acrylic acid.

It is also possible to use hexafunctional urethane (meth)acrylates. Those urethane (meth)acrylates are known to the person skilled in the art and can be prepared in known manner, for example by reacting a hydroxy-terminated polyurethane with acrylic acid or methacrylic acid, or by reacting an isocyanate-terminated prepolymer with hydroxyalkyl (meth)acrylates to follow the urethane (meth)acrylate. Also low viscosity oligomers like ethoxylated2 bisphenol A dimethacrylate (SR-348) and ethoxylated3 bisphenol A diacrylate (SR-349) can be used as a part of the component B. Low viscosity oligomers, preferably multifunctional, as supplied by Cognis, can be used as a part of component B. Examples of such low viscosity oligomers are Photomer 6173, 5018, 6019, 4028, RCC 13-429, RCC 13-430, RCC 13-432 and RCC 12-891. The most preferred of these are Photomer 5018 and RCC 13-429.

More preferable, component B comprises 2-4 functional monomers.

Examples of preferred 2-4 functional acrylic monomers are for example liquid monomers , like for example trimethylolpropane triacrylate (SR-351), pentaerythritol tetraacrylate (SR-295), bistrimethylolpropane tetra-acrylate, pentaerythritol monohydroxytri(meth)acrylate and dipentaerythritolpentaacrylate (SR 399) or solid monomers, like for example tris (2-hydroxy ethyl) isocyanurate triacrylate (SR-368), cyclohexane dimethanol diacrylate (CD406) and cyclohexane dimethanol dimethacrylate (CD401).

Preferably component B is a mixture of at least two reactive compounds. The mixture is preferably a combination of liquid and solid reactive compounds at a temperature of 20 °C in order to provide a powder photoresist with the ability to cure at room temperature, to be developed by a water alkaline solution with a high resolution and to maintain a sufficient powder stability. More preferably component B contains a liquid component at 20 °C and a solid or waxy component having a melting point of at least 35 °C, preferably at least 45 °C.

Preferably the amount of component B ranges between about 15 and about 45 % by weight of the total composition. More preferably, the amount ranges between about 20 and about 27% by weight.

More preferably the component B contains between 12 and 22 % by weight relative to the total composition of reactive liquid monomers in order to obtain sufficient cure at room temperature and to achieve the preferred final properties of the photoresist. Such a resist may have the right balance between the ability of the cured photoresist to withstand the developing and etching process and the ability of the uncured photoresist to develop efficiently. Moreover the powder will have a sufficient storage stability.

Most preferably, the component B contains between 15 and 20 % by weight of a liquid reactive compound and between about 3 and 8 % by weight of at least one solid or waxy reactive compound having a melting point higher than 35 °C, preferably higher than 45 °C.

Component C is a photoinitiator that forms active radicals upon irradiation with light. In principle any photoinitiator may be used in the present invention. Preferably, the photoinitiator is sufficiently stable at elevated temperatures, to allow for the mixing of components A, B and C in an extrusion step. Preferably the photoinitiators used in the compositions are those active under actinic light and thermally inactive at 185°C or below. Examples of suitable photoinitiators include 2-ethylanthraquinone, phenanthraquinone; 2,4,5-triarylimidazole dimers such as 2-(o-chlorophenyl)-4,5-diphenylimidazole dimer, 2-(*o*-chlorophenyl)-4,5-di(*m*-

methoxyphenyl) imidazole dimer, 2-(*o*-fluorophenyl)-4,5 – diphenylimidazole dimer, 2-(*p*-methoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazole dimer, 2,4-di(*p*-methoxyphenyl)-5-phenylimidazole dimer, 2-(2,4-dimethoxyphenyl)-4,5-diphenylimidazole dimer, 2-(*p*-methylmercaptophenyl) – 4,5 – diphenylimidazole dimmer; vicinal ketaldonyl compounds, such as for example, diacetyl and benzil; alpha-ketaldonyl alcohols, such as for example benzoin and pivaloin; acyloin ethers, e.g., benzoin methyl and ethyl ethers; alpha-hydrocarbon substituted aromatic acyloins ; unsubstituted polynuclear quinones, such as, 9,10-anthraquinone; 1-chloroanthraquinone, 2-chloroanthraquinone, 2-methylanthraquinone; 2-ethylanthraquinone; 2-tert-butylanthraquinone; octamethylanthraquinone; 1,4-naphthaquinone; 9,10-phenanthraquinone; 1,2-benzanthraquinone; 2,3-benzanthraquinone; 2-methyl-1,4-naphthaquinone; 2,3-dichloronaphthaquinone; 1,4-dimethylanthraquinone; 2,3-dimethylanthraquinone; 2-phenylanthraquinone; 2,3-diphenylanthraquinone; sodium salt of anthraquinone alpha-sulfonic acid; 3-chloro-2-methylanthraquinone; 7,8,9,-10-tetrahydronaphthacenequinone; 1,2,3,4-tetrahydrobenz(a) anthracene-7,12-dione.

Preferably free radical photoinitiators may be chosen in such a way that they cover the entire emission spectra of the UV lamp. It is most preferable to use a combination of photoinitiators, including those suggested by Ciba for photoresists, colored coatings, inks and for powder coatings like for example Irgacure 907 with ITX(isopropyl thioxanthone)-triplet sensitizer, Irgacure 819, Irgacure 2959 and Irgacure 184. Preferably, solid photoinitiators that do not decrease the Tg of the final powder photoresist formulation may be used.

Preferably the amount of photoinitiators is between about 0.1 and about 15 % by weight. More preferably, the amount of photoinitiators is between about 3 and about 8 % by weight, relative to the total composition.

Additives

In addition to components A, B and C also additives may be added to the composition. Examples of additives include colorants like for example dyes and pigments, thermal polymerization inhibitors, antioxidants, plastisizers, adhesion promoters and flow agents. Suitable colorants will preferably be compatible with the photosensitive compositions and not interfere appreciably with the photosensitivity of the composition. The following specific compounds are illustrative examples of such colorants: Fuchsine (C. I. 42510); Auramine Base (C. I. 4100B); Calcocid Green S (C. I. 44090); Para Magenta (C. I. 42500); Tryparosan (C. I. 42505); New Magenta (C. I. 42520); Acid Violet RRH (C. I. 42525); Red Violet 5RS (C. I. 42690); Nile Blue 2B (C. I.

51185); New Methylene Blue GG (C. I. 51195); C. I. 51195); C. I. Basic Blue 20 (C. I. 42585); Iodone Green (C. I. 42556); Night Green B (C. I. 42115); C. I. Direct Yellow 9 (C. I. 19540); C. I. Acid Yellow 17 (C. I. 18965); C. I. Acid Yellow 29 (C. I. 18900); Tartrazine (C. I. 19140); Supramine Yellow G (C. I. 19300); Buffalo Black 10B (C. I. 27790); Napthalene Black 12R (C. I. 20350); Fast Black L (C. I. 51215); Ethyl Violet (C. I. 42600); Pontacyl Wood Blue BL (C. I. 50315); Pontacyl Wood Blue GL (C. I. 52320). (Numbers were obtained from the second edition of Color Index.) Dyes that are solid at room temperature are preferred.

Thermal polymerization inhibitors may also be present in the preferred compositions. Examples of inhibitors include compounds like p-methoxyphenol, hydroquinone, alkyl and aryl-substituted hydroquinones, quinines, tert-butyl catechol, pyrogallol, copper resinate, naphthylamines, betanaphtol, cuprous chloride, 2,6-di-tert-butyl p-cresol, 2,2-methylenebis-(4-ethyl-6-t-butylphenol), phenothiazine, pyridine, nitrobenzene, dinitrobenzene, chloranil, aryl phosphates, and aryl alkyl phosphates.

Solid inhibitors are preferred. All additives can be used in ranges recommended in the literature for powder coatings, dry film photoresists or by the additive's producers.

Adhesion promoters may be used to enhance adhesion of the photoresist to the metal. An example of a very suitable adhesion promoter is benzotriazole. This adhesion promotor may be used in an amount from 0.001 to 1 % by weight, preferably between 0.1 and 0.4 % by weight.

Flow agents may be used in the composition of the invention. Examples of flow agents include , BYK-361, BYK-356, and BYK-359. They can be used in amounts between about 0.001 and about 1 % by weight. Various grades of Modaflow or other similar flow agent types can also be employed.

Antioxidants may also be preferably used. Examples of antioxidants include triphenylphosphine, triphenylphosphite, Irganox 1010 and Irganox 1035.

Fillers may also be added to the compositions. Examples of such fillers are mica, alumina, gypsum, talk, TiO_2, chalk, powdered quartz, cellulose, kaolin, ground dolomite, wollastonite, diatomaceous earth, silica (like for example a fumed silica like Aerosil, Art Sorb, Baykisol, Bindzil, Biogenic silica, Britesorb, Cab-O-Sil, Celatom, Celite, Clarcel, Colloidal silica, Decalite, Diamantgel), Barium Titanates, hollow glass or ceramic spheres, alumina modified with amines having a long chain length, bentones, powdered polyvinyl chloride, polyolefins or amino plastics. Addition of silicas like aerosil or Cab-O-Sil to the powder, for example after preparation of the

powder, may improve the flowability of the powder (the ability of the powder particles to move freely, fluidize) and/or the shelf life of the powder even at elevated temperatures like for example 35 °C. Examples of preferred silicas for improvement of the powder are fumed silicas like aerosil from Degussa, like for example Aerosil R-202, R200 or R972, or surface treated silica, like for example Cab-O-Sil ® TS 530 from Cabot Corporation.

The additives may be used in amounts from about 0.1 to about 15 % by weight. Preferably the total amount of additives ranges between about 1 and about 5 % by weight, relative to the total composition. The amount of aerosil that may preferably be applied after extrusion and optionally milling and sieving the composition of the present invention is preferably present in an amount between 0.01 and 5 wt% relative to the weight of the extrudate.

Composition properties

The usefulness of photopolymerizable compositions for powder resists, which become solid films after application to a substrate preferably containing a copper surface, depends on the proper balance of several properties such as: ability to cure under UV light, developability, aabsence of tackiness, resistance to etching solution, sufficient adhesion to substrate and flexibility. These properties will be achieved when the photoresist satisfies at least one of the properties I-III. Preferably at least two properties are satisfied. More preferably all properties I-III are satisfied.

The first property is a requirement for the composition to have an acid value between about 90 and about 135 mg KOH/g, measured according to ASTM D-1639.

Formulations having high acid numbers (>135 mg KOH/g), or having components with high acid numbers (>240 mg KOH/g), are generally unstable in developing and etching solutions and are therefore less preferred.

A second preferred property of the composition is to be a solid. This may be described by the fact that the composition has a Tg between about 40 and about 120 °C, measured with DMA according to the experimental part of the specification. More preferably the Tg of the composition is between 50 and 70 °C.

A third preferred property of the composition is that the ratio of component A to component B preferably is between 2.5 and 3.3. This may result in the preparation of a preferred non-sticky powder that has sufficient reactivity to be cured under UV light.

Preparation of the powder composition

The powder composition contains several components varying in physical state and physical properties. Preferably all components are premixed and the resulting mixture may be extruded at a temperature between for example 120 – 170 °C in order to obtain a uniform mixing of component A with component B and C and other optional additives. Any suitable way of mixing all components may however be applied. After mixing all components, a milling and sieving step may be applied to obtain a uniform particle size distribution. An example of a suitable method for milling the extruded composition is a method of grinding with the use of a jet-mill apparatus.

Method of applying photoresist onto a substrate

A preferred method of application of powder particles to a substrate is done by means of an electro-magnetic brush (EMB). This method is characterized in that powder particles are first charged by friction or induction in the presence of magnetic or non-magnetic particles, are next transported and then applied to the substrate, or alternatively that powder particles are applied to a transfer medium and subsequently transferred to the substrate, by means of an electric field between the substrate, respectively the transfer medium, and the means of transport, where after the powder photoresist composition is fused and the powder photoresist adheres to the substrate.

If a transfer medium is used, the powder particles are first applied to the transfer medium by means of an electric field, transported to the substrate by the transfer medium and then applied to the substrate by, for example, electrical, electrostatic or mechanical forces.

Generally, the median particle size (by volume) of the powder photoresist particles $X_{50,3}$ (as defined according to the description and notation at pages 12-14 of Mechanische Verfahrenstechnik by Prof. Rumpf (Carl Hansen Verlag, 1975)) can be for example below about 200 μm, and preferably, between about 5 and 60 μm.

The selection of the particle size depends on for example the desired final photoresist thickness for a given application.

The particle size distribution can be as broad as it is in conventional powder paint technology. Preferably, the particle size distribution is relatively narrow. More preferably, the ratio $X_{75,3}:X_{25,3} < 3$ (according to the definition in the aforementioned Rumpf), since the efficiency of the EMB-development step may vary with the particle size.

Carrier particles can be either magnetic or non-magnetic. Preferably, the carrier particles are magnetic particles. It is one of the advantages of the EMB process that it is possible to apply particles having median particle sizes between about 5-30 μm. It is very difficult to apply these particles with conventional spray guns.

Suitable magnetic carrier particles have a core of, for example, iron, steel, nickel, magnetite, γ-Fe_2O_3, or certain ferrites such as for example CuZn-, NiZn-, MnZn- and Ba ferrites. These particles can be of various shapes.

Exemplary non-magnetic carrier particles include glass, non-magnetic metal, polymer and ceramic material.

Generally, the carrier particles have a median particle size between 20 and 700 μm. Preferably, the carrier particle size distribution is narrow and more preferably the ratio $X_{75,3}:X_{25,3} < 2$.

Preferably the carrier core particles are coated or surface treated with diverse organic or inorganic materials to obtain, for example, desirable electrical, triboelectrical and/or mechanical properties. Inorganic materials are described in for example US-A-4925762 and US-A-5039587. Organic coating materials include, for example, polymers having fluoro-, silicone-, acrylic-, styrene-acrylic, melamine- or urethane-group. Mixtures of these polymers can also be used. Preferably a fluoro-containing polymer is used as the carrier core particle coating.

The carrier coatings can comprise suitable fillers or additives to control for example, triboelectrical, electrical or mechanical properties of the carrier coating. For example, conductive materials such as, carbon black and metal powder, or charge controlling materials and flow improving materials can be used.

The carrier particles may be conductive (as described in for example US-A-4076857) or non-conductive.

For direct application without a transfer medium, on a metal substrate, the carrier particles should be preferably non-conductive and they should have a well-defined high resistivity of, for example, 10^9-10^{11} Ohm at 10V potential and a break-through voltage above 1,000V (measured with a c-meter supplied by Epping GmbH).

In case of use of a transfer medium the carrier particles also can be conductive or non-conductive.

An EMB-developer comprises powder photoresist particles and carrier particles. An EMB-development method is a way of developing and an EMB-development unit is a complete system comprising of, for example, an EMB-developer roller (transport medium), mixing screw(s), a supply device, blades, detectors and the

like. Other examples are described in, for example, GB-A-2097701, US-A-4147127 and US-A-4131081.

In the present invention the EMB-development method can be either one-component or two-component.

Preferably, the two-component EMB-development method, in which the carrier particles are mixed with the powder photoresist particles, is used.

Preferably, a combination of powder photoresist particles having a $X_{50,3}$ below 80 μm and a $X_{95,3}$ below 120 μm and carrier particles having a $X_{50,3}$ below 180 μm and a $X_{95,3}$ below 200 μm is used.

More preferably, a combination of powder photoresist particles having a $X_{50,3}$ below 30 μm and above 5 μm and a $X_{95,3}$ below 50 μm and carrier particles having a $X_{50,3}$ below 180 μm and above 5 μm and a $X_{95,3}$ below 200 μm is used.

In the two-component EMB-developer the amount of powder photoresist particles can be, for example, between about 1 and 50 wt.% and preferably between about 5 and about 25 wt.% (relative to the amount of EMB-developer). It is an advantage of the process according to the invention that it is possible to use powder photoresist concentrations well in excess of 10 wt.%. Consequently, the amount of carrier particles can be between about 50 and about 99% by weight (relative to the amount of EMB-developer) and preferably is between about 75 wt.% and about 95 wt.%.

The powder photoresist concentration can be controlled externally or internally in the EMB-development unit. External control can be effected by measurement of layer thickness of uncured or cured powder by, for example, optical, photothermal or dielectrical means. Internal control can be carried out in the developer station by means of powder photoresist concentration control by any suitable means like inductive control (see, for example, US-A-4147127 and US-A-4131081) or volume control.

In a two-component EMB-development method the powder photoresist particles are preferably triboelectrically charged by intensive mixing and friction with the carrier particles.

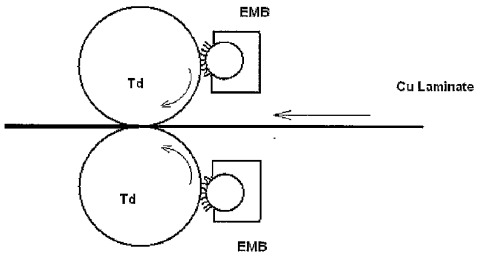
In the process according to the present invention it is also possible to use a one component EMB-development method with the carrier particles being incorporated in the powder photoresist particles as disclosed in, for example, US-A-4803143 and US-A-4543312.

In a one-component EMB-development method the particles are charged by induction or friction, depending on the selection of the powder photoresist particles.

Both one- and two-component developers can be transported by magnetic, electric and/or mechanical transport.

When two-component EMB-developers are used, the parameters which are relevant for the process (such as, for example, powder photoresist concentration, EMB-development potential and machine parameters) can be chosen depending on the application. This may lead to batch EMB-developer replacement, e.g. after certain time intervals or if certain parameters are out of a control range. Preferably, continuous EMB-developer material replenishment, as described in, for example, US-A-4614165,can be used to avoid process interruption for batch replenishment.

The EMB method allows to coat the substrate on either one or both sides. An example of a machine having this ability is shown in the figure below:



where Td indicates transfer drum.

After the application of a uniform thin layer to copper clad laminate, the powder may preferably be fused under an IR lamp or in a convection oven at 150-

180 °C. Both processes take one to three minutes in order to get a continuous layer of photoresist. The obtained copper clad laminates covered with a UV curable photoresist may be used in an imaging process to selectively cure the photoresist through the photomask.

Photoimaging

Surprisingly the photoresists according to this invention are not sticky (tacky) even at high temperature, and can be used in contact with a photomask or phototool without damaging it. Room temperature cure is also possible, but usually requires higher doses of radiation. As it is well known to those skilled in the art, contact printing gives better resolution than the projection method. Direct contact without a protective cover sheet also brings advantages to the ultimate resolution achieved.

Since free-radical initiators generally exhibit their maximum sensitivity in the ultraviolet range, the radiation source should furnish an effective amount of this radiation. Both point or broad radiation sources are effective. Such sources include carbon arcs, mercury-vapor arcs, electrodeless, microwave stimulated lamps, fluorescent lamps with ultraviolet radiation-emitting phosphors, argon glow lamps, pulsed Xenon lamps, electronic flash units and photographic flood lamps.

Development

The photopolymerizable compositions after exposure can be developed, e.g., by impingement of spray jets, with agitated immersion brushing or scrubbing to desirable images. Developers can be, for example, water alkaline solutions, supercritical carbon dioxide or organic solvents. Preferably the developer is an aqueous base, i.e., an aqueous solution of a water-soluble base in concentrations generally in the range from 0.01 to 10 percent by weight.

Suitable bases for the development include the alkali metal hydroxides, e.g., lithium, sodium and potassium hydroxide; the base-reacting alkali metal salts of weak acids, e.g., lithium, sodium, and potassium carbonates and bicarbonates; amines having a base ionization constant greater than about 1×10^{-6}, e.g., primary amines, such as benzyl, butyl and allyl amines; secondary amines, e.g., dimethylamine and benzyl methyl amine; tertiary amines, e.g., trimethylamine, and triethylamine; primary, secondary, and tertiary hydroxyamines, e.g., diethanol and triethanol amines, and 2-amino-2-hydroxymethyl-1,3-propanediol; cyclic amines, e.g., morpholine, piperidine, piperazine, and pyridine; polyamines, such as hydrazine, ethylene and hexamethylene amines; the water-soluble basic salts, e.g., the

carbonates and bicarbonates of the above amines; ammonium hydroxide and tetra-substituted ammonium hydroxides, e.g., tetramethyl-, tetraethyl-, trimethylbenzyl-, and trimethyphenylammonium hydroxides, sulfonium hydroxides, e.g., trimethyl-, diethylmethyl-, dimethylbenzylsulfonium hydroxides, and the basic soluble salts thereof, e.g., the carbonates, bicarbonates and sulfides; alkali metal phosphates and pyrophosphates, e.g. sodium and potassium triphosphates and sodium and potassium pyrophosphates; tetra-substituted (preferably wholly alkyl) phosphonium, arsonium, and stibonium hydroxide, e.g., tetramethyl-phosphonium hydroxide.

Although all of the above could be used generally, simple 1.0% K_2CO_3 solution in water at 30°C is proven to be reliable and a good developer, effective by simply spraying for 30 – 90 seconds without additional brushing.

Etching

The photopolymerized image area then serves as an excellent resist for the deep-etching processes normally encountered in the fabrication of printed circuit boards. These resists are resistant to the common etchants, e.g., ferric chloride, Baume ferric chloride and nitric acid, filling agents, and other agents commonly added to the etching mixture to control the geometry of the etch.

As most often used in industry today, solutions of copper chloride or ammonium chloride etchants demonstrated the exclusive properties of UV curable powder photoresist, made according to the present invention.

An example of an etching process is a process wherein the boards can be etched with 45° Baume ferric chloride solution at 130°F (55°C). The boards were left in the etching apparatus until the copper was completely etched away in the areas not covered by the resist image. The etched board was rinsed in water and dried, leaving the resist covered copper conducting pattern on the fiberglass board.

Stripping

The photopolymerized compositions can generally be removed by immersion in heated aqueous solutions of strong alkalies or, if desired, in proprietary stripping formulas well known in the art.

The final resolution of the printed circuit boards made according to the present invention is at least 100 micron, preferably better than 75 micron, more preferably better than 50 micron.

Examples

The invention is illustrated with examples, which however do not limit the scope of the invention.

In the examples a number of polymeric binders is used as component A. Some data on the commercially available polymeric binders used in the examples are given in table 1.

Table 1

Properties of polymeric binders

Components	Polymer type	MW	Tg,°C	Acid #, mg KOH/g
CarbosetGA 1160	styrenated acrylic polymer	7000	120	220
Elvacite 2669	acrylic resin	60,000	70	124
CAP-UV-100	Cellulose Acetate Propionate	18,000	120	80
Carboset 1162	styrenated acrylic polymer	2,700	100	220
Joncryl 690	styrenated acrylic polymer	16,500	102	240
Joncryl 671	styrenated acrylic polymer	17,250	128	212
Joncryl 694	styrenated acrylic polymer	13,700	106	200

Example I

Preparation of a Powder Photoresist 10 kg of powder photoresist was prepared by premixing all the components presented in Table 2 by the Wt.% ratio in a "Diosna" V-30 batch mixer.

Table 2

Components	Wt.%
CarbosetGA 1160	13.3
CAP-UV-100	8.2
Joncryl 694	45.2
SR-368	4.8
SR-349	4.5
SR-295	15.4
Irgacure 907	2.0
ITX	0.7
Quantacure EPD	2.2
Irgacure 819	1.2
Irgacure 2959	1.3
Benzotriazol	0.3
BYK-356	0.4
Victoria pure Blue BO	0.1
Irganox 1010	0.4

After mixing, the mixture was extruded on a Prizm Extruder at 168° C at 200 RPM. A clear extrudate was obtained without visible non- homogeneous inclusions. After cooling the extrudate, the extrudate was milled first in a hammer mill to a particle size < 3 mm and then fed into a fluidized bed mill (Condux CFS8), having a nozzle diameter of 4 mm. The material was milled with 5 bar air overpressure at 1900 rpm of the classifier wheel incorporated in the mill obtaining a powder photoresist with a median particle size of 24 µm and a $X_{75,3}/X_{25,3}$ ratio of 2.3. The obtained powder photoresist has a Tg = 61°C and an acid number = 127 mg KOH/g.

The Tg has been measured according to the following DMA procedure, which has been developed for measuring powders in an RSA-II instrument. In order to make an acceptable sample for DMA measurement, the powder was dissolved in acetone. The acetone solution was soaked into a rectangular piece of Kimwipe® paper, which had been previously cut to the dimensions of a standard sample. The rectangular pieces were then allowed to dry in air. These composites of sample and cellulose reinforcing fibers had sufficient strength to be mounted and measured. The samples were warmed briefly to 50°C to allow stretching, and then quickly cooled. The quantities E', E", and tan delta were recorded and plotted vs. temperature, and the Tg of obtained powder was determined.

Example II

Preparation of a Carrier

998 parts by weight Cu-Zn-ferrite powder, having a median particle size of 81 µm and a ratio $X_{75,3}/X_{25,3}$ of 1,32 (both measured with the laser granulometer Cilas HR 850), were dry coated with two parts by weight polyvinylidenedifluoride (Kynar 301F™) by mixing both materials in a Lödige mixer and coating the polymer on the surface of the ferrite in a rotary kiln at 200°C under Nitrogen to obtain a carrier with a median size of 80µm, a ratio $X_{75,3}/X_{25,3}$ of 1.32, a resistance of $1.1*10^{10}$ Ohm at a potential of 10V and a break-through voltage above 1,000V (both measured in a c-meter of Epping GmbH).

Example III

Preparation of EMB- developer for flexible Cu laminated substrate.

20% by weight of the powder composition made according to Example I and 80% by weight of the carrier according to Example II were brought into

the EMB- developer station OCE-2240, which is build in a prototype EMB-machine.

Total filling was 8 kg. The powder photoresist and the carrier were mixed for one minute in order to obtain an EMB-developer. The charging of the EMB-developer was measured in a Q/m of Epping GmbH, showing charge value of 15 μCoulomb / g.

Example IV Application of powder photoresist on the flexible Cu-laminated substrate

The EMB -developer station was positioned at a distance of 7.5 mm from the transfer drum of the EMB prototype. Then the flexible Cu laminated substrate useful for flexible circuit boards was mounted on the substrate drum of the EMB prototype, which was then positioned at 50 μm away from the transfer drum.

The rotation speed of both drums (substrate and transfer drum) was 30 m/min and the speed of the magnetic brush of the OCE-2240 EMB-developer station was set at 30 Hz in the opposite direction of the transfer drum.

The development potential of the electromagnetic brush roller and that of the transfer drum were set to the following values (Table 3). Two sets of development voltage are illustrative for different film thickness. After application on the copper laminate substrate, the powder photoresist was heated 2 min at 130°C by means of an IR lamp to obtain a good flowing film with a pinhole free surface.

Table 3

Device	Development Voltage, V	Average Powder Photoresist layer thickness after melting, μm
EMB roller	-1250	20
Transfer drum	-500	
EMB roller	-1000	14
Transfer drum	-500	

Example V. Application of powder photoresist on the Cu-clad laminate(rigid substrate)

Powder, prepared according to Example I, and Carrier, according to Example II, were used. EMB –developer was prepared according to Example III, with only difference that the weight ratio of the powder to the carrier is 15 to 85. Application of powder was performed without the use of a substrate drum. Cu laminate was brought in contact with and conveyed over the transfer drum with the same speed and direction as the rotation speed of the transfer drum (6 m/min). The development potential of the electromagnetic brush roller and that of the transfer drum were set to the values shown in Table 4. Two sets of development voltage were used to obtain

different film thickness of 21 and 15 μm . After application on the copper clad laminate, the coated laminate was heated 2 min at 180°C in a convection oven (where a peak metal temperature of 150°C was reached) to obtain a good flowing film with a pinhole free surface.

Table 4

Device	Development Voltage, V	Average Powder Photoresist layer thickness after melting, μm
EMB roller	-1250	21
Transfer drum	-500	
EMB roller	-1000	15
Transfer drum	-500	

Example VI. Obtaining an inner layer of a printed circuit board.

Cu clad laminate board with melted powder photoresist, prepared according to examples I,II,V was photoimaged after cooling the surface to room temperature using intimate contact with a negative photomask in Accuprint AP-30 – imaging equipment from Olec with a 8000 W lamp. Cure dose was 1200 mJ/cm^2. Immediately after cure, powder photoresist was developed with 1% potassium carbonate solution in water at 30±1°C. Development speed was 140 inch/min (3.6 m/min) and time for development was only 30 sec. Etching of 0.5 oz Cu-clad laminate, using ammonium chloride etchant, was done at 120°F (49°C) with a speed of 80 inch/min (2m/min) For stripping strong alkaline solution (3% NaOH at 45°C) was used. A circuit with 2-3 mil (50.8-76.2 μm) resolution was obtained.

The same overall result was obtained when the photoresist was photoimaged at a temperature of 80 °C with a dose of 210 mJ/ cm^2.

Example VII.

Powder formulation prepared according to Example I was applied by a Corona gun. Such method of application led to a laminate having a photoresist layer with a thickness of 30-35 μm. The development speed was lower compared to Example VI: However good development was achieved at much slower rate: at 22 inch/min (~0.6m /min). 3-4mil (76.2-101.6 μm) lines and spaces were obtained. This illustrates that powder photoresist has good properties and can be applied to a laminate using different techniques. However application of the powder photoresist with the preferred method of EMB –application enhances the results: it shows better resolution and shorter time for the development process.

Examples VIII-XVI.

Formulations were prepared and applied on Cu -clad laminate in accordance with Examples I,II,III,V. Formulations are presented in a Table 5.

Table 5. Examples of preferred powder photoresist according to the invention

Components	Ex. VIII	Ex. IX	Ex. X	Ex. XI	Ex. XII	Ex. XIII	Ex. XIV	Ex. XV	Ex. XVI
CarbosetGA 1160	33.50	33.45		7.38	7.26	7.40	13.69	27.38	20.54
Elvacite 2669	26.84	26.80	29.67	12.67	12.46	12.71	0.00	13.69	12.32
CAP-UV-100	6.76	6.75	0.00	7.98	7.85	8.00	8.41	0.00	8.21
Carboset 1162	0.00	0.00	25.52	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Joncryl 690	0.00	0.00	11.57	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Joncryl 671	0.00	0.00	0.00	39.80	39.16	39.92	0.00	27.38	27.38
Joncryl 694	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	46.36	0.00	0.00
SR-368	3.78	3.77	3.86	3.69	4.36	4.11	4.16	4.16	4.16
TMPTA	16.70	16.38	16.02	14.96	14.72	0.00	0.00	15.10	15.10
SR-502	3.48	3.77	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SR-349	0.00	0.00	3.86	3.59	3.93	4.00	3.62	3.62	3.62
VC	0.00	0.00	0.00	1.99	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
SR-295	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	15.01	15.10	0.00	0.00
SR-399	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Irgacure 907	1.82	1.87	1.81	1.80	2.07	2.00	2.01	2.01	2.01
ITX	0.64	0.64	0.72	0.60	0.98	0.67	0.67	0.67	0.67
Quantacure EPD	2.55	2.54	2.57	1.99	2.94	2.22	2.23	2.23	2.23
Irgacure 819	0.46	0.46	0.45	1.00	0.50	1.11	1.12	1.12	1.12
Irgacure 184	2.14	1.82	2.13	0.00	1.96	0.00	0.00	0.00	0.00
Irgacure 2959	0.00	0.00	0.00	1.20	0.00	1.33	1.34	1.34	1.34
Benzotriazol	0.40	0.37	0.44	0.30	0.39	0.33	0.33	0.33	0.33
BYK-356	0.46	0.47	0.45	0.40	0.70	0.44	0.40	0.40	0.40
BHT	0.18	0.19	0.23	0.10	0.11	0.11	0.02	0.02	0.02
Victoria pure Blue BO	0.19	0.23	0.20	0.18	0.20	0.20	0.16	0.16	0.16
Triphenyl Phosphine	0.09	0.31	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Triphenyl Phosphite	0.03	0.22	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
Irganox 1010	0.00	0.00	0.00	0.38	0.41	0.42	0.37	0.37	0.37

The composition of example IX shows excellent results when applied in a very thin film.

Examples XVIII-XXII

These examples show compositions that fall within the scope of the invention, but illustrate embodiments of the invention that do not have all properties in the most preferred way. These formulations may be less favourable in cure, or in development, or they show less stability during the etching process.

The formulations presented in Table 6 have the same additives and photoinitiators as used in Example I. Difference between Example I and the Examples XVIII to XXII are components A and components B as shown in the Table 6.

Table 6

Components	Composition	MW	Tg	Acid #	Ex.XVIII	Ex.XIX	Ex.XX	Ex.XXI	Ex.XXII
CarbosetGA 1160	St- Ac	7000	120	220	37.7	39.5	37	36.6	8.1
Elvacite 2669	MMA/EA/MAA	60,000	70	124	30.1				13.9
CAP-UV-100	CAP/MA	18,000	120	80	7.5	7.8	7.2	14.7	8.8
Joncryl 690	St- Ac	16,500	102	240		30.3	29.1	22	
Joncryl 671	St- Ac	17,250	128	212					43.8
SR-368					18.2	16.8	4.3	4.3	4.5
TMPTA					2.1	5.6	18.5	18.5	0
SR-349					4.5		3.9	3.9	4.4
SR-399									16.5

Ex. XVIII and Ex. XIX show a rather slow cure and also slow development, due to a low amount of liquid compound monomer (TMPTA) in component B.

Ex. XX shows a perfect cure and development, high Tg but has less stability in an etching solution, due to the high amount of polymeric binder, having rather high acid number (240 mg KOH/g), which resulted in a high acid number of powder photoresist (139 mg KOH/g).

Ex. XXI. Increasing the amount of Cellulose Acetate Propionate (CAP-UV-100), which has low acid number did not make an improvement of previous formulation (Ex XX), but made development much slower, because of the higher amount of low acid number

component.

Ex. XXII. Use, in component B, of a relatively high amount of a compound (SR-399) having high viscosity slows down the development.

All test results have been summarized in Table 7.

Table 7. Influence of Acid Number and presence of high MW binder on photoresist properties

Example #	I	VIII	IX	X	XI	XII	XIII	XIV	XV	XVI	XVIII	XIX	XX	XXI	XXII
Acid #	127	113	113	120	123	123	123	130	134	124	112	151	139	135	123
High MW polymer, %	0	27	27	30	13	13	13	0	13.6	12.2	27	0	0	0	12.7
Tg of powder, DMA	61	44	**44**	41	60	64	72	69	64	60	NA	NA	55	55	83
Cure	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	S	S	G	G	G
Development	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	S	S	G	S	S
Etching	G	G	G	G	G	G	G	G	G	G	NA	NA	B	B	G

G = good
S = slow
B = bad
NA = not analysed

Examples XXIII-XXV

Fumed silica (Cab-O-Sil TS 530) was added to the composition of example XIV in different amounts. The flowability of the powder after storing the powder for 1, 7 or 14 days at 35 °C was measured. Results of the experiment are listed in table 8.

Table 8.

Example		ExXIV	Ex XXIII	Ex XXIV	Ex XXV
wt% Cab-O-Sil TS 530		0	0.1	0.5	1
Temperature	Days	Formulation stability*			
35°C	0	1	1	1	1
35°C	1	2	2	2	2
35°C	7	2	2	2	2
35°C	14	4	3	2	2

Description:*

1-free flowing powder

2-big or small chunks , easy crushable by simply shaking the powder

3 -stronger chunks, need mixing with tong suppressor

4 –particles stronger aggregated then 3, more difficult to separate

CLAIMS

1. A radiation curable powder photoresist composition comprising the components
   A a polymer
   B a reactive compound having unsaturated groups
   C a free radical photoinitiator
   wherein the powder photoresist composition is soluble in a developer and wherein the powder photoresist composition has a Tg between 40 and 120 °C
2. The radiation curable powder photoresist composition according to claim 1 , wherein the polymer has a Tg of at least 70 °C.
3. The radiation curable powder photoresist composition according to claim 1, wherein the powder photoresist composition has a Tg between 40 and 120 °C.
4. The radiation curable powder photoresist composition according to claim1 , wherein the powder photoresist composition has a ratio of components A and B between 2.5 and 3.3
5. The radiation curable powder photoresist composition according to anyone of claims 1-4, wherein the developer is chosen from the group consisting of a water-alkaline solution or supercritical carbondioxide.
6. A radiation curable powder photoresist composition comprising the components
   A a polymer, having a Tg of at least 70 °C and having a functional group that enables the polymer to be soluble in a water alkaline developer solution
   B a reactive compound having unsaturated groups
   C a free radical photoinitiator
   wherein the powder photoresist composition has at least one of the following properties
   I an acid value between 90 and 135 mg KOH/g
   II a Tg between 40 and 120 °C
   III a ratio of components A and B between 2.5 and 3.3
7. The resin composition according to claim 6, wherein the composition shows all three properties I, II and III.
8. The resin composition according to claim 6 or 7, wherein component A comprises a mixture of polymers.

9 The resin composition according to claim 8, wherein the polymers in component A have a number average molecular weight between 1000 and 60000.

10 The resin composition according to claim 8, wherein the polymers in component A have an acid number between 80 and 240 mg KOH/g

11 The resin composition according to claim 6 or 7, wherein the amount of component A is between 55 and 85 % by weight.

12 The resin composition according to claim 6 or 7, wherein component B has a melt temperature lower than 50 °C.

13 The resin composition according to claim 6 or 7, wherein component B has a melt temperature below the temperature of development by a water alkaline solution of a printed circuit board.

14 The resin composition according to claim 6 or 7, wherein component B comprises one or more compounds having at least 2 unsaturated groups.

15 The resin composition according to claim 6 or 7, wherein component B comprises one or more components having at least 3 unsaturated groups.

16 The resin composition according to claim 6 or 7, wherein one or more of the unsaturated groups comprise acrylate groups.

17 The resin composition according to claim 6 or 7, wherein component B comprises a compound being a liquid at 20 °C and a compound being a solid at 20°C

18 The resin composition according to claim 17, wherein the solid has a melting temperature higher than 35 °C

19 The resin composition according to claim 18, wherein the liquid component comprises between 12 and 22 % by weight, and the solid comprises between 3 and 8 % by weight.

20 The resin composition according to claim 6 or 7, wherein component B is present in an amount between 15 and 45 wt% relative to the total composition.

21 A radiation curable powder photoresist composition comprising the components

A a polymer, having a Tg of at least 70 °C and being soluble in supercritical CO_2,

B a reactive compound having unsaturated groups

C a free radical photoinitiator

wherein the powder photoresist composition has at least one of the following

properties

I an acid value between 0 and 50 mg KOH/g

II a Tg between 40 and 120 °C

III a ratio of components A and B between 2.5 and 3.3

22 The resin composition according to anyone of claims 1-21, wherein the composition further comprises 0.01-5 wt% of an aerosil.

23 A method of making a resin composition as defined in anyone of the above claims comprising the steps of premixing the components, extruding the components at a temperature between 120 and 170 °C and optionally milling and sieving the extrudate.

24 The method of claim 23, wherein an additional step is applied of coating the extrudate with an aerosil.

25 The method of claim 24, wherein the amount of aerosil is between 0.01 and 5 wt% relative to the total weight of the extrudate.

26 A method of applying a thin layer of a powder to a substrate, wherein a powder composition is applied to a substrate by a process in which the powder particles are first charged by friction or induction in the presence of magnetic or non-magnetic particles, are next transported and are then applied to the substrate or applied to a transfer medium by means of an electric field between the substrate respectively the transfer medium and the means of transport, and subsequently transferred and applied to the substrate, whereafter the powder composition is fused to a continuous layer of resin.

27 The method of claim 26, wherein the powder composition is applied to the substrate by a process in which the powder particles are first charged by friction or induction in the presence of magnetic or non-magnetic particles, are next transported and are then applied to a transfer medium by means of an electric field between the substrate respectively the transfer medium and the means of transport, and subsequently transferred and applied to the substrate, whereafter the powder composition is fused to a continuous layer of resin.

28 A method of making a printed circuit board, comprising the steps of applying a powder photoresist composition to one or both sides of a substrate, selectively exposing the photoresist to radiation, developing the photoresist and etching the substrate, wherein the powder photoresist composition is used as defined in anyone of claims 1-22.

29 The method according to claim 28, wherein the powder photoresist composition is applied to the substrate by means of the method according to

claims 26 or 27.

30 Printed circuit boards made in a process wherein a powder composition is used as defined in anyone of claims 1-22.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/NL 02/00691

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 G03F7/16 G03F7/027 G03F7/031 G03F7/033 G03F7/032
G03F7/035

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 G03F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 614 165 A (FOLKINS JEFFREY J ET AL) 30 September 1986 (1986-09-30) cited in the application the whole document	26,27
X	US 5 368 884 A (SEIO MAMORU ET AL) 29 November 1994 (1994-11-29) example 1	1,2
A	US 5 015 555 A (LAZAAR KENNETH I) 14 May 1991 (1991-05-14) examples	1-30

☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
25 February 2003	06/03/2003

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Heywood, C

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter al Application No
PCT/NL 02/00691

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4614165	A	30-09-1986	CA	1253192 A1	25-04-1989
			CN	86108063 A ,B	01-07-1987
			DE	3679041 D1	06-06-1991
			EP	0225117 A1	10-06-1987
			JP	2080086 C	09-08-1996
			JP	7111598 B	29-11-1995
			JP	62127874 A	10-06-1987
			MX	164987 B	13-10-1992
US 5368884	A	29-11-1994	CA	2082328 A1	07-05-1993
			DE	69218341 D1	24-04-1997
			DE	69218341 T2	07-08-1997
			EP	0541111 A1	12-05-1993
			EP	0711105 A2	08-05-1996
			JP	6006016 A	14-01-1994
			SG	44517 A1	19-12-1997
US 5015555	A	14-05-1991	NONE		

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1998)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,OM,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZM,ZW

(72)発明者 ブラッツラフスキー, スベトラーナ, アレクサンドラ
アメリカ合衆国, イリノイ州 ６０１２０, エルジン, コングドン アベニュー ６２８
(72)発明者 ミスエフ, トスコ, アレクサンダー
アメリカ合衆国, イリノイ州 ６０５４０, ネイパービル, ブランフォード レーン １５６８
(72)発明者 シュミット, スティーブン, ロバート
アメリカ合衆国, イリノイ州 ６００４７, ロング グルーブ, ボックス １６０６ アールエフディー, ブリッタニー レーン １６０６
(72)発明者 ヴァン デン ベルグ ジェツ, ロバート
オランダ国, ７３１２ エスシー アペルドゥールン, オルデルモーレンウェヒ ３７

Ｆターム(参考) 2H025 AA02 AA04 AA14 AB15 AC01 AD01 BJ08 CA00 CB42 CB55
CC08 CC20 EA04 FA17
2H096 AA26 BA05 CA13 CA20 EA02 GA08