



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

C (11) (45) Patentti myönnetty e Patent beviljats	
(51) Kv.Tk.5 - Int.cl.5	1985.09.26 10 05 1980
G 03C 1/68 // G 03F 7/028	
(21) Patenttihakemus - Patentansökning	853691
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	25.09.85
(24) Alkupäivä - Löpdag	25.09.85
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	27.03.86
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.90
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	26.09.84 US 654821

(71) Hakija - Sökande

1. Rohm and Haas Company, Independence Mall West, Philadelphia, Pa., USA, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Emmons, William David, 1411 Holcomb Road, Huntingdon Valley, Pa., USA, (US)
2. Winkle, Mark Robert, 117 East Main Street, Lansdale, Pa., USA, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Valoherkkiä polymeeriseoksia, elektroforeettisia kerrostusmenetelmiä niitä käyttäen ja niiden käyttö kalvojen muodostuksessa alustoille
Ljuskänsliga polymerkompositioner, elektroforetiska skiktbildningsförfaranden där dessa användes och deras användning vid bildning av filmer på underlag

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tämä keksintö koskee valoherkkiä polymeeriseoksia, jotka ovat hyödyllisiä valmistettaessa painettuja piirilevyjä, kivipainolaattoja, katodisädeputkia, sekä kemiallisessa jyräntä-, juotosestokerros- ja tasoituskerrosovellutuksissa. Valoherkät polymeeriseokset koostuvat ristisilloittuvasta, valoherkästä polymeeriseoksesta, joka sisältää (a) valoinitiaattoria, ja (b) ainakin yhtä polymeeria, jossa on yksi tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyylillä kohti ja jossa seos sisältää tyydyttämättömiä ryhmiä niin, että se kykenee altistettaessa se valo-kemialliselle säteilylle muodostamaan kalvon, joka sisältää ristisilloittunutta polymeeria.

Valoherkät polymeeriseokset, jotka ovat sopivasti vesiliuosten tai -emulsioiden muodossa, kyetään sähköforeettisesti kerrostamaan tarttuviksi yhtenäisiksi valoherkiksi kalvoiksi johtaville pinnoille.

Valoherkistä polymeeriseoksista muodostetut kalvot voidaan kehittää vesiliuoksilla ja ne kestävät vahvoja epäorgaanisia happoja ja vahvoja emäksiä.

Föreliggande uppfinning avser ljuskänsliga polymerkompositioner, som är användbara vid framställning av tryckta kretsplattor, litografiplåtar, katodstrålrör samt vid kemiska fräs-, lödreservtrycks- och planingsskiktapplikationer. De ljuskänsliga polymerkompositionerna innefattar en kryssbindbar ljuskänslig polymerkomposition, som omfattar (a) en fotoinitiator och (b) minst en polymer med en eller flera bärargrupper per polymermolekyl, och i vilken kompositionen innehåller omättade grupper, så att den är kapabel, vid utsättning för aktiniskt ljus, att bilda en film innehållande kryssbunden polymer.

De ljuskänsliga polymerkompositionerna, lämpligen i form av vattenlösningar eller emulsioner, kan avsättas elektroforetiskt som vidhäftande, enhetliga, ljuskänsliga filmer på ledande ytor.

Filmer bildade av de ljuskänsliga polymerkompositionerna är framkallningsbara med vattenlösningar och är motståndskraftiga mot starka oorganiska syror och starka baser.

Valoherkkiä polymeeriseoksia, elektroforeettisia kerrostusmenetelmiä niitä käyttäen ja niiden käyttö kalvojen muodostuksessa alustoille

Tämä keksintö koskee vesiliuoksella kehitettävää, negatiivina toimivaa, elektroforeettisesti kerrostettavaa fotoresistiä.

Fotoresistit ovat valoherkkiä kalvoja, jotka kykenevät siirtämään kuvan johtavalle pinnalle, esimerkiksi painetun piirin tai kivipainolevyn metallipinnalle. Nestetyyppiset fotoresistit sisältävät tyypillisesti kalvoa muodostavan hartsin tai polymeerin ja valoherkän yhdisteen tai valoinitiaattorin yhdistelmän liuotettuna tai suspendoituna liuottimeen, kuten orgaaniseen nesteeseen.

Nestetyyppiset fotoresistit voivat olla negatiivina toimivia tai positiivina toimivia systeemejä. Kun kyseessä on negatiivina toimiva fotoresisti tai negatiiviresisti, sen jälkeen kun kalvo on kerrostettu pinnalla ja liuotin on poistettu esimerkiksi kuumentamalla, kalvo altistetaan selektiivisesti tyypillisesti fotomaskin läpi energialähteelle, kuten ultraviolettivalolle. Fotomaskissa on alueita, jotka ovat läpikuultamattomia ja toisia alueita, jotka ovat läpinäkyviä altistavalle säteilylle. Läpikuultamattomien ja läpinäkyvien alueiden muodostama kuvio fotomaskilla määrittelee halutun kuvan, esimerkiksi virtapiirin, joka on määrä siirtää alustan pinnalle. Negatiivisen resistikalvon altistetut osat tulevat vähemmän liukeneviksi kehitysliuokseen kuin altistamattomat osat valokemiallisen reaktion seurauksena valoinitiaattorin ja polymeerin tai hartsin välillä niitä valotettaessa. Tämä ero liukoisuudessa tekee mahdolliseksi valottamattoman kalvon selektiivisen poiston ja kuvan siirron pinnalle. Positiiviresistissä kalvon valotetut kohdat tulevat liukoisemmiksi kehitteeseen kuin valottamattomat osat valokemiallisen reaktion seurauksena, mikä tekee mahdolliseksi valotettujen alueiden selektiivisen poiston. Sen jälkeen kun jompikumpi resistikalvon tyyppi on kehitetty, pinnan ne osat, joita resisti ei suojaa, voidaan syövyttää esimerkiksi

hapettavan liuoksen vaikutuksella, joka sisältää tyypillisesti epäorgaanista happoa. Jäljelle jäävä resistikalvo voidaan sitten irrottaa pinnasta, jolloin alustalle jää vain haluttu syövytetty kuva. Vaihtoehtoisesti kuvioiden resistin sisältävä metallialustan pinta voidaan galvanoida metallilla tai metallien yhdistelmällä, esimerkiksi tinalla ja lyijyllä. Resisti voidaan sitten irrottaa ja paljastunut alustametalli voidaan syövyttää kalvon kuvion tai virtapiirin muodostamiseksi alustan pinnalle. Tavanomaisten fotoresistien historiallista taustaa, tyyppisiä ja toimintaa on kuvattu teoksessa Photoresist Materials and Processes, W.S. De Forest, McGraw-Hill 1975.

Vaikka nestetyyppisiä resistejä on käytetty monia vuosia laakapaino- ja elektroniikkasovellutuksissa ja huolimatta lukuisista resistisysteemeille ja niiden käyttöön liittyviin prosessivaiheisiin tehdyistä parannuksista, nämä tavanomaiset nestemäiset resistit kärsivät yhä yhdestä tai useammasta epäkohdasta. Esimerkiksi saatetaan vaatia erityisiä pinnan valmisteluja nesteresistikalvon hyvän tartunnan saamiseksi pinnalle. Tämä lisää prosessiin liittyvää aikaa ja kustannuksia. Itse resistit voivat myös vaatia muita erikoisprosessointivaiheita, kuten kovetus- ja uunitusvaiheita, jotka myös pidentävät prosessointiaikaa. Tavanomaisissa systeemeissä käytettyjen resistikomponenttien hinta yhdistettynä materiaalien hävikkiin kalvoa kerrostettaessa ja vaikeuteen stabiilien systeemien syntetisoinnin toistettavuudessa on myös ollut ongelma. Nestemäisten resistien yleisimmin tunnustettu epäkohta on kuitenkin ollut vaikeus kerrostaa pinnoille paksuudeltaan tasaisia ja riittäviä kalvoja samalla kun vältetään huokosten ja pienten reikien muodostus. Lisäksi jäljellä jää tarve resisteistä, jotka vastustavat syövytys- ja galvanointikylyjä ja toimivat laajalla säteilyaltistusten alueella minimi altistusannoksilla ja -ajoilla. Orgaanisten liuottimien käyttö nestemäisten vastusten seostamiseen ja kehittämiseen muodostaa myös potentiaalisen terveys-, syttyvyys- ja ympäristövaaran sekä lisää mahdollisuutta muodostettujen kuvioiden paisumiseen ja saavutettavan kuvion erotuskyvyn huononemiseen.

Huolimatta tavanomaisten nestetyyppisten valoherkkien päällysteiden runsaudesta kuivakalvotyyppiset resistit ovat myös tärkeitä painettujen piirien valmistuksessa. Kuivakalvoresistit ovat monikerroskalvoja, joissa fotoresisti on esi-valettu kiinteäksi kalvoksi ja kerrostettu polyeteenikalvon ja polyesteripeitekalvon väliin. Kuivakalvoresistejä on kuvattu US-patenteissa 3 469 982, 4 378 264 ja 4 343 885. Kuivakalvoresistin fotoresistin laminointi painetun piirin pinnalle suoritetaan tyypillisesti kuorimalla pois polyeteenikalvokerros vie-reisestä fotoresististä ja saattamalla tuloksena olevan fotoresistikerros/peitelevy-yhdistelmän fotoresistin näin paljastettu pinta kosketukseen painetun piirin pinnan kanssa, johon fotoresistikerros on määrää laminoida. Fotoresistikerros/peitelevy-yhdistelmä laminoidaan sitten piirilevyille käyttäen esim. kuumia teloja. Läpinäkyvää peitelevyä, joka aikaansaa mekaanisen tuen fotoresistille, pidetään tavallisesti paikallaan, kunnes fotoresisti on valotettu fotomaskin ja peitelevyn läpi. Valotuksen jälkeen peitelevy kuoritaan pois resistikalvolta ja resisti kehitetään ja prosessoidaan tavanomaiseen tapaan.

Huolimatta näiden kuivakalvoresistien eduista nestetyyppisiin resisteihin verrattuna, kuten kyvystä levittää tasaisen paksu päällyste ilman pieniä reikiä, kuivakalvoresistit kärsivät myös lukuisista epäkohdista. Tyypillisesti painetun piirin johtavan kuparin pinta sisältää suojaavan päällysteen, joka tunnetaan kromaattikonversiopäällysteenä ja joka suojaa kuparia hapettumiselta. Tämän vuoksi ennen kuin kuivakalvoresisti voidaan levittää metallipinnalle, konversiopäällyste on poistettava esimerkiksi kuluttavalla hankauksella. Tämä hankaus karhentaa pintaa ja helpottaa kuivakalvoresistin tarttumista alustan pinnalle. Kuitenkin kuluttavan hankauksen käyttö voi johtaa viallisiin piireihin seuraavissa syövytysoperaatioissa. Kuivakalvoresisteillä voi myös olla vaikeuksia tarttumisessa metallipintoihin, ellei metallia ole erityisesti preparoitu. Lisäksi kuivakalvoresistejä ei tyypillisesti voida käyttää tehokkaasti pintojen kanssa, joilla on epäsäännölliset pinnanmuodot. Esimerkiksi kuivakalvoresisti ei täytä pientä naarmua

alustan pinnalla. Kuivakalvo voi pelkästään ylittää naarmun ja antaa syövytysaineen tihkua naarmuun syövytyksen aikana, mikä johtaa piireihin, joita ei voida hyväksyä. Sitäpaitsi kuivakalvoresistien korkean hinnan lisäksi niiden käyttö johtaa myös huomattavaan materiaalihävikkiin ylimääräisen kalvon käyttämättömien suikaleiden muodossa, koska kuivakalvoresistit tyyppillisesti tasoitetaan noudattamaan päällystettävän alustan pintaa.

Elektroforeesi viittaa varautuneiden hiukkasten tai molekyylien liikkeeseen nestemäisen väliaineen läpi siihen kohdistetun sähkökentän vaikutuksen alaisena. Elektroforeettinen kerrostus tai sähkökerrostus suoritetaan elektrolyysikennossa, jossa vaeltavilla varatuilla hiukkasilla päällystettävän johtavan materiaalin pinta toimii toisena elektrodina. Polymeerit, joilla on positiivinen varaus nestemäisessä väliaineessa tai polymeerit, jotka liittyvät aineeseen, kuten pinta-aktiiviseen aineeseen, jolla on positiivinen varaus, tunnetaan kationisina polymeereina. Kationisten polymeerien sähkökerrostuksesta negatiivisesti varatun elektrodin (katodi) pinnalle käytetään nimitystä kataforeesi, kun taas negatiivisesti varattujen polymeerien (anioniset polymeerit) elektroforeettisesta kerrostuksesta positiivisesti varatun elektrodin (anodi) pinnalle käytetään nimitystä anaforeesi.

Metalliesineiden päällystäminen orgaanisilla materiaaleilla elektroforeesia käyttäen on hyvin tunnettua ja sitä käytetään yleisesti metallipintojen kuten autojen maalaamiseen. Elektroforeesia on käytetty sähköisten komponenttien, kuten vastusten ja kondensaattorien valmistukseen, jotka muodostavat osan painetuista piireistä (US-patentti 3 303 078). US-patentti 3 403 088 kohdistuu veteen dispergoituvien akryylisekapolymeerien anaforeesiin lämmöllä kovetettavien, ei-valoaktiivisten eristyspäällysteiden valmistamiseksi sähkölaitteita varten. US-patentti 3 446 723 kohdistuu myös lämmöllä kovetettaviin, ei-valoaktiivisiin päällysteisiin, jotka levitetään edullisesti kataforeesilla. Kataforeesin selostetaan US-patentissa

3 446 723 olevan parempi kuin anaforeesi, koska syntymätilainen happi ei reagoi polymeerien kanssa. Lisäksi metalli-ioneja estetään pääsemästä liuokseen, mikä johtaisi päällysteiden vedenhylkimisen huononemiseen ja värjäytymiseen. Muita patenteja, joissa selostetaan elektroforeesin käyttöä ei-valoaktiivisten, lämmöllä kovettettavien päällysteiden kerrostamiseen, ovat US-patentit 3 925 181, 3 975 251, 3 200 057, 4 238 385 ja 4 338 235. Artikkelissa Polymer Compositions for Cationic Electrodepositable Coatings, P.E. Kondomenos ja J.O. Nordstrom, Journal of Coatings Technology, Vol. 54. N:o 686, maaliskuu 1982, sivut 33-41, kuvataan myös tämän päällystysalueen viimeaikaisia edistysaskeleita.

Valoherkkien päällysteiden elektroforeettinen kerrostaminen on myös yleisesti tunnettua. US-patentissa 3 738 835 kuvataan anaforeesin käyttöä valoherkän seoksen kerrostamiseksi emulsiosta, joka on valmistettu liuoksesta, joka sisältää polykloropreenipolymeeria, valoherkistintä, kuten 4,4'-bis-(dimetyyliamino)bentsofenonia, stabilisaattoria, kuten hydrokinonia, joka estää tyydyttämätöntä polymeeria hajoamasta liuoksessa, ja kovetinta, kuten osittain kovettettua hartsia tai muuta polymeeria, joka aikaansaa syövytyskestoa, liuottimessa, joka sisältää 80 % butyyliasetaattia ja 20 % metyylietyyliketonia tai 80 % sykloheksanonia ja 20 % metyylietyyliketonia prosenttien ollessa tilavuusprosentteja. Emulsio muodostetaan lisäämällä tähän liuokseen vesiliuosta, joka sisältää kostutusainetta, kuten anionista pinta-aktiivista fluorihiilivetyä, N-metyyli-2-pyrrolidonia ja trietyyliamiinia. Altistettaessa valoherkkä seos säteilylle tyydyttämätön polymeeri ristosilloittuu ja altistamaton kalvo kehitetään orgaanisella liuottimella. US-patenteissa 3 954 587, 4 029 561, 4 035 273, 4 035 274, 4 039 414, 4 066 523, 4 070 258 ja 4 166 017 selostetaan myös päällysteitä, jotka levitetään elektroforeesilla ja kovetetaan altistamalla ultraviolettivalolle (UV) ja/tai lämmölle. Näiden päällysteiden tarkoituksena on saada aikaan pysyvä suojakerros tai parantaa päällystettävän esineen ulkonäköä. Näissä patenteissa ei selosteta tai ehdoteta, että tällaiset päällysteet

ovat hyödyllisiä fotoresisteinä ja itse asiassa ne eivät olekaan sopivia sellaiseen käyttöön. US-patentti

3 844 919 koskee pysyvän, valoa johtavan materiaalin sähkökerrostusta, joka materiaali on valmistettu valoa johtavasta sinkkioksidista, sähköä eristävästä hartsista, kuten akryylihartsista ja orgaanisesta liuottimesta tai vedestä.

US-patentissa 4 414 311 kuvataan laakapainolevyjen valmistusta levittämällä kataforeettisesti ohut, alle mikrometrin valoherkkä kalvo riippuvia diatsoniumsuoloja sisältävän polymeerimateriaalin vesiliuoksesta sähkökemiallisesti lyofilisoidulle metallipinnalle. Ohut kalvo altistetaan UV-säteilylle, kehitetään ja käsitellään musteella laakapainolevyn muodostamiseksi.

JP-patenttihakemuksessa 77-11601 kuvataan valoherkän polymeeriseoksen elektroforeettista kerrostamista silikaatilla päällystetyille metallipinnalle. Valoherkät polymeerit ovat liukenevia tai dispergoituvia vesipitoiseen väliaineeseen ja ne voidaan anaforeettisesti kerrostaa johtavalle pinnalle sen ansiosta, että ne sisältävät neutraloituja happoryhmiä. Polymeerit ovat valoherkkiä sen ansiosta, että ne sisältävät tyydyttämättömiä ryhmiä, jotka ristisilloittuvat altistettaessa ne valolle. Näiden polymeerien valmistus vaatii ainakin kaksi vaihetta, joista ensimmäinen on polymeerin valmistus, jossa on tyydyttämättömiä ryhmiä tai happoryhmiä ja toinen vaihe on joko hapon lisääminen polymeeriin, jossa on tyydyttämättömiä ryhmiä, tai tyydyttämättömien ryhmien lisääminen polymeeriin, jossa on happoryhmiä. Tässä JP-patenttihakemuksessa kuvataan tällaisten polymeerien muodostamista akryylipolymeerista, jossa on happoryhmiä ja riippuvia hydroksiryhmiä, ja isosyanaattia sisältävästä metakrylaattiyhdisteestä. Näiden valoherkkien polymeerien valmistus on vaikeaa johtuen tarvittavista lukuisista erillisistä reaktioista. Lisäksi määrää, jonka nämä polymeerit voidaan tehokkaasti ristisilloittaa, rajoittaa polymeerissä käytettävissä olevien tyydyttämättömien ryhmien lukumäärä ja niiden tyydyttämättömien ryhmien lukumäärä, jotka voidaan kiinnittää siihen. Niiden tyydyttämättömien ryhmien lukumäärä, jotka voidaan kiinnittää polymeeriin, voi vaikuttaa

myös resistiaineen muihin toivottuihin ominaisuuksiin, kuten vesiliukoisuuteen ja kykyyn muodostaa korkealaatuisia kalvoja. Lisäksi valoherkkiä seoksia, jotka sisältävät neutraloidun happoryhmän, ei voida käyttää kataforeettisessa kerrostusprosessissa ja vaikka patentissa mainitaan kataforeesi, siinä ei onnistuta ehdottamaan mitään seosta, jota voidaan käyttää vesipitoisella hapolla kehitettävän ja kuorittavan resistin kataforeettiseen muodostamiseen, joka kestää emäksisiä vesiliuoksia ja epäorgaanisia happoja.

JP-patentissa 55(1980)-148491 selostetaan elektroforeesin käyttöä valoherkkien aineiden kerrostamiseen kuparilaminoidun levyn kuparipinnalle valmistettaessa painettuja piirejä. Tässä kirjallisuusviitteessä ei kuitenkaan kuvata mitään materiaaleja, jotka ovat hyödyllisiä siinä käytettyyn prosessiin tai mihinkään prosessiolosuhteisiin.

Tämä keksintö voi tehdä mahdolliseksi valoherkkien polymeeriseosten aikaansaamisen, joita voidaan elektroforeettisesti kerrostaa vesiliuoksesta tai emulsiosta suoraan johtavalle pinnalle esimerkiksi halutun paksuiseksi tasaiseksi, tarttuvaksi valoherkäksi kalvoksi ja jotka voivat ratkaista tavannaisten nestetyyppisten ja kuivakalvoresistien ongelmat. Valoherkkiä polymeeriseoksia voidaan esimerkiksi kerrostaa elektroforeettisesti halutun paksuiseksi tasaiseksi kalvoksi johtavalle pinnalle, jolla on säännöllinen tai epäsäännöllinen pinnanmuoto tarvitsematta työteliäitä ja aikaa vieviä pinnan valmisteluvaiheita ja tuhlaamatta valoherkkää seosta. Tämä keksintö voi tehdä myös mahdolliseksi valoherkkien polymeeriseosten aikaansaamisen, jotka voidaan kerrostaa kataforeettisesti johtavalle pinnalle emäksistä vesiliuosta ja epäorgaanista happoa kestäviksi kalvoiksi, jotka voidaan kehittää orgaanisilla hapoilla erittäin pysyvien kuvioiden muodostamiseksi.

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan vesiliuoksella kehitettävä, negatiivina toimiva, elektroforeettisesti kerrostetta-

va fotoresisti, jolle on tunnusomaista, että se sisältää vesiliuoksen tai emulsion, jossa on

- (i) vähintään yhtä polymeeriä ilman etyleenistä tyydyttämättömyyttä ja jossa polymeerimolekyyliä kohti on yksi tai useampi kantoryhmä käsittäen amiini- tai karboksyylihapporyhmiä,
- (ii) happoa tai emästä kantoryhmien osittaiseksi muuntamiseksi varautuneiksi kantoryhmiksi, niin että polymeeri sisältää vähintään noin 10 milliekvivalenttia varautuneita suojaryhmiä 100 g polymeeriä kohti,
- (iii) valoinitiaattoria, ja
- (iv) tyydyttämätöntä ristosilloitusmonomeeria, jossa on kaksi tai useampia tyydyttämättömiä ryhmiä.

Tämän keksinnön fotoresistit ovat hyödyllisiä elektroforeettisissa kerrostusprosesseissa, esim. halutun paksuisen tasaisen valoherkän kalvon elektroforeettisessa kerrostuksessa johtavalle alustalle ja tällaisessa käytössä niitä on sopivaa käyttää vesiemulsioiden tai -liuosten muodossa.

Keksinnön eräs toteutusmuoto koskee mm. patenttivaatimusten 10 ja 12 mukaista menetelmää.

Tämän keksinnön valoherkät polymeeriseokset ja niistä muodostetut kerrostetut valoherkät polymeerikalvot kyetään ristosilloittamaan, kun valoinitiaattori aktivoidaan altistamalla se valokemialliselle säteilylle. Tämä ristosilloitusreaktio vaatii tyydyttämättömyyttä sisältävän materiaalin läsnäoloa valoherkässä polymeeriseoksessa.

Tyydyttämättömyyttä sisältävä materiaali on edullisesti ainakin yksi tyydyttämätön ristosilloitusmonomeeri. Sellaisen tyydyttämättömän ristosilloitusmonomeerin lisääminen, jossa on kaksi tai useampia tyydyttämättömiä ryhmiä valoherkässä polymeeriseoksessa ja josta käytetään tässä nimitystä monifunktionaalinen monomeeri, on edullinen tämän keksinnön toteutuksessa.

Vaihtoehtoisesti tyydyttämättömyyttä sisältävä materiaali voi olla yksi tai useampia polymeerejä, jotka ovat läsnä valoher-

kässä polymeeriseoksessa. Tällaiset polymeerit voivat olla polymeerejä, jotka sisältävät yhden tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyylä kohti.

Edullisesti valoherkkä polymeeriseos on vesiliuoksen tai emulsion muodossa, joka sisältää vähintään yhtä polymeeriä, jossa on yksi tai useampia kationisia kantoryhmiä molekyylä kohti, valoinitiaattoria ja tyydyttämätöntä ristisilloitusmonomeeria.

Kantoryhmät ovat positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita ryhmiä tai ryhmiä, jotka voidaan varata positiivisesti tai negatiivisesti reaktiolla hapon tai emäksen kanssa samassa järjestyksessä.

Valitsevalla sopiva monomeeri tai monomeerien seos on mahdollista valmistaa polymeeri tai polymeeriseos, jolla on lukuisia toivottuja ominaisuuksia käytettäväksi tämän keksinnön valoherkissä polymeeriseoksissa. Polymeeri tai polymeeriseos voidaan sopivasti kerrostaa pieniviskoosisesta vesiemulsiosta tai -liuoksesta elektroforeesilla tasaisena, tarttuvana kalvona johtavalle pinnalle. Ainakin yhdellä valoherkässä polymeeriseoksessa olevalla polymeerillä on yksi tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyylä kohti, kantoryhmien lukumäärän ollessa tyypillisesti riittävä, jotta polymeerit olisivat hyödyllisiä elektroforeettisissa prosessissa. Kantoryhmät valitaan sopivasti siten, että valoherkän polymeeriseoksen elektroforeettisen kerrostuksen ja sitä seuraavan kalvon osan altistamisen jälkeen valokemialliselle säteilylle kalvon altistamaton osa voidaan helposti poistaa käyttäen vesipitoista happo- tai emäskehittettä riippuen kantoryhmien varauksesta. Tyypillisesti polymeeri tai polymeeriseos on liukoinen veteen sen liuoksen muodostamiseksi tai sillä on rajoitettu liukoisuus veteen vesiemulsion muodostamiseksi, joka sopii käytettäväksi elektroforeesissa. Vaikka valoherkkiä polymeeriseoksia, jotka sisältävät polymeerejä liuoksen muodossa, voidaan käyttää tämän keksinnön mukaisesti elektroforeettisissa prosesseissa, on edullista käyttää valoherkkiä polymeeriseoksia, jotka sisältävät polymeerejä vesi-

emulsioiden muodossa, tällaisissa prosesseissa.

Tämän keksinnön mukaisia fotoresistejä voidaan valmistaa tavanomaisilla kalvonmuodostustekniikoilla, muilla kuin sähkösaostuksella kalvojen, esimerkiksi fotoresistien muodostamiseen, joilla on samat toivotut ominaisuudet kuin kalvoilla, jotka on muodostettu valoherkkien polymeeriseosten vesiliuoksista tai -dispersioista sähkösaostuksella johtaville alustoille.

Tyypillisesti kun polymeerikalvo kerrostetaan valoherkän polymeeriseoksen vesiliuoksesta tai -emulsiosta tämän keksinnön mukaisesti, edullisesti kataforeesilla ja ristisilloitetaan altistamalla se valokemialliselle säteilylle, ristisilloitettu kalvo on olennaisesti liukenematon happojen vesiliuoksiin ja se kestää syövytysaineita kuten epäorgaanisia happoja sisältäviä, ja galvanointikylpyjä. Samanaikaisesti kalvon ne osat, joita ei altisteta valokemialliselle säteilylle, ovat tyypillisesti liukoisia orgaanisten happojen vesiliuoksiin tai helposti poistettavissa niillä.

Polymeereilla, joissa on yksi tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyylisiä kohti, voi olla esimerkiksi molekyylipaino n. 10 000 - 100 000 ja lasittumislämpötila n. 0-100°C.

Sopivia polymeerejä käytettäväksi tämän keksinnön fotoresisteissä ovat additio- tai kondensaatiopolymeerit, joissa on yksi tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyylisiä kohti. Additiopolymeerit, joissa on yksi tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyylisiä kohti ja jotka on valmistettu monomeereista, joissa on etyleenistä tyydyttämättömyyttä, ovat edullisia. Polymeereja, jotka sisältävät yhden tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyylisiä kohti ja jotka ovat hyödyllisiä valoherkässä polymeeriseoksessa, ovat akryylipolymeerit, muut vinyylipolymeerit kuin akryylipolymeerit, epoksipolymeerit, polyuretaanit, polyesterit ja polyamidit. Positiivisesti varautuneita kantoryhmiä tai kataforeettisia kantoryhmiä ovat esimerkiksi kvaternääriset ammoniumryhmät, sulfoniumryhmät ja sulfoksoniumryhmät.

Muita ryhmiä, jotka varautuvat positiivisesti reagoituaan hapon kanssa, esim. amiiniryhmiä voidaan myös käyttää. Happoja, jotka ovat hyödyllisiä polymeerien kantoryhmien protonoinnissa, ovat maitohappo, glykolihapo, hydroksietikkahappo, kloorivetyhappo, muurahaishappo, etikkahappo ja fosforihappo.

Negatiivisesti varautuneita kantoryhmiä tai anaforeettisia kantoryhmiä ovat esimerkiksi karboksyylihapporyhmät.

Akryylipolymeereja, jotka sisältävät yhden tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyyliä kohti, voidaan valmistaa polymeroimalla tai kopolymeroimalla akryylihappoa, metakryylihappoa, niiden amidien estereitä tai tällaisten monomeerien seoksia edellyttäen, että ainakin yksi tällainen monomeeri sisältää yhden tai useampia kantoaineryhmiä. Keksinnön seos voi sisältää esimerkiksi polymeeria, joka on muodostettu monomeerien seoksesta, joka sisältää 8-15 paino-% akryyli- tai metakryylihappoa. Akryylipolymeeri, joka sisältää yhden tai useampia kataforeettisia kantoryhmiä, voidaan valmistaa polymeroimalla monomeereja, joista yhdessä on emäksinen amiiniryhmä, kuten 2-(dimetyyliamino)etyylimetakrylaatti (DMAEMA) tai 3-(dimetyyliamino)propyyli-metakryyliamidi (DMPMA). Polymeerissa olevat amiiniryhmät voidaan konvertoida positiivisesti varautuneiksi amiinisuoloiksi reaktiolla hapon, esimerkiksi maitohapon kanssa. Samoin (met)akryylihappopolymeereja, joissa on yksi tai useampia anaforeettisia kantoryhmiä, voidaan valmistaa akryylihappo- tai metakryylihappomonomeereista joko yksin tai yhdessä muiden monomeerien, kuten alempien alkyliakryyli- tai -metakryylihappo-estereiden kanssa, joissa alkyyliryhmä sisältää 1 - n. 8 hiiliatomia, esimerkiksi metyylimetakrylaatin tai butyyliakrylaatin kanssa. Poly(met)akryylihappopolymeereissa olevat riippuvat karboksyylihapot voidaan sitten konvertoida negatiivisesti varautuneiksi karboksylaattisuoloiksi reaktiolla emäksen, esimerkiksi natriumhydroksidin kanssa.

Vaihtoehtoisesti on myös mahdollista modifioida polymeereja, joissa ei ole kantoryhmiä, yhden tai useamman tällaisen kantoryhmän lisäämiseksi. Esimerkiksi glysidyylimetakrylaattipoly-

meerin voidaan antaa reagoida amiinin kanssa yhden tai useamman amiinikantoryhmän kiinnittämiseksi polymeeriketjuun.

Muita vinyylipolymeereja kuin yllä kuvattuja akryyli- tai metakryylipolymeereja, jotka sisältävät yhden tai useamman kantoryhmän, voidaan myös käyttää. Näitä polymeereja voidaan valmistaa polymeroimalla vinyylimonomeereja, esim. styreeniä, substituoitua styreeniä, vinyylihalideja, kuten vinyylikloridia, vinyyliestereitä, kuten vinyyliasetaattia ja/tai vinyylieettereitä kuten metyylivinyylieetteriä yksin tai yhdessä muiden vinyylimonomeerien kanssa, jotka sisältävät yhden tai useampia kantoryhmiä, kuten 2-metyylivinyyli-imidatsolin ja vinyyli-imidatsolin kanssa, joka sisältää kataforeettisia kantoryhmiä.

On myös mahdollista valmistaa polymeereja, jotka sopivat tämän keksinnön toteutukseen polymeroimalla akryyli- ja/tai metakryylimonomeereja yhdessä muiden vinyylimonomeerien kuin akryyli- ja metakryylimonomeerien kanssa edellyttäen, että ainakin yksi monomeereista sisältää yhden tai useamman kantoryhmän.

Epoksipolymeerit ovat myös hyödyllisiä fotoresisteissä. Ne valmistetaan tyypillisesti antamalla diepoksidiin reagoida diolien, diamiinien tai dikarboksyylihappojen kanssa. Diepoksidiin polymerointi diolin kanssa voidaan suorittaa amiinin läsnäollessa yhden tai useampien kataforeettisten kantoryhmien liittämiseksi polymeeriin. Anaforeettisia epoksipolymeereja voidaan valmistaa varauksettomista epoksipolymeereista kemiallisilla reaktioilla, jotka kiinnittävät yhden tai useampia karboksyylihappokantoryhmiä epoksipolymeereihin.

Polyuretaanit, joita voidaan käyttää fotoresisteissä, valmistetaan tyypillisesti di-isosyanaattien reaktiolla diolien kanssa. Jäännösisosyanaattiryhmien voidaan antaa reagoida hydroksiamiinien, kuten trietanoliamiinin kanssa yhden tai useamman amiinikantoryhmän kiinnittämiseksi kataforeettista kerrostusta varten. Anaforeettisia polyuretaanipolymeereja voidaan valmistaa antamalla jäännöshydroksyyli-ryhmien reagoida polykarboksyylihappojen anhydridien, kuten trimelliittianhydri-

din kanssa yhden tai useampien happokantoryhmien kiinnittämissä.

Polyesterit, joissa on päätekarboksyylihapporyhmiä, ovat sopivia anaforeettisia polymeerejä käytettäväksi fotoresistissä. Nämä polymeerit voidaan konvertoida kataforeettisiksi polymeereiksi reaktiolla primääristen 2-aminoalkoholien kuten 2,2-di(hydroksimetyyli)-2-aminoetanolin kanssa yhden tai useampien oksatsoliinikantoryhmien muodostamiseksi.

Kataforeesiin sopivien polymeerien edullinen luokka valmistetaan vapaaradikaalipolymeroimalla sopivassa liuottimessa akryylihapon ja/tai metakryylihapon estereitä ja/tai amideja, jossa ainakin yksi monomeereista sisältää yhden tai useampia amiinikantoryhmiä. Sopivia liuottimia polymerointiin ovat 1,2-propaanidiolin monopropyylietterit (kuten Propasol-P, valmistaja Union Carbide Corporation), metyyliisellosoivi, etyyliisellosoivi, butyyliisellosoivi, sellosolviaseatti, metyylikarbitoli, butyylikarbitoli, 1,2-dimetoksietaani, dietyleeniglykolidimetyylietteri, isopropanoli, propanoli, n-butanoli, sek.-butanoli, isobutanoli, etyleeniglykoli, 1,3-propaanidioli, asetoni, metyylietyyliketoni, metyyli-isobutyryliketoni, tetrahydrofuraani, etyyliaseatti, butyyliaseatti, 1,4-dioksaani, tolueeni, ksyleeni, asetonitriili, dimetyyliformamidi ja dimetyylisulfoksidi. Liuottimet, jotka ovat hyvin liukoisia veteen, ovat edullisia.

Polymeeri tai polymeeriseos, joka sisältää yhden tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyylillä kohti, sisältää sopivasti vähintään n. 10 milliekvivalenttista varautunutta kantoryhmää 100 g kohti polymeeria tai polymeeriseosta (jotta polymeeri tai polymeeriseos olisi veteen dispergoituva ja voitaisiin kerrostaa elektroforeettisesti kalvona) alle n. 200 milliekvivalenttiin varautunutta kantoryhmää 100 g kohti polymeeria tai seosta (jotta elektroforeettisesti kerrostettu kalvo kyettäisiin kehittämään selektiivisesti vaikuttamatta haitallisesti kalvon altistettuihin alueisiin). Varautuneen kantoryhmän milliekvivalentit 100 g kohti polymeeria (milliekv./100 g) lasketaan perustuen otaksumaan, että jokainen lisätty happoekvivalentti (katafo-

foreettisen kantoryhmän kyseessä ollen) on protonoinut jokaisen polymeerissa olevan ryhmän, kuten amiinin.

Kun kyseessä ovat kataforeettiset polymeerit, jotka sisältävät yhden tai useampia positiivisesti varautuneita kantoryhmiä polymeerimolekyyliä kohti, on edullista, että polymeeri sisältää n. 20-100 milliekv./100 g. Vielä edullisempia ovat kataforeettiset polymeerit, jotka sisältävät n. 25-75 milliekv./100 g.

Tämän keksinnön fotoresistissä käytettyjen polymeerien molekyylipaino on sopivasti alle 100 000 painokeskimääräisenä molekyylipainona. Kun käytetään akryyli-, metakryyli- tai muita vinyylipolymeereja, jotka sisältävät yhden tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyyliä kohti, painokeskimääräinen molekyylipaino vaihtelee sopivasti välillä n. 10 000 - 100 000 ja edullisesti n. 20 000 - 60 000.

Eräs erityisen edullinen kataforeettinen polymeeriseos, joka on hyödyllinen tämän keksinnön fotoresistissä, on muodostettu n. 2-15 paino-%:sta DMAEMA:a, n. 2-43 paino-%:sta etyyliakrylaattia ja n. 85-55 paino-%:sta metyyli- metakrylaattia prosenttien perustuessa DMAEMA:n, etyyliakrylaatin ja metyyli- metakrylaatin yhteispainoon. Näillä kopolymeereilla on molekyylipaino n. 10 000 - 100 000 ja lasittumislämpötila n. 0-100°C. Kun tämä polymeeriseos seostetaan vesiemulsioksi yhdessä ristisilloittavan tyydyttämättömän monomeerin, valoinitiaattorin ja hapon kanssa kantoryhmien protonoimiseksi, johtavalle alustan pinnalle muodostettu, kataforeettisesti kerrostettu tarttuva kalvo on helppo kehittää orgaanisen hapon vesiliuoksella ja kalvon altistetut alueet kestävät vahvan epäorgaanisen hapon liuoksia ja vahvojen emästen vesiliuoksia.

Tämän keksinnön edullisten fotoresistien valoherkät polymeeriseokset muodostetaan sekoittamalla polymeereihin, jotka sisältävät yhden tai useampia kantoryhmiä polymeerimolekyyliä kohti, ainakin yksi tyydyttämätön monomeeri niin, että valoherkistä polymeeriseoksista muodostetut valoherkät polymeerikalvot kyetään polymeeroimaan ristisilloitetuiksi polymeereiksi valoinitiaattorin

avulla, kun ne altistetaan valokemialliselle säteilylle. Tyydyttämättömät monomeerit, joissa kaksi tai useampia tyydyttämättömiä ryhmiä on kiinnittynyt samaan molekyyliin ja joista käytetään tässä nimitystä monifunktionaaliset monomeerit, ovat edullisia. Edullisempia ovat monifunktionaaliset monomeerit, joissa on kaksi tai useampia akrylaatti- tai metakrylaattiryhmiä kiinnittynyt jokaiseen monomeerimolekyyliin. Kun monifunktionaalista monomeeria käytetään, sitä lisätään tavallisesti monomeeriin tai polymeeriseokseen niin, että tyydyttämättömyyttä on riittävästi bromiluvun n. 35 tai suuremman saamiseksi. Bromiluku on yleisesti hyväksytty menetelmä, jota käytetään tyydyttämättömyysasteen määrittämiseen näytteestä. Bromiluku tarkoittaa bromigrammojen lukumäärää, joka tarvitaan reagoimaan kaikkien tyydyttämättömien ryhmien kanssa 100 g:ssa näytettä.

Esimerkkejä sopivista monifunktionaalisista monomeereista ovat seuraavat: allyylimetakrylaatti, 1,4-bentseenidiolidiakrylaatti, 1,4-bentseenidiolidimetakrylaatti, bis-(akryylioksietyyli)-fosfaatti, bisfenoli-A-diakrylaatti, bisfenoli-A-dimetakrylaatti, 1,3-butaanidiolidiakrylaatti, 1,3-butaanidiolidimetakrylaatti, 1,4-butaanidiolidiakrylaatti, 1,4-butaanidiolidimetakrylaatti, 2-buteeni-1,4-diolidiakrylaatti, 2-buteeni-1,4-diolidimetakrylaatti, butyleeniglykolidimetakrylaatti, 1,2,4-butaanitriolitrimetakrylaatti, krotyyliakrylaatti, krotyylimetakrylaatti, 1,4-sykloheksaanidiolidiakrylaatti, 1,4-sykloheksaanidiolidimetakrylaatti, dekametyleeniglykolidiakrylaatti, dekametyleeniglykolidimetakrylaatti, diallyyli-isosyanuraatti, diallyylidi-itakonaatti, dietyleeniglykolidiakrylaatti, dietyleeniglykolidimetakrylaatti, bisfenoli-A:n di-(3-akryylioksietyyli)-eetteri, bisfenoli-A:n di-(3-akryylioksi-2-hydroksipropyli)-eetteri, diallyylifumaraatti, di-isopropenyylibentseeni, bisfenoli A:n di-(3-metakryylioksietyyli)eetteri, bisfenoli A:n di-(3-metakryylioksi-2-hydroksipropyli)-eetteri, tetraklooribisfenoli-A:n di-(3-metakryylioksi-2-hydroksipropyli)-eetteri, tetrabromibisfenoli-A:n di-(3-metakryylioksi-2-hydroksipropyli)eetteri, 1,4-butaanidiolin di-(3-metakryylioksi-2-hydroksipropyli)-eetteri, difenolihapon di-(3-metakryylioksi-2-hydroksipropyli)-eetteri, 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidiolidiakrylaatti, 2,2-dimetyyli-1,3-propaanidiolidimetakry-

laatti, dipropyleeniglykolidimetakrylaatti, etyleeniglykoli-
diakrylaatti, etyleeniglykolidimetakrylaatti, glyserolitriakry-
laatti, glyserolitrimetakrylaatti, heksametyleeniglykolidiakry-
laatti, heksametyleeniglykolidimetakrylaatti, hydrattu bisfe-
noli-A-dimetakrylaatti, melamiiniakrylaatti, metallyylietakry-
laatti, N,N'-metyleenibisakryyliamidi, 1,9-nonaanidiolidimetak-
rylaatti, 1,5-pentaanidiolidiakrylaatti, 1,5-pentaanidiolidimet-
akrylaatti, pentaerytritolitetra-akrylaatti, pentaerytritoli-
tetrametakrylaatti, pentaerytritolitriakrylaatti, pentaerytri-
tolitrimetakrylaatti, 1-fenyylim-1,2-etaanidiolidimetakrylaatti,
polyoksietyyli-2,2-di-(p-hydroksifenyylim)-propanidiakrylaatti,
polyoksietyyli-2,2-di-(p-hydroksifenyylim)-propanidimetakrylaat-
ti, polyoksipropyyli-trimetylolipropaanitriakrylaatti, 1,3-pro-
paanidiolidiakrylaatti, 1,2-propaanidiolidimetakrylaatti, 1,3-
propaanidiolidimetakrylaatti, propoksiloitu bisfenoli-A-di-
metakrylaatti, tetraetyleeniglykolidiakrylaatti, tetraetyleni-
glykolidimetakrylaatti, 1,3,5-triakryloyyliheksahydro-s-triat-
siini, trietyleeniglykolidiakrylaatti, trietyleeniglykolidi-
metakrylaatti, 1,3,5-isopropenyylim-bentseeni, trimetylolietaan-
itriakrylaatti, trimetylolipropaanidiallyylietterimonometakry-
laatti, trimetylolipropaanitriakrylaatti, trimetylolipropaani-
trimetakrylaatti, 2,2,4-trimetyylim-1,3-pentaanidiolidimetak-
rylaatti, tripropyleeniglykolidiakrylaatti, tris-(2-akryyliok-
sietyylim)-isosyanuraatti ja tris-(2-metakryylioksietyylim)-iso-
syanuraatti. Hyödyllisiä ovat myös polyalkoksiloitujen yhdis-
teiden akrylaatti- ja metakrylaattiesterit, kuten ne, joita on
kuvattu US-patentissa n:ot 3 594 410, 4 180 474 ja 4 382 135;
polyetoksiloitu trimetylolipropaanitriakrylaatti ja -trimetak-
rylaatti ja vastaavat yhdisteet, joita on selostettu US-paten-
tissa n:o 3 380 831; ja 2-akryylioksi-propionihapon esterit,
kuten ne, jotka on valmistettu akryylihappojen Michael-addi-
tiolla, kuten on kuvattu patentissa EP-A-0081973.

Edullisia tyydyttämättömiä silloitusmonomeereja ovat ne, joissa
ainakin yksi ja edullisesti useimmat tällaiset tyydyttämättö-
mät seokset ovat konjugoituja kaksoissidoksella varustetun
hiilen kanssa, esimerkiksi hiilen, joka on kaksoissidoksella
liittynyt hiileen tai sellaisiin heteroatomeihin kuin tyypen,

happeen tai rikkiin. Edullisimpia silloitusmonomeereja ovat ne, joissa etyleenisesti tyydyttämättömät ryhmät ovat konjugoituja estereiden tai amidien kanssa, kuten pentaerytritolitriakrylaatti.

Valoherkkä polymeeriseos sisältää valoinitiaattoria. Valoinitiaattori on materiaali, joka polymeroi tyydyttämättömät ryhmät, joita on läsnä esimerkiksi polymeerissa ja/tai tyydyttämättömissä silloitusmonomeereissa, kun se saatetaan alttiiksi sopivan aallonpituuden omaavalle säteilylle. Esimerkkejä valoinitiaattoreista, jotka sopivat käytettäväksi polymeeriseoksessa, ovat atsoyhdisteet, rikkiä sisältävät yhdisteet, metallisuolat ja kompleksit, oksiimit, amiinit, polynukleaariset yhdisteet, orgaaniset karboksyyliyhdisteet ja niiden seokset, kuten on kuvattu US-patentin n:o 4 343 885 palstan 13 riviltä 26 palstan 17 riville 18; ja 9,10-antrakiniini, 1-klooriantrakiniini, 2-klooriantrakiniini, 2-metyylantrakiniini, 2-etyylantrakiniini, 2-tert.-butylantrakiniini, oktametyylantrakiniini, 1,4-naftokiniini, 9,10-fenantreenikiniini, 1,2-bentsoantrakiniini, 2,3-bentsantrakiniini, 2-metyyli-1,4-naftokiniini, 2,3-dikloorinaftokiniini, 1,4-dimetyylantrakiniini, 2,3-dimetyylantrakiniini, 2-fenylantrakiniini, 2,3-difenylantrakiniini, 3-kloori-2-metyylantrakiniini, reteenikiniini, 7,8,9,10-tetrahydronaftaleenikiniini ja 1,2,3,4-tetrahydrobentsantraseeni-7,12-dioni. Muita valoinitiaattoreita, jotka ovat myös hyödyllisiä, on kuvattu US-patentissa n:o 2 760 863 ja niitä ovat vierusasemaketaldonyylialkoholit, kuten bentsoiini-, pivaloiini- ja asyloinieetterit, esim. bentsoinimetyyli- ja etyylieetterit, alfa-hiilivetysubstituoidut aromaattiset asyloinit, kuten alfa-metyylibentsoiini, alfa-allylibentsoiini ja alfa-fenylibentsoiini. Valopelkistyviä väriaineita ja pelkistysaineita, joita on selostettu US-patenteissa n:ot 2 850 445, 2 875 047, 3 097 096, 3 074 974, 3 097 097 ja 3 145 104, sekä fenatsiini-, oksatsiini- ja kinoniluokkien väriaineita, bentsofenonia, 2,4,5-trifenyyliimidatsolyylidimeerejä vedynluovuttajien kanssa ja niiden seoksia, kuten on kuvattu US-patenteissa n:ot 3 427 161, 3 479 185 ja 3 549 367, voidaan myös käyttää valoinitiaattoreina. Valoinitiaattoreiden kanssa hyödyll-

lisiä ovat myös herkistimet, joita on selostettu US-patentissa n:o 4 162 162.

Valoinitiaattoreita, joiden on havaittu olevan edullisia käytettäväksi tämän keksinnön valoherkissä polymeeriseoksissa ovat: 3-fenyyli-5-isoksatsoloni/bentsatroni, 2-t-butyyliastra-kinoni, 2,2-dimetoksi-2-fenyyliasetofenoni, 1-hydroksisykloheksyylifenyylketoni ja dietoksiasetofenoni. Muita sopivia valoinitiaattoreita on selostettu julkaisussa Nippon Kagaku Kaisha n:o 1192-199 (1984) ja niitä ovat 2,4,6-tris-(trikloorimetyyli)-1,3,5-triatsiini yhdessä 3,3'-karbonyylibis-(7-dietyyliaminokumariini):n, 1-metyyli-2-bentsyylimetyyleeni-1,2-dihydronaftoli (1,2 d) tiatsolin tai 9-fenyyliakridiinin kanssa; 2-merkaptobentsimidatsoli yhdessä 9-fenyyliakridiinin kanssa, ja 3-fenyyli-5-isoksatsoliini yhdessä 9-fluorenonin tai 1-metyyli-2-bentsyylimetyyleeni-1,2-dihydronafto(1,2 d) tiatsolin kanssa.

Tämän keksinnön fotoresistien edulliset valoherkät kataforeettiset polymeeriseokset muodostetaan sopivasti sekoittamalla polymeerien liuokseen tyydyttämätöntä silloitusmonomeeria. Valoinitiaattoria liuotettuna sopivaan liuottimeen lisätään sitten sekoittaen tähän liuokseen ja happo, jota käytetään kantoryhmien protonointiin, lisätään sekoitettuun seokseen. Kun seos on täysin sekoitettu, lisätään vettä. Kun vesi lisätään, seos muuttuu vähemmän viskoosiksi ja muodostuu vesiemulsio. Emulsion kiintoainesisältöä voidaan säätää laimentamalla emulsiota lisävedellä. Polymeerin, valoinitiaattorin, tyydyttämättömän monomeerin ja hapon tyypillisiä suhteellisia väkevyyksiä on kuvattu taulukossa 1, jossa kaikki komponentit on ilmoitettu painon mukaan laskettuna 100 paino-osasta polymeeria.

Taulukko 1

	<u>Koko alue</u>	<u>Edullinen</u>	<u>Edullisin</u>
Polymeeri	100	100	100
Liuotin	0-300	0-100	0-70
Tyydyttämätön monomeeri	0-100	25-75	30-50
Valoinitiaattori	1-20	2-10	3-8
Happo	0,5-10	1-5	1-3
Vesi	400-4000	500-3100	900-2600

Prosessi, jossa kerrostetaan kataforeettisesti valoherkkä poly-
meerikalvo vesiliuoksesta tai -emulsiosta, voidaan toteuttaa
käyttämällä seuraavaa menettelyä. Alusta, jolla on johtava pinta,
kuten piirilevy materiaali, jonka molemmilla puolilla on kupari-
verhous, voidaan hankata puhtaaksi hankauspuhdistimella, kuiva-
ta ilmalla ja laskea vesiemulsioon tai -liuokseen toimimaan
katodina. Alustan valmistelu hankaamalla hankauspuhdistimella
ei ole välttämätöntä valoherkän kalvon hyvin tartunnan saavut-
tamiseksi ja se voidaan haluttaessa jättää pois prosessista.
Inerttiä vastaelektrodi, kuten ruostumatonta terästä käytetään
anodina. Anodi upotetaan myös vesiemulsioon tai -liuokseen si-
ten, että nämä kaksi elektrodia ovat keskenään yhdensuuntaisia
ja ne ovat vähintään n. 0,5 cm:n kiinteällä etäisyydellä toisis-
taan. Elektrodit yhdistetään vakiojännitteiseen tasavirtateho-
lähteeseen. Tämän jälkeen kytketään noin sadan voltin jännite.
Kytkeytyn jännitteen määrä ja aika, jonka jännite on kytkettynä,
määräävät kerrostetun kalvon paksuuden. Ajan, jonka jännite on
kytkettynä, tulee olla alle n. yksi minuutti ja edullisesti
vain n. 5-15 sekuntia. Virran lasku, jota seurataan nauhapiir-
turilla, sinä aikana kun jännite on kytkettynä, n. 10-15 pro-
senttiin alkuperäisestä virtatasosta, osoittaa täydellistä
sähkökerrostusta. Teholähde katkaistaan sitten ja katodi pois-
tetaan vesiemulsiosta tai -liuoksesta, huuhdellaan vedellä ja
kuivataan ilmalla tai typpellä. Haluttaessa kalvoa voidaan valin-
naisesti kovettaa n. 100°C:ssa n. 10 minuuttia kalvon tahmeu-
den vähentämiseksi ja hankauskestoisuuden parantamiseksi. Kerros-
tetun kalvon tai päällysteen paksuus voidaan mitata esimerkiksi
käyttämällä Alpha Step-profiilimittaria, valmistaja Tencor
Instruments. Profiilimittari mittaa kalvon paksuuden seuraa-
vasti: pieni kappale kalvosta revitään irti alustasta ja näyte
asetetaan profiilimittariin niin, että profiilimittarin neula
vedetään pitkin alustan pinnalla olevaa kupariverhousta ja
alustan pinnalta kerrostetun kalvon pinnalle. Profiilimittari
tarkkailee etäisyyttä, jonka neula kulkee, kun se nousee kupa-
riverhouksen pinnalta kalvon pinnalle. Tämä etäisyys vastaa
kerrostetun kalvon paksuutta.

Tämä menettely on myös sopiva anaforeettiseen kerrostukseen käyttäen

tämän keksinnön anaforeettista valoherkkää polymeeriseosta käyttäen johtavaa pintaa anodina ja inerttiä vastaelektrodia katodina.

Kataforeettisen sähkösaostuksen aikana vesiliuoksesta tai -emulsiosta positiivisesti varautuneita kantoryhmiä sisältävät polymeerit vaeltavat kohti katodin pintaa samalla kun vettä elektrolysoidaan katodilla muodostaen vetyä ja hydroksidi-ioneja. Hydroksidin muodostuksesta johtuen pH katodin pinnalla on paljon korkeampi kuin liuoksen tai emulsion pääosassa. Kun polymeerihiukkaset saavuttavat katodin pinnan, polymeerin positiivisesti varautuneet kantoryhmät, kuten protonoidut amiiniryhmät reagoivat hydroksidi-ionien kanssa muodostaen vettä ja neutraaleja kantoryhmiä, kuten neutraaleja amiiniryhmiä polymeeriin. Nämä protonoimattomat kantoryhmät eivät kykene stabiiloimaan emulsiossa tai liuoksessa olevia polymeerihiukkasia ja polymeerihiukkaset saostuvat katodin pinnalle sulautuen yhteen muiden vastaavien hiukkasten kanssa ja muodostaen kalvon katodin pinnalle. Kalvo toimii katodin sähköisenä eristeenä ja kun kalvon paksuus kasvaa, vastus kahden elektrodin välillä kasvaa ja virta pienenee. Tämä virran pieneminen alentaa kerrostumisnopeutta lisäkalvolle, kunnes kalvon kasvu lopulta lakkaa. Tämän vuoksi, kun alkuvirta on laskenut n. 10-15 prosenttiin alkutasostaan oleellisesti täydellinen sähkösaostuminen on tapahtunut. Kalvon kasvu on tämän vuoksi itseään rajoittava ja johtaa tyypillisesti tasaiseen, paksuudeltaan yhtenäiseen päällysteeseen tai kalvoon koko johtavalla alustan pinnalla.

Valoherkällä kalvolla päällystetty alusta voidaan sitten altistaa säteilylle ja kehittää kuvan, kuten valopeitteelle hahmotellun kuvion siirtämiseksi alustalle. Kalvon valotus voidaan suorittaa normaalissa paineessa (ilmassa) asettamalla valopiste kosketukseen kalvon kanssa ja altistamalla kalvo peitteen läpi halutulle säteilylle, esim. valolle. Kalvon valottaminen on edullista suorittaa osittaisessa tyhjöissä asettamalla kalvolla päällystetty alusta ja fotomaski kehykseen, joka kykenee pidättämään ainakin osittaisen tyhjön ja jossa on ikkuna, joka läpäisee altistavaa säteilyä. Kun käytetään alipainetta,

tiivistettä, jolla ikkuna lepää, puristetaan niin, että ikkuna painaa peitteen lujasti valoherkälle kalvolle. Altistavaa säteilyä, kuten elohopealampun tuottamaa suodattamatonta ultravioletivaloa, jonka keskiaallonpituus on n. 366 nanometriä, voidaan sitten käyttää valoherkän kalvon valottamiseen fotomas-kin läpi. Jäljempänä esitetyissä kuvaavissa esimerkeissä käytetty fotomaski oli Stouffer Resolution Guide (1-T), joka oli tehty läpinäkyvästä kalvosta, jossa oli läpikuultamaton kuvio. Osa kuviosta koostuu kymmenestä mustasta tai läpikuultamattomasta viivasta vierä vieressä olevana kuviona, jotka viivat on suipennettu niin, että viivojen leveys vaihtelee n. 5000 μm :n etäisyydestä n. 10 μm :iin. Viivojen välinen rako millä tahansa kohdalla on n. 1,5 kertaa viivojen leveys ko. kohdalla; esim. jos viivojen leveys on 300 μm , viivojen välinen rako on n. 450 μm . Toiseen osaan fotomaskia on muodostettu negatiivikuva läpinäkyvillä viivoilla, joita erottavat läpikuultamatomat raot edellä kuvattuna kuviona. Kalibroitaisauvat, jotka leikkaavat viivoja useissa kohdissa, toimivat osoittaen viivojen leveyttä.

Altistavan säteilyn teho, joka saavuttaa kalvon, voidaan mitata ennen kalvon valotusta. Laitetta nimeltään Hybrid Technologies Group Power Meter (malli 100) käytetään valotustehon mittaamiseen n. 366 nm:n aallonpituudella. Tässä mittarissa käytetään valokennoa, jossa on suodatin, joka suodattaa pois muut aallonpituudet kuin ne, joilla se on n. 366 nm. Mittari asetetaan valotuslampun alle kohtaan, jossa valotettava näyte normaalisti on. Valokennosta saatu signaali muutetaan digitaalilukemaksi tehoyksiköissä (mW/cm^2). Teho voidaan sitten muuttaa energiayksiköiksi (MJ/cm^2) kertomalla tehoyksiköt valotusajalla (s).

Valotuksen ja fotomaskin poiston jälkeen valoherkkä kalvo voidaan kehittää saattamalla kalvo alttiiksi kehiteliuokselle joko ruiskuttamalla kehitettä kalvolle tai upottamalla kalvolla päällystetty alusta kehiteliuokseen. Kehiteliuoksia, joiden on havaittu olevan hyödyllisiä tämän keksinnön kataforeettisesti kerrostettujen, negatiivisten fotoresistikalvojen kehittämiseen, ovat esimerkiksi etikka-, maito-, glykoli-, muurahais- tai

meripihkahapon n. 10-15 prosenttiset vesiliuokset etikkahapon ollessa edullinen kehitin. Kehitinliuoksia käytetään sopivasti lämpötiloissa, jotka vaihtelevat välillä n. 20-50°C.

Tämän keksinnön kataforeettisesti kerrostettujen negatiivisten resistien upotuskehityksen aikana kehiteliuosta sekoitetaan tyypillisesti varovasti riittävä aika polymeerissa olevien amiini- tai muiden kantoryhmien täydellisen protonoinnin aikaansaamiseksi valottamattomilla alueilla, mikä tekee nämä kalvon alueet riittävän hydrofiiliseksi ja liukoiseksi lämpimään veteen tai paisuviksi siinä n. 45-50°C:n lämpötiloissa niin, että kehitetyt alueet on helppo poistaa pinnalta.

Ruiskutuskehitys voidaan suorittaa esimerkiksi pumpaamalla kehitettä ruiskusuuttimen läpi valotetulla kalvolla päällystetyn alustan pinnalle. Valottamaton kalvo poistetaan sitten ruiskutetun kehitteen avulla. Ylimääräinen kehite voidaan poistaa pinnalta huuhtomalla vedellä. Kehityksen jälkeen alustan pinta voidaan sitten kuivata ilmalla tai typellä.

Kalvon valotetut, ristosilloitetut alueet ovat kestävämpiä kehitteen aiheuttamaa reaktiota vastaan ja paljon liukenevampia jopa rajoitetun reaktion jälkeen kehitteen kanssa kuin valottamattomat alueet. Sinä aikana, joka vaaditaan poistamaan täydellisesti kalvon valottamattomat osat, valotetut alueet pysyvät olennaisesti muuttumattomina.

Alustan johtava pinta, jota valotettu, ristosilloitettu resistikalvo ei peitä, voidaan syövyttää ja poistaa käyttäen yleisiä hapetusaineita. Esimerkiksi alustan yhteydessä, jolla on kuparimetallipinta ferrikloridin, kuprikloridin tai kaupallisesti saatavien syövytysaineiden, kuten Shipley Company -yhtiön Neutra-Etch V-1 (alkalinen ammoniakki) tai Hydroetch 536 vesiliuosta voidaan käyttää. Muita syövytysliuoksia ja -tekniikoita, joita yleisesti käytetään, on kuvattu teoksen The Printed Circuit Handbook, C.F. Coombs, Jr., sivuilla 8-11 - 8-27.

Syövytyksen jälkeen valoherkkä kalvo voidaan irrottaa syövyttämättömän metallin viivojen paljastamiseksi alustalla. Valoherkän kalvon irrottaminen voidaan suorittaa upottamalla valotetulla valoherkällä kalvolla päällystetty alusta irrotusliuokseen samantapaisella tekniikalla kuin edellä kehitysvaiheen yhteydessä kuvattiin, kunnes valotettu kalvo poistuu.

Vesiliuokset, joita voidaan käyttää resistin irrottamiseen, ovat samantapaisia kuin käytettiin resistin kehittämiseen. Ne voivat sisältää pienehköjä määriä pinta-aktiivisia aineita ja muita lisäaineita. Sopivat vesipitoiset irrotusliuokset koostuvat meripihkahapon, butyylikarbitolin ja butyyllisellosoivin 5-painoprosenttisista liuoksista. Näitä irrotusliuoksia voidaan käyttää korotetuissa lämpötiloissa, esim. n. 50°C:ssa.

Kehitetyn valoherkän kalvon tai kuvan erotuskyky tietyllä pinnalla määritellään viivojen ja välien minimileveydeksi, jotka viivat ja välit vastaavat fotomaskilla olevia vuorottelevia läpikuultamattomia ja läpinäkyviä viivoja, jotka siirtyvät luotettavasti valoherkän kalvon kuvaksi syövytyksen ja irrotuksen jälkeen. Viivoja, joilla on syövyttämättömän metallin jatkuva pinta ko. pinnalla, pidetään erotettuina. Todellisuudessa ilmoitettu erotuskyky on sen viivan nimellisleveys fotomaskissa, jota käytetään ko. viivan tuottamiseen, vaikka syövytetyn viivan todellinen leveys voi olla hieman pienempi johtuen syövytysaineen aiheuttamasta valotetun kalvon lievistä pyöristymisistä.

Valoherkän polymeeriseoksen käyttöä epäorgaanista happoa kestävän, negatiivisen fotoresistin elektroforeettiseen kerrostamiseen, jota resistiä voidaan edelleen prosessoida edellä yleisesti kuvatulla tavalla, kuvataan yksityiskohtaisemmin seuraavissa esimerkeissä.

Tämän keksinnön fotoresistin valoherkkää polymeeriseosta voidaan myös käyttää fotoresistinä kemialliseen jyrsimiseen ja juotemaskina painetuissa piireissä. Kemiallisessa jyrsimisessä metallinen työkappale, joka on määrää jyrsiä, voidaan elektroforeettisesti päällystää valoherkällä polymeeriseoksella. Päällystetyn työkappaleen ne alueet, jotka halutaan suojata jyrsimisen aikana, altistetaan ultraviolettivalolle.

Valottamaton resisti poistetaan sitten kehritteellä, jolloin jäljelle jäävät paljaat metallialueet. Työkappaleen paljaat metallialueet syövytetään sitten liuoksella, joka ei vaikuta fotoresistiin.

Kun valoherkkää polymeeriseosta käytetään juotosmaskina painetuissa piireissä, valmiin painetun piirin johtavat viivat päällystetään valoherkällä polymeeriseoksella. Päällyste valotetaan kaikilta alueilta paitsi sieltä, missä komponentti on määrä juottaa piiriin. Valottamaton kalvo kehitetään johtavan viivan paljaan metalliosan paljastamiseksi siellä, mihin juote on määrä levittää. Juottamisen aikana juote tarttuu paljaaseen metalliin, mutta ei joudu kosketukseen johtavien viivojen muiden alueiden kanssa, jotka on päällystetty valotetulla kalvolla. Juoteresistikalvo estää täten oikosulut, joita johtavia viivoja yhdistävä juote aiheuttaa, ja suojaa viivoja syöpymiseltä ja kulumiselta.

Valoherkkää hartsia voidaan käyttää painolaattojen valmistukseen. Painolaatta voidaan päällystää resistikalvolla, valottaa maskin läpi, jossa läpinäkyvät alueet vastaavat musteella peitettäviä alueita. Resistin kehitetään valottamattoman resistin poistamiseksi. Laatta, jossa on resistin kuva, kastetaan musteeseen, joka tarttuu resistiin muttei laatan pintaan. Musteeseen kastettu laatta painetaan paperia vasten musteen siirtämiseksi paperin pinnalle. Vaihtoehtoisesti resistin kuvan sisältävä laatta voidaan syövyttää niiden alueiden poistamiseksi osittain, joita resisti ei peitä. Resistin irrotetaan sitten ja laatta kastetaan musteeseen, joka peittää alueet, joita syövytys ei osittain poistanut. Laatta painetaan paperia vasten musteen siirtämiseksi paperin pinnalle.

Lisäksi valoherkkää seosta voidaan myös käyttää edullisesti katodisädeputkien kuvapintojen valmistukseen päällystämällä johdava läpikuultamaton pinta elektroforeettisesti valoherkällä polymeeriseoksella. Katodisädeputkien pinnat eivät ole norma-

listi tasomaisia, vaan kaarevia ja yhtenäisen fotore-
sistin saamista tällaiselle pinnalle voi olla vaikea toteut-
taa käyttäen tavanomaisia neste-resistejä. Fotomaski,
jossa läpikuultamattomat alueet vastaavat alueita, jotka tule-
vat olemaan läpinäkyviä lopullisella kuvapinnalla, asetetaan
valoherkän kalvon päälle ja kalvo valotetaan ja kehitetään.
Läpikuultamaton pinta, jota kalvo ei suojaa, syövytetään läpi-
näkyvään tukiosaan asti ja kuvapintaa prosessoidaan sitten ta-
vanomaiseen tapaan katodisädeputken valmistamiseksi.

Tämän keksinnön valoherkkää polymeeriseosta voidaan käyttää
myös painettujen piirien yhteydessä, jotka on muodostettu
galvanoimalla poikkeavaa materiaalia, kuten tina/lyijylejee-
rinkiä kuparifolioalustalle, jota ei ole suojattu valotetulla
valoherkällä kalvolla. Galvanoinnin jälkeen kalvo irrotetaan
paljaan kuparifolion paljastamiseksi, jota sitten syövytetään
käyttäen syövytysainetta, joka ei liuota poikkeavaa galvano-
tua metallikuviota.

Valoherkän polymeeriseoksen muut käytöt käy-
vät helposti ilmi seuraavista esimerkeistä ja liitteenä ole-
vista piirroksista, joihin niissä viitataan, esimerkkien olles-
sa esitetty ainoastaan kuvaamistarkoituksissa eikä niiden ole
katsottava aiheuttavan mitään rajoituksia keksinnön suojapii-
rille tai sovellettavuudelle. Kaikki esimerkeissä käytetyt
prosenttiluvut ovat painoprosentteja ellei erikseen toisin
ole mainittu.

Liitteenä olevissa piirroksissa:

kuvio 1 on kaavamainen piirros "J"-muotoisesta kuparilaminoi-
dusta taipuisasta piirilevystä, jota käytetään katodina tämän
keksinnön kataforeettisessa menetelmässä,
kuvio 2 on poikkileikkaukuvanto kuviossa 1 esitetystä piiri-
levystä otettuna kuviossa 1 esitetystä kohdasta.

Esimerkki 1

Valoherkän polymeeriseoksen valmistus

400 g Propasol-P-liuotinta asetettiin nelikaulaiseen pyöreä-
pohjaiseen kolviin, joka oli varustettu mekaanisella sekoitta-

jalla, typen syöttöputkella, jäädyttäjällä ja lämpömittarilla. Typpikaasua puhallettiin liuottimen läpi ja poistettiin jäädyttäjään kiinnitetyn öljypulputtimen läpi kaasun poistamiseksi liuottimesta ja ilman huuhtomiseksi pois reaktioastiasta. Typen syöttöputki nostettiin liuottimen pinnan yläpuolelle ja virtausta ylläpidettiin typen ylipaineen pitämiseksi kolvissa koko reaktion ajan. Termostaattiohjattu lämmitysvaippa asennettiin kolvin alapuolelle ja liuotin lämmitettiin 105°C :een. Seos, jossa oli 48 g 2-(dimetyyliamino)etyylimetakrylaattia, 408 g metyylimetakrylaattia ja 162 g butyyliakrylaattia ja 6,2 g t-butyyliperoktoaattia, vapaaradikaali-initiaattoria, lisättiin tipoitain neljän tunnin aikana sekoitettuun reaktioastiaan. Vielä 0,6 g t-butyyliperoktoaattia (10 % alunperin lisätystä määrästä) lisättiin reaktioastiaan 20 minuuttia kaikkien monomeerien lisäyksen jälkeen. Lämmitystä ja sekoitusta ylläpidettiin vielä 30 minuuttia ja lopetettiin sitten. Muodostuneen polymeeriliuoksen kuiva-ainepitoisuus oli 61 paino-%, mikä osoitti oleellisesti täydellistä monomeerien konversiota polymeeriksi.

Tämän jälkeen valmistettiin vesiemulsio sekoittamalla 16,4 g:aan polymeeriliuosta 5,0 g monifunktionaalista monomeeria, pentaerytritolitriakrylaattia ja 1,9 g 2-t-butyylisantrakinoni-valo-initiaattorin 21 painoprosenttista liuostaglyymissä (1,2-dimetoksietaani). Edellä olevaan seokseen lisättiin sitten vaiheittain 0,2 ml maitohapon 85-painoprosenttista vesiliuosta. Ionivaihdeettua vettä lisättiin sitten hitaasti samalla sekoittaen, kunnes seos oli täysin dispergoitunut ja kunnes seoksen viskositeetti laski havaittavasti. Ionivaihdeettua vettä lisättiin kunnes saatiin 150 g valoherkkää polymeeriemulsiota, jonka kuiva-ainepitoisuus oli n. 10 paino-%.

Esimerkki 2

Valoherkän emulsion elektroforeettinen kerrostus

Painettua piirilevyä, jonka paksuus oli 1,59 mm ja jonka ulkomitat olivat 2,5 x 10 cm ja jonka kumpikin puoli oli verhottu $305,17 \text{ g/m}^2$:n kuparikerroksella, hangattiin hankauspuhdistusaineella (Shipley Company Scrub Cleaner 11), kuivattiin ilma-

virralla ja laskettiin n. 5 cm esimerkissä 1 valmistettuun valoherkkään polymeeriemulsioon. Ruostumatonta terästä oleva elektrodi, joka oli samaa kokoa kuin painettu piirilevy, upotettiin myös tähän emulsioon elektrolyysikennon muodostamiseksi. Nämä kaksi elektrodia asetettiin yhdensuuntaisiksi keskenään 2,5 cm:n päähän toisistaan. Elektrodit liitettiin tasavirtateholähteeseen ruostumatonta terästä olevan elektrodin ollessa anodi ja piirilevyn pinnan ollessa katodi. 100 voltin sähköjännite kytkettiin 12 sekunniksi. Emulsion lämpötila oli 30°C ja virtaustiheys alussa oli 15 mA/cm². Tehonsyöttö katkaistiin sitten ja päällystetty levy poistettiin emulsiosta, huuhdottiin vedellä ja kuivattiin tyypellä. Päällysteen paksuus oli 5 μm mitattuna käyttäen Alpha-Step Profiler -laitetta.

Esimerkki 3

Valoherkän kalvon valotus ja kehitys

Esimerkissä 2 valmistettu päällystetty, painettu piirilevy asetettiin tyhjökehykseen yhdessä Stouffer Resolution Guide fotomaskin kanssa ja altistettiin suodattamattomalle 366 nm:n ultraviolettivalolle, jonka teho oli 1 mW/cm². Altistusaika oli 3 minuuttia ja altistusteho mitattuna Hydrid Technologies Group -tehomittarilla (Malli 100) oli n. 1 mW/cm².

Valotettu kalvo kehitettiin sitten upottamalla etikkahapon 15-painoprosenttiseen vesiliuokseen 45°C:ssa liikuttamalla alustaa jatkuvasti edestakaisin kahden min. ajan. Alustaa pestiin sitten lämpimällä (45°C) vesivirralla 10-15 sekuntia ja kuivattiin typpivirralla.

Stouffer Resolution Guide -fotomaskissa olevat 25 μm:n viivat ja välit toistuivat tarkasti kuvatussa fotoresistin kuviossa.

Esimerkki 4

Syövytys

Esimerkin 3 mukaisesti valmistettuja painettuja piirilevyjä syövytettiin sitten upottamalla jokainen levy yhteen seuraavista epäorgaanisista syövytysliuoksista samalla kun hämmennettiin edestakaisin, kunnes paljas kupari, jota fotoresisti ei

suojaannut, oli syövytetty pois, jolloin levyn eristysmateriaali tuli esiin. Syövytetyn painetun piirilevyn tilaa syövytyksen jälkeen kullakin syövytysliuoksella tarkasteltiin visuaalisesti tarkoituksena määrittää, oliko syövytysliuos liuottanut valoherkkää kalvoa tai epäonnistuiko kalvo suojaamaan riittävästi kalvon alla olevaa kuparia syövytysliuokselta. Syövytykskokeiden tulokset esitetään taulukossa 1.

Taulukko 1

Syövytysliuos	Syövytyslämpötila, °C	Erotuskyky —/um	Kalvon kunto syövytyksen jälkeen
Ferrikloridi ¹⁾	Huoneen lämpötila	75	Ei näkyvää muutosta
Kuprikloridi ²⁾	52-54	75	Ei näkyvää muutosta
Shibley Comp. Neutra-Etch V-1	52-53	75	Ei näkyvää muutosta
Shibley Comp. Hydro-Etch 536 ³⁾	52-53	125	Estokerros kellastui hieman ja alle 100 μm leveät estokerrosviivat kuoriutuivat pois kuparista syövytyksen aikana

1) Ferrikloridisyoövytysliuos oli 38 paino-%:nen liuos, jonka ominaispaino oli 1,402, 42 Baume, tiheys 530 g/l ja molaarisuus 3,27 20-25°C:ssa, kuten on kuvattu teoksessa Printed Circuit Board Handbook, sivut 8-20, taulukko 8.5. Optimi FeCl₃-liuos.

2) Kuprikloridisyoövytysliuos oli liuos, jonka CuCl₂·2H₂O-väkevyyks oli 2,2-M, jossa oli 7,925 ml/l HCl (20°C), 4-M NaCl ja vettä 3,785 l:n tilavuuden saamiseksi, kuten on kuvattu teoksessa Printed Circuit Handbook, sivut 8-15, taulukko 8.2-2.

3) Toista kehitettyä valoherkistinkalvovälyä kuumennettiin ilmassa 170°C:n lämpötilassa n. 1 minuutti ennen kuin syövytettiin Shibley Hydro-Etch 536:lla syövytettyjen viivojen tuottamiseksi, joiden erotuskyky oli 75 μm. Tämän kuvion hienommilla viivoilla oli vähemmän taipumusta kuoriutua pois kuparialustalta kuin taulukossa 1 kuvatulla näytteellä, jota ei ollut kuumennettu ennen Hydro-Etch 536 käsittelyä.

Esimerkki 5Irrotus

Esimerkissä 4 (yläviite 3) kuvattu Hydro-Etch 536 -käsitelty painettu piirilevy, jota oli kuumennettu ennen syövytystä, asetettiin vesipitoiseen irrotusliuokseen, joka sisälsi 15 % etikkahappoa, 60°C:een 8 minuutiksi. Valoherkkä kalvo pehmeni ja oli helppo harjata pois pinnalta, jolloin jäljelle jäi puhdas kuparipinta.

Esimerkki 6Juotosgalvanointi

Painettua piirilevyä, joka sisälsi esimerkin 3 kehitetyn valoherkän polymeerikalvon, galvanointiin juotteella alueilta, joita valoherkkä kalvo ei peittänyt, 10 minuutin ajan virrantiheydellä 10 mA/cm² n. 5 μm paksun juotoskerroksen tuottamiseksi. Kalvoa tarkasteltiin visuaalisesti ja havaittiin, ettei galvanointiprosessi ollut olennaisesti vaikuttanut siihen. Kalvosta ei löytynyt neulanreikiä, jotka olisivat johtaneet juotoksen muodostumiseen ei-toivotuille alueille, tarkasteltaessa sitä 70-kertaisella suurennuksella.

Esimerkki 7Valoherkän polymeerin stabiilisuus galvanointikylvyissä

Valmistettiin standardi kuparigalvanointikylpy ja standardi juotosgalvanointikylpy teoksen Printed Circuit Handbook, C.F. Coombs, Jr., sivut 7-16 - 7-18 ja 7-19 - 7-22 samassa järjestyksessä. Valotetun valoherkän polymeerikalvon vastus testattiin asettamalla painettu piirilevy, joka oli valmistettu esimerkin 3 mukaisesti, kuparigalvanointikylpyyn 60 minuutiksi ja sitten juotosgalvanointikylpyyn 30 minuutiksi. Kalvoa tarkasteltiin sitten kovuuden ja tartunnan oleellisen muutoksen suhteen tai galvanointikylvyn syövyttävien merkkien tai kuvan muutosten suhteen. Painetut piirilevyt säilyvät olennaisesti muuttumattomina galvanointikylvyissä eikä neulanreikiä todettu tarkasteltaessa 70-kertaisella suurennuksella.

Esimerkki 8Valoherkkä polymeeriseos ja kuvaus

Valmistettiin valoherkkä polymeeriseos seostamalla vesiemulsio käyttäen samoja materiaaleja ja menettelyjä kuin esimerkeissä 1 ja 2 paitsi, että monifunktionaalinen pentaerytritolitriakrylaattimonomeeri korvattiin 4,0 g:lla trimetylolipropaanitrimetakrylaattia. Vesiemulsio kerrostettiin sitten elektroforeettisesti painetulle piirilevyllä 12 sekunnin kuluessa 100 voltin jännitteellä ja 20°C:ssa päällysteen paksuuden mitattiin olevan 5 μm . Kalvolla päällystettyä levyä valotettiin tyhjöissä käyttäen Stouffer-erotuskykyohjainta ja elohopealamppua (UV 366 nm) 3 minuuttia 1 mW/cm^2 :n intensiteetillä ja kehitettiin 15 painoprosenttisella etikkahapon vesiliuoksella 40°C:ssa 2,5 minuuttia. Viivoja ja välejä, joiden erotuskyky oli 30 μm , saatiin kuparilla olevaan fotoresistikuvaan.

Esimerkki 9

Valoherkkä polymeeriseos ja kuvaus

Esimerkki 8 toistettiin seuraavin muutoksin: 5,0 g monifunktionaalista trimetylolipropaanitriakrylaattimonomeeria käytettiin 4,0 g:n sijasta trimetylolipropaanimetakrylaattia valmistettaessa valoherkkää polymeeriseosta. Kataforeettinen kerrostus 21°C:ssa 12 sekunnin ajan johti kalvoon, jonka paksuus oli 4 μm . Kalvo altistettiin tyhjöissä käyttäen Stouffer-erotuskykyohjainta UV-säteilylle (366 nanometria) 3 minuutin ajan 1 mW/cm^2 :n intensiteetillä. Altistamatonta kalvoa kehitettiin 3,5 minuuttia 30°C:ssa etikkahapon 15-%:sessa vesiliuoksessa. 30 μm :n viivoja ja välejä saatiin erottumaan kuparille kuvattuun fotoresistikuvaan.

Esimerkki 10

Valoherkkä polymeeriseos ja kuvaus

Esimerkki 1 toistettiin tällä kertaa käyttäen 1,9 g Irgacure 651:n (2,2-dimetoksi-2-fenyyliafetofenoni, valm. Ciba-Geigy) 21-%:sta kerrosta glyymissä (1,2-dimetoksietaani) valoinitiatoreina 2-t-butyyliaantrakininonin sijasta. 12 sekunnin elektroforeettista kerrostusta 20°C:ssa seurasi 2 minuutin valotus tyhjöissä Stouffer Sensitivity Guide-peitteen läpi 1 mW/cm^2 :n intensiteetillä. Kehitys suoritettiin loppuun käyttäen etikka-

hapon 15-painoprosenttista vesiliuosta 2 minuutin ajan 40° C:ssa. Toista näytettä valotettiin Stouffer Resolution Guide-ohjaimen läpi ja kehitettiin edellä kuvatulla tavalla. Leveydeltään $30 \mu\text{m}$:n viivoja ja välejä saatiin erottumaan fotoresistiviksi kuparialustalle.

Esimerkki 11

Hankaamattomien pintojen valoherkkä päällyste

Tämä esimerkki kuvaa tämän keksinnön valoherkkien polymeeri-seosten hyödyllisyyttä hankaamattomien johtavien pintojen päällystyksessä ja sitä verrataan hangatun pinnan päällystykseen esimerkissä 2 kuvatulla tavalla (näyte 1).

Kuparilla verhottua alustaa, jolla oli kromaattikonversiopäällyste (näyte 2), joka on tyypillinen niille, joita käytetään monikerroksisten painettujen piirilevyjen sisäkerroksina, mitoiltaan $10 \times 3,75 \times 0,03 \text{ cm}$ ja verhottuna molemmin puolin $35 \mu\text{m}$ paksulla kuparikerroksella, käytettiin, mutta sitä ei puhdistettu tai hangattu.

Näyte 3 oli sisäkerrosalusta, kuten näytteessä 2, joka oli hangattu. Kuparin pinta konvertoitiin mustaksi oksidiksi, kuten kaupallisesti tyypillisesti tehdään monikerroksisia piirilevyjä valmistettaessa kerrosten välisen tartunnan parantamiseksi.

Näyte 4 oli sileä, erittäin puhdas kuparifolio (Baker 1-1714, $0,13 \text{ mm}$ paksu), jolla ei ollut kromaattikonversiopäällystettä; käsittely hapetti ja tahrasi pintaa hieman. Pintaa ei hangattu tai puhdistettu.

Näyte 5 oli näyte kuivasta kalvosta, joka oli laminoitu kuparialustalle (Kepro S1-12126), josta peitelevy oli poistettu. Tämä näyte sisällytettiin mukaan vertailutarkoituksessa.

Jokainen näytteistä 1-4 päällystettiin kataforeettisesti valoherkällä polymeerikalvolla, ja näytteitä 1-3 valotettiin 3 minuuttia 1 mW/cm^2 :n intensiteetillä erotuskykyohjainvalopeitteen läpi joko ilmassa (ympäröivän atmosfäärin paine) tai tyhjässä taulukossa 2 esitetyllä tavalla.

Näytteet 1-3 kehitettiin sitten käyttäen vesipitoista etikka-happokehitettä (15 %) 40°C:ssa ja syövytettiin kuprikloridilla (kuten esimerkissä 4) kuvan muodostamiseksi kuparialustoille. Kaikkien näytteiden 1-5 valottamattoman kalvon tartunta pintaan mitattiin käyttäen ASTM D3359-78-menetelmää (tartunnan mittaminen teippikokeella) ja saavutettu tartunta ja erotuskyky on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

<u>Näyte</u>	<u>Alusta</u>	<u>Tartunta</u> ¹⁾	<u>Valotus- olosuhde</u>	<u>Syövytetyn kuvan erotuskyky (μm)</u>
1	Hangattu	5	tyhjä	75
2	Sisäkerros	2	ilma	75
3	Musta oksidi	5	tyhjä	75
4	Hankaamaton folio	5	-	-
5	Kuiva kalvo	4	-	-

¹⁾ Tartunnan luokitus 0-5, jossa 0 on huonoin ja 5 on paras määritettynä ASTM D 3359-78 mukaan.

Esimerkki 12

Valoherkän kalvon kuiva-ainesisällön määrittäminen

Samoja materiaaleja ja menettelyjä kuin esimerkin 1 valoherkän polymeeriseoksen vesiemulsion seostukseen käytettiin seuraavin muutoksin:

Polymeerin valmistus

Liutotin:	Propasol-P	133 g
Monomeerit:	2-(dimetyyliamino)etyyli- metakrylaatti	50 g
	Metyylimetakrylaatti	150 g
	Butyylimetakrylaatti	50 g
Initiaattori:	t-butyyliperoktoatti, lisätty monomeerien kanssa	2,8 g
	Lisätty monomeerilisäyksen jälkeen	0,0 g

Polymeeriliuoksen lopullinen kuiva-ainesisältö oli 58 paino-%, mikä osoittaa yli 95-prosenttista polymeroinnin konversiota.

Vesiemulsio valmistettiin seuraavista aineista:

Polymeeriliuos	17,5 g
Pentaerytritoliakrylaatti	5,0 g
21 %:nen 2-t-butyyliantrakinoni glyymissä	1,6 g
89 %:nen maitohapon vesiliuos	0,2 ml
Vesi	yhteensä 150 g:n saamiseksi

Kahta kuparifolion näytettä, kumpikin mitoiltaan 4 x 8 x 0,013 cm, kuivattiin 2 tuntia 100°C:ssa ja punnittiin. Suunnilleen puolet kustakin näytteestä sähkökerrostettiin vesiemulsiolla 21°C:ssa käyttäen 100 voltin potentiaalia 12 sekunnin ajan. Jokaista näytettä huuhdottiin vedellä ja kuivattiin typpikaasulla. Jokainen näyte punnittiin uudelleen kerrostetun kalvon punnitsemiseksi. Niitä kuivattiin sitten 90°C:ssa pakkoilmankiertouunissa 1 tunti, kunne paino oli vakio ja punnittiin uudelleen kalvossa olevien haihtumattomien kuiva-aineiden painon määrittämiseksi. Haihtumattomien kuiva-aineiden havaittiin vastaavan 90-93 paino-% kalvosta ennenkuin kalvot kovetettiin.

Esimerkki 13

Kalvon paksuus elektroforeettisen lämpötilan funktiona

Tämä koe suoritettiin valoherkän seoksen lämpötilan vaikutuksen määrittämiseksi siitä pinnalle muodostetun, elektroforeettisesti kerrostetun kalvon paksuuteen. Tässä kokeessa käytettiin esimerkissä 1 valmistettua valoherkkää emulsiota ja esimerkissä 2 kuvattua sähkösaostusmenettelyä paitsi, että emulsion lämpötila muutettiin. Kalvon paksuus kussakin lämpötilassa rekisteröitiin ja esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3

<u>Lämpötila, (°C)</u>	<u>Päällysteen paksuus, /um</u>
5	13
10	7
15	3
20	3
25	4
30	7
35	14
40	24

Koe osoittaa, että elektroforeettisesti kerrostetun kalvon paksuutta voidaan säätää muuttamalla valoherkän polymeeriseoksen lämpötilaa elektroforeesin aikana.

Esimerkki 14

Kalvon paksuus elektroforeettisen potentiaalin funktiona

Tämä koe suoritettiin tarkoituksena määrittää voidaanko kerrostetun valoherkän kalvon paksuutta säätää vaihtelemalla elektroforeettista potentiaalia. Polymeeriliuos ja -emulsio valmistettiin esimerkin 1 mukaisesti.

Painettujen piirilevyjen elektroforeettista kerrostusta suoritettiin 35°C:ssa 12 sekunnin ajan käyttäen vesiemulsiota erilaisilla vaikuttavilla sähköpotentiaaleilla. Kalvon paksuus elektroforeettisen potentiaalin (V) ja alkuvirrantiheyden (mA/cm²) funktiona esitetään taulukossa 4.

<u>Taulukko 4</u>		
<u>Potentiaali (V)</u>	<u>Alkuvirrantiheys (mA/cm²)</u>	<u>Kalvon paksuus, /μm</u>
50	12	4
100	24	14
150	34	30

Tämä osoittaa, että vesiemulsion lämpötilalla (esimerkki 13) ja vaikuttavalla elektroforeettisella potentiaalilla (esimerkki 14) on merkittävä vaikutus kerrostetun kalvon paksuuteen.

Esimerkki 15

Yhtenäisen kalvonpaksuuden osoittaminen

Esimerkin 1 materiaaleja ja menettelyjä käytettiin seuraavin muutoksin:

Liuotin:	Propasol-P	167 g
Monomeerit:	2-(dimetyyliamino)etyylimetakrylaatti	20,0 g
	Metyylimetakrylaatti	199 g
	Etyylimetakrylaatti	42,5 g
Initiaattori:	t-butyyliperoktoaatti lisätty monomeerien kanssa	2,7 g
	Lisätty monomeerilisäyksen jälkeen	0,3 g

Polymeeriliuoksen lopullinen kuiva-ainepitoisuus oli 60 %, mikä osoittaa monomeerien olennaisesti täydellistä polymeroitumista.

Vesiemulsio:

Polymeeriliuos	16,6 g
Pentaerytritolitriakrylaatti	5,0 g
21 %:nen 2-t-butyylisantrakinoni glyymissä	1,9 g
Maitohapon 89 %:nen vesiliuos	0,2 ml
Vesi	yhteensä 150 g:n saamiseksi

Elektroforeettinen päällystys suoritettiin käyttäen painettua piirilevyä katodina (johtava päällyste kummallakin puolella) ja ruostumatonta teräsanodia, kummatkin mitoiltaan 8 x 9 cm, niiden ollessa 0,7 cm:n päässä toisistaan, 21°C:ssa 35 mA/cm²:n alkuvirrantiheydellä ja 100 voltin jännitteellä 12 sekunnin ajan. Valoherkän polymeerin paksuus painetulla piirilevyllä mitattiin levyn keskeltä ja kaikista neljästä kulmasta taulukossa 5 esitetyllä tavalla.

Taulukko 5

<u>Sijainti</u>	<u>Kalvon paksuus, /μm</u>
Keskellä	13,5
Vasen yläkulma ¹⁾	13,0
Vasen alakulma	13,0
Oikea yläkulma	13,0
Oikea alakulma	14,0

¹⁾ Ylä- ja alakulma tarkoittavat samassa järjestyksessä levyn osia, jotka ovat lähinnä ilmaa ja kauimpana emulsion jakopinnaalta.

Tämä osoittaa, että hyvin vähän paksuuden vaihtelua alustan pinnan poikki havaittiin käyttäen tämän keksinnön elektroforeettista kerrostusmenetelmää ja valoherkkää polymeeriseosta.

Esimerkki 16

Orgaanisen liuotinkehitteen käyttö

Esimerkin 1 materiaalit ja menettely toistettiin seuraavasti:

Liuotin:	Propasol-P	150 g
Monomeerit:	2-(dimetyyliamino)etyylimet- akrylaatti	6,3 g
	Metyylimetakrylaatti	96 g
	Butyylimetakrylaatti	31,5 g
Initiaattori:	t-butyyliperoktoaatti, lisätty monomeerien kanssa	1,6 g
	Lisätty monomeerilisäyksen jälkeen	0,16 g

Polymeeriliuoksen lopullinen kuiva-ainesisältö oli 48 paino-%, mikä osoittaa monomeerien olennaisesti täydellistä konversiota polymeeriksi.

Vesiemulsio:

Polymeeriliuos	21,0 g
Pentaerytritoliakrylaatti	5,0 g
21 %:nen 2-t-butyliantrakini glyymissä	1,9 g
Maitohapon 89 %:nen vesiliuos	0,2 ml
Vesi	yhteensä 150 g:n saamiseksi

Elektroforeettinen päällystys 100 voltin jännitteellä, 13 mA/cm^2 :n alkuvirrantiheydellä 12 sekunnin ajan 21°C :ssa johti $4 \mu\text{m}$ paksuun kalvoon. Valotus suoritettiin käyttäen Stouffer-erotuskykyohjainta tyhjöissä 1 mW/cm^2 :n intensiteetillä ja 4 minuutin ajan käyttäen UV-valoa, jonka aallonpituus oli 366 nm. Kehitys tapahtui 10 sekunnissa käyttäen tolueenia 21°C :ssa ja se johti viivoihin ja väleihin, joiden erotuskyky oli $30 \mu\text{m}$.

Esimerkki 17

DMAPMA valoherkkä polymeeriseos

Tämä esimerkki kuvaa 3-(dimetyyliamino)propyylimetakryyliamidin käyttöä DMAEMA:n sijasta, jota käytettiin esimerkissä 1, valoherkkien polymeeriseosten seostamiseen ja kuvien valmistamiseen tästä seoksesta elektroforeesilla. Käytettiin esimerkkien 1-4 materiaaleja ja menettelyjä ilmoitetuin muutoksin:

Polymerin valmistus:

Liuotin:	Propasol-P	133 g
Monomeerit:	3-(dimetyyliamino)propyylimetakryyliamidi	18 g
	Metyylimetakrylaatti	130 g
	Butyylimetakrylaatti	52 g

Initiaattori: t-butyyliperoktoatti lisätty monomeerien kanssa	2,2 g
Lisätty monomeerilisäyksen jälkeen	0,2 g

Polymeeriliuoksen lopullinen kuiva-ainesisältö oli 57 % ja polymeroinnin saanto oli n. 95 %.

Emulsion valmistus:

Polymeeriliuos	17,8 g
Pentaerytritoliakrylaatti	5,0 g
17 %:nen 2-t-butyliantrakinoni glyymissä	2,4 g
Maitohapon 89 %:nen vesiliuos	0,2 g
Vesi	yhteensä 150 g:n saamiseksi

Elektroforeesi:

Aika	12 s
Lämpötila	20°C
Päällysteen paksuus	5 μ m

Valotus:

Peite	Stouffer-erotuskykyohjain
Olosuhteet	tyhjä
Valon intensiteetti	1 mW/cm ²
Aika	3 min

Kehitys:

Kehite	Etikkahapon 15 %:nen vesiliuos
Lämpötila	30°C
Aika	1 min

30 μ m:n viivoja ja välejä saatiin erottumaan fotoresistivä kuvioon kuparipäällystetyille alustalle.

Stabiilisuus galvanointikylvyssä

Valotetun, kehitetyn fotoresistivä kuvan stabiilisuus kupari- ja tina/lyijygalvanointikylvyille määritettiin esimerkin mukaisesti. 30 minuutin kuluttua kuparigalvanointikylvyssä resisti pehmeni hieman, muttei osoittanut enempää muutosta jäljellä olevan 30 minuutin aikana eikä lisämuutosta

havaittu 30 minuutin lisäupotuksen aikana tina/lyijygalvanointikylpyyn.

Syövytyksen kesto

Kuparilla verhottuja alustoja, joilla oli tämän keksinnön valotettu, kehitetty fotoresistikuva, saatettiin syövytykseen esimerkissä 4 kuvatulla tavalla. Syövytys ferrikloridilla, kuprikloridilla ja Shipley Neutra-Etch V-1-liuoksella tuotti 75 μm :n tai kapeampia viivoja ja välejä. Ferrikloridi- ja kuprikloridisyövytysliuokset pehmittivät resistiä hieman, mutta eivät johtaneet huonontuneeseen suorituskykyyn, kun taas Neutra Etch-liuoksella syövytetty resisti ei osoittanut pehmenemistä. Shipley Hydro-Etch 536-liuoksella syövytetty näyte osoitti 100 μm :n erottuneita viivoja ja välejä ja jonkin verran kalvon pehmenemistä ja epämieluisaa rakkulanmuodostusta.

Esimerkki 18

Valoherkän polymeeriseoksen anaforeettinen kerrostus

Tämä esimerkki kuvaa valoherkän polymeeriseoksen käyttöä anaforeettisessa päällystysprosessissa fotoresistikalvon valmistamiseksi, joka kehitetään emäksen vesiliuoksella.

Esimerkissä 1 kuvattuja materiaaleja ja menettelyjä käytettiin mainituin poikkeuksin.

Polymeerin valmistus:

Liuotin:	Propasol-P	167 g
Monomeerit:	Metakryylihappo	37,5 g
	Metyylimetakrylaatti	125 g
	Butyylimetakrylaatti	87,5 g
Initiaattori:	t-butyyliperoktoaatti lisätty monomeerien kanssa	2,7 g
	Lisätty monomeerilisäyksen jälkeen	0,3 g

Polymeeriseoksen lopullinen kuiva-ainepitoisuus oli 60 %, mikä osoittaa, että monomeerien konversio polymeeriksi oli täydellinen.

Emulsion valmistus:

Polymeeriliuos	16,4 g
Pentaerytritolitriakrylaatti	5,0 g
21 %:nen 2-t-butyylisantrakinoni glyymissä	1,9 g
l-N natriumhydroksidi	5,0 g
Vesi	yhteensä 150 g:n saamiseksi

Elektroforeettinen päällystys:

Noudatettiin esimerkissä 2 kuvattua menettelyä paitsi, että kalvo levitettiin anaforeesilla. Päällystettävää kuparilla verhottua alustaa käytettiin anodina ja ruostumatonta teräselektroodia käytettiin katodina. Päällystys suoritettiin 100 V:n jännitteellä.

Aika	12 s
Lämpötila	20°C
Alkuvirrantiheys	20 mA/cm ²
Paksuus	3 μm

Valotus:

Maski	Stouffer-erotuskykypeite
Olosuhteet	tyhjä
Valon intensiteetti	1 mW/cm ²
Aika	3 min

Kehitys:

Kehite	kaliumkarbonaatin 1 %:nen vesiliuos
Lämpötila	20°C
Aika	30 s

30 μm:n viivoja ja välejä saatiin erottumaan fotoresistivissä kuparilla.

Esimerkki 19Sähkösaostus ei-tasomaiselle alustalle

Tässä kokeessa ei-tasomainen alusta päällystettiin elektroforeettisesti valoherkällä polymeeriseoksella tarkoituksena osoittaa, että epäsäännöllisen muotoisia alustoja voidaan helposti päällystää. Polymeeri ja emulsio valmistettiin esimerkissä 1 kuvatulla tavalla. Taipuisan piirilevyn kappale, joka oli mitoitetaan 12,5 cm x 2,5 cm x 0,18 mm ja jonka molemmille puolille oli laminoitu 37 μm:n kupari, taivutettiin kahdesti suoraan

kulmaan 8 ja 10 cm:n kohdalta pitkin pisintä sivua kuviossa 1 esitetyn "J"-muodon saamiseksi. Alustaa käytettiin sitten kato-dina ja se asetettiin kennoon siten, että "J":n varsi (kohtien 1 ja 2 väli) oli 2,5 cm:n päässä anodista ja "J":n koukku (kohtien 2 ja 3 väli) osoitti poispäin anodista. Elektroforeet-tista päällystystä suoritettiin 100 V:n jännitteellä 30 sekun-tia 35°C:ssa. Paksuus kullakin vaakasuoralla ja pystysuoralla sivulla (kuviossa 1 esitetyllä tavalla) mitattiin. Tulokset on merkitty alla olevaan taulukkoon.

Taulukko

<u>Pinta</u>	<u>Paksuus (/um)</u>
a	17
b	17
c	19
d	19
e	18
f	17

Nämä tulokset osoittavat, että epäsäännöllisen muotoisia esinei-tä voidaan päällystää olennaisesti tasaisella fotoresistillä.

"Propasol" , "Alpha Step", "Neutra-Etch", "Hydro-Etch" ja "Irgacure" ovat kauppanimiä.

Patenttivaatimukset

1. Vesiliuoksella kehitettävä, negatiivina toimiva, elektroforeettisesti kerrostettava fotoresisti, tunnettu vesiliuoksesta tai emulsiosta, jossa on

(i) vähintään yhtä polymeeriä ilman etyleenistä tyydyttymättömyyttä ja jossa polymeerimolekyyliä kohti on yksi tai useampi kantoryhmä käsittäen amiini- tai karboksyylihapporyhmiä,

(ii) happoa tai emästä kantoryhmien osittaiseksi muuntamiseksi varautuneiksi kantoryhmiksi, niin että polymeeri sisältää vähintään noin 10 milliekvivalenttia varautuneita suojaryhmiä 100 g polymeeriä kohti,

(iii) valoinitiaattoria, ja

(iv) tyydyttymätöntä ristosilloitusmonomeeria, jossa on kaksi tai useampia tyydyttymättömiä ryhmiä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen fotoresisti, tunnettu siitä, että tyydyttymätön ristosilloitusmonomeeri on yksi tai useampi monifunktionaalinen monomeeri, esimerkiksi yksi tai useampi trimetylolipropaanitriakrylaatti, trimetylolipropaanitrimetakrylaatti, pentaeritrytolitriakrylaatti, melamiiniakrylaatti, trimetylolipropaanitri(2-akryylioksi-propionaatti) ja dietyleeniglykolidiakrylaatti.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen fotoresisti, tunnettu siitä, että polymeeri(e)n lasiksimuuttumislämpötila on 0-100°C ja molekyylipaino 10 000 - 100 000.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen fotoresisti, tunnettu siitä, että mainittu polymeeri(t), jossa (joissa) on yksi tai useampi kantoryhmä polymeerimolekyyliä kohti, on (ovat):

(i) yksi tai useampi polymeeri, joka on muodostettu polymeeroimalla tai kopolymeroimalla yhtä tai useampaa seuraavista monomeereista: akrylaattiesteri, metakrylaattiesteri, akryylihappo, metakryylihappo, akryyliamidi, metakryyliamidi ja muu vinyylimonomeeri, ja/tai

(ii) yksi tai useampi polymeeri, joka on muodostettu yhdestä tai useammasta polyepoksidista, polyesteristä ja/tai polyuretaanista, kondensaatio- ja/tai additiopolymeeristä ja jossa kantoryhmä(t) kykenee (kykenevät) olemaan positiivisesti tai negatiivisesti varautuneita vesiliuoksessa tai emulsiossa reagoidessaan hapon tai emäksen kanssa.

5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen fotoresisti, tunnettu siitä, että polymeeri(t) käsittää (käsittävät) polymeerin, joka on muodostettu monomeeriseoksesta, jossa on 2-15 paino-% 2-(dimetyyliamino)etyylimetakrylaattia.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen fotoresisti, tunnettu siitä, että se on kataforeettisesti kerrostettavan seoksen muodossa.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen fotoresisti, tunnettu siitä, että polymeeri(t) on (ovat) yksi tai useampi kopolymeeri, joka on muodostettu 2-15 paino-%:sta 2-(dimetyyliamino)etyylimetakrylaattia, 55-83 paino-%:sta metyyli-metakrylaattia ja 2-43 paino-%:sta etyyliakrylaattia.

8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen fotoresisti, tunnettu siitä, että polymeeri(t) on (ovat) polymeeri, joka on muodostettu monomeeriseoksesta, jossa 8-15 paino-% akryyli- tai metakryylihappoa.

9. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen fotoresisti, tunnettu siitä, että fotoinitiaattori on 2,2-dimetoksi-2-fenyyliaasetofenoni, 1-hydroksisykloheksyylifenyylketoni, dietoksiasetofenoni, 2-t-butyyliantrakinoni ja/tai 3-fenyyl-5-isoksolonin ja bentsantronin seos.

10. Menetelmä negatiivisen polymeerikuvan muodostamiseksi alustan johtavalle pinnalle, tunnettu siitä, että
(a) elektroforeettisesti kerrostetaan yhtenäinen kalvo

pinnalle jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukaisesta fotoresististä,

(b) saatetaan kalvon osa tai osia alttiiksi valokemialliselle säteilylähteelle, ja

(c) kehitetään altistamaton kalvo käyttäen vesiliuosta ristisilloitetun negatiivisen polymeerikuvan muodostamiseksi mainitulle pinnalle, joka kuva kestää syövytysaineita ja galvanointiliuoksia.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että syövytetään pinnan se osa tai osat, joita ei ole suojattu ristisilloitetulla polymeerikuvalla, syövytysliuoksella ja poistetaan ristisilloitettu polymeerikuva pinnalta käyttäen vesiliuosta.

12. Kataforeettinen menetelmä negatiivisen kuvan muodostamiseksi alustan johtavalle pinnalle, tunnettu siitä, että

(a) käytetään mainittua johtavaa pintaa katodina ja inerttiainetta anodina elektrolyysikennon muodostamiseksi,

(b) upotetaan katodi ja anodi patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukaiseen fotoresistiin, jossa kantoryhmät on osittain muunnettu positiivisesti varautuneiksi ryhmiksi käsittelemällä hapolla niin, että polymeeri sisältää vähintään noin 10 milliekvivalenttia varautuneita kantoryhmiä per 100 grammaa polymeeriä,

(c) täydennetään elektrolyyttinen piiri kytkemällä anodi ja katodi tasavirtajännitelähteeseen,

(d) kytketään potentiaali anodin, katodin ja polymeeriliuoksen poikki kunnes virta on alentunut alle 15 % alkuvirrasta mainitun katodin päällystämiseksi,

(e) katkaistaan kytketty potentiaali ja poistetaan päällystetty katodi kennosta,

(f) saatetaan päällystetyn katodin osia alttiiksi valokemialliselle säteilylähteelle, ja

(g) kehitetään päällystetyn katodin altistamattomat osat käyttäen orgaanisen hapon vesiliuosta negatiivisen ristisilloitetun polymeerikuvan muodostamiseksi mainitulle pinnalle, joka kuva on vastustuskykyinen syövyttävälle tai galvanoi-

ville liuoksille mutta on irrotettavissa katodin pinnalta käyttäen vesiliuosta.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että päällystetyn katodin altistamattomat osat on kehitetty käyttäen sellaisen orgaanisen hapon vesiliuosta kuin etikkahappo, maitohappo, glykoli happo, muurahaishappo ja meripihkahappo.

14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen fotoresisti, joka on anaforeettisesti kerrostettavissa, tunnettu siitä, että polymeeri(t) on ainakin yksi polymeeri tai kopolymeeri, joka on muodostettu

(i) yhdestä tai useammasta monomeerista: akrylaattiesteristä, metakrylaattiesteristä, akryyliamidista, metakryyliamidista ja muusta vinyylimonomeerista ja/tai

(ii) yhdestä tai useammasta polyepoksidi-, polyesteri- ja/tai polyuretaanikondensaatio- ja/tai additiopolymeerista ja että polymeerissä (polymeereissä) on polymeerimolekyylä kohti yksi tai useampi ryhmä, joka kykenee varautumaan negatiivisesti reagoidessaan emäksen kanssa.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 1-9 mukaisen fotoresistin käyttö (i) muodostettaessa elektroforeettisesti kerrostetusta juotosmaskista painettuja piirilevyjä varten, (ii) muodostettaessa elektroforeettisesti kerrostettua kalvoa kemiallista jyrsimistä varten, (iii) painolevyjen valmistukseen tai (iv) kuvapintojen sähköforeettiseen valmistukseen katodisädeputkia varten.

Patentkrav

1. Med vattenlösning framkallbar, som negativ verkande och elektroforetiskt utfällbar fotoresist, **kännetecknad** av en vattenlösning eller -emulsion innehållande

- (i) åtminstone en polymer utan etylenisk omättnad med en eller flera sådana bärargrupper per polymermolekyl som innefattar amin- eller karboxylsyragrupper,
- (ii) syra eller bas för partiell omvandling av bärargrupperna till laddade bärargrupper så, att polymeren innehåller åtminstone 10 milliekvivalenter laddade bärargrupper per 100 g polymer,
- (iii) fotoinitiator, och
- (iv) omättad tvärbindningsmonomer innehållande två eller flera omättade grupper.

2. Fotoresist enligt patentkravet 1, **kännetecknad** av att den omättade tvärbindningsmonomeren innefattar en eller flera mångfunktionella monomerer, till exempel en eller flera monomerer innefattande trimetylolpropantriakrylat, trimetylolpropantrimetakrylat, pentaeritrytoltriakrylat, melaminakrylat, trimetylolpropantri(2-akryloxipropionat) och dietylenglykoldiakrylat.

3. Fotoresist enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknad** av att polymerens eller polymerernas glastemperatur är 0-100°C och molekylvikt 10 000 - 100 000.

4. Fotoresist enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknad** av att nämnda polymer(er) med en eller flera bärargrupper per polymermolekyl är:

- (i) en eller flera polymerer, som bildats genom polymerisation eller kopolymerisation av en eller flera av följande monomerer: akrylatester, metakrylatester, akrylsyra, metakrylsyra, akrylamid, metakrylamid och någon annan vinylmonomer, och/eller
- (ii) en eller flera polymerer, som bildats ur en eller flera polyepoxider, polyestrar och/eller polyuretaner, kondensations- och/eller additionspolymerer och där bärargruppen

eller bärargrupperna förmår vara positivt eller negativt laddade i vattenlösningen eller -emulsionen då de reagerar med syran eller basen.

5. Fotoresist enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att polymeren eller polymererna innefattar en polymer, som bildats ur en monomerblandning innehållande mellan 2-15 vikt-% av 2-(dimetylamino)etylmetakrylat.

6. Fotoresist enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknad** av att den är i form av en kataforetiskt utfällbar blandning.

7. Fotoresist enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknad** av att polymeren eller polymererna är en eller flera kopolymerer, som bildats ur 2-15 vikt-% 2-(dimetylamino)etylmetakrylat, 55-83 vikt-% metylmetakrylat och 2-43 vikt-% etylakrylat.

8. Fotoresist enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknad** av att polymeren eller polymererna är en polymer, som bildats ur en monomerblandning innehållande 8-15 vikt-% akryl- eller metakrylsyra.

9. Fotoresist enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknad** av att fotoinitiatorn är en blandning av 2,2-dimetoxi-2-fenylacetofenon, 1-hydroxicyklohexylfenylketon, dietoxiacetofenon, 2-t-butylantrakinon och/eller 3-fenyl-5-isoxolon och benzantron.

10. Förfarande för alstrande av en negativ polymerbild på en ledande substratyta, **kännetecknat** av att

- (a) en enhetlig film av en fotoresist enligt något av patentkraven 1-9 utfälls elektroforetiskt på nämnda yta,
- (b) en eller flera delar av filmen exponeras för en fotoke-misk ljuskälla, och
- (c) den oexponerade filmen framkallas medelst en vattenhaltig lösning för alstrande av en tvärbunden negativ polymer-

bild på nämnda yta, vilken bild består frätande medel och galvaniseringslösningar.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, **kännetecknat** av att den eller de delar av ytan frätes, som inte skyddats medelst den tvärbundna polymerbilden, medelst en frätning-lösning, och den tvärbundna polymerbilden avlägsnas från ytan medelst en vattenhaltig lösning.

12. Kataforetiskt förfarande för alstrande av en negativ bild på en ledande substratyta, **kännetecknat** av att

- (a) nämnda ledande yta används som katod och ett inert material som anod för bildande av en elektrolytisk cell,
- (b) katoden och anoden nedsänks i en fotoresist enligt patentkravet 1 eller 2, där bärargrupperna delvis omvandlats till positivt laddade grupper genom behandling med syra så, att polymeren innehåller åtminstone cirka 10 milliekvivalenter laddade bärargrupper per 100 g polymer,
- (c) den elektrolytiska kretsen slutes genom att koppla anoden och katoden till en spänningskälla för likström,
- (d) en spänning kopplas över anoden, katoden och polymerlösningen tills strömmen skjunkit under 15 % av begynnelseströmmen för beläggning av nämnda katod,
- (e) den påkopplade spänningen avbryts och den belagda katoden avlägsnas från cellen,
- (f) delar av den belagda katoden exponeras för en ljus kemisk strålningskälla, och
- (g) den belagda katodens oexponerade delar framkallas medelst en vattenlösning av en organisk syra för bildande av en negativ tvärbunden polymerbild på nämnda yta, vilken bild består frätande eller galvaniserande lösningar men kan avlägsnas från katodens yta medelst en vattenlösning.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, **kännetecknat** av att den belagda katodens oexponerade delar framkallas medelst vattenlösningen av en sådan organisk syra som ättiksyra, mjölksyra, glykolsyra, myrsyra och bärnstenssyra.

14. Fotoresist enligt patentkravet 1, som är anaforetiskt utfällbar, **kännetecknad** av att polymeren eller polymererna är åtminstone en polymer eller kopolymer, som bildats

(i) ur en eller flera av monomererna: akrylatester, metakrylatester, akrylamid, metakrylamid och andra vinylmonomerer och/eller

(ii) ur en eller flera polyepoxid-, polyester- och/eller polyuretankondensations- och/eller additionspolymerer och att polymeren eller polymererna per polymermolekyl har en eller flera grupper som kan laddas negativt vid reaktion med en bas.

15. Användning av en fotoresist enligt något av patentkraven 1-9 (i) vid bildning av en elektroforetiskt avsatt lödningsmask för tryckta mönsterkort, (ii) för bildning av elektroforetiskt avlagrad film för kemisk fräsning, (iii) för framställning av tryckplåtar eller (iv) för elektroforetisk framställning av bildytor för katodstrålrör.

FIG. 1.

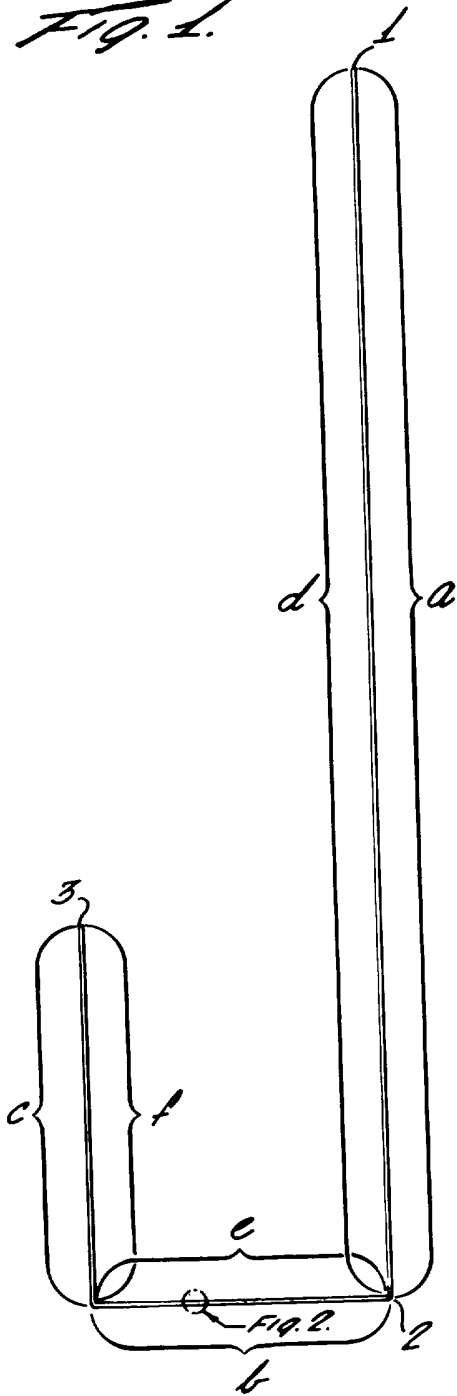


FIG. 2.

