



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91108683.8

[51] Int.Cl⁵

C25D 13/04

[43] 公开日 1992年2月5日

分案原申请号 86100150.8

[22] 申请日 86.1.11

[71] 申请人 罗姆和哈斯公司

地址 美国宾夕法尼亚

[72] 发明人 威廉姆·戴维德·埃蒙斯
马克·罗伯特·文克利

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
代理部

代理人 李 勇

C23F 1/02 G03F 7/16

H05K 3/06

说明书页数:

附图页数:

[54] 发明名称 感光聚合物组合物电泳沉积工艺

[57] 摘要

用电泳方法在导电表面将一种感光聚合组合物沉积成一种粘附的均匀的感光薄膜。该组合物由至少含有一种聚合物的水溶液或乳状液构成,它含有带电的载体组,光增感剂及用于在光化辐射曝光时产生的薄膜交联的不饱和源。该由感光聚合组合物构成的感光薄膜可在水溶液中显影,并具有对强无机酸和强碱的抗蚀性。它适用于制备印刷电路板,平金属印刷板,阴极射线管及化学磨削,阻焊剂和平面涂敷层。

<25>

权 利 要 求 书

1、在一导电表面形成一个聚合物图形的工艺过程包括：

(a) 在上述表面上采用感光聚合物组合物以电泳方式沉积一层均匀薄膜，该感光聚合物组合物包含一种含水的溶液或乳剂，该溶液或乳剂至少含有一种聚合物，该聚合物含有带电的载体组，一种光增感剂，以及一个用于交联该聚合物的未饱和组的源，

(b) 上述薄膜部分在一个光化辐射源下曝光，并且

(c) 将经过曝光的薄膜用一种含水溶液显影，以便在上述表面上形成一种被交联聚合物图形，上述图象对于腐蚀剂或电镀溶液具有抗蚀性。

2、权利要求 1 中的工艺过程，特征为其中所称的不饱和的组源包含一种不饱和的交联单分子体。

3、权利要求 1 中的工艺过程进一步特征为包括用一种腐蚀溶液腐蚀没有被上述被交联聚合物所保护的表面区域，以及用一种含水溶液将上述被交联聚合的聚合物从上述表面上清除掉。

4、使一种导电表面上形成一种负图象的一种阳极电泳工艺过程，它包括：

(a) 采用上述的导电表面作为一个阴极，采用一种惰性材料作为一个阳极，以形成一个电解槽；

(b) 将上述阴极和阳极浸入感光聚合物组合物中，该组合物包括至少一种聚合物的含水溶液或乳剂，其中至少一种聚合物含有正电载体组，光增感剂和不饱和的交联聚合单分子体；

(c) 将该阳极和阴极与直流电压电源连接接通电解迴路；

(d) 施加一个横跨阳极，阴极和聚合物溶液或乳剂的电势，直至上述的电流被降至低于初始电流的 15 % 以对上述阴极表面进行涂布；

(e) 不再继续施加电势，并将上述被涂布的阴极移出该电解槽；

(f) 将上述的被涂布的阴极在光化辐射源下曝光；并且

(g) 将上述被涂有的阴极的未曝光部分用一种含水的有机酸溶液显影，以使上述表面上形成一个负的被交联聚合物图形，该图形对腐蚀剂和电镀溶液具有抗蚀性，但又能用一种含水溶液将其从上述阴极表面上去除（即去膜）。

5. 一种含有某种薄膜的表面，该薄膜是由下述的感光聚合物组合物所形成的。一种可交联感光聚合物组合物，它含有至少一种带有载体组的聚合物，一种光增感剂，一种未饱和组的源，该源是用于当该聚合物组合物曝光时，使聚合物组合物交联。

6. 一种含有一个负图象的导电表面，该负图象是按照权利要求 4 的工艺过程形成的。

感光聚合物组合物电泳沉积工艺

本发明涉及一种感光聚合物组合物的电泳沉积工艺。

它用于在导电表面上产生一层粘的均匀的感光薄膜。特别是，本发明涉及一种电泳沉积感光聚合物组合物，它由一种含水的乳剂或溶液所构成，该乳剂或溶液中至少含有一种聚合物，该聚合物含有带电的载体基团，

光增感剂和一个不饱和源，该不饱和源是用于在光化辐射曝光时，使所沉积的薄膜交联聚合。该组合物可以用电泳的方法沉积在导电表面形成一种均匀的，负作用的，可水溶液显影的薄膜，该薄膜可抗蚀强无机酸和溶水碱。本发明优先选用的方案是阳离子电泳沉积，水溶液显影，负光致抗蚀剂薄膜，该薄膜是由感光聚合物组合物所构成，其中至少包含一种聚合物，这种聚合物含有带正电的载体基团光增感剂和不饱和的多功能交联聚合单分子体。

本发明涉及的范围是液态光致抗蚀剂，以及在导电表面沉积这种抗蚀剂薄膜的电泳工艺过程。

光致抗蚀剂是一种感光薄膜，它能使图形转印到导电表面上，例如印刷电路板或平金属印刷板的金属表面。液态光致抗蚀剂的典型组成是由树脂或聚合物形成的薄膜与光敏化合物或光源感剂（溶解于或悬浮于如有机液之类的溶剂中）的组合。

液态光致抗蚀剂可以是负作用型或正作用型。在负作用型光致抗蚀剂（或负抗蚀剂）情况下，薄膜在表面上沉积且用加热的方法使溶剂挥发后，该薄膜被选择性地曝光。典型的方法是通过光掩模，采用如紫外

光作能源。光掩模有一不透光的区域，而其它区域可被曝光射线所穿透。在由不透光区域和透光区域所形成的光掩模的样板上规定了欲被转印到基板表面上所需的图形，例如电路图。由于光增感剂和聚合物或树脂之间在曝光时发生光化学反应致使负抗蚀剂薄膜的曝光部分比其未曝光的部分在显影溶液中有较低的可溶性。这种溶解度的差异使我们可以选择性地清除未曝光的薄膜以使图形被转印到导电表面上。在正抗蚀剂情况下，由于光化学反应，薄膜的曝光部分比其未曝光部分在显影液中有较高的可溶性，这就使我们能选择性地清除曝光区域的薄膜。在上述任何一类抗蚀剂薄膜被显影后，未被抗蚀剂所保护的一部分表面可以被腐蚀。在一般情况下，例如被一种氧化性溶液所腐蚀（比较典型的是这种氧化溶液组成的无机酸），然后将剩余的抗蚀剂薄膜从导电表面上去膜，这样，在基板上仅留下所需要的腐蚀图形。另一方面，含有图形抗蚀剂的基板表面上可镀以金属或例如锡和铅的组合金属。然后，抗蚀剂可以被腐蚀，以致使基板表面形成所需的图形或电路。使统的光致抗蚀剂的历史背景、类型以及在生产工艺在1975年W. S. De Forest和McGraw-Hill所著的《光致抗蚀剂材料和工艺过程》一文中已被叙述。（该书英文名称为《Photoresist Materials and processes》）。

虽然液态抗蚀剂在平板印刷和电子涂敷方面已应用多年，尽管在它的使用过程中对抗蚀剂的体系和工艺步骤作了大量改进，但是，这些传统的液态抗蚀剂仍有一种或多种缺陷。例如，特殊表面的制备可能需要液态抗蚀剂完美地粘附在导电表面上。这就免不了增加工艺处理的时间和费用。抗蚀剂本身也可能需要其它的特殊工艺步骤，例如，固化或烘烤步骤。这也增加了工艺处理的时间。在传统体系中所采用的抗蚀剂成分的费用也是一个问题，它与沉积薄膜过程中的材料损耗以及重复地合成稳定系统的困

难度有关。无论如何，液态抗蚀剂最为公认的缺点是难以在导电表面上沉积出均匀的，有足够厚度且又没有空洞和针孔的薄膜。进而言之，对于抗蚀剂来说，仍然需要有对于腐蚀剂和电镀液的抗蚀性，这种腐蚀剂和电镀液是最小曝光剂量和时间下整个宽范围曝光射线的泛函数。使用有机溶剂配制液态抗蚀剂并显影会带来对人体健康的危害，易燃性以及环境的污染，同时还可能使形成的图形膨胀，这就降低了图形可达到的分辨率。

尽管有众多的传统液态感光涂料，但在制备印刷电路板方面，干膜型抗蚀剂也很重要。干膜抗蚀剂是多层的薄膜，其中光致抗蚀剂被预先注入固态薄膜，并被夹在聚乙烯薄膜和聚脂盖片之间。干膜抗蚀剂在美国专利 N O · 4, 3 7 8, 2 6 4 和 N O · 4, 3 4 3, 8 8 5 中被叙述过。该干膜抗蚀剂一般是用一个热的园柱形辊，将其分层迭在印刷电路板的表面，在此之前，先将底部的聚乙烯薄膜层从邻接的光致抗蚀剂层和顶部盖片上剥离掉。为光致抗蚀剂薄膜提供一个机械支持面的透明盖片通常保持在适当的地方，直到光致抗蚀剂通过光掩膜和盖片被曝光之后为止。待曝光后，此盖片即被从抗蚀剂薄膜上剥去，然后，用传统方法对该抗蚀剂显影和工艺处理。

尽管这些干膜抗蚀剂的优点超过了液态抗蚀剂，例如，它能够提提供无针孔的均匀厚度的涂层，但干膜抗蚀剂仍有很多缺点。正如大家知道的那样，一般印刷电路板的导电铜表面有一个保护涂层，即防止铜氧化的络酸盐置换涂层。在干膜抗蚀剂用于金属表面之前，该金属换涂层必须用磨料擦除掉。这种研磨过程使表面粗糙，并有利于干膜抗蚀剂对基板表面的粘附。然而，这种研磨擦除剂会造成后道腐蚀工序中整个电路的缺损。干膜抗蚀剂在向金属表面粘附时也会出现困难，除非对该金属事先作特殊的预处理。另外，干膜抗蚀剂不能有效地用于印刷不规则

的地形图的表面。例如，在基板表面上的微细划痕不可能为干膜抗蚀剂所填满。干膜仅仅是悬跨在划痕之上。在腐蚀过程中，腐蚀剂会渗入划痕，以致产生不合格的电路。进而言之，由于干膜抗蚀剂一般要被裁剪，使其与需涂敷的基板大小一致，所以在裁去超出薄膜的边角余料时，造成了材料的大量浪费，从而提高了成本。

本发明的第二个内容是涉及电泳沉积工艺。电泳就是指在外加电场作用作用之下，带电粒子或分子通过液体媒介的运动。电泳沉积（或电沉积）是在一个电解槽中进行的，其中，被迁移的带电粒子所涂复的导电材料的表面充当一个电极。在液体媒介中带有正电荷的聚合物，或带有某种物质（例如带正电荷的表面活化剂）的聚合物，被称为阳离子聚合物。阳离子聚合物在带负电荷的电极（阴极）表面上的电沉积称为阳离子电泳，而带负电荷的聚合物（负离子聚合物）在带正电荷的电极（阳极）上的电泳沉积称为阴离子电泳。

采用电泳方法用有机材料涂敷金属物件是为大家所熟悉的，它广泛应用于涂复金属表面，例如汽车表面。电泳法已被应用于制备电气元件，例如，制备集成印刷电路板的电阻器和电容器。（U.S. 3, 303, 078）。U.S. 3, 403, 088是涉及弥散丙烯酸共聚物的水的阴离子电泳，用它来制备电器件的用加热的方法可固化，不感光，具有绝缘性能的涂层。U.S. 3, 446, 723，也涉及了用阳离子电泳方法制备更好的用加热的方法可固化，不感光的涂层。该专利指出阳离子电泳比阴离子电泳更为优越，因为新生的氧不与聚合物发生反应。另外，金属离子被限制通过溶液，致使减少了涂层在水中的脱落和变色。另一些专利揭示了利用电泳法沉积不感光的，用加热方法可固化的涂层它们是U.S. 3, 925, 181；U.S. 3, 975, 251；U.S. 3, 200, 057；U.S. 4, 238, 385；以及U.

• 8 • 4, 338, 235。 “用于阳离子电沉积涂料的聚合物组合物”
(P • E • Kondomenos和J. D. Nordstrom, 《涂料技术杂志》
1982年3月686期, 54卷, 33—41页) 也叙述了这类涂料
的最新进展。

感光涂料的电泳沉积也是众所周知的。U • 8 • 3, 738, 835
叙述了采用阴离子电泳从乳状液沉积感光混合物, 该乳状液是从一种由
聚氯乙烯的聚合物, 感光材料, 稳定剂和固化剂所组成的溶液中制备出
的。其中感光材料例如是4, 4'—双基—(二甲基—氨基)—二苯甲
酮; 稳定剂例如是氢醌, 它防止不饱和的聚合物在溶剂中分解; 固化剂
例如是局部可固化树脂或其它聚合物, 以提高其抗蚀性, 它是含有
80%的醋酸丁脂和20%的丁酮, 或者是80%的环己酮和20%的
丁酮溶剂。该乳剂是由在母液中附加一种含有湿化剂(例如碳氟阴离子
表面活性剂), N—甲基— α —焦酮(pyrrolidone)和三乙基胺的水
溶液所形成。当感光组合物被辐射曝光后, 该不饱和的聚合物被交联
聚合, 而未曝光的薄膜被有机溶剂显影。美国专利3, 954, 587;
4, 029, 561; 4, 035, 273; 4, 035, 274;
4, 039, 414; 4, 066, 523; 4, 070, 258和
4, 166, 017, 也揭示了采用电泳法的涂层, 及其在紫外光曝光
情况下的固化或加热固化。这些涂料旨在提供一种耐久的保护涂层或改
进被涂覆物件的外观。这些专利并未揭示或建议这些涂料可作为光致抗
蚀剂, 而事实上, 它们确是不适合作光致抗蚀剂。U • 8 • 3, 844, 919
涉及一种耐久性光导材料的电沉积, 该材料是用光导氧化锌, 电绝缘树
脂材料, (如聚丙烯树脂) 以及有机溶剂或水来制备的。

U • 8 • 4, 414, 311, 叙述了采用阳离子电泳制备平面印
刷的方法。它是一种含有悬浮的重氮盐类的水溶液中向电化学亲水性的

金属表面上涂敷一层很薄的超微粒薄膜。该薄膜在紫外射线下曝光，然后显影，涂油墨以形成一块平面印刷版。

日本专利申请 77-11601 叙述了一种在涂复有金属表面硅酸盐上的电泳沉积感光聚合物组合物的方法。该感光聚合物在某种含水媒介中是可溶性的或可分散的，而且可依靠组成被中和的酸性粒子组 (groups) 在导电表面进行阴离子电泳沉积。该聚合物是依靠组成饱和粒子组具有感光性的，该不饱和的粒子组在曝光时交联聚合。这些聚合物的制备至少需要两个步骤：即要么在含有不饱和粒子团的聚合物中加酸，要么在含有酸性粒子团的聚合物中加不饱和粒子组。这些树脂被列举是由一种含有悬浮氢氧基的聚丙烯聚合物和一种含有氰酸盐的丁烯酸盐化合物所构成的，这些感光聚合物的制备，由于需要大量的分解反应而出现困难。另外，聚合物被有效地交联聚合的程度被聚合物上能采用的不饱和粒子组的数量所限制，或者被填充到聚合物内部的不饱和粒子组数量所限制。加到聚合物中的不饱和粒子组的数量也可能对抗蚀剂的其它所期望的性质产生影响，例如，对它的水溶解度和形成优质薄膜的能力产生影响。此外，含有中和性酸族的感光胶料不能采用阳离子电泳沉积工艺，并且该专利论及阳离子电泳时，并未提出任何一种组合物可用阳离子电泳的方法来形成，一种含水酸可显影和可去膜的抗蚀剂，它在含水碱溶液和无机酸中是稳定的。

日本专利公报 55 (1980)-148491，标题为《制备印刷线路板的方法》一文揭示了在制备印刷电路板时采用电泳法将感光物质涂敷到覆铜板的铜表面，但是，该资料没有叙述用于该工艺的任何原料和任何工艺条件。

本发明的一个目的是提供一种感光聚合物组合物，它可以采用电泳法从含水溶液或乳剂中将该组合物直接沉积到导电表面，它解决了传统

的液态抗蚀剂和干膜抗蚀剂的一些问题。

本发明的另一个目的是提供一种感光聚合物组合物，它可以将所需厚度的均匀薄膜用电泳法沉积到某一规则或不规则表面地形图的导电表面，而不需要复杂精心的操作和耗费表面准备阶段的时间，同时也不会浪费感光组合物。

本发明的更进一步的目的是提供一种感光聚合物组合物，它可以将一种抗含水碱和无机酸的薄膜用电泳法沉积到导电表面，进而可以用有机酸显影，并形成高分辨率的图形。

本发明提供一种感光聚合物组合物，它能够从含水乳剂或溶液中电泳沉积到导电表面上以形成一个均匀粘附的感光薄膜，并提供一种在表面形成抗含水无机酸和碱的图形的工艺。用于在导电表面沉积的感光聚合物组合物是从含水溶液或乳剂中产生的，这种溶液或乳剂包括至少一种带有载体基团的聚合物，一种光增感剂和一种不饱和源，该源是用于当光增感剂在光化辐射下曝光时形成交联聚合薄膜。这种不饱和源最好是一种不饱和的交联聚合单分子体，例如多功能不饱和单分子体。换句话说，该不饱和源可以出现在某种聚合物中，而该聚合物出现于感光聚合物组合物本身。载体基团是带正电或负电的或者是分别与酸或碱的反应过程中形成的正电荷基团或负电荷基团。

本发明的其它目的与特点在下列的详细叙述和实例中更加显而易见。

图1是一个“丁”字形易弯曲覆铜板的示意图，它在本发明的阳离子电源工艺中作为一个阴极。

用于电沉积的感光聚合物组合物是从含水溶液或乳剂中形成的。该溶液或乳剂至少是一种聚合物，它含有载体基团，光增感剂以及不饱和源。不饱和源是用于当光增感剂在光化辐射下曝光时产生交联聚合。它最好是一种不饱和交联聚合单分子体（例如多功能不饱和单分子体）。

换句话说，不饱和源可在出现于感光聚合物组合物中的一种聚合物中存在。感光聚合物组合物最好是从含水溶液或乳剂中形成，该水溶液或乳剂含有至少一种聚合物，而聚合物则包括阳离子载体基团光增感剂以及不饱和交联聚合单分子体。

本发明的关键部分是选择合适的单分子体或单分子体的混合物以形成用于感光聚合物组合物（有许多可能所需的性质）的聚合物或聚合物的混合物。该聚合物或聚合物的混合物必须能在低粘度的含水溶液或乳剂中用电泳的方法在导电表面沉积一层均匀的、粘附的薄膜。在感光聚合物胶料中至少一种聚合物应该拥有足够数量的载体基团，这些载体组是带正电或带负电的，或者是与酸或碱反应中分别能带正电或带负电。在聚合物上或在聚合物混合物中的至少一种聚合物上，载体组能使聚合物或聚合物的混合物对电泳工艺有用，并且载体组被选择成使所产生的薄膜其未曝光部分能够容易地为含水酸或含水碱显影剂（与载体组的电荷有关）所清除掉。对于电泳工艺来说，聚合物或聚合物的混合物应能溶于水或应能对水有有限的溶解度的形成含水乳剂。当聚合物溶液在本发明的电泳工艺中被采用时，最好选择从感光聚合物胶料的含水乳剂中形成薄膜。也可采用感光聚合物组合物，它包含至少一种聚合物，这种聚合物包括载体组，光增感剂以及当光增感剂在光化辐射下曝光时用于交联反应的不饱和源。例如对光致抗蚀剂来说，与不同于电沉积技术的传统的薄膜形成技术来形成薄膜与用电沉积技术从含水溶液或悬浮液和在导电表面所形成的薄膜具有相同的所需的性质。

当光增感剂在光化辐射下曝光而被激活时，感光聚合物组合物以及所沉积出的感光聚合物薄膜应该是能够被交联聚合的。这种交联聚合反应需要在聚合物或聚合物的混合物中有不饱和的载体基团或者最好在感光混合物中有至少一种的不饱和交联聚合单分子体。本发明的实践中所

选择的多半是在感光聚合物组合物中有两个或多个不饱和粒子组的不饱和和交联聚合单分子体的结合。

当从感光聚合物组合物的含水溶液或乳剂中沉积聚合物薄膜(最好是用阳离子电泳法)以及用光化辐射曝光产生交联聚合的时候,交联聚合薄膜必须是基本上不溶于含水酸的,而且必须能抵抗腐蚀(例如那些包括无机酸的腐蚀)和电镀溶。同时,未被光化辐射曝光的薄膜部分必须是能溶解的或是能用含水有机酸容易清除掉的。

适用于本发明的感光聚合物组合物的聚合物是含有载体基团的附加聚合物或凝聚聚合物。大多选择的含有载体组的附加聚合物是从含有乙烯不饱和粒子组的单分子体中制备出来的。用于感光聚合物组合物中含有载体基团聚合物包括:聚丙烯聚合物,不同于聚丙烯聚合物的乙烯基聚合物,环氧聚合物,聚氨基甲酸乙酯聚合物,聚酯以及聚酰胺。正电荷载体基团或阳离子电泳载体基团包括:例如,四价氮基团,硫基团和硫化锌基团。

其它的基团在与酸发生反应时成为带电荷的基团,例如胺基团,也可被采用。用于使聚合物的载体组质子化的酸族包括乳酸,乙醇酸、羟基醋酸,盐酸,甲酸,醋酸以及磷酸。

负电荷载体组或阴离子电泳载体基团包括:例如,羧基酸基团。

含有载体组的聚丙烯聚合物是用这样一些物质的聚合或共聚制备出来的:丙烯腈,异丁烯酸,酯或它的胺化物以及这些单分子体的混合物,假定至少有一种这样的单分子体含有载体组。带有阳离子电泳载体组的聚丙烯聚合物能够由单分子体的聚合来制备,其中之一单分子体有一个碱性氮基团,例如,2-(二甲基-氨基)乙基异丁烯酰胺(DMAEMA),或3-(二甲基氨基)丙基异丁烯酰胺(DMAPMA)。当与酸(例如乳酸)发生反应时,在聚合物中的氮

基团被转换成带正电的氨盐。同样地，带有阴离子电泳载体基团的(异丁烯)聚丙烯酸聚合物可以从聚丙烯酸或异丁烯酸单分子体单独制备出来，或者加进其它的单分子体，例如，低烷基聚丙烯酸酯或异丁烯酸酯，其中烷基团包括1至约8个碳原子，例如，甲基异丁烯盐，丁基丙烯酸盐以及类似盐类。在聚(异)丁烯酸聚合物上的悬浮羧基酸在与碱(例如，氢氧化钠)发生反应后转换成负电荷羧基盐。

换句话讲，把不具有载体基团的聚合物修改成包含有这种载体基团的聚合物也是可能的。例如，一种异丁烯缩水甘油酯聚合物能与胺化物进行反应，使氨基载体基团加进聚合链。

也可以采用乙烯基聚合物，它不同于上述的丙烯酸或异丁烯聚合物，它包含有载体组。这些聚合物可通过乙烯基单分子体的聚合反应来制备，这样的单分子体例如：苯乙烯和取代苯乙烯、乙烯基化物(例如乙烯基氯化物)，乙烯基酯(例如醋酸乙烯酯)，以及乙烯基醚(例如甲基乙烯醚)，一个或多个包含有载体基团的乙烯基单分子体，例如包含有阳离子电泳载体组的2-甲基乙烯基咪唑和乙烯基咪唑。

适用于本发明实践的聚合物还可以这样来制备：将聚丙烯和异丁烯单分子体与其它的乙烯基单分子体一起进行聚合，但假定单分子体中至少有一个是包含载体基团的。

在感光聚合物胶料中也可使用环氧聚合物。环氧聚合物的典型制备方法是利用二环氧化物与二醇、二胺或二羧酸进行反应。二环氧化物与二醇的聚合反应是在有胺的情况下进行的，以将阳离子电泳的载体组结合进聚合物。阴离子电泳的环氧聚合物能够用不带电荷的环氧聚合物制备，通过化学反应将羧基酸载体组添加进环氧聚合物中。

能在感光聚合物组合物中使用的聚氨基甲酸酯，其典型的制备方法是通过二异氰酸盐与二醇的反应。剩余的异氰酸盐基团能与羟基胺，例

如三乙醇胺起反应，添加上一个胺载体组 以进行阴离子电泳沉积。阴离子电泳的聚氨基甲酸酯聚合物能通过用剩余的羟基基团与聚羧酸的酞酐，例如苯三羧酐进行反应来设备，以使添加上酸的载体组。

带有末端羧基基团的聚酯适用于阴离子电泳聚合物在感光聚合物胶料中使用。这些聚合物通过与一代的2-氨基醇，例如2、2-二(羟基甲基)-2-氨基乙醇起反应能够转变为阳离子电泳的聚合物形成唑 载体基团。

适用于阴离子电泳的一种优级聚合物是通过在一种适宜的溶剂中自由基的聚合反应来制备的，这种适宜的溶剂是：酯和/或丙烯酸和/或异丁烯酸的酰胺，其中至少有一个单分子体包含有一个胺基载体基团 适于聚合反应的溶剂还包括1，2-丙烷二醇的单丙基醚(例如 Union Carbide 公司制造的 propasol _ p)，甲基溶纤剂，乙基溶纤剂，丁基溶纤剂，醋酸溶纤酯，甲基卡必醇，丁基卡必醇，1，2-二甲氧基乙烷，二甘醇，二甲基醚，异丙醇，丙醇，正丁醇，二元胺丁醇，异丁醇，甘醇，1，3-丙烷二醇，丙酮，甲基乙基酮，甲基异丁基酮，四氢呋喃，醋酸乙酯，醋酸丁酯，1，4-二噁烷，甲苯，二甲苯，乙腈，二甲基甲酰胺和二甲基亚砷。在水里溶解度大的溶剂较好。

包含有载体基团的聚合物或聚合物的混合物必须在每100克聚合物或聚合物的混合物中含有从至少约10毫当量的载体基团为了使聚合物或聚合物的混合物被水弥散，并能电泳沉积成薄膜)到小于约200毫当量的带电载体基团为使经电泳沉积的薄膜具有选择性显影的能力，对于薄膜的被曝光区域没有不利影响)。计算每100克聚合物中带电载体基团的毫当量(毫当量/100克)是以一个假设为前提的：即对于阳离子电泳的载体基团来说酸的每个当量都加到聚合物上已经质子化的每

个基团中(例如,氨基)。

对于包含带正电载体基团的阳离子电泳聚合物来说,最好是每100克聚合物含有从约20到约100毫当量。含有约2.5~7.5 Meq/100g的阴离子电泳聚合物则更好。

在本发明的感光聚合物组合物中使用的聚合物的分子量应该小于100,000重量平均分子量。当使用包含有载体基团的聚丙烯,异丁烯或其它乙烯基聚合物时,重量平均分子量范围应为约10,000到约100,000,最好是从约20,000到约60,000重量平均分子量。

用于本发明的感光聚合物组合物中的一种实践上较为可取的阳离子电泳聚合物的混合物是由约2%—约15%重量的DMAEMA,约2%至约43%重量的丙烯酸乙酯,和约83%至约55%重量的异丁烯酸甲酯组成的。这些共聚物的分子量约从10000至100000,玻璃(态)转化温度约从0℃至100℃。当这种聚合物的混合物被配制成带有交联聚合不饱和单分子体、光增感剂和酸的含水乳剂时,(这种含水乳剂使载体基团质子化),用阴离子电泳法沉积在导电基片表面的粘附的薄膜很容易用一种有机酸的含水溶液显影,并且薄膜的已曝光区域对于强无机酸溶液和强碱水溶液都是有抗蚀作用的。

本发明的较好的感光聚合物组合物是由含有载体基团的聚合物混合而成的,聚合物带有至少一个不饱和的单分子体,所以由感光聚合物组合物形成的感光聚合物薄膜在光化辐射下进行曝光时能够被一种光增感剂聚合成交联聚合的聚合物。比较好的是,含有两个或多个不饱和基团的不饱和单分子体加到同一个分子上,这里称为多功能单分子体。更佳的多功能单分子体是具有两个或两个以上的丙烯酸或异丁烯酸基团附在每一个单分子体的分子上。

多功能单分子体被加到聚合物或聚合物的混合物中，所以有足够的
不饱和度以给出一个约为3.5或更大的溴值。溴值是一种通常被采纳的
方法，用来测定试样中的不饱和程度。溴值指的是在100克试样中与
所有不饱和基团起反应所需要的溴的克数。

合适的多功能单分子体的例子包括如下：异丁烯酸烯丙基酯；1，
4——二丙烯酸苯二醇酯；1，4——二异丁烯酸苯二醇酯；二——
(丙烯氧乙基)磷酸酯；联酸——A，二丙烯酯；联酸——A，二异丁
烯酸酯；1，3——二丙烯酸丁二醇酯；1，3——二异丁烯酸丁二醇
酯；1，4——二丙烯酸丁二醇酯；1，4——二异丁烯酸丁二醇酯；
2——丁烯——1，4——二丙烯酸二醇酯；2—丁烯—1，4——二
异丁烯酸二醇酯；二异丁烯酸丁二醇酯；1，2，4—三异丁烯酸丁三
醇酯；丙烯酸巴豆基酯；异丁烯酸巴豆基酯；1，4—二丙烯酸环乙烷
二醇酯；1，4—异丁烯酸环乙烷二醇酯；二丙烯酸癸烷撑乙二醇酯；
异丁烯酸癸烷撑乙二醇酯；二烯丙基异氰尿酸酯；二烯丙基衣康酸盐；
二乙撑，二丙烯酸乙二醇酯，二乙撑二异丁烯酸乙二醇酯；联酚—A的
二—(3—丙烯基乙基)醚；联酚—A的二—(丙烯氧化—2—羟基丙基)
醚；二烯丙基，富马酸酯；二异丙基苯；联酚—A的二—(3—异
丁烯氧乙基)醚；联酚—A的二——(3—异丁烯氧化—2—羟基丙基)
醚；四氯化双酚—A的二—(3—异丁烯氧化—2—羟基丙基)醚；两
个—(3—异丁烯氧化—2—羟基丙基)四溴化双酚—A的醚；1，4
——丁烷二醇的二—(3—异丁烯氧化—2—羟基丙基)醚；联苯酚酸
的二——(3——异丁烯氧化2—2羟基丙基)醚；2，2—二甲基—
1，3——丙二丙烯酸烷二烯酯；2，2——二甲基——1，3——二
异丁烯酸丙烷二烯酯；二丙撑二异丁烯酸乙二醇酯；乙撑二丙烯酸乙二
醇酯；乙撑、二异丁烯酸乙二醇酯；glycerol 三丙烯酯；glycerol

三异丁烯酸酯；六甲撑二丙烯酸乙二醇酯；六甲撑，二异丁烯酸乙二醇酯；氢化的联酚—A 二异丁烯酸盐；密胺、丙烯盐；甲代烯丙基，异丁烯盐；N，N ——甲撑二丙烯酰胺；1，9——二异丁烯酸壬烷二烯酯；1，5——二丙烯酸 烷二烯酯；1，5——二异丁烯酸壬烷二烯酯，四丙烯酸季戊四醇酯；四异丁烯酸季戊四醇酯；三丙烯酸季戊四醇酯；三异丁烯酸季戊四醇酯；1—苯基1——1，2——二异丁烯酸乙烷二醇酯；聚氧化乙基—2，2—两个(P—羟基苯基)二丙烯酸丙酯；聚氧化乙基—2，2—两个(P—羟基苯基)、二异丁烯酸丙酯；三丙烯酸聚氧化丙基三羟甲基丙酯；1，3—二丙烯酸丙烷二醇酯；1，2——二异丁烯酸丙烷二醇酯；1，3——二异丁烯酸丙烷二醇酯；丙氧基盐的，联酚—A 二异丁烯酯；四乙撑、二丙烯酸乙二醇酯，四乙撑，二异丁烯酸乙二醇酯；1，3，5——三丙烯六氢化—s—triazine；三乙撑二丙烯酸乙二醇酯；三乙撑，二异丁烯酸乙二醇酯；1，3，5—异丙基苯，三丙烯酸三甲基乙酯；烯丙基，三甲基丙烷、醚、单一异丁烯酯；三丙烯酸三甲基丙酯；三异丁烯酸三甲基丙酯；2，2，4—三甲基—1，3— 烷二二异丁烯酸醇酯；三丙磷撑、二丙烯酸乙二醇酯；三个—(2—丙烯氧乙基)异氰基盐；和三个——(2—异丁烯氧乙基)异氰基盐。还有象在美国专利号3，594，410，4，180，474和4，382，135中所叙述的那些聚烷氧化物的化合物的丙烯盐和异丁烯酸酯、美国专利号3，380，831中所描述的聚氧化乙烯盐的三丙烯酸三甲基丙酯和三异丁烯盐及其相似的化合物；以及在 copending 申请顺序号为329，857中所描述的例如通过万克尔添加丙烯酸法制备的2—丙烯氧丙酸等也都是适用的。

较好的不饱和交联聚合单分子体是这样的，它们至少有一个或最好更多的键是与一对碳键共轭，其中包括碳双键结合到碳上或结合到像氮、

氧和硫这样的异种原子上。最可取的交联键单分子体是这样的，其烯键上的不饱和基团与酯或酰胺共轭，例如象季戊四醇、三丙烯盐等诸如此类的物质。

感光聚合组合物包含有一种光增感剂。光增感剂是这样一种材料，当受到适当波长的辐射而曝光时，它将在聚合物和/或不饱和交联键单分子体中的不饱和基团聚合起来。可适用在聚合组合物中的光增感剂的实例包括：偶氮化合物，含硫化合物，有机羟基化合物和混合物，它们曾在美国专利号4,343,885，第13列，第26行到第17列，第18行中被叙述过，其中被描述的参见于此：9,10—蒽醌；1—氯蒽醌；2—氯蒽醌；2—甲基化蒽醌；2—乙基化蒽醌；2—特丁基—丁基化蒽醌；辛甲基蒽醌；1,4—萘醌；9,10—菲醌；1,2—二苯蒽醌；2,3—二苯蒽醌；2—甲基—1,4—萘醌；2,3—二氯萘醌；1,4—二甲基蒽醌；2,8—二甲基蒽醌；2—苯基蒽醌；蒽烯醌；7,8,9,10—四氢化萘醌；和1,2,3,4—四氢化苯蒽—7,12—二酮在美国专利号为2,760,863中叙述的其它增感剂也是适用的，它包括有邻晶酮缩醇醇类（例如象苯偶姻、六甲基丙酮偶姻、偶姻、醚类等等）、苯偶姻、甲基和乙基醚类；2—烃—取代的芳族偶姻，包括2—甲基苯偶姻，2—烯丙基苯偶姻，和2—苯基苯偶姻。光致还原染料和还原剂在美国专利2,850,445；2,875,047；3,097,096；3,074,974；3,097,097；和3,145,104中作过叙述，同时在美国专利3,427,161，3,479,185和3,549,367中也描述过吩嗪、噁嗪、和醌类的染料；二苯甲酮，2,4,5—带有氢施主的三苯基咪唑二聚物和它的混合物也能作为光增感剂使用。在美国专利4,162,162号中还揭示光增感剂和光抑制剂也是有剂的敏化

剂。

在本发明的感光聚合组合物中选择的光增感剂包括：3—苯基—5—异噻唑酮/苯并蒽；2—一丁基蒽醌；2，2—二甲基—2—苯基乙酐；1—羟基环乙基、苯基、酮，和二乙氧基醋吩宁。在日本 Kagaku Kaisha 1 192—199 (1984) 号中曾揭示了其它适用的光增感剂，它包括有2，4，6—三个—(氯甲酸三氯甲酯)—1，3，5—带有3，3—三嗪—羰基双(7—二乙基氨基香豆素)，1—甲基—2—基甲基撑—1，2—二氢化萘酚(1，2 d)噻唑，或9—苯基吡啶；2—麦卡卜通苯并咪唑带有9—苯基吡啶；和3—苯基—5—异噻唑灵带9—苄酮或1—甲基—2—苯基甲基撑—1，2—二氢化萘并(1，2 d)噻唑。

制备感光聚合组合物的含水溶液或乳剂的一般工艺规程：

本发明所选择的感光阳离子电泳的聚合组合物是由聚合物溶液与不饱和交联单分子体混合而成的。然后溶解在一种适当溶剂中的光增感剂被加入到这种溶液中，再把酸(该酸是用来使体组质子化的)加到经搅拌的混合物中。使该混合物充分混合之后，再加入水。当水加入时，该混合物变得具有较低的粘性，并形成了一种含水的乳剂。用附加的水来稀释乳剂，可以使乳剂中的固体含量得到调整。表I 中列出了聚合物，光增感剂，不饱和单分子体的及酸的相对浓度，其中各成分所表示的重量都是以该聚合物重量为 100 作基准。

表I

	通 用	优 选	最优选
聚合物	100	100	100
溶剂	0~300	0—60	0—70
不饱和单分子体	0—100	25—75	30—50
光增感剂	1—20	2—10	3—8

表 I

	通用	优选	最优选
聚合物	1 0 0	1 0 0	1 0 0
溶剂	0—30 0	0—60	0—70
不饱和单分子体	0—100	25—75	3 0—5 0
光增感剂	1—20	2—10	3—8
酸	0.5—10	1—5	1—3
水	400—4000	500—3100	900—2600

一般电源工艺规程：

在含水的溶液或乳剂中进行阳离子电泳沉积感光聚合薄膜的工艺过程一般是采用下述工艺规程来实现的。某种具有导电表面的基板，例如两面都有镀铜层的电路板材料，先将其用磨料擦拭干净，吹干，然后浸入含水乳剂或溶液之中，作为阴极使用。如果在设计的过程中基板的研磨清洁步骤对于获得良好的感光薄膜的粘附并不必要，则可按需该步骤从工艺中除掉。一个惰性的反向电极，例如不锈钢电极，被用来作为阴极。阳极也是被浸入含水的乳剂和溶液之中，并使两种电极相互平行；两者之间使其保持至少约 0.5 厘米的间距。阳极和阴极与一个恒压直流电源相连。使用的电压为 100 伏特量级。电压的大小以及施加电压的时间决定了沉积薄膜的厚度。施加电压的时间应该少于约 1 分钟，最好是 5 至 15 秒。在施加电压的时间内，由一种曲线记录器监测，当电流降低到初始电流的 10%—15% 时，即表明电沉积的完成。然后，断开电源，从含水的乳剂和溶液中取出阴极，用水冲洗，在空气或氮气下凉干。如果需要的话可选定将薄膜在 100℃ 下烘烤大约 10 分钟，以减少针孔和增加薄膜的抗磨蚀强度。沉积膜或涂层的厚度可用 (Tencor Instruments) 制造的 Alpha Step[®] 断面测量仪

来测量。断该测量仪测量薄膜厚度的方式如下：先从基板上划分下来一小部分薄膜，然后将该样品安置到断面测量仪上，使测量仪的记录探针沿着镀铜层划动，从基板表面划向沉积薄膜表面。该记录探针从镀铜层表面慢慢运行到薄膜表面时，断面测量仪就监测距离。这个距离就是该沉积薄膜的厚度。

这种一般的工艺规程也通用于阴离子电泳沉积，该阴离子电泳沉积是采用本发明的阴离子电泳的感光聚合物胶料，利用导电表面作为阳极而将隋性反向电极作为阴极。

在阳离子电泳电沉积期间，当水在阴极附近被电解形成氢和氢氧离子时，含有正电载体组的聚合物即向阴极表面迁移。由于氢氧离子的形成，在阴极表面附近的PH值大大高于溶液或乳剂的整体PH值。当该聚合物的分子到达阴极表面时，正电载体组（例如聚合物的质子化氮基团）与氢氧离子反应在聚合物上形成水 and 中性载流子基团（例如中性氮基团）。这些未质子化的载流子团不可能使乳剂中或溶液中的聚合物粒子稳定下来，于是聚合物粒子沉淀在阴极表面上，与其它同类的粒子相结合并阴极表面形成一层薄膜。该薄膜对于阴极来说，起着—个电绝缘器的作用，随着薄膜厚度的增加，两极之间的电阻增加，电流下降。随着电流的降低，附加薄膜的沉积速度也逐渐降低直至该薄膜的生长最终停止。因而，只有当电流减少到初始电流的10%至15%时，有效的沉积才告完成。因而，该薄膜的生长是自身限制性的生长，结果在整个导电基板表面产生—种平滑的，均匀厚度的涂层或薄膜。

薄膜的曝光和显影

将某—图形，例如光掩模上刻上刻画的样子，转移到基板上。薄膜的曝光可在大气压力（空气下）进行，把光掩模与薄膜接触，然后让所设定的射线通过掩模对薄膜曝光。薄膜的曝光最好是将涂布上薄膜的基板

和光掩模一起放入一个框架中，在不完全真空的环境下曝光。该框架至少可以保持一个不完全的真空环境，它设有一个以便曝光射线透过的窗口。当抽真空的时候，窗口所依附的突封部分被压缩的致使窗口把光掩模紧密地压在感光薄膜上。曝光的射线，例如用汞灯所产生的未经过滤的紫外线光，它的平均波长为 366 nm （毫微米），用它通过光掩模使感光薄膜曝光。光掩模的应用实例在下文中被叙述。它是用含有不透明图形的透明板制成的。其英文名称是 *Stouffer Resolution Guide (1-T)*。图形部分由 10 条黑的或不透明的线条所构成，线条呈间隔条形，条纹的宽度从 5000 微米 至 10 微米 范围逐渐变细。在任一点处，线条之间的间隙是该点线条宽度的 11.5 倍，例如，如果线条宽度为 300 微米 ，线条之间的间隙就是 450 微米 。光掩模的另一部分有一个正好与上述图形相反的图象，其中线条是透明的，而线条的间隙是不透明的。在几个位置上有横贯线条的定标线，用来标明线条的宽度。

在薄膜被曝光之前，可以测定到达薄膜的曝光射线的功率。有一种功率计（英文名称为 *Hybrid Technologies Group Meter*

<100 型>）用来测量曝光功率约为 366 毫微米 的射线。该功率计使用一个带有滤光器的光电池，该滤光器滤除了 336 毫米 之外的波长。该功率计被安放在曝光灯的正下方放置曝光样品的位置上。从光电池出来的信号被转换成数字以功率单位读出。功率单位是（毫瓦/平方厘米）。然后，再用功率单位乘以曝光时间秒，即可把功率转换为能量单位（毫焦耳/平方厘米）。

曝光并除去光掩模之后，感光薄膜就被显影。薄膜与显影溶液相接触的方式既可以将显影液喷射到薄膜表面，也可以将涂布有薄膜的基板浸入显影溶液中。本发明中通用于对阳离子电泳沉积的负光致抗蚀剂薄

膜进行显影的显影液包括：含有大约10%至15%重量百分比水溶液的醋酸、乳酸、乙醇酸、琥珀酸以及同类酸，其中含醋酸的是较好的显影剂。在所有情况下显影溶液的温度范围约为20℃至50℃。

本发明的阴离子电泳沉积的负抗蚀剂在浸入显影过程中，经过对显影液的充分时间的缓慢搅拌，使未曝光区域中聚合物上的 或其它载流子团完全质子化，在水温约45℃至50℃的温水中，使该薄膜区更具有柔水性和可溶性或者膨胀，以致该显影区域很容易从表面被清除。

喷射显影可采用一个泵来进行，将显影剂通过一个喷嘴，喷射到经过曝光的涂膜基板的表面上。未曝光的薄膜即被喷射的显影液除去。表面上剩余的显影剂可用水冲净。显影后，基板表面在空气或氮气中凉干。

经过曝光交联聚合薄膜区域即使在与显影液发生某些有限的反应之后，它比未曝光区域在显影液中具有更高的抗反应性并具有更小的可溶性。在这期间，我们需要完全清除薄膜的未曝光部分，并使曝光区域基本上保持不受影响。

腐蚀：

未经曝光——交联键合的，抗蚀的薄膜所复盖的基板并电表面用普通的氧化剂，对其腐蚀和清除。例如，对于含有铜金属表面的基板采用氯化铁溶液，氯化铜溶液或者可用市场可购到的腐蚀剂，如Shipley Company Neutra — Etch[®] V — 1 (碱化氨) 或者Hydroetch[®] 536。其它常用的腐蚀溶液和腐蚀技术在《印刷电路手册》C. F. Coombs JR, 8—11页至8—27页上有所叙述 (英文原名为《The Printed Circuit Handbook》)。

去膜：

腐蚀以后，感光薄膜可以被去膜以显露出基板上未被腐蚀掉的金属

线条·感光薄膜的去膜方式也如同上述显影一样步骤的工艺类似：可以将经曝光后的涂膜基板浸入去膜溶液中，或者将去膜溶液喷射到抗蚀层上，直至经过曝光的薄膜被清除为止。

对抗腐剂去膜的含水溶液与显影的溶液相类似。它们也含有可量的活化剂和其它的附加剂。通用的含水去膜溶液包括：含有5%重量百分比的琥珀酸溶液，丁基卡必醇溶液，或者丁基乙氧基乙醇溶液。这些去膜溶液可以在温升的条件下被使用。例如：约50℃。

分辨率：

在表面或图形上被显影的感光薄膜的分辨率被定义为线条和间隙的最小宽度，该线条和间隙是与光掩模上不透明的和透明的交错线条相对应的。该线条是在显影和去膜之后，可靠地转变为感光薄膜图形。在表面上具有连续的未被腐蚀的金属表面的线条就被认为是可分辨的。实际报导的分辨率是产生该线条的光掩模线条的标定宽度，但由于被腐蚀的曝光薄膜有未被清除干净的可能性，所以被腐蚀的线条实际宽度有可能更细一些。

上述采用感光聚合物组合物来电泳沉积出一种抗无机酸的负感光抗蚀剂，可作进一步的处理，在下面的实例中更详细的作了叙述。

本发明的感光聚合物组合物也可用作化学磨削的光致抗腐剂和印刷电路板的焊料掩膜。在化学磨削中，被磨削的金属工件可以用这种感光聚合物组合物进行电泳涂复。工件在磨削过程中有一部分被涂布的区域需要保护，该区域将在紫外光下曝光。然后用显影剂清除掉未曝光的抗腐剂留下裸露的金属区域。然后再用对光致抗蚀剂不起作用的溶液腐蚀工件的裸露金属区域。

当感光聚合物组合物被用印刷电路板的焊料掩模时，已加工完成的印刷电路板的导电电线条被涂复一层感光聚合物。除了在电路上要焊接

元器件的地方，所有涂复的区域都要曝光。未曝光的薄膜被显影，于是露出了欲使用焊料的导电线条的裸露金属部分。在焊接过程中，焊料粘附在裸露的金属部分上，却不会与涂有曝光薄膜的导电线条的其它区域接触。因此抗焊料薄膜防止了由于焊接搭接在导电线条之间而产生的短路，并且保护线条免受腐蚀和磨损。

感光树脂可以用来制备印刷板。该印刷板可被涂以光抗蚀剂薄膜，通过一个带有透明区域的光掩模曝光，该透明区域与涂油墨的区域正好相对应。抗蚀剂被显影以便除去未曝光的抗蚀剂。带有抗蚀剂图形的印刷板被涂以油墨，该油墨是粘附在蚀剂上而不是粘附在印刷板表面。涂油墨的板被压上一张纸使油墨翻印在纸的表面。另一方面，带有抗蚀剂图形的印刷版可以用腐蚀液把没有涂抗蚀剂的那一部分腐蚀掉。然后将抗蚀剂去膜，印刷板涂油墨，涂布的区域是没有被腐蚀剂除去的部分。该印刷板被压上一张纸，油墨即翻印到纸的表面。

另外，这种感光组合物也可以用来完美地制备阴极射线真空管的荧光屏，这是用电脉法把感光聚合物涂布在一个不透明的导电表面。阴极射线管的表面一般不是平面而是一个曲面，采用传统的液态抗蚀剂来实施可能很难在这样的表面上得到一个均匀的光致抗蚀剂涂层。具有不透明区域（这些不透明的区域与最终完成的荧光屏上的透明区域相对应）的光掩模被复盖在感光薄膜上，并对该薄膜曝光和显影。没有被薄膜保护的不透明表面被腐蚀掉，成为透明的支架，然后该荧光屏用传统的方法加工处理以制成一个阴极射线管。

本发明的感光聚合物组合物也可用于印刷电路板，该电路板是电镀一层与其不相同的材料制成的，例如，在尚未被曝光的感光薄膜所保护的铜箔基板上电镀一层锡/铅合金。电镀以后，该薄膜被去膜，露出铜箔，然后用一种腐蚀剂将铜箔腐蚀掉，该腐蚀剂不腐蚀那种不相同材料

的电镀金图形。

对于在该技术领域具有普通知识的人，不难从如下所述的实例中了解到该感光聚合物组合物的其它用途。这些实例是被用来解释本发明而不应该被看作是对本发明可应用性的限制。在实例中所有的百分比除了特别声明者外都以重量的百分比为标准。

例1：感光聚合组合物的制备

将四百克 Propasol-P[®]溶剂置于一个带有四个颈口的园形烧杯底部，四个颈口分别与机械搅拌器、进氮管、冷凝器和温度计相配合。氮气通过溶剂而鼓泡并通过连在聚光器上的油鼓泡器排出，对溶剂进行脱气并冲洗从反应容器来的空气。进氮管被安装得高于溶剂平面并且维持一定的氮流量以保证整个反应期烧杯中的正压力。在一种控制恒温的加热套装在烧杯下面，溶剂被加热到105°C，一种由48克2—(二甲基氨基)，异丙烯酸乙酯，408克异丁烯酸甲酯和162克丁基，丙烯酸丁酯以及6.2克t—丁基 Peroctoate组成的混合物，作为一种自由基增感剂，在4个小时内一滴一滴地加入到被搅拌的反应容器里，当全部单体加入20分钟后将0.6克t—丁基 Peroctoate（原添加量的10%）加入反应器，再进行30分钟的加热和搅拌然后停止，形成的聚合物溶液具有61克重量百分数的固态成分，表明单体基本上完全转化化成了聚合物。

然后将16.4克聚合物液液和5.0克多功能单体，季戊四醇、三丙烯盐，1.9克 glyme（1，2—二甲氧基乙烷）中21重量百分数的2—t—丁基—苄腈光增感剂拌挤在一起来制备含水剂。逐段地向上述混合物中加入85克重量百分数的含水乳酸0.2毫升，然后缓慢地、带搅拌地加入去离子水，直到混合物完全弥散，混合物的粘度显著减小为止。去离子水的加入使得总量为150g的感光聚合乳剂冲

含有约为 10 重量百分数的固态成分。

例 2：感光乳剂的电沉积作用

一块面积为 2.5 厘米×10 厘米、厚度为 1/16 吋的印刷线路板，两面镀上每平方尺一盎司的铜，用一种磨料清洗剂（Shipley 公司清洗剂 11 号）进行洗涤，用空气流吹干并放进例 1 所制备的感光聚合乳剂中约 5 厘米，再将一个与印刷线路板同样尺寸的不锈钢电极浸入到该乳剂中以组成一个电解槽。这两块电极相互平行。间隔距离为 2.5 厘米。两块电极被连到直流电源装置上，不锈钢电极作为阳极，线路板表面作为阴极。施加 100 伏电位，作用 12 分钟。乳剂的温度为 30℃，初始电流密度为 1.5 毫安/厘米²。然后切断电源，将涂复过的印刷线路板从乳剂中拿出，用水漂洗并用氮气吹干。使用 Alpha-step[®] profiler 测得涂复层为 5 微米。

例 3：感光薄膜的曝光及显影

将例 2 中制备出来的涂复有薄膜的印刷线路板放入带有一个斯多佛分辨率标准光掩膜（Stauffer Resolution Guide Photomask）的真空框架（frame）中，用强度为 1 mw/cm² 的未曾滤波的 366 nm 紫外光进行曝光。曝光时间为 3 分钟，曝光能量用 Hydrid Technologies Group 的能量表（100 型）测得约为 1 毫瓦/厘米²。

再将曝光的薄膜浸入 15%（重量百分数）乳酸的一种含水溶液中，在 45℃ 下曝光胶层不断进行往返运动二分钟来显影。然后把感光胶层放在 45℃ 温水流中进行冲洗 10 至 15 秒并用氮气流吹干。

在斯多佛分辨率标准中的 25 微米的线条和间隔被精确地复制在感光抗蚀剂的图形上。

例 4：腐蚀

将按照例 3 制备出来的印刷线路板分别浸入下列无机腐蚀剂中进行腐蚀，同时反复搅拌，直到没有感光抗蚀剂保护的裸铜层被腐蚀掉，显露出基板上的绝缘材料为止。经每一种腐蚀剂腐蚀后的印刷线路板的状况明显可见，由此可以判定感光薄膜是否受到了腐蚀剂的浸蚀，或者薄膜是否有效地保护位于其下，远离腐蚀剂的铜层。腐蚀试验的结果如表 1 所示。

表 1

腐蚀剂	腐蚀温度 °C	分辨能力 微米	经腐蚀后的薄膜状况
氯化铁 ¹ 1	室温	7.5	不发生变化
氯化铜 2.7	52—54	7.5	不发生变化
Shipley公司	52—53	7.5	不发生变化
Netra-Etch 5—1			抗蚀剂轻微变黄
Shipley公司 3.7			小于 100 微米的抗蚀剂
Hydro—536	52—53	125	线条在腐蚀期间大面积地
Etch			以铜上剥落

1) 氯化铁腐蚀剂是一种重量百分比为 3.3 的溶液其特殊比重为 1.402、4.2 波美，密度为 1.6/gal，530 g/l 和 3.27 克分子浓度，温度为 20°C 至 25°C，在印刷线路板手册中 8—20 页，表 8.5 中有所叙述，是一种最佳的 $FeCl_3$ 溶液。

2) 氯化铜腐蚀剂是用 2.2 M 的 $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ，30 ml/gal HCl (20°C B.O.)，4 M $NaCl$ 加水配制或 1 加仑，参见印刷线路手册 8—15 页，表 8.2—2。

3) 另一种被显过影的感光薄膜板用 Shipley Hydro—Etch 536 腐蚀之前先在 170°C 下用空气流加热 1 分钟左右，这样被刻蚀

的线条有 7.5 微米的分辨能力。这种图形中较细的线条从铜基片上剥落的倾向小于表 1 中列举的实例，在那个例子中使用 Hydro—etch 536 之前感光薄膜板未被加热。

例 5：去膜

将例 4（标准）3 所述的 Hydro—etch 536 腐蚀的印刷线路板（该板在腐蚀之前经过加热）放在一种含有 1.5% 醋酸的 60°C 含水去膜液中 8 分钟，感光薄膜就会软化并很容易被从表面刷掉留下一个洁净的铜表面。

例 6：焊料电镀

对于含有例 3 那样的，显过影的感光聚合物薄膜的印刷线路板用焊料在未被感光薄膜复盖的区域进行电镀，时间为 10 分钟，电流密度为 10 毫安/厘米，结果产生一个厚度约 5 微米的焊料层，肉眼检验发现薄膜根本不受电镀过程的影响。在 70 倍的放大倍率下发现薄膜中无针孔，薄膜中的针孔有可能使未划定的区域中产生焊料组织。

例 7：感光聚合物对电镀浴的稳定性

按照 C. F. Coombs, Jr 编者的“印刷线路手册”7—16 页至 7—18 页，和 7—19 页至 7—22 页所述的内容分别准备一个标准的铜电镀浴和一个标准的焊料电镀浴。曝过光的感光感光聚合薄膜的电阻能被测定，测定方法是按照例 3 制备一块印刷电路板，先将其进行铜电镀浴里 60 分钟，然后再进行焊料电镀浴 30 分钟。检测薄膜的任何本质上的变化，如：硬度、粘性、或是表示受到电镀浴的浸蚀，或是影像中的变化。印刷线路板在电镀浴中基本上保持不变，在 70 倍的放大倍率下未检测到针洞。

例 8：感光聚合物组合物和影像

配成一种含水乳剂以制备一种感光聚合物组合物，含水乳剂的配制

使用与例1和例2相同的材料和过程，只是将4.0克三甲基乙烷、三异丁烯盐换成季戊四醇、三内烯盐多功能单体。含水乳剂以阳离子电泳的方式在印刷线路板上沉积下来，在100伏电压、20℃下，经过12秒钟，涂复的厚度测得为5微米。涂复在板上的薄膜使用一种斯多佛分辨率标准用水银灯（紫外366毫微米）在真空下曝光，时间为3分钟，光强为1毫瓦/厘米²，然后用重量百分比为15的醋酸的含水溶液在40℃下显影2.5分钟。在铜上面的光致抗蚀剂影象中30微米的线条和间隔可以被分辨出。

例9：感光聚合物组合物和影象

例8经过下列修改被重复：使用5.0克三甲基乙烷、三丙烯盐多功能单体来代替4.0克三甲基乙烷、三异丁烯盐来配制感光聚合物组合物。在21℃下经12秒阳离子电泳的沉积作用产4微米厚的薄膜。薄膜在真空下曝光，使用斯多佛分辨标准，用紫外光辐射（366毫微米）在1毫瓦/厘米²下曝光3分钟。未经曝光的薄膜于30℃下在一种15%（重量百分比）的醋酸水溶液中显影3.5分钟。铜上面的光致抗蚀剂影象中30微米的线条和间隔能被分辨。

例10：感光聚合物组合物及影象

例1在这里被重复，使用在glyme（1，2-二甲氧基乙烷）中用汽巴—盖基制成的Irgacure 651[®]（2，2——二甲氧基——2——苯基乙氧苯）含量为21%的溶液1.9克作为光增感剂来代替2——t——甲基蒽醌。电泳的沉积作用在20℃下进行12分钟，在真空下通过一个斯多佛感光性标准掩膜（Steuffer Sensitivity Guide mask）以1毫克/厘米²的光强进行曝光2分钟。使用15%（重量百分比）的醋酸水溶液在40℃下显影2分钟。另一个试样是用斯多佛分辨率标准光掩膜曝光，并用如上所述的方法显影。

在铜基层上的光致抗蚀剂影象中 30 微米宽的线条和间隙能被分辨。

例 11：未经清洗表面的感光薄膜涂复

本例说明用本发明的感光聚合物对未经清洗导电表面的涂复效能并且与例 2 所述的经过清洗的表面的涂复相比较。（试样 1）。

使用一种具有一铬酸盐转换涂层（试样 2）的镀铜基板，它典型地作为多层印刷线路板的内层。测得基板体积为 $10\text{ cm} \times 3.75\text{ cm} \times 0.03\text{ cm}$ 并在两面各镀上 35 微米厚的铜层，该种镀铜基板不曾经过清洗。

试样 3 是基板的一个内层，如同试样 2 一样，基板不经清洗。为了增加层与层之间的粘合力在制备多层基板期间，铜表面被转变为黑氧化物。

试样 4 是一个光滑的，高纯的铜箔（Baker 1—1714，0.005 寸厚），它没有铬酸盐转换涂层，其表面轻微氧化并被除污。该表面未经清洗。

试样 5 是一个干板试样，在铜基片上分成层状并且具有一个可移动的盖片，该试样被包括进来是为了进行比较。

试样 1—4 每一个都是以阳离子电磁式，用感光聚合物薄膜涂复的，试样（1—3）如表 2 所示，在空气里（环境大气压）或在真空中，透过一个斯多佛分辨率标准光掩膜被曝光，时间为 3 分钟，光强为 1 毫瓦/厘米^2 。试样 1—3 则在 40°C 下使用一种 15% 的醋酸水溶液被显影，并经氯化铜腐蚀（如例 4）使铜基片上产生影象。所有 1~5 五个试样的未曝光的薄膜对于表面的粘着力可用 ASTM D 3359—78（用胶带试验测定粘着力）测定，粘着力和所达到的分辨率见表 2 的说明。

表 2

表 2

试样	基板	粘着力 ¹¹	曝光条件	被蚀影象的分辨率(微米)
1	经清洗	5	真空	7.5
2	内层	2	空气	7.5
3	黑色氧化物	5	真空	7.5
4	未经清洗的箔片	5	—	—
5	干板	4	—	—

1) 粘着力被定为 0—5 个等级, 0 是最低, 5 最高, 用 A S T M D 3 3 5 9—7 8 测定。

例 1 2: 感光薄膜中固体含量的测定

按照例 1 以同样的材料和过程制备感光聚合组合物的含水乳剂同时进行下列改变:

聚合物预制:

溶剂: Propasol[®]—P 133 克

单分子体: 2—(二甲基氨基)异丁烯酸乙酯

50 克

异丁烯酸甲酯 150 克

异丁烯酸丁酯 50 克

增感剂: —t—丁基 Peroctoate

加入单分子体 2.8 克

二次加入单分子体 0.0 克

聚合物溶液的最终固体含量是 5.8% (重量百分比), 这表示聚合反应转

转变量超过 95%。含水乳剂是下列溶液制备的:

聚合物溶液 1.75 克

季戊四醇三丙烯酸酯 5.0 克

21% 2-*t*-丁基蒽醌 (*in gly m o*) 1.6克

89%含水乳酸 0.2毫升

水 加至总量为150克

取两个铜箔试样，每一个尺寸为4厘米×8厘米×0.013厘米，在100℃下干燥2小时并称重。在21℃下使用100伏电压持续12秒，每一个试样约有一半经含水乳剂被电泳沉积。将每一试样用水漂洗并用氮气吹干。再次称重以测定被沉积的薄膜重量。然后将其放入90℃的强空气流干燥箱烘干1小时，直到其重量保持恒定，第三次称重以测定薄膜中不挥发的固体重量。算出的不挥发的固体重量分别等于薄膜被烘干前重量的90%和93%。

例13：薄膜厚度与电泳温度的函数关系

进行这项试验是为了测定感光成分的温度对于表面形成的电泳沉积薄膜厚度的作用。这项试验采用例1所制备的感光乳剂和例2所描述的电泳沉积过程，只是改变乳剂的温度。在每一温度下薄膜的厚度被记录下来并列在表3中。

表 3

温度 (℃)	涂层厚度(微米)
5	1.3
10	7
15	3
20	3
25	4
30	7
35	1.4

该试验证明，在电泳过程中电泳沉积薄膜的厚度能够通过改变感光聚合物组合物的温度来调整。

例 1 4：薄膜厚度与电泳电压的函数关系

进行这项试验是为了测定被沉积的感光薄膜的厚度是否能够通过改变电泳的电势来控制。聚合物溶液和乳剂按例 1 制备。

在 32°C 下，作用时间为 12 秒，并施以不同的电解电压。使用含水乳剂进行印刷线路板的电泳沉积过程。薄膜的厚度与电泳电势（伏特）的函数关系及其初始电流密度（毫安/厘米²）表示在表 4 中。

表 4

电势 (伏特)	初始电流密度 (mA/cm ²)	薄膜厚度 (微米)
50	12	4
100	24	14
150	34	30

由此证明：不论是含水乳剂的温度（例 1 3）还是所施的电泳电势都对被沉积的薄膜厚度有显著影响。

例 1 5：薄膜厚度均匀性的实验

对于例 1 所使用的材料和工艺过程进行下列改变：

溶剂：Propasol—p 167 克
 单分子体：2—(二甲基氨基)异丁烯酸乙酯 20.0 克
 异丁烯酸甲酯 199 克
 异丁烯酸乙酯 42.5 克
 增感剂：—t—丁基 Peroctoate

加入单分子体 2.7克

二次加入单分子体 0.3克

聚合物溶液的最始固体含量是60%，这表示单分子体基本完全聚合。

含水乳剂：

聚合物溶液 16.6克

季戊四醇三丙烯酸酯 5.0克

21%Z—t—丁基蒽醌 (inglyme) 1.9克

89%含水乳酸 0.2毫升

水 加至总量为150克

使用一个印刷电路板阴极（双面导电涂层）和一个不锈钢阳极进行电泳涂复，阴极和阳极的尺寸均匀8厘米×9厘米，彼此间隔为0.7厘米，在21℃下初始电流密度为 $35\text{ mA}/\text{cm}^2$ 施加100伏电势作用12秒。测得印刷电路板上的感光聚合物薄膜的厚度，在板中心和板的四角处膜厚见表5说明。

表 5

位置	薄膜厚度（微米）
中心	13.5
左上角 ¹⁾	13.0
左下角	13.0
右上角	13.0
右下角	14.0

1)上、下分别指的是印刷电路板的“部”，上部即靠近空气，下部即远离乳剂界面。

由此证明，使用本发明的感光聚合物组合物进行电泳沉积过程，发

现在基片表面从一端到另一端薄膜厚度的变化非常小。

例 1 6 有机溶剂显影剂的使用方法。

例 1 的材料和工艺规程重复如下：

溶 剂 : P r o p a s • 1	1 5 0 克
单分子体 : 2—(二甲基氨基)—异丁烯酸乙酯	6 . 3 克
异丁烯酸甲酯	9 6 克
异丁烯酸丁酯	3 1 . 5 克
增感剂 : t—丁基 P e r o c t o a t •	
加单分子体	1 . 6 克
二项附加单分子体	0 . 1 6 克

聚合物溶液的最终固体含量为 4 0 重量百分比，即标志着单分子体基本上完成了向聚合物的转移。

含水乳剂：

聚合物溶液	2 1 . 0 克
季戊四醇三丙烯酸酯	5 . 0 克
2 1 % 2—t—丁基蒽醌 inglyme	1 . 9 克
8 9 % 含水乳酸	0 . 2 毫升
水	加至总量 1 5 0 克

在 1 0 0 伏电压下，初始电流密度为 1 3 毫安/厘米²，在 2 1 °C 下经过 1 2 秒电泳涂敷产生了 4 微米厚的薄膜。曝光应用一个斯多佛分辨率标准 (S t o u f f e r R e s o l u t i o n G u i d e) 在真空条件下，曝光功率为 1 毫瓦/厘米²，时间 4 分钟，紫外光波长

3 6 6 毫微米。显影是用甲苯显影液，温度 2 1 °C，时间 1 0 秒完成并产生了 3 0 微米分辨率的线条和间隔。

例 1 7，DMA PMA 感光聚合物组合物

本例叙述使用了一(二甲胺)丙基异丁烯酰胺替代例1中使用的D A M A E M A的配制感光聚合物的及用该组合物的电泳沉积制备图象,表示出了对例1—4的材料和工艺过程的修改。

聚合物的制备:

溶剂: P r o p a s o l — p	1 3 3 克
单分子体: 3 — (二甲胺)丙基异丁烯酰胺	1 8 克
异丁烯酸甲酯	1 3 0 克
异丁烯酸丁酯	5 2 克

增感剂: t — 丁基 P e r o o t o a t e

加入单分子体 2 . 2 克

二次附加单分子体 0 . 2 克

聚合物溶液的最终固体容量为 5 7 % , 聚合效率 (y i e l d) 约为 9 5 % 。

乳剂的制备:

聚合物溶液	1 7 . 8 克
季戊四醇三丙烯酸酯	5 . 0 克
1 7 % 2 — t — 丁基总酯 (在 g l y m e 中)	2 . 4 克
8 9 % 含水乳酸	0 . 2 克
水	加至总量为 1 5 0 克

电泳:

时间: 1 2 秒

温度: 2 0 °C

涂层厚度: 5 微米

曝光:

掩蔽

Stouffer分辨率标线

条件	真空
光强度	(毫瓦/厘米 ²)
时间	3 分钟
显影：	
显影液	1 5 %含水乳酸溶液
温度	3 0 °C
时间	1 分钟

在敷铜基板上分辨出了在光致抗蚀剂图形中的线条和间隙，其宽度为 3 0 微米。

在电镀浴中的稳定性：

经过曝光，显影后的光致抗蚀剂图形在铜和锡/铅电镀浴中的稳定性，按照例 7 的工艺规程已被确定了。该图形在铜电镀浴中经过 3 0 分钟后，抗蚀剂稍有松软，但继续保留 3 0 分钟，没有再发现进一步恶化，接着再浸入一个锡/铅电镀浴中附加 3 0 分钟，也未发现其它变化。

在腐蚀过程中的抗蚀性：

将本发明的一块经过曝光、显影处理的带有光致抗蚀剂园形的敷铜板按例 4 中所叙述的条件腐蚀。腐蚀剂为氯化铁，氯化铜和 Shiploy Neutra — Etch V—1 (西普雷中性腐蚀剂 V—1)，产生的线条和间隙为 7 2 微米或小于 7 2 微米。氯化铁和氯化铜腐蚀剂会使抗蚀剂产生轻微的松软，但并不导致其性能的下降，而使用中性腐蚀剂，就没有发现这种松软现象。用 Shiploy Hydro—Etch 536 腐蚀剂腐蚀的样品分辨出的线条和间隙为 1 0 0 微米，此时，该薄膜带有不合格的鼓泡和松软现象。

例 1 8 感光聚合物组合物的阴离子电泳沉积

本例说明一种感光聚合物组合物在阴离子电泳涂敷工艺中的使用方

法，该过程产生一种在含水碱液中被显影的光致抗蚀剂。

例1中所叙述的材料和工艺规程在这里被采用并附加额外的说明。

聚合物的制备：

溶剂：Propasol—P	167克
单分子体：异丁烯酸	37.5克
异丁烯酸甲酯	125克
异丁烯酸丁酯	87.5克
增感剂：t—丁基Peroctoaf	
附加单分子体	2.7克
二项附加单分子体	0.3克

聚合物溶液中最终固体为60%，标志单分子体已部分转移到聚合物中。

乳剂的制备：

聚合物溶液	16.4克
季戊四醇三丙烯酸酯	5.0克
21% 2—t—丁基苄腈 (inglyme)	1.9克
1N 氢氧化钠	5.0克
水	加至总量为150克

电泳涂敷：

除了薄膜是采用极离子电泳涂敷之外，执行例2所述工艺过程。敷铜基板被作为阳极，不锈钢电极作为阴极。涂敷在100伏特下进行。

时间	12秒
温度	20°C
初始电流密度	20毫安/厘米 ²
厚度	3微米

曝光：

掩蔽	S t o u f f • r 分辨率标线板
条件	真空
光强度	1 毫瓦/厘米 ²
时间	3 分钟

显影：

显影剂	1 % 碳酸甲水溶液
温度	2 0 °C
时间	3 0 秒

铜板上的光致抗蚀剂图形中分辨出了孔微米的线条和间隙。

例 1 9 在非平面基板上的电沉积

在本实验中，用电泳涂敷方法对一种非平面的基板涂有一层感光聚合物成份，以证实不规则基板也容易被涂敷。该聚合物和乳剂按例 1 的方法制备。一块可弯曲的电路板，尺寸为 1 2 . 5 厘米 × 2 . 5 厘米 × 0 . 1 8 厘米，其每一面都被一层厚 3 7 微米的铜箔所复盖，在其最长的方位上取 8 厘米和 1 0 厘米两个点，并弯成两个直角，如图 1 所示的那样，形成一个“丁”字型。该基板被置于电解槽中作为一个阴极，“丁”字型的立柱（点 1 和 2 之间）距阳极 2 5 厘米，“丁”字型的（点 2 和 3 之间）指向远离阳极的方向。电泳涂敷过程在 1 0 0 伏特下，温度 3 5 °C 进行 3 0 秒钟。每一个水平面和垂直面的厚度（如图 1 所示）均被测量。其结果记录于下表。

表

表面	厚度（微米）
a	1 7
b	1 7

c	1 9
d	1 9
e	1 8
f	1 7

这些数据表明，不规则形状 的物体可以被涂敷上基本上均匀的光致抗蚀剂涂层。

