

(12)

Patentschrift

(21) Anmeldenummer: A 1311/2011
(22) Anmeldetag: 13.09.2011
(45) Veröffentlicht am: 15.02.2013

(51) Int. Cl. : G03F 7/027 (2012.01)
C08G 81/00 (2012.01)
C09D 179/00 (2012.01)
C08F 2/50 (2012.01)

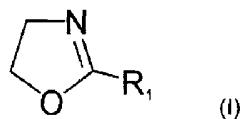
(56) Entgegenhaltungen:
JP 04005281 A JP 04077507 A
JP 05287038 A JP 05287037 A
DE 3943112 A

(73) Patentinhaber:
AT & S AUSTRIA TECHNOLOGIE &
SYSTEMTECHNIK AKTIENGESELLSCHAFT
8700 LEOBEN-HINTERBERG (AT)
POLYMER COMPETENCE CENTER
LEOBEN GMBH
8700 LEOBEN (AT)

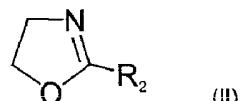
(72) Erfinder:
WIESBROCK FRANK DR.
GRAZ (AT)
STELZER FRANZ DR.
GRAZ (AT)
SCHENK VERENA DIPLO.ING.
GRAZ (AT)
ELLMAIER LISA DIPLO.ING.
GRAZ (AT)

(54) FOTOLACK

(57) Die Erfindung betrifft einen Fotolack, insbesondere zur Herstellung einer durch Bestrahlung strukturierbaren Beschichtung, umfassend
a) ein Copolymer aus zumindest einem ersten 2-Oxazolin-Derivat der Formel I



mit zumindest einem zweiten 2-Oxazolin-Derivat der Formel II



wobei R₁ und R₂ jeweils aliphatische und/oder aromatische Reste darstellen, wobei der Rest R₂ eine funktionelle Gruppe aufweist, die bei Bestrahlung vernetzbar ist;

b) einen Fotoinitiator;
c) einen Vernetzer, der bei Bestrahlung mit der funktionellen Gruppe reagiert;
d) optional einen Stabilisator;
e) optional ein Tensid;
f) zumindest ein Lösungsmittel.

Ein derartiger Fotolack eignet sich zur Herstellung einer gut haftenden Beschichtung insbesondere auf Leiterplattensubstraten, wobei in der Folge eine Strukturierung einer erstellten Beschichtung mit hoher Auflösung möglich ist.

Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer durch fotochemische Vernetzung strukturierten Beschichtung auf einem Substrat, eine so erhältliche Beschichtung sowie ein Leiterplattensubstrat mit einer derartigen Beschichtung.

Beschreibung

FOTOLACK

[0001] Die Erfindung betrifft einen Fotolack, insbesondere zur Herstellung einer durch Bestrahlung strukturierbaren Beschichtung.

[0002] Des Weiteren betrifft die Erfindung ein Verfahren zur Herstellung einer durch fotochemische Vernetzung strukturierten Beschichtung auf einem Substrat.

[0003] Ferner betrifft die Erfindung eine nach einem derartigen Verfahren erhältliche Beschichtung.

[0004] Schließlich betrifft die Erfindung ein Leiterplattensubstrat mit einer solchen Beschichtung.

[0005] In der Leiterplattentechnologie wird versucht, einzelne Komponenten kleiner und/oder leistungsfähiger zu entwickeln. Hierfür sind verschiedene Beschichtungen aus Polymeren untersucht worden, die sich durch fotochemische Bestrahlung vernetzen lassen, sodass auf einem Substrat Strukturen nach Maßgabe einer Maske abgebildet werden. Ein möglicher Einsatz beschreibt die Abbildung von Strukturen für einen anschließenden Druck von leitfähigen Silbertinten.

[0006] Eine für eine fotochemische Strukturierung geeignete Beschichtung aus einem Polymer wird in der Regel aus einem Fotolack erstellt, der neben dem Polymer ein Lösungsmittel und gegebenenfalls einen für eine Vernetzung erforderlichen Vernetzer und einen Fotoinitiator sowie optional einen Stabilisator enthält.

[0007] An eine Beschichtung aus einem Polymer, das unter Bildung der Beschichtung auf einem Leiterplattensubstrat aufgebracht ist, und einen Fotolack mit einem derartigen Polymer werden hohe Anforderungen gestellt. Der auf ein Substrat aufgebrachte Fotolack soll unter Bildung einer Beschichtung mit möglichst wenig variierender Dicke rasch trocknen und die erstellte Beschichtung soll eine maßgeschneiderte Oberflächenenergie aufweisen, mit einer gewünschten, möglichst gleichmäßigen Schichtdicke ausgebildet sein, eine hohe Auflösung bei Bestrahlung ermöglichen und insbesondere am Substrat hervorragend haften.

[0008] Wiewohl bislang eine Reihe von Polymeren in dieser Hinsicht untersucht worden ist, weisen die meisten Polymere den Nachteil auf, dass diese den vorstehenden Anforderungen nicht vollständig genügen und zudem oft teuer und/oder schwierig herstellbar sind. Ein anderer Nachteil ist auch darin gegeben, dass die Beschichtungen auf Polymeren basieren, die bei der Herstellung nur äußerst schwierig an ein bestimmtes Substrat, auf dem eine Beschichtung aufgebracht werden soll, anpassbar bzw. hierfür entsprechend modifizierbar sind.

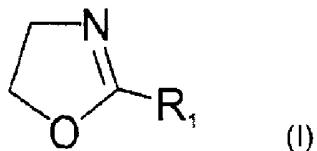
[0009] Aufgabe der Erfindung ist es, einen Fotolack der eingangs genannten Art anzugeben, mit dem eine Beschichtung herstellbar ist, welche die vorstehenden Kriterien erfüllt, insbesondere eine gute Haftung auf einem Leiterplattensubstrat aufweist und einfach und kostengünstig herstellbar ist, wobei zur Herstellung der Beschichtung ein Polymer einsetzbar ist, das durch Einsatz geeigneter Monomere chemisch einfach modifizierbar ist, sodass die Beschichtung an ein bestimmtes Substrat bzw. dessen Eigenschaften optimal angepasst werden kann.

[0010] Ein weiteres Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren der eingangs genannten Art anzugeben, das zu einer auf einem Leiterplattensubstrat besonders gut haftenden Beschichtung führt.

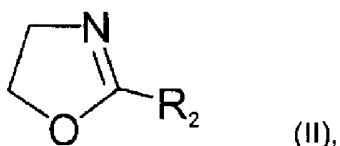
[0011] Weitere Ziele der Erfindung sind die Angabe einer Beschichtung, welche die vorstehenden Kriterien erfüllt, und die Angabe eines Leiterplattensubstrates mit einer solchen Beschichtung.

[0012] Die Aufgabe betreffend den Fotolack wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass ein Fotolack der eingangs genannten Art umfasst

a) ein Copolymer aus zumindest einem ersten 2-Oxazolin-Derivat der Formel I



mit zumindest einem zweiten 2-Oxazolin-Derivat der Formel II



wobei R₁ und R₂ jeweils aliphatische und/oder aromatische Reste darstellen, wobei der Rest R₂ eine funktionelle Gruppe aufweist, die bei Bestrahlung vernetzbar ist;

- b) einen Fotoinitiator;
- c) einen Vernetzer, der bei Bestrahlung mit der funktionellen Gruppe reagiert;
- d) optional einen Stabilisator;
- e) optional ein Tensid;
- f) zumindest ein Lösungsmittel.

[0013] Ein Vorteil eines erfindungsgemäßen Fotolacks ist darin zu sehen, dass dieser bei Erstellung einer Beschichtung rasch trocknet und eine Beschichtung mit einer besonders guten Haftung auf einem Leiterplattensubstrat ergibt. Ein anderer Vorteil ist darin zu sehen, dass eine Bildung eines Copolymers aus 2-Oxazolin-Derivaten eine einfache Herstellung eines geeigneten Polymers ermöglicht, wobei die 2-Oxazolin-Derivate in den Resten R₁, R₂ auf einfache Weise so modifiziert werden können, dass das Copolymer bzw. die spätere Beschichtung optimal an ein Substrat anpassbar ist, um eine möglichst gute Haftung und eine hohe Oberflächenenergie zu ermöglichen. 2-Oxazolin-Derivate und deren Herstellung bzw. die entsprechenden Monomere sind aus dem Stand der Technik bekannt, sodass es auf einfache Weise möglich ist, entsprechend geeignete Monomere einzusetzen. Möglich ist es auch, die funktionelle Gruppe vor dem Vernetzen noch teilweise umzusetzen, um das Copolymer noch besser an ein Substrat anzupassen.

[0014] Der erfindungsgemäße Fotolack weist ein Lösungsmittel auf, beispielsweise einen Alkohol, Wasser oder ein mit einem oder mehreren Halogenatomen substituiertes Alkan. Über einen Anteil des Lösungsmittels kann bei der Herstellung einer Beschichtung, z. B. durch Dip-coating bzw. Tauchen eines Substrates in den Fotolack oder Aufsprühen des Fotolacks auf ein Substrat, eine optimale Schichtdicke der Beschichtung eingestellt werden, die insbesondere für Leiterplattensubstrate günstigerweise im Bereich von weniger als 20 µm, vorzugsweise weniger als 15 µm, insbesondere 3 bis 10 µm, liegt. Um eine gewünschte Schichtdicke zu erreichen, ist es zweckmäßig, dass ein Anteil des Lösungsmittels am Fotolack zumindest 60 Gewichtsprozent (Gew.-%), vorzugsweise 65 bis 90 Gew.-%, beträgt. Ein Anteil des Copolymers beträgt in der Regel zwischen 10 und 25 Gew.-%. Der Rest der Zusammensetzung des Fotolacks wird aus dem Vernetzer und dem Fotoinitiator sowie einem optional vorhandenen Stabilisator gebildet.

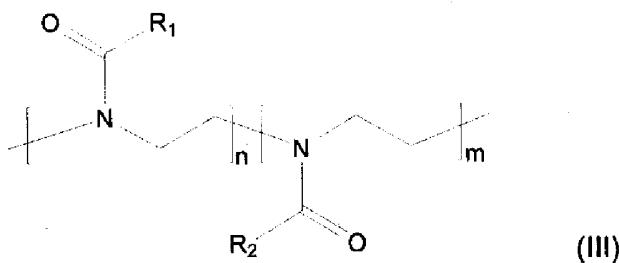
[0015] Optional kann zumindest ein Tensid vorgesehen sein, insbesondere wenn Wasser das Lösungsmittel ist. Das zumindest eine Tensid dient einer Verbesserung der Homogenisierung des Fotolacks. Wenn ein oder mehrere Tenside vorgesehen sind, kann deren (Summen-)Gehalt bis zu 5 Gew.-% betragen, wenngleich in der Regel Gehalte bis zu 3 Gew.-% ausreichen. Mögliche Tenside sind z. B. kationische Tenside mit Ammoniumgruppen oder anionische Tenside mit Carboxylat- oder Sulfatgruppen.

[0016] Das Copolymer, das Bestandteil eines erfindungsgemäßen Fotolacks ist, kann grundsätzlich eine beliebige Anzahl von Monomereinheiten umfassen. Zweckmäßig ist es, dass das Copolymer aus 10 bis 500, bevorzugt 10 bis 200 Monomereinheiten, gebildet ist, um eine aus-

reichende Löslichkeit im Lösungsmittel des Fotolacks und gleichzeitig eine hohe Homogenität einer erstellten Beschichtung sicherzustellen.

[0017] In einem erfindungsgemäßen Fotolack ist ein Copolymer vorzusehen, das mit einem 2-Oxazolin-Derivat gebildet ist, das einen Rest mit einer funktionellen Gruppe aufweist, um bei Bestrahlung unter gleichzeitigem Vorhandensein eines Fotoinitiators und eines Vernetzers, der bei Bestrahlung mit der funktionellen Gruppe reagiert, eine Vernetzung zu bewirken. Die übrigen Monomereinheiten, die Bestandteil des Copolymers sind, können an sich beliebig ausgebildet sein und dienen vornehmlich einer optimalen Abstimmung der Eigenschaften des Copolymers auf die Subrateigenschaften und in der Folge einer guten Haftung der Beschichtung auf dem Substrat. Insbesondere im Hinblick auf eine Abstimmung der Eigenschaften des Copolymers kann vorgesehen sein, dass mehrere verschiedene Monomereinheiten für die Bildung des Copolymers eingesetzt werden. Ausreichend ist es jedoch in den meisten Fällen, dass das Copolymer aus weniger als fünf, vorzugsweise zwei bis vier, 2-Oxazolin-Derivaten gebildet ist. Je mehr verschiedene Monomere für die Herstellung des Copolymers einzusetzen sind, desto aufwendiger wird dessen Herstellung. Auf der anderen Seite ermöglicht eine gewisse strukturelle Variabilität in den Monomereinheiten, die letztlich das Copolymer bilden, z. B. ein Tri-Copolymer, eine gezielte Anpassung der Eigenschaften des Copolymers und damit der Beschichtung.

[0018] Sofern nur zwei 2-Oxazolin-Derivate eingesetzt werden, weist das so hergestellte Copolymer die allgemeine Formel III



auf, wobei die Summe von n und m üblicherweise im Bereich von 10 bis 200 liegt.

[0019] Insbesondere in kostenmäßiger Hinsicht kann vorgesehen sein, dass das Copolymer aus zwei 2-Oxazolin-Derivaten gebildet ist. Das erste 2-Oxazolin-Derivat dient vornehmlich einer Abstimmung der Eigenschaften des Copolymers auf die Subrateigenschaften, währendgleich auch das zweite 2-Oxazolin-Derivat durch Einsatz eines angepassten Monomers oder nachträgliche Modifizierung einen gewissen Spielraum in Bezug auf eine Anpassung der Eigenschaften an das Substrat erlaubt. Das zweite 2-Oxazolin-Derivat erfüllt aber in funktioneller Hinsicht hauptsächlich die Aufgabe, eine funktionelle Gruppe bereitzustellen, die bei Bestrahlung und bei Präsenz eines Vernetzers und eines Fotoinitiators eine Vernetzung ermöglicht, sodass in einer Beschichtung an gewünschten Positionen bzw. in ausgewählten Bereichen eine Vernetzung und damit die Abbildung der zu reproduzierenden Strukturen in der geforderten Auflösung erfolgt.

[0020] Für die Zwecke einer ausreichenden Vernetzung Abbildung von Strukturen wie Leiterbahnenzügen und simultan einer optimalen Anpassung an eine Substratoberfläche hat es sich als zweckmäßig erwiesen, dass das erste 2-Oxazolin-Derivat der Formel I im Copolymer bezogen auf das zweite 2-Oxazolin-Derivat der Formel II mit einem größeren molaren Anteil vorliegt, insbesondere mit einem Anteil von 3:1 oder mehr. Ein geringerer Anteil des zweiten 2-Oxazolin-Derivates der Formel II ist ausreichend, um den für die Abbildung von Strukturen mit hoher Auflösung erforderlichen Vernetzungsgrad zu erreichen.

[0021] Der Rest R₁ ist bevorzugt ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest, ein Aralkylrest, ein Arylrest oder ein Heteroarylrest, wobei der Rest R₁ bevorzugt 1 bis 25 Kohlenstoffatome umfasst und gegebenenfalls substituiert ist. Als Substituenten kommen Alkylreste, funktionelle Gruppen wie -

OH, -SH, -NH, -COOH, Halogene oder auch Alkylreste infrage. Bevorzugt ist vorgesehen, dass der Rest R₁ ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist. Derartige 2-Oxazolin-Derivate sind entweder günstig erwerbar oder andernfalls auf einfache Weise und damit auch kostengünstig herstellbar.

[0022] Der Rest R₂ ist mit Vorteil ein vorzugsweise geradkettiger Alkylenrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und einer endständigen Doppelbindung, wobei der Alkylenrest gegebenenfalls substituiert ist. Entsprechende Alkinylreste sind grundsätzlich ebenfalls geeignet. Als Substituenten kommen insbesondere die bereits zuvor genannten Substituenten infrage. Sofern ein Alkylenrest mit einer endständigen Doppelbindung gegeben ist, ist der Vernetzer mit Vorteil ein aliphatisches oder aromatisches Mercaptan, das zumindest zwei Thiol- bzw. SH-Gruppen umfasst. Der Vernetzer greift dann bei einer Bestrahlung, Anwesenheit eines Fotoinitiators vorausgesetzt, jeweils an einer endständigen Doppelbindung zweier Polymerketten durch sogenannte Thiol-en-Klick-Reaktion an, was zu einer Vernetzung der Polymere führt. Beispielsweise können Pentaerythriol-tetra-(3-mercaptopropionat), Trithiocyanursäure, Toluol-3,4-dithiol, Benzen-1,2-dithiol, Benzen-1,3-dithiol, 1,3,4-Thiadiazol-2,5-dithiol oder Biphenyl-4,4'-dithiol eingesetzt werden. Als Initiatoren kommen in diesem Fall z. B. im Handel erhältliche Fotoinitiatoren wie Lucirin® TPO, Lucirin® TPO-L oder Irgacure zur Anwendung. Wenngleich diese Art der Vernetzung besonders vorteilhaft ist, können im Rahmen der gegenständlichen Erfindung selbstverständlich auch andere Vernetzer vorgesehen sein.

[0023] Ein erfindungsgemäßer Fotolack kann optional einen Stabilisator beinhalten, z. B. Hydrochinon, Benzochinon oder tert-Butylhydrochinon, um während einer Lagerung eine unerwünschte vorzeitige und unspezifische Polymerisation zu vermeiden. Ein Anteil des Stabilisators oder gegebenenfalls mehrerer Stabilisatoren beträgt in der Regel weniger als 2 Gew.-%.

[0024] Das weitere Ziel der Erfindung wird durch ein Verfahren der eingangs genannten Art erreicht, umfassend

- a) Aufbringen eines erfindungsgemäßen Fotolacks auf dem Substrat;
- b) Trocknen des aufgebrachten Fotolacks unter Bildung einer Beschichtung;
- c) Bestrahlen der Beschichtung in ausgewählten, zu vernetzenden Bereichen.

[0025] Entsprechend den vorstehend dargestellten Vorteilen kann durch ein erfindungsgemäßes Verfahren eine Beschichtung bereitgestellt werden, die bei der Herstellung rasch trocknet, eine besonders gute Haftung auf einem Substrat aufweist, insbesondere einem Leiterplattensubstrat, eine Abbildung von Strukturen mit hoher Auflösung ermöglicht und eine etwa konstante Schichtdicke von vorzugsweise 3 bis 10 µm sowie eine hohe Oberflächenenergie aufweist.

[0026] Gemäß den vorstehenden Vorteilen werden die weiteren Ziele der Erfindung durch eine Beschichtung, erhältlich nach einem erfindungsgemäßen Verfahren, und ein Leiterplattensubstrat mit einer solchen Beschichtung erreicht.

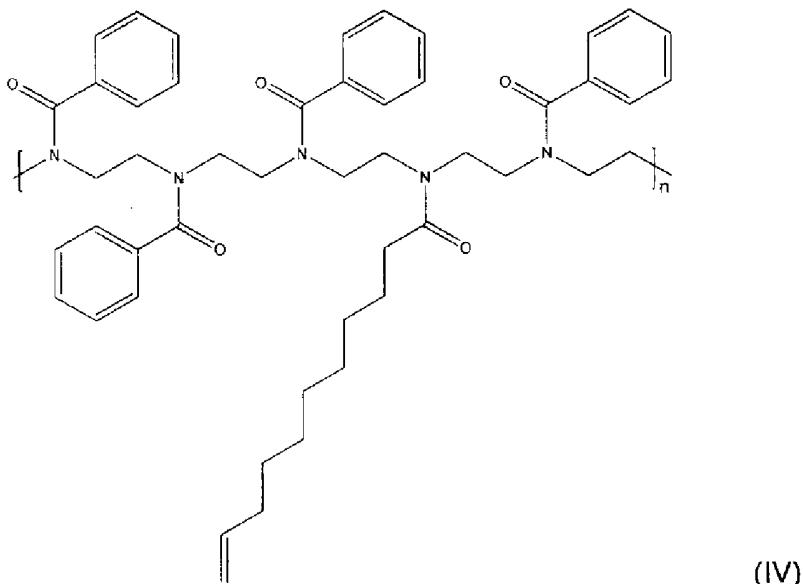
[0027] Weitere Merkmale, Vorteile und Wirkungen der Erfindung ergeben sich aus den nachfolgend dargestellten Ausführungsbeispielen.

BEISPIELE

1. COPOLYMERISATIONEN

1.1. POLY(2-PHENYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)

[0028] Zur Herstellung eines statistischen Copolymers Poly(2-phenyl-2-oxazolin)-co-poly(2-9'-decenyl-2-oxazolin) der nachfolgenden Formel IV

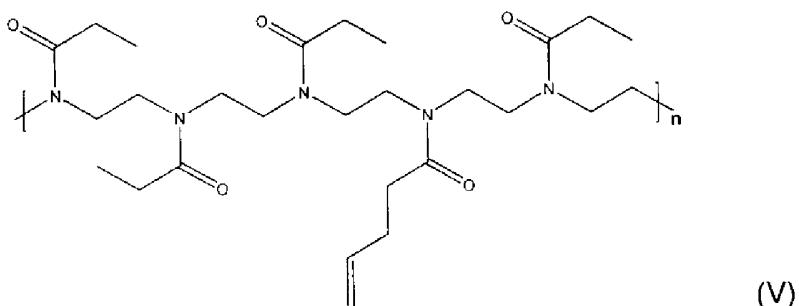


wird wie folgt vorgegangen:

[0029] 2-Phenyl-2-oxazolin dest. (28 g; 0,19 mol; 0,8 eq.) und 2-9'-Decenyl-2-oxazolin dest. (10 g; 0,048 mol; 0,2 eq.) werden im molaren Verhältnis 4:1 eingesetzt, mit CH_2Cl_2 abs. (29 g) als Lösungsmittel und Methyltosylat dest. (0,45 g; 2,4 mmol; 0,01 eq.). Die Polymerisation wird bei 140 °C für 100 min im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das erhaltene gelbliche Polymer wird unter Vakuumbedingungen getrocknet (Ausbeute: 100%).

1.2. POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-3'-BUTENYL-2-OXAZOLIN)

[0030] Zur Herstellung eines statistischen Copolymers Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-co-poly(2-3'-butenyl-2-oxazolin) der nachfolgenden Formel V



wird wie folgt vorgegangen:

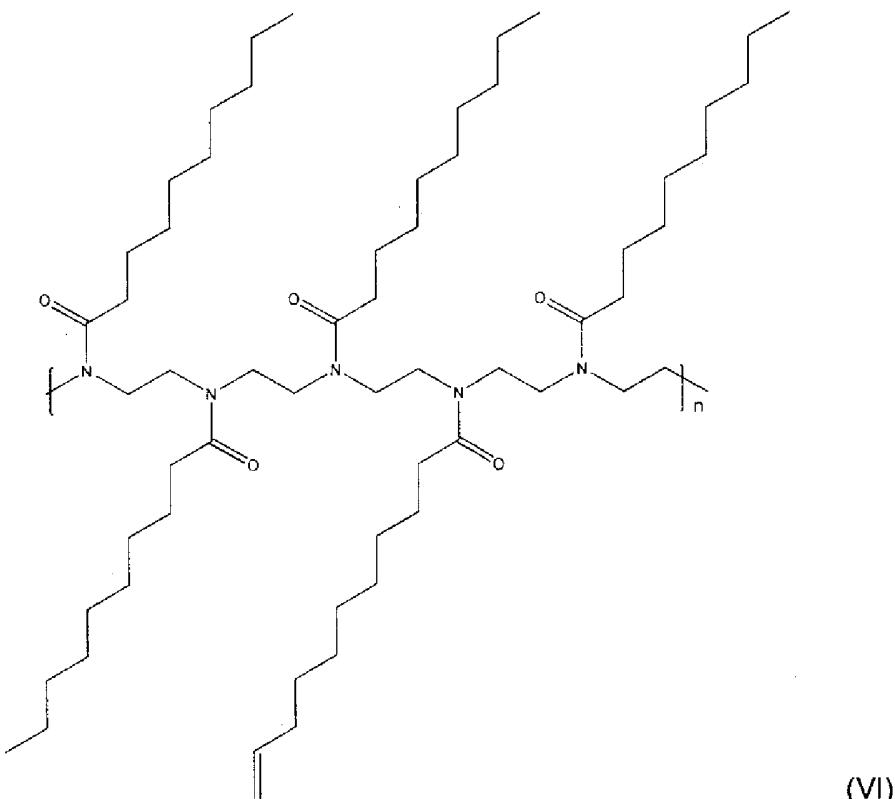
[0031] 2-(3'-Butenyl)-2-oxazolin wird unter Schutzgasatmosphäre hergestellt. N-(2-Chlorethyl)-4-pentenamid wird in Methanol (50 mL) gelöst und einem ausgeheizten Dreihalskolben vorgelegt. In einem weiteren Kolben wird KOH in Methanol (50 mL) gelöst und für 10 Minuten mit Argon entgast, bevor die so erhaltene Lösung langsam dem Reaktionsgemisch zugetropft wird. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht bei 70 °C gerührt. Danach wird die Reaktion durch Abkühlen auf Raumtemperatur gestoppt und das gebildete KCl-Salz mit einer Fritte abfiltriert

und das Lösungsmittel eingeengt. Es bildet sich wieder ein Salz, das nun über Zellstoff abfiltriert wird. Das Lösungsmittel wird weiter im Vakuum eingeengt. Der Rückstand wird destilliert und das 2-(3'-Butenyl)-2-oxazolin als farbloses Öl erhalten.

[0032] 2-Ethyl-2-oxazolin dest. (5,32 g; 53,6 mmol; 0,8 eq.) und 2-3'-Butenyl-2-oxazolin dest. (1,67 g; 13,4 mmol; 0,2 eq.) werden im molaren Verhältnis 4:1 eingesetzt, mit CH₃CN abs. (9,77 mL) als Lösungsmittel und Methyltosylat dest. (0,125 g; 0,67 mmol; 0,01 eq.). Die Polymerisation wird bei 140 °C für 33 min im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das erhaltene leicht gelbliche Polymer wird unter Vakuumbedingungen getrocknet (Ausbeute: 100%).

1.3. POLY(2-NONYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)

[0033] Zur Herstellung eines statistischen Copolymers Poly(2-nonyl-2-oxazolin)-co-poly(2-9'-decenyl-2-oxazolin) der nachfolgenden Formel VI

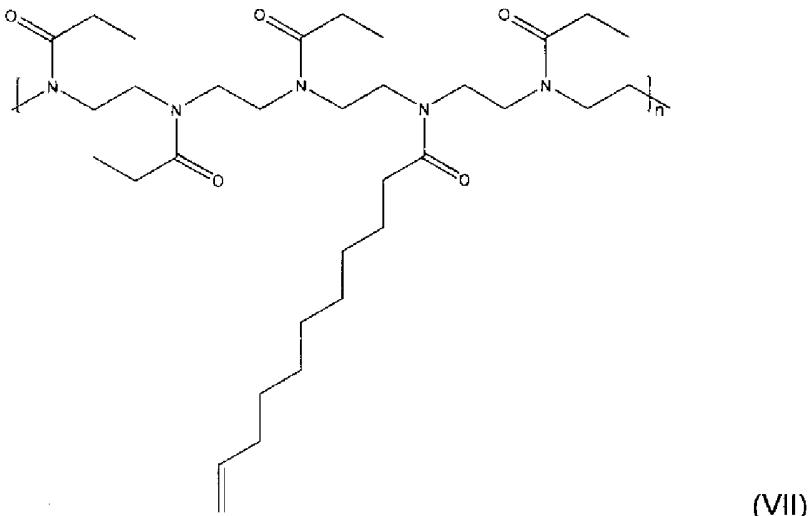


wird wie folgt vorgegangen:

[0034] 2-Nonyl-2-oxazolin dest. (12,6 g; 63,9 mmol; 0,8 eq.) und 2-9'-Decenyl-2-oxazolin dest. (3,33 g; 15,9 mmol; 0,2 eq.) werden im molaren Verhältnis 4:1 eingesetzt, mit CH₂Cl₂ abs. (29 g) als Lösungsmittel und Methyltosylat dest. (0,145 g; 0,779 mmol; 0,01 eq.). Die Polymerisation wird bei 140 °C für 33 min im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das erhaltene gelbliche Polymer wird unter Vakuumbedingungen getrocknet (Ausbeute: 100%).

1.4. POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)

[0035] Zur Herstellung eines statistischen Copolymers Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-co-poly(2-9'-decenyl-2-oxazolin) der nachfolgenden Formel VII



wird wie folgt vorgegangen:

[0036] 2-Ethyl-2-oxazolin dest. (6,34 g; 64,0 mmol; 0,8 eq.) und 2-9'-Decenyl-2-oxazolin dest. (3,35 g; 16,0 mmol; 0,2 eq.) werden im molaren Verhältnis 4:1 eingesetzt, mit CH_2Cl_2 abs. (29 g) als Lösungsmittel und Methyltosylat dest. (0,149 g; 0,80 mmol; 0,01 eq.). Die Polymerisation wird bei 140 °C für 33 min im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das erhaltene gelbliche Polymer wird unter Vakuumbedingungen getrocknet (Ausbeute: 100%).

1.5. POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY-(2,3'-BUTENYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-METHYLPROPIONAT-2-OXAZOLIN)

[0037] Methylsuccinylchlorid (20 g; 0,13 mol; 1 eq.) und 2-Chlorethylammoniumchlorid (15,4 g; 0,13 mol; 1 eq.) werden unter Stickstoffatmosphäre in trockenem Chloroform (150 mL) suspendiert. Bei 0 °C wird Triethylamin (30 g; 0,30 mol; 2,3 eq.) über einen Zeitraum von einer Stunde zugetropft. Die Kühlung wird entfernt und die Reaktion bei Raumtemperatur über Nacht gerührt. Dann wird destilliertes Wasser zugegeben und die Phasen getrennt.

[0038] Die organische Phase wird zweimal mit destilliertem Wasser und einmal mit einer gesättigten NaCl-Lösung gewaschen und schließlich mittels Na_2SO_4 getrocknet. Das Produkt wird mit wasserfreiem Natriumcarbonat (7,6 g) bei Raumtemperatur bei 0,1 mbar für 24 Stunden geführt. 2-Methylpropionat-2-oxazolin wird über fraktionierte Destillation erhalten.

[0039] 2-Ethyl-2-oxazolin dest (0,315 g; 3,17 mmol; 0,7 eq.), 2,3-Butenyl-2-oxazolin dest. (0,114 g; 0,91 mmol; 0,2 eq.) und 2-Methylpropionat-2-oxazolin (0,071 g; 0,45 mmol; 0,1 eq.) werden im molaren Verhältnis 7:2:1 eingesetzt, mit CH_3CN abs. (0,63 mL) als Lösungsmittel und Methyltosylat dest. (8,4 mg; 0,045 mmol; 0,01 eq.). Die Polymerisation wird bei 140 °C für 60 min im Mikrowellenreaktor durchgeführt. Das erhaltene leicht gelbliche Polymer wird unter Vakuumbedingungen getrocknet (Ausbeute: 100 %).

1.6. MODIFIZIERUNG VON POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POIY-(2,3'-BUTENYL-2-OXAZOLIN)

[0040] Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-co-poly-(2,3'-butenyl-2-oxazolin) wird unterstöchiometrisch mit Mercaptopropionsäure umgesetzt, wobei gemäß $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum 78 % der Doppelbindungen der Butenylgruppen funktionalisiert werden. Die verbleibenden 22 % der Doppelbindungen stehen für eine Vernetzung zur Verfügung.

2. HERSTELLUNG VON FOTOLACKEN

[0041] Nachstehend sind beispielhafte Zusammensetzungen von Fotolacken angegeben, die sich zur Beschichtung mittels beispielsweise Dip-coating eignen. Die Schichtdicken können über die Konzentration, Beschichtungsdauer, die Anzahl der Beschichtungsvorgänge und die Substratbeschaffenheit eingestellt werden. Die Fotolacke werden durch Mischen der angegebenen Komponenten hergestellt.

2.1. POLY(2-PHENYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

[0042] 28 g Polymer, 83 g Methoxypropanol, 5,7 g Pentaerythritol-tetra-(3-mercaptopropionat), 0,42 g Lucirin® TPO-L.

2.2. POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-3'-BUTENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

[0043] 20 g Polymer, 66 g Methoxypropanol, 4,5 g Pentaerythritol-tetra-(3-mercaptopropionat), 0,5 g Lucirin® TPO-L.

2.3. POLY(2-NONYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

[0044] 13 g Polymer, 100 g Chloroform, 1,2 g Pentaerythritol-tetra-(3-mercaptopropionat), 0,4 g Lucirin® TPO-L.

2.4. POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

[0045] 27 g Polymer, 66 g Methoxypropanol, 5,4 g Pentaerythritol-tetra-(3-mercaptopropionat), 0,51 g Lucirin® TPO-L.

3. HERSTELLUNG VON BESCHICHTUNGEN UND VERNETZUNG

[0046] Prozessparameter für die Beschichtung von Substraten wie einem Standard-Leiterplattensubstrat FR4 oder Substraten aus Gold, Kupfer oder Polyimid mittels Dip-coating einzelner Lacke sind nachstehend definiert.

3.1. POLY(2-PHENYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

Dip-coating: v = 500 mm/min

Trocknung: 10 min bei 70 °C

Belichtung: 1 min bei 5000 mW/cm²; d = 10 cm

Entwicklung: 30 sec in Methoxypropanol

3.2. POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-3'-BUTENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

Dip-coating: v = 500 mm/min

Trocknung: 10 min bei 80 °C

Belichtung: 2 min bei 2500 mW/cm²; d = 10 cm

Entwicklung: 30 sec in Methoxypropanol

3.3. POLY(2-NONYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

Dip-coating: v = 500 mm/min

Trocknung: 5 min bei 25 °C

Belichtung: 1 min bei 1000 mW/cm²; d = 10 cm

Entwicklung: 30 sec in Chloroform

3.4. POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2-9'-DECENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

Dip-coating: $v = 500 \text{ mm/min}$

Trocknung: 10 min bei 25 °C

Belichtung: 1 min bei 1000 mW/cm²; $d = 10 \text{ cm}$

Entwicklung: 10 sec in Methoxypropanol

3.5. POLY(2-ETHYL-2-OXAZOLIN)-CO-POLY(2,3'-BUTENYL-2-OXAZOLIN)-LACK

Dip-coating: $v = 500 \text{ mm/min}$

Trocknung: 10 min bei 80 °C

Belichtung: 2 min bei 2500 mW/cm²; $d = 10 \text{ cm}$

Entwicklung: 60 sec in Wasser

4. CHARAKTERISIERUNG

[0047] Die vorstehend beschriebenen Substrate mit den durch die verschiedenen Lacke aufgebrachten Beschichtung wurden mittels Gitterschnitttest auf eine Haftung untersucht. Dabei zeigte sich, dass die Beschichtungen eine exzellente Haftung auf allen vorstehend genannten Substraten aufwiesen. Insbesondere beim Leiterplattensubstrat FR4 und Kupfersubstraten waren keine Anzeichen einer Ablösung zu beobachten. Die Beschichtungen waren zudem mit einer in der Beschichtung nur geringfügig variierenden Dicke von etwa 4 µm ausgebildet, was einer gewünschten Schichtdicke entspricht, und wiesen eine nur geringe Rauigkeit auf. Analoges traf für einen Lack bzw. eine Beschichtung mit Mercaptopropionsäure modifiziertem Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-co-poly-(2,3'-butenyl-2-oxazolin) zu, wobei durch die zusätzlich eingeführte Säuregruppe die Eigenschaften des Copolymers an insbesondere Kupfersubstrate optimal angepasst waren.

[0048] Bei allen Beschichtungen konnte durch Kontaktwinkelmessung eine Erhöhung der Oberflächenenergie festgestellt werden. Beispielsweise konnte für eine Beschichtung aus Poly(2-phenyl-2-oxazolin)-co-poly(2-9'-decenyl-2-oxazolin) auf einem FR4-Substrat ein Anstieg von σ,D von 20,99 mN/m auf 42,45 mN/m festgestellt werden. Für die anderen zuvor dargestellten Copolymeren bzw. entsprechende Beschichtungen wurden ebenfalls signifikante Erhöhungen bei FR4-Substraten, aber auch Substraten aus Gold, Kupfer und Polyimid gemessen.

[0049] In separaten Versuchen wurden wie vorstehend Beschichtungen auf FR4-Substraten erstellt, die durch eine Fotomaske bestrahlt wurden, um Strukturen abzubilden. Dabei zeigte sich, dass die Strukturen mit einer hohen Auflösung abgebildet werden konnten.

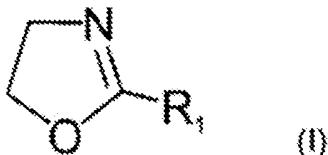
[0050] Mit Gelpermeationschromatografie (Kalibration mit Polystyrol [PS] als Standard) konnte festgestellt werden, dass auch bei größeren Ansatzgrößen von 10 g enge Molmassenverteilungen der Copolymeren erhalten wurde, die für zwei beispielhafte Copolymeren in Tabelle 1 dargestellt sind. Im Allgemeinen wird eine Polydispersität zwischen 1,5 und 2,5 erreicht. Dies stellt eine Voraussetzung für eine industrielle Anwendung dar.

[0051] Tabelle 1: Ergebnisse der Gelpermeationschromatografie (Kalibration mit PS-Standard)

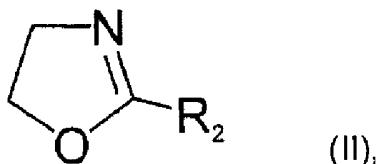
	Mn [kD]	Mw [kD]	Polydispersität
Poly(2-phenyl-2-oxazolin)-co-poly(2-9'-decenyl-2-oxazolin)	8,3	16,5	2,0
Poly(2-ethyl-2-oxazolin)-co-poly(2-3'-butenyl-2-oxazolin)	7,9	12,1	1,5

Patentansprüche

1. Fotolack, insbesondere zur Herstellung einer durch Bestrahlung strukturierbaren Beschichtung, umfassend
 - a) ein Copolymer aus zumindest einem ersten 2-Oxazolin-Derivat der Formel I



mit zumindest einem zweiten 2-Oxazolin-Derivat der Formel II



wobei R₁ und R₂ jeweils aliphatische und/oder aromatische Reste darstellen, wobei der Rest R₂ eine funktionelle Gruppe aufweist, die bei Bestrahlung vernetzbar ist;

- b) einen Fotoinitiator;
 - c) einen Vernetzer, der bei Bestrahlung mit der funktionellen Gruppe reagiert;
 - d) optional einen Stabilisator;
 - e) optional ein Tensid;
 - f) zumindest ein Lösungsmittel.
2. Fotolack nach Anspruch 1, wobei das Copolymer aus 10 bis 500 Monomereinheiten, bevorzugt 10 bis 200 Monomereinheiten, gebildet ist.
 3. Fotolack nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Copolymer aus weniger als fünf, vorzugsweise zwei bis vier, 2-Oxazolin-Derivaten gebildet ist.
 4. Fotolack nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei das Copolymer aus zwei 2-Oxazolin-Derivaten gebildet ist.
 5. Fotolack nach Anspruch 4, wobei das erste 2-Oxazolin-Derivat der Formel I im Copolymer bezogen auf das zweite 2-Oxazolin-Derivat der Formel II mit einem größeren molaren Anteil vorliegt, insbesondere mit einem Anteil von 3:1 oder mehr.
 6. Fotolack nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei der Rest R₁ ein Alkylrest, ein Cycloalkylrest, ein Aralkylrest, ein Arylrest oder ein Heteroarylrest ist, wobei der Rest R₁ bevorzugt 1 bis 25 Kohlenstoffatome umfasst und gegebenenfalls substituiert ist.
 7. Fotolack nach Anspruch 6, wobei der Rest R₁ ein Alkylrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen ist.
 8. Fotolack nach einem der Ansprüche 1 bis 7, wobei der Rest R₂ ein vorzugsweise geradketiger Alkenylrest mit 3 bis 12 Kohlenstoffatomen und einer endständigen Doppelbindung ist, wobei der Alkenylrest gegebenenfalls substituiert ist.
 9. Fotolack nach Anspruch 8, wobei der Vernetzer ein aliphatisches oder aromatisches Mercaptan ist, das zumindest zwei SH-Gruppen umfasst.
 10. Verfahren zur Herstellung einer durch fotochemische Vernetzung strukturierten Beschichtung auf einem Substrat, umfassend
 - a) Aufbringen eines Fotolacks nach einem der Ansprüche 1 bis 9 auf dem Substrat;
 - b) Trocknen des aufgebrachten Fotolacks unter Bildung der Beschichtung;
 - c) Bestrahlen der Beschichtung in ausgewählten, zu vernetzenden Bereichen.

11. Beschichtung, erhältlich nach einem Verfahren nach Anspruch 10.
12. Leiterplattensubstrat mit einer Beschichtung nach Anspruch 11.

Hierzu keine Zeichnungen