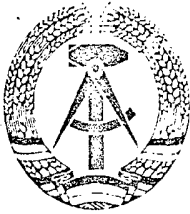


(19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1592 27

Int.Cl.³

3(51) G 03 C 1/74

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP G 03 C/ 2303 338
(31) 153636

(22) 27.05.81
(32) 27.05.80

(44) 23.02.83
(33) US

(71) siehe (73)
(72) COHEN, ABRAHAM B.;US;
(73) EI DU PONT DE NEMOURS AND CO, DELAWARE;US;
(74) PATENTANWALTSBUERO BERLIN, 1130 BERLIN, FRANKFURTER ALLEE 286

(54) VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN EINER GETRAGENEN LICHTEMPFINDLICHEN SCHICHT

(57) In einem Verfahren zum Aufbringen einer lichtempfindlichen Schicht auf eine Substratfläche mit Hilfe von Klemmwalzen die Verbesserung, bestehend aus den aufeinanderfolgenden Schritten von: (a) Reinigen der Substratfläche gemäß der Definition durch den gleichmäßigen Wasserfilmtest; (b) Aufbringen einer dünnen Flüssigkeitsschicht zur Bildung einer Grenzfläche zwischen der Substratfläche und der lichtempfindlichen Schicht innerhalb von etwa einer Minute nach dem Reinigen des Substrats und unmittelbar vor dem Aufbringen und (c) Verdrängen der dünnen Flüssigkeitsschicht von der Grenzfläche durch Absorption in der lichtempfindlichen Schicht während des Aufbringens.

BESCHICHTUNGSVERFAHRENAnwendungsgebiet der Erfindung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Aufbringen von filmbildenden Thermoplastpolymeren auf ein Substrat. Die Erfindung betrifft besonders ein Verfahren zum Aufbringen von lichtempfindlichen Schichten auf Substrate für gedruckte Schaltungen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Bei der Herstellung von Leiterplatten aus herkömmlichen Fotoresistelementen ist es notwendig, die lichtempfindliche Schicht des Elements so auf die Substratplatte aufzubringen, daß die Schicht fest daran haftet ohne Einschlüsse und andere Phasendiskontinuitäten wie Schmutz oder eingeschlossene Luft. Außerdem ist es in vielen Fertigungsfällen wünschenswert, daß sofort eine feste Haftbindung hergestellt wird, damit die anschließenden Arbeitsgänge ausgeführt werden können.

US-PS 3 547 730 beschreibt das Aufbringen einer Fotoresistschicht auf ein Substrat durch Führen von Schicht und Substrat durch die Klemmstelle von erhitzten, federbelasteten Beschichtungswalzen. Die Fotoresistschicht und/oder das Substrat können vor dem Beschichtungsschritt vorgewärmt werden. Zweck dieses Erhitzens ist es, den engen Kontakt der Schicht mit dem Substrat unter dem Druck der Walzen zu ermöglichen, wodurch die Schicht eine ausreichende Haftung am Substrat erhält, um anschließenden Fotoresistbearbeitungsstufen standzuhalten wie Entwickeln des Lösungsmittels und Ätzen oder Plattieren des Substrats.

US-PS 3 629 036 beschreibt den Einsatz einer Lösung aus Fotoresistmaterial zum Überziehen des Substrats vor der Beschichtung mit einer Fotoresistschicht. Die Überzugslösung soll eine ausreichende Haftung ermöglichen, ohne daß ein Erhitzen zur Beschichtung erforderlich ist. Die Überzugslösung wird dadurch aufgebracht, daß Dochte gegen das Substrat gedrückt werden.

Obwohl die bisherigen Beschichtungsmethoden für viele Anwendungen ausreichend sind, besteht die Forderung nach noch präziseren und gleichmäßigeren Beschichtungsmethoden, besonders bei der Herstellung von Leiterplatten mit einer sehr hohen Leitungsdichte.

Ziel der Erfindung:

Die Erfindung ist daher auf ein Verfahren orientiert, welches der Forderung nach den reproduzierbar gleichmäßigem Aufbringen von Thermoplastpolymeren und besonders fotoempfindlichen Schichten gerecht wird und folgendermaßen beschrieben werden kann:

Darlegung des Wesens der Erfindung:

Verfahren zum Aufbringen einer getragenen lichtempfindlichen Schicht auf eine nichtporöse Substratfläche mittels Druck, bestehend aus den aufeinanderfolgenden Schritten:

- (a) Reinigen der Substratfläche, wie das durch den gleichmäßigen Wasserfilmtest definiert ist;

- (b) innerhalb von ca. einer Minute nach dem Reinigen des Substrats und unmittelbar vor der Beschichtung Aufbringen einer dünnen Flüssigkeitsschicht, um eine Grenzfläche zwischen der Substratfläche und der lichtempfindlichen Schicht zu bilden; und
- (c) Verdrängen der dünnen Flüssigkeitsschicht von der Grenzfläche durch Absorption in der lichtempfindlichen Schicht während der Beschichtung.

Weitere Vorteile und Einzelheiten der Erfindung werden unter Bezugnahme auf die Zeichnung deutlich, die aus einer einzigen Abbildung besteht, welche schematisch eine bevorzugte Anwendung des Verfahrens der Erfindung in einem kontinuierlichen Beschichtungsverfahren veranschaulicht.

Ein vorrangiges Ziel der Erfindung ist es, nicht nur eine sehr gute Haftung zu erreichen, sondern auch eine solche Haftung sehr schnell zu erreichen, d.h., bei einem Klemmstellenkontakt während der Beschichtung von nur ca. einer Sekunde und vorzugsweise weniger. Dieses Ziel wird auf Grund der Tatsachen erreicht, (1) daß die Dünnschicht zuerst die Oberfläche vorbereitet und (2) daß sie dann beinahe sofort von der Oberfläche vor allem durch Absorption in der Fotoschicht verdrängt wird. Wenn stärker flüchtige Flüssigkeiten zur Bildung des dünnen Films verwendet werden und vor allem, wenn mit höheren Beschichtungstemperaturen gearbeitet wird, kann der dünne Film im geringeren Maße auch durch Verdampfung verdrängt werden. In jedem Fall garantiert die schnelle Verdrängung des dünnen Films

von der Substratfläche, daß er die Haftung an dieser Oberfläche nicht beeinträchtigen kann.

Bei der Ausführung dieser Erfindung werden die zur Behandlung der Substratoberfläche eingesetzten Flüssigkeiten unmittelbar vor der Beschichtung als Dünnschicht aufgebracht. Diese Flüssigkeiten können in einem gesonderten Schritt oder im Rahmen des Reinigungsvorgangs vor der Beschichtung aufgebracht werden, bei welchem eine Substratfläche mechanisch oder chemisch gereinigt wird, wahlweise gespült und überschüssige Flüssigkeit entfernt wird, wobei ausreichend Flüssigkeit zurückbleibt, um eine dünne Flüssigkeitsschicht auf der Substratfläche zur Beschichtung zu bilden.

Die für diese Erfindung geeigneten Flüssigkeiten können Lösungsmittel oder Nichtlösungsmittel für das zu beschichtende Thermoplastpolymer sein. Eine geeignete Flüssigkeit muß außerdem durch den Film absorbiert werden können oder durch den Polymerfilm diffundieren können. Obwohl die für diese Erfindung geeigneten nichtlösenden Flüssigkeiten in der Lage sein können, einige Komponenten des Fotoresistmaterials zu lösen, dürfen diese Flüssigkeiten unter den Beschichtungsbedingungen keine der Komponenten auflösen, die für die Bildung des Fotoresists wesentlich sind, d.h., das Bindemittel, das Monomer und den Initiator.

Die richtige Auswahl der absorptiven Flüssigkeit ist wesentlich, um eine sofortige und feste Bindung zwischen der Thermoplastschicht und einem nichtporösen Material zu bilden, da jede auf der Grenzfläche verbleibende Flüssigkeit als Freisetzungsschicht wirkt und die Bindung erheblich

schwächt. Die sofortige Haftung ist besonders wichtig bei Fließbandprozessen oder solchen mit hoher Produktivität, bei denen die Filmauflage innerhalb von 1 bis 2 Minuten (vorzugsweise 1 bis 30 Sekunden) nach dem Aufbringen dieser Schicht auf einem nichtporösen Substrat von einer lichtempfindlichen Thermoplastschicht weggenommen wird. Die Flüssigkeit sollte vorzugsweise schnell diffundieren, verdampfen oder in der Schicht absorbiert werden. Derartige Flüssigkeiten brauchen kein Lösungsmittel für die Thermoplastschicht zu sein, tatsächlich können Lösungsmittel sogar nachteilig sein, da sie dazu neigen, an der Grenzfläche zu solvatisieren, weich zu werden, sich zu verzerren oder zu konzentrieren, wodurch eine schwächere Bindung entsteht, als wenn die Flüssigkeit von der Grenzfläche weg diffundiert wird.

Zu den geeigneten nichtlösenden Flüssigkeiten gehören Wasser, Fluorkohlenwasserstoffe, wäßrige und Fluorkohlenwasserstofflösungen von Alkoholen, Alkoxyalkanolen, z.B. 2-Äthoxyäthanol, und Alkylenkarbonaten, z.B. Äthylenkarbonat, und wäßrige Lösungen von heterozyklischen Verbindungen wie sie in US-PS 3 645 772 beschrieben werden, oder andere Chelatbildung bewirkende Agenzien. Besonders bevorzugt werden Lösungen von Methanol oder Äthanol in Wasser.

Die Eignung von Flüssigkeiten zur Verwendung im Verfahren der Erfindung zum Beschichten von lichtempfindlichen Schichten wird durch folgendes Testverfahren bestimmt: ein Abschnitt eines Fotoresistfilms von 9 mal 12 Zoll (228,6 mal 304,8 mm) wird bei Zimmertemperatur dreißig Sekunden lang in 1800 cm³ der Testflüssigkeit getaucht und dann herausgenommen. Die Testflüssigkeit wird bis auf einen Rückstand

von 10 cm^3 verdampft und auf herkömmliche Mikroskopobjektträger aus Glas aufgebracht. Die beschichteten Objektträger werden zwei Minuten lang dem Quecksilberlicht einer 1 kW-DMVL-Hochdruckbelichtungsquelle von Colight[®] ausgesetzt, anschließend wurden die Überzüge auf Härten und Farbänderung geprüft, wobei diese Anzeichen beide kennzeichnend dafür sind, daß wesentliche Komponenten des Fotoresistfilms in der Testflüssigkeit löslich waren und daher durch diese extrahiert wurden.

Die dünne Flüssigkeitsschicht sollte mindestens 30 % der Substratfläche bedecken, auf die das Polymer aufzubringen ist, vorzugsweise als gleichmäßige Schicht winziger Tröpfchen. Bevorzugt wird eine Bedeckung von mindestens 80 %, und noch stärker bevorzugt wird eine vollständige Bedeckung in Form eines kontinuierlichen Filmes.

In der Praxis soll die dünne Flüssigkeitsschicht so dünn wie praktisch möglich sein. Zwar schwankt die Stärke der besonderen Schicht in Abhängigkeit von der Art der Flüssigkeit und den Bedingungen der Anwendung stark, es wird jedoch generell vorgezogen, mit einer Mindeststärke von ca. einem Mikrometer (μm) zu arbeiten, während die durchschnittliche Schichtstärke ca. $30 \mu\text{m}$ oder zwischen ca. 10 und ca. $50 \mu\text{m}$ beträgt.

Ein wesentlicher Gesichtspunkt der Erfindung ist es, daß der aufgebrachte dünne Flüssigkeitsfilm im wesentlichen von der Grenzfläche zwischen der lichtempfindlichen Schicht und dem Substrat während des anschließenden Beschichtungs-

vorgangs verdrängt wird. Das geschieht vor allem durch Absorption in die aufgebrauchte Polymerschicht. Der Begriff "Absorption" wird hier nicht im allgemein üblichen Sinne angewendet, sondern bezieht sich auf den direkten Übergang der dünnen Flüssigkeitsschicht unter dem Beschichtungsdruck von der Grenzfläche zwischen dem Substrat und der lichtempfindlichen Schicht in die feste lichtempfindliche Schicht, in der sie diffundiert wird. Die präzise Methode, nach welcher der dünne Flüssigkeitsfilm verdrängt wird, ist natürlich eine Funktion der Flüssigkeit und des Charakters der lichtempfindlichen Schicht und des Substrats, die verwendet werden. Wird mit einer stärker flüchtigen Flüssigkeit in Verbindung mit erhitzten Beschichtungswalzen gearbeitet, kann die Verdrängung teilweise durch Verdampfen erfolgen. Verwendet man dagegen eine weniger flüchtige Flüssigkeit und/oder kühlere Walzen, ist die Verflüchtigung geringer, und die Entfernung des flüssigen Films erfolgt daher im stärkeren Maße durch Absorption in die aufgebrauchte lichtempfindliche Schicht. Es ist offensichtlich, daß bei der Verwendung nichtflüchtiger Flüssigkeiten die Entfernung des Films im wesentlichen vollständig durch Absorption erfolgt. Der präzise Mechanismus, nach welchem der Flüssigkeitsfilm entfernt wird, ist nicht von kritischer Bedeutung, solange die Flüssigkeit mit der aufgebrauchten lichtempfindlichen Schicht vereinbar ist.

Obwohl die Erfindung vorteilhaft für das Aufbringen eines breiten Spektrums von Thermoplastschichten verwendet werden kann, ist sie besonders geeignet für das Aufbringen von lichtempfindlichen Resistelementen auf Substrate, die für die Herstellung von Leiterplatten verwendet werden. Die Erfindung ist auch geeignet für das Aufbringen von

lichtempfindlichen Schichten auf Substrate bei der Herstellung von lithografischen Druckplatten.

Bei der Ausführung der Erfindung können lichtempfindliche Filmresistelemente unterschiedlicher Typen verwendet werden. Im allgemeinen sind lichthärtbare, negativarbeitende Elemente lichtpolymerisierbare Elemente des Typs, wie sie in US-PS 3 469 982 beschrieben werden, und lichtvernetz-
bare Elemente des Typs, wie sie in US-PS 3 526 504 beschrieben werden. Positivarbeitende Resistelemente können lichtlöslich machbar sein, wie beispielsweise die o-Chinondiazid-
elemente von US-PS 3 837 860, oder lichtdesensibilisierbar, wie z.B. die Bisdiazonsalze aus US-PS 3778 270 oder die stickstoffaromatischen Zusammensetzungen der britischen PS 1 547 548.

Ein Element, das eine bildhervorbringende, nicht blockierende lichtpolymerisierbare Schicht auf einer abstreifbaren Auflage enthält, wird vorzugsweise verwendet, wie es beispielsweise in der hiermit im Zusammenhang stehenden US-Patentanmeldung Reihen-Nr. (PD-1800) beschrieben wird. Alternativ dazu kann, besonders wenn die lichtpolymerisierbare Schicht klebrig ist, die verbleibende Fläche der getragenen, lichtpolymerisierbaren Schicht durch eine abziehbare Deckfolie geschützt werden, oder die Schichtoberfläche kann, wenn das Element in Rollenform gelagert wird, durch die anliegende Rückseite der Auflage geschützt werden. Die lichtpolymerisierbare Zusammensetzung ist in einer Trockenüberzugsstärke von ca. 0,0003 Zoll ($\sim$ 0,0008 cm) bis zu ca. 0,01 Zoll ($\sim$ 0,025 cm) oder mehr vorhanden. Eine geeignete abstreifbare Auflage, die vorzugsweise ein hohes Maß

an Dimensionsstabilität gegenüber Temperaturänderungen aufweist, kann aus einer großen Vielzahl von Filmen ausgewählt werden, die aus Hochpolymeren, z.B. Polyamiden, Polyolefinen, Polyestern, Vinylpolymeren und Zelluloseestern bestehen und eine Stärke zwischen 0,00025 Zoll ($\sim 0,0006$ cm) und 0,008 Zoll ($\sim 0,02$ cm) oder mehr haben. Wenn die Belichtung vor der Entfernung der abstreifbaren Auflage vorgenommen werden soll, muß sie natürlich einen erheblichen Teil der auf sie auffallenden aktinischen Strahlung übertragen. Wenn die abstreifbare Auflage vor der Belichtung entfernt wird, gelten diese Einschränkungen nicht. Eine besonders geeignete Auflage ist ein transparenter Polyäthylenterephthalatfilm mit einer Stärke von ca. 0,001 Zoll ($\sim 0,0025$ cm).

Wenn das Element keine abziehbare, schützende Deckfolie aufweist und in Rollenform gelagert wird, kann ein zusätzlicher Schutz vor dem Anhaften wahlweise dadurch hergestellt werden, daß man die Rückseite der abstreifbaren Auflage vorzugsweise mit einer dünnen Ablöseschicht aus einem Material wie Wachs oder Silikon versieht, um das Anhaften an der lichtpolymerisierbaren Schicht zu verhindern. Als Alternative dazu kann das Haftvermögen an der lichtpolymerisierbaren Schicht vorzugsweise durch Flammenbehandlung oder elektrische Entladungsbehandlung der zu beschichtenden Auflagefläche erhöht werden.

Werden abziehbare, schützende Deckfolien verwendet, können geeignete Typen aus derselben Gruppe von Hochpolymerfilmen ausgewählt werden, wie sie oben beschrieben wurden, und sie können denselben breiten Stärkenbereich aufweisen. Besonders geeignet ist eine Deckfolie aus 0,001 Zoll ($\sim 0,0025$ cm).

starkem Polyäthylen. Auflage und Deckfolie, wie sie oben beschrieben wurden, bilden einen guten Schutz für die lichtpolymerisierbare Resistschicht.

Wenn die Erfindung bei Anwendungen eingesetzt wird, in denen eine sehr schnelle Haftung erforderlich ist, beispielsweise bei dem Selbstbeschneideverfahren, das in der hiermit im Zusammenhang stehenden Patentanmeldung Reihen-Nr. (PD-1727), die gleichzeitig hiermit eingereicht wird, beschrieben wird, ist es wesentlich, daß die Haftung (A_1) der unbelichteten lichtempfindlichen Schicht an der polymeren Auflage die Zerreißfestigkeit (B) der nichtaufgelagerten lichtempfindlichen Schicht übersteigt. Ebenso muß die Haftung (A_2) der unbelichteten lichtempfindlichen Schicht am Substrat die Zerreißfestigkeit (B) der nichtaufgelagerten lichtempfindlichen Schicht übersteigen. Da die polymere Auflage von der laminierten lichtpolymerisierbaren Schicht abstreifbar sein muß, muß außerdem die Haftung (A_2) der Fotoschicht am Substrat dessen Haftung (A_1) an der polymeren Auflage übersteigen. Mathematisch ausgedrückt, heißt das $A_2 > A_1 > B$. Das richtige Gleichgewicht zwischen diesen Haft- und Zerreißkräften in lichtempfindlichen Systemen kann durch Abstimmung der relativen Anteile von Monomer und Bindemittel erreicht werden.

Die lichthärtbare Schicht wird aus polymeren Komponenten (Bindemitteln), monomeren Komponenten, Initiatoren und Inhibitoren hergestellt.

Zu geeigneten Bindemitteln, die allein oder in Verbindung mit anderen eingesetzt werden können, gehören die folgen-

den: Polyakrylat- und Alpha-Alkylpolyakrylatester, z.B. Polymethylmethakrylat und Polyäthylmethakrylat; Polyvinylester, z.B. Polyvinylazetat, Polyvinylazetat/akrylat, Polyvinylazetat/methakrylat und hydrolisiertes Polyvinylazetat; Äthylen-/Vinylazetatkopolymere; Polystyrolpolymere und -kopolymere, z.B. mit Maleinsäureanhydrid und Estern; Vinylidenchloridkopolymere, z.B. Vinylidenchlorid/akrylonitril; Vinylidenchlorid/methakrylat und Vinylidenchlorid/Vinylazetatkopolymere; Polyvinylchlorid und Kopolymere, z.B. Polyvinylchlorid/azetat; gesättigte und ungesättigte Polyurethane; synthetische Gummi, z.B. Butadien/Akrylonitril, Akrylonitril/Butadien/Styrol, Methakrylat/Akrylonitril/Butadien/Styrol-Kopolymere, 2-Chlorbutadien-1,3-Polymere, gechlorter Gummi und Styrol/Butadien/Styrol-, Styrol/Isopren/Styrol-Blockkopolymere; Polyäthylenoxide von Polyglykolen mit hohem Molekulargewicht mit durchschnittlichen Molekulargewichten zwischen etwa 4000 und 1 000 000; Epoxide, z.B. Epoxide, die Akrylat- oder Methakrylatgruppen enthalten; Kopolyester, z.B. solche, die hergestellt werden aus dem Reaktionsprodukt eines Polymethylenglykols mit der Formel $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, wobei n eine ganze Zahl zwischen 2 und einschließlich 10 ist, und (1) Hexahydroterephthal-, Sebazin- und Terephthalsäure, (2) Terephthal-, Isophthal- und Sebazinsäure, (3) Terephthal- und Sebazinsäure, (4) Terephthal- und Isophthalsäure und (5) Mischungen von Kopolyestern, die hergestellt wurden aus den genannten Glykolen und (i) Terephthal-, Isophthal- und Sebazinsäuren und (ii) Terephthal-, Isophthal-, Sebazin- und Adipinsäure; Nylon oder Polyamiden, z.B. N-Methoxymethylpolyhexamethylenadipamid; Zelluloseester, z.B. Zelluloseazetat, Zelluloseazetatsukzinat und Zelluloseazetatbutyrat; Zelluloseäther, z.B. Methylzellulose, Äthylzellulose und Benzylzellulose; Polykarbonate; Polyvinylazetal,

z.B. Polyvinylbutyral, Polyvinylformal; Polyformaldehyde.

Das Bindemittel sollte vorzugsweise genügend saure oder andere Gruppen enthalten, durch welche die Zusammensetzung in einem wäßrigen Entwickler bearbeitbar wird. Zu den brauchbaren Bindemitteln, die in einem wäßrigen Entwickler bearbeitet werden können, gehören die im US-PS 3 458 311 und in der britischen PS 1 507 704 beschriebenen. Zu den brauchbaren amphoteren Polymeren gehören Mischpolymerisate, die abgeleitet wurden von N-Alkylakrylamiden oder Methakrylamiden, säurefilmbildendes Komonomer und ein Alkyl- oder Hydroxyalkylakrylat, wie sie in US-PS 3 927 199 beschrieben werden.

Zu den geeigneten Monomeren, die als einzelnes Monomer oder in Kombination mit anderen eingesetzt werden, gehören die folgenden: t-Butylakrylat, 1,5-Pentandiol-diakrylat, N,N-Diäthylaminoäthylakrylat, Äthylenglykoldiakrylat, 1,4-Butandiol-diakrylat, Diäthylenglykoldiakrylat, Hexamethylenglykoldiakrylat, 1,3-Propandiol-diakrylat, Dekamethylenglykoldiakrylat, Dekamethylenglykoldimethakrylat, 1,4-Zyklohexandiol-diakrylat, 2,2-Dimethylolpropandiakrylat, Glyzeroldiakrylat, Tripropylenglykoldiakrylat, Glyzeroltriakrylat, Trimethylolpropantriakrylat, Pentaerythritoltriakrylat, polyoxyäthyliertes Trimethylolpropantriakrylat und Trimethakrylat und ähnliche Verbindungen, wie sie in US-PS 3 380 831 beschrieben werden, 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propandiakrylat, Pentaerythritoltetraakrylat, 2,2-Di-(p-hydroxyphenyl)-propandimethakrylat, Triäthylenglykoldiakrylat, Polyoxyäthyl-2,2-di-(p-hydroxyphenyl)-propan-dimethakrylat, Di-(3-methakryloxy-2-hydroxypropyl)-äther

von Bisphenol-A, Di-(2-Methakryloxyäthyl)äther von Bisphenol-A, Di-(3-Akryloxy-2-hydroxypropyl)äther von Bisphenol-A, Di-(2-Akryloxyäthyl)äther von Bisphenol-A, Di-(3-Methakryloxy-2-hydroxypropyl)äther von Tetrachlor-bisphenol-A, Di-(2-methakryloxyäthyl)äther von Tetrachlor-bisphenol-A, Di-(3-methakryloxy-2-hydroxypropyl)äther von Tetrabrom-bisphenol-A, Di-(2-Methakryloxyäthyl)äther von Tetrabrombisphenol-A, Di-(3-methakryloxy-2-hydroxypropyl)-äther von 1,4-Butandiol, Di-(3-methakryloxy-2-hydroxypropyl)äther von Diphenolsäure, Triäthylenglykoldimethakrylat, Polyoxypropyltrimethylolpropantriakrylat (462), Äthylenglykoldimethakrylat, Butylenglykoldimethakrylat, 1,3-Pro-pandiolldimethakrylat, 1,2,4-Butantrioltrimethakrylat, 2,2,4-Trimethyl-1,3-pentandiolldimethakrylat, Pentaerythritoltrimethakrylat, 1-Phenyläthylen-1,2-dimethakrylat, Pentaerythritoltetramethakrylat, Trimethylolpropantrimethakrylat, 1,5-Pentandiolldimethakrylat, Diallylfumarat, Styrol, 1,4-Benzendioldimethakrylat, 1,4-Diisopropenylbenzen und 1,3,5-Triisopropenylbenzen.

Neben den oben genannten äthylenungesättigten Monomeren kann die lichthärtbare Schicht auch wenigstens eine der folgenden freien radikalinitiierten, kettentragenden, additionspolymerisierbaren, äthylenungesättigten Verbindungen mit einem Molekulargewicht von wenigstens 300 aufweisen. Bevorzugte Monomere dieses Typs sind ein Alkylen oder ein Polyalkylen-glykoldiakrylat, das hergestellt wurde aus einem Alkylen-glykol mit 2 bis 15 Kohlenstoffatomen oder einem Polyalkylen-ätherglykol mit 1 bis 10 Ätherbindungen, und die in US-PS 2 927 022 beschriebenen, z.B. solche mit einer Vielzahl von additionspolymerisierbaren Äthylenbindungen, besonders wenn diese als Endbindungen vorhanden sind. Besonders bevorzugt

werden die Verbindungen, bei denen wenigstens eine, vorzugsweise aber die meisten dieser Bindungen mit einem doppeltgebundenen Kohlenstoffatom konjugiert sind, einschließlich Kohlenstoff, der doppelt gebunden ist mit Kohlenstoff und solchen Heteroatomen wie Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel. Hervorragend sind solche Materialien, bei denen die äthylenungesättigten Gruppen, besonders die Vinylidengruppen, mit Ester- oder Amidstrukturen konjugiert sind.

Zu den bevorzugten ein freies Radikal erzeugenden Additionspolymerisationsinitiatoren, die durch aktinisches Licht aktiviert werden können und bei und unter 185° C thermisch inaktiv sind, gehören die substituierten oder nichtsubstituierten polynuklearen Chinone, welche Verbindungen mit zwei intrazyklischen Kohlenstoffatomen in einem konjugierten karbozyklischen Ringsystem sind, z.B. 9,10-Anthrachinon, 1-Chloranthrachinon, 2-Chloranthrachinon, 2-Methylantrachinon, 2-Äthylantrachinon, 2-Tertbutylantrachinon, Oktamethylantrachinon, 1,4-Naphthochinon, 9,10-Phenanthrenchinon, 1,2-Benzanthrachinon, 2,3-Benzanthrachinon, 2-Methyl-1,4-naphthochinon, 2,3-Dichlornaphthochinon, 1,4-Dimethylantrachinon, 2,3-Dimethylantrachinon, 2-Phenylantrachinon, 2,3-Diphenylantrachinon, Natriumsalz von Anthrachinon-Alpha-Sulfonsäure, 3-Chlor-2-methylantrachinon, Retenchinon, 7,8,9,10-Tetrahydronaphthazenchinon und 1,2,3,4-Tetrahydrobenz(a)anthrazen-7,12-dion. Andere Fotoinitiatoren, die ebenfalls geeignet sind, obwohl einige von ihnen schon bei Temperaturen von 85° C aktiv sein können, werden in US-PS 2 760 863 beschrieben, dazu gehören Vizinalketal-donylalkohole, wie Benzoin-, Pivaloin-, Äkyloinäther, z.B. Benzoinmethyl- und Äthyläther; α -kohlenwasserstoffsubsti-

tuierte aromatische Akyloine, einschließlich α -Methylbenzoin, α -Allylbenzoin und α -Phenylbenzoin. Lichtreduzierbare Farbstoffe und Reduktionsmittel, die beschrieben wurden in den US-PS 2 850 445, 2 875 047, 3 097 096, 3 074 974, 3 097 097 und 3 145 104, sowie Farbstoffe der Phenazin-, Oxazin- und Chinonklasse; Michler-Keton, Benzophenon, 2,4,5-Triphenylimidazolyldimere mit Wasserstoffdonatoren und deren Mischungen, wie das beschrieben wurde in den US-PS 3 427 161, 3 479 185 und 3 549 367, können als Initiatoren verwendet werden. Mit Lichtinitiatoren und Lichtinhibitoren verwendet werden können auch Sensibilisatoren, wie sie in US-PS 4 162 162 beschrieben wurden.

Wärmepolymerisationsinhibitoren, die in lichtpolymerisierbaren Zusammensetzungen eingesetzt werden können, sind: p-Methoxyphenol, Hydrochinon und alkyl- und arylsubstituierte Hydrochinone und Chinone, Tert-butylkatechin, Pyrogallol, Kupferresinat, Naphthylamine, Beta-Naphthol, Kupfer(I)-chlorid, 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, Phenothiazin, Pyridin, Nitrobenzol und Dinitrobenzol, p-Toluchinon und Chloranil. Als Wärmepolymerisationsinhibitoren geeignet sind auch die Nitrosozusammensetzungen, die in US-PS 4 168 982 beschrieben werden.

Es können verschiedene Farbstoffe und Pigmente zugesetzt werden, um die Sichtbarkeit des Resistbildes zu vergrößern. Jedes verwendete Färbemittel sollte jedoch vorzugsweise transparent für die verwendete aktinische Strahlung sein.

Im allgemeinen sind geeignete Substrate für das Verfahren der Erfindung bei der Anwendung zur Herstellung gedruckter

Schaltungen solche Substrate, die mechanische Festigkeit, chemische Widerstandskraft und gute dielektrische Eigenschaften haben. So besteht das Plattenmaterial für gedruckte Schaltungen meist aus hitzehärtbaren oder thermoplastischen Harzen, die in der Regel mit einem Verstärkerfüllstoff kombiniert sind. Hitzehärtbare Harze mit Verstärkerfüllstoffen werden in der Regel für starre Leiterplatten verwendet, während thermoplastische Harze ohne Verstärkung normalerweise für flexible Leiterplatten eingesetzt werden. Geeignet sind auch mit Keramik oder einem Dielektrikum beschichtete Metalle. Die Stoffe, aus denen die Platte hergestellt wird, können natürlich die Auswahl der Flüssigkeit für die Dünnschicht beeinflussen.

Zu typischen Leiterplattenkonstruktionen gehören solche Kombinationen wie Phenol- oder Epoxidharze auf Papier oder Papier-Glas-Verbundstoff sowie Polyester, Epoxid, Polyimid, Polytetrafluoräthylen oder Polystyrol auf Glas. In den meisten Fällen ist die Platte mit einer dünnen Schicht eines elektrisch leitenden Metalls plattiert, wobei Kupfer am gebräuchlichsten ist.

Geeignete Substrate für das Verfahren der Erfindung bei der Anwendung zur Herstellung lithografischer Druckplatten sind solche, die mechanische Festigkeit und eine Oberfläche haben, deren Wasser- oder Ölanziehungsfähigkeit sich von der der darauf aufgetragenen Oberfläche der abgebildeten lichtempfindlichen Abschnitte unterscheidet. Derartige Substrate werden in US-PS 4 072 528 beschrieben. Geeignet sind zahlreiche Substrate, besonders geeignet für diesen Zweck aber sind dünne, anodisch behandelte Aluminiumplatten, wie sie in US-PS 3 458 311 beschrieben werden.

Wie oben festgestellt wurde, muß die Haftung der unbelichteten lichtempfindlichen Schicht am Substrat, beispielsweise Kupfer oder Aluminium, (A_2) größer als deren Haftung an der Auflage (A_1) sein. Ein hoher Wert von A_2 ist auch bei vielen der Anwendungsmöglichkeiten dieser Erfindung notwendig, bei denen die Fotoresistschicht während der Einwirkung harter chemischer oder mechanischer Bedingungen am Substrat haften muß.

Es ist wesentlich, daß die Substrate für gedruckte Schaltungen, die im Verfahren der Erfindung eingesetzt werden, sauber und frei von allen Fremdstoffen sind, die einen erheblichen Teil der Oberfläche nicht benetzbar machen könnten. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, die Substrate für gedruckte Schaltungen von dem Beschichten nach einem oder mehreren der verschiedenen Reinigungsverfahren zu reinigen, die auf dem Gebiet der Herstellung von Leiterplatten bekannt sind. Der spezielle Typ von Reinigung ist vom Typ der Verunreinigung abhängig - organisches, metallisches oder Partikulatmaterial. Zu diesen Methoden gehören das Entfetten mit Lösungsmitteln und Lösungsmittelemulsionen, mechanisches Schrubben, alkalisches Tränken, Säurebehandlung und ähnliches, gefolgt von Spülen und Trocknen.

Der Grad der Sauberkeit kann sehr leicht durch Eintauchen des Substrats in Wasser, Herausnahme aus dem Wasser und Beobachten der Plattenoberfläche bestimmt werden. Wird ein gleichmäßiger Wasserfilm festgestellt, ist die Platte ausreichend sauber, ist der Film jedoch nicht durchgehend oder werden große Tröpfchen gebildet, dann ist die Platte nicht sauber genug, um im Verfahren der Erfindung einge-

setzt werden zu können, bei dem nach dem Beschichten ein sofortiges Haften erreicht werden soll. Nach der Erfindung muß die Beschichtung innerhalb einer Minute erfolgen, um eine Abwertung der gereinigten Oberfläche zu verhindern.

Die inerte Flüssigkeit, die zur Bildung des dünnen Films verwendet wird, kann auf unterschiedliche Weise aufgebracht werden, beispielsweise durch Bürsten, Saugen oder Walzen unter Verwendung von perforierten oder porösen Walzen.

Ausführungsbeispiele:

Die Erfindung wird deutlicher verständlich unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele und die detaillierte Beschreibung der Zeichnung.

Beispiel I - Resisteigenschaften

Eine Rolle aus Fotoresistfilm ohne Deckfolie wird folgendermaßen hergestellt:

Es wird eine lichtempfindliche Kaschierlösung mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

Komponente

Gew.-Teile

- | | |
|---|----|
| (a) 1 : 1-Kopolymer aus Styrol und Maleinsäureanhydrid, partiell mit Isobutylalkohol verestert; Mol.-Gew. ca. 20 000, Säurezahl ca. 180 | 40 |
|---|----|

- | | | |
|-----|--|------|
| (b) | Terpolymer aus 7 % Äthylakrylat, 71 %
Methylmethakrylat und 12 % Akrylsäure;
Mol.-Gew. ca. 300 000; Säurezahl ca. 105 | 12,6 |
| (c) | Mischpolymerisat, hergestellt aus 40 %
N-tert.-Oktylakrylamid, 34 % Methyl-
methakrylat, 16 % Akrylsäure, 6 % Hydro-
xypropylmethakrylat und 4 % t-Butyl-
aminoäthylmethakrylat; Mol.-Gew. ca.
50 000 | 5 |
| (d) | Polyoxyäthyliliertes Trimethylolpropan-
triakrylat (20 Mol Äthylenoxid) MW 1162 | 10 |
| (e) | Trimethylolpropantriakrylat | 12,5 |
| (f) | Benzophenon | 4 |
| (g) | 4,4-Bis(dimethylamino)benzophenon
(Michler-Keton) | 0,7 |
| (h) | 2,2'-Bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-
tetraphenylbiimidazol | 3 |
| (i) | Leukokristall violett | 0,4 |
| (j) | Benzotriazol | 0,2 |

(k)	1,4,4-Trimethyl-2,3-diazobizyklo-[3.2.2]-non-2-en-2,3-dioxid	0,06
(l)	Victoria Green (C.I.Pigment Green 18)	0,03
(m)	Methylenchlorid	200
(n)	Methanol	15

In die oben genannte Kaschierlösung werden 13 Gew.-Teile Polyäthylenkugeln dispergiert, von denen 85 % einen Durchmesser unter 10 µm und 15 % einen Durchmesser zwischen 10 und 20 µm haben. Das Gemisch wird auf eine 0,00127 cm starke Poly(äthylenterephthalat)bahn aufgebracht, die auf der Rückseite mit einer dünnen Schicht aus einem Gemisch von Carnuba-Wachs und Poly(vinylidenchlorid) versehen wurde. Die lichtpolymerisierbare Schicht wird getrocknet und ergibt eine Trockenstärke von 0,00254 cm, und etwa 30,5 m des gewünschten kaschierten Elements werden zu einer Rolle gewickelt.

Ausführliche Beschreibung der Zeichnung

Es wird nun Bezug genommen auf die Zeichnung. Jedes Element einer Reihe von Substraten für gedruckte Schaltungen 1 wird kontinuierlich mechanisch auf einem Rollenförderer durch eine Reinigungskammer 3 bewegt, in der sowohl die obere als auch die untere, mit Kupfer plattierte Oberfläche durch mechanisches Schrubben unter einem starken Wasserstrahl gereinigt werden. Die Platten bestehen aus faserglasverstärk-

tem Epoxidharz. Die Substratplatten, die nach dem gleichmäßigen Wasserfilmtest sauber sind, werden durch Ausrichtewalzen 5 weiter vorwärts bewegt, durch diese Walzen werden die Seiten der Platten genau ausgerichtet. Jede ausgerichtete Platte tritt aus den Ausrichtewalzen 5 aus und wird zwischen Flüssigkeitsauftragwalzen 6 hindurchgeführt, wo eine dünne Flüssigkeitsschicht (in diesem Fall Wasser) über die Leitung 7 in das Innere der hohlen Auftragwalzen 6 eingeführt wird. Die Auftragwalzen 6 bestehen vorzugsweise aus einem Metallkern, der nach einem regelmäßigen Schema perforiert ist und auf dem sich eine harte, poröse Polyäthylenumuffe befindet, die von einem Baumwolltuch bedeckt ist, durch welche die dünne Flüssigkeitsschicht austritt und auf das Substrat aufgebracht wird. Der Flüssigkeitspegel in den Auftragswalzen 6 ist durch die Festpegelaustrittsleitung 8 begrenzt. Die Platte, deren beide Oberflächen durch eine dünne Wasserschicht überzogen sind, wird dann zu einer Gruppe von oberen und unteren Speisewalzen 9 bewegt, die jeweils die ungeschützte Oberfläche der lichtempfindlichen Schicht des durchgängigen Resistfilms 11 aus dem Beispiel I gegen die dünne Schicht drücken. Die Speisewalzen 9 sind mechanisch mit dem Mechanismus zur Bewegung der Platten 1 verbunden, so daß die Platten gegeneinander stoßen, wenn diese in die Speisewalzen 9 eintreten, und es tritt keine beachtliche Überbrückung durch den Film 11 zwischen dem hinteren und dem vorderen Rand der Platte auf. Der Kaschierfilm, der wie im Beispiel I beschrieben hergestellt wurde, wird von der Zuführwalze 12 zugeführt. Die aneinander stoßenden Platten 1 mit dem darauf befindlichen Resistfilm 11 werden dann durch die Klemmstellen der erhitzten Beschichtungswalzen 13 geführt, in denen die Filmschichten 11 sowohl Druck als auch Wärme ausgesetzt werden, wodurch die dünne Wasserschicht auf der lichtempfindlichen Schicht vom Substrat vor allem durch Absorption in der lichtempfindlichen

Schicht entfernt wird. Die Temperatur der Oberfläche der Beschichtungswalzen 13 beträgt ca. 230°F (ca. 110°C), und die Lineargeschwindigkeit der Platten durch den Laminator beträgt etwa sechs Fuß je Minute ($1,83\text{ m/min}$). Kleinere Wassermengen werden durch Verdampfen entfernt. Die Beschichtung ist innerhalb von ca. 40 Sekunden nach dem Reinigen der Platte abgeschlossen. Die Zeit zwischen Oberflächenbehandlung und Beschichtung betrug etwa 5 s. Die beschichteten Platten 1, die noch immer aneinander stoßen, werden mit gleichmäßiger Geschwindigkeit zwischen Keilen 15 bewegt. Am Austritt aus den Keilen 15 wird die Polyäthylenterephthalatbahn 17 auf der äußeren Fläche des kontinuierlichen Films gleichmäßig vom Substrat im stumpfen Winkel (hier 150°) abgezogen, wodurch die lichtempfindliche Schicht in einer geraden Linie längs der Vorderkante der Platte 1 ausgerichtet wird. Die Bahn 17 wird durch die Wirkung von Aufrollwalzen 19 und die Vorwärtsbewegung der Platte zurückgezogen. Wenn die Substratplatte 1 zwischen den Keilen 15 austritt, ist fortschreitend mehr der lichtempfindlichen Schicht unbedeckt, bis die Platte zu einem Paar kupplungsgesteuerten, schnell rotierenden Trimmwalzen 21 (es wird nur eine gezeigt) vorrückt und an den Seiten fest von diesen ergriffen wird, wobei sich diese mit einer größeren Geschwindigkeit als der Lineargeschwindigkeit der vorrückenden Platte drehen, bis sie die Seiten der Platte ergreifen. Dann bewegen sich die Trimmplatten mit der Lineargeschwindigkeit der Platte durch eine Rutschkupplung, welche den Unterschied in den Antriebsgeschwindigkeiten ausgleicht. Die Trimmwalzen 21 üben eine quengerichtete Zugspannung auf die Platte aus, wodurch ein glattes Trimmen der Thermoplastschicht längs der Hinterkante der Platte, wenn diese zwischen den Keilen 15 austritt, gewährleistet

ist. Wenn das Trimmen der Hinterkante abgeschlossen ist, wodurch vordere und hintere Platte in der Reihe voneinander getrennt werden, ist die kaschierte Platte fertig für die Herstellung der Schaltung nach herkömmlichen Fotoresistverfahren.

Wenn die vorrückenden Substratelemente so aneinander stoßen, daß im wesentlichen kein Raum zwischen der Hinterkante der vorderen Platte und der Vorderkante der nachfolgenden bleibt, bewirkt eine einfache Anwendung einer querverlaufenden Zugspannung das gleichzeitige Trimmen sowohl von der Hinterkante der vorderen Platte als auch der Vorderkante der folgenden Platte. Wenn dagegen aufeinanderfolgende Platten einen solchen Abstand zueinander haben, daß sich in der Lücke zwischen der Hinterkante der vorderen Platte und der Vorderkante der folgenden Platte ein Stückchen der lichtempfindlichen Schicht befindet, müssen die beiden Kanten einzeln getrimmt werden. In diesem Fall wird die querverlaufende Zugspannung zum Trimmen oder Beschneiden der Vorderkante der Platten vorzugsweise durch Abziehen des Auflagefilms von der Schicht angewendet, wenn das kaschierte Substratelement aus der Klemmstelle der Beschichtungswalzen austritt, wozu der Film längs der Längsachse der vorrückenden Schicht in einem stumpfen Winkel zurückgebogen wird, wobei der Krümmungsradius so klein ist, daß die Zerreißfestigkeit der Schicht auf der Vorderkante des Substratelements überschritten wird.

Nach einem bevorzugten Aspekt wird das Verfahren gleichzeitig auf beiden Seiten der Folge von Substraten angewendet, so daß die lichtpolymerisierbare Schicht auf beide Sei-

ten des Substrats aufgebracht wird. In diesem Fall ist es besonders wichtig, daß keine Flüssigkeit in den Löchern im Substrat vorhanden ist, damit nicht die Beschichtungswärme die Flüssigkeit verdampft und zu "Zelten" der lichtempfindlichen Schicht über den Löchern im Substrat führt, die sich ausdehnen und platzen. Man zieht es auch vor, die Folge der Substrate so dicht anzuordnen, daß die federbelasteten Beschichtungswalzen, die normalerweise zum Beschichten verwendet werden, zwischen den Substraten nicht "den Boden berühren". Dadurch wird vermieden, daß die beiden lichtpolymerisierbaren Schichten, die sich zwischen den aufeinanderfolgenden Substraten befinden, das heißt, die "Durchhänge" zwischen aufeinanderfolgenden Substraten, aneinander kleben, da ein solches Verkleben durchaus das Selbsttrimmen der Vorderkanten beeinträchtigen könnte, wenn der Auflagefilm abgezogen wird. Als Alternative dazu kann der Druck auf die Beschichtungswalzen gesenkt werden, um das Verkleben der Schichten auf ein Minimum zu senken. Vorteilhaft ist es jedoch, die "Durchhänge" selbst minimal zu halten, um die Selbsttrimmfunktion zu erleichtern.

Obwohl das Verfahren der Erfindung in der obigen Beschreibung als kontinuierliches Verfahren dargestellt ist, kann es selbstverständlich auch als intermittierendes Verfahren angewendet werden.

Beispiel II - Bedeutung des Reinigens

Zwei Platten des im Beispiel I beschriebenen Typs wurden in die Hand genommen und haben Fingerabdrücke auf den Kupferoberflächen. Sie werden für folgenden Versuch verwendet:

eine Platte wird in der oben beschriebenen Weise gereinigt und getrocknet und nach dem oben beschriebenen Wasserfilmtest als "rein" definiert. Wasser wird auf die Oberfläche beider Platten durch Wischen der Oberfläche mit wassergesättigtem Gewebe aufgebracht.

Das Wasser auf der sauberen Platte bildet einen gleichmäßigen Film ohne offensichtliche Unregelmäßigkeiten, während das Wasser auf der ungereinigten Platte auf der Oberfläche Schlieren bildet. Beide Platten werden dann nach oben beschriebenem Verfahren mit dem Film aus Beispiel I beschichtet, wobei mit heißen Klemmwalzen mit einer Oberflächentemperatur von 230°F (ca. 110°C) gearbeitet wird. Führt man einen Bandschichtentrennversuch, wie er unten beschrieben wird, durch, trennt sich das auf die saubere Platte aufgebrachte Polymer nicht ab, während bei dem Polymer auf der ungereinigten Platte eine beachtliche Schichtentrennung festgestellt werden kann.

Bei dem oben genannten Bandschichtentrennversuch wird ein sechs Zoll (152,4 mm) langes und ein Zoll (25,4 mm) breites schwarzes Poly/Papiermaskierband der Marke Scotch[®] fest auf die beschichtete lichtempfindliche Oberfläche aufgebracht, und dann wird ein Ende von der Oberfläche abgezogen. Die Beschichtung ist unzureichend, wenn mit dem Band ein Teil der lichtempfindlichen Schicht abgezogen wird.

Beispiel III - Positive Fotoresistbeschichtung

Eine lichtempfindliche Kaschierzusammensetzung wird folgendermaßen hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-Teile</u>
(a) Methylmethakrylat/Methakrylsäure-(92/8)-Kopolymer, mittleres Molekulargewicht	54,4
(b) Trimethylolpropantriakrylat	36
(c) 2,2'-Bis(2-chlorophenyl)-4,4',5,5'-tetraphenylbiimidazol	3
(d) Triäthylenglykoldiazetat	1
(e) Trikresylphosphat	3
(f) 3-[N-Äthyl-2,3,3-trihydro-1H-benzo[b]-pyridin-6-yl]methyldyn-2,3-dihydro-4-H-1-benzopyranon-4	1
(g) 4,5-Dimethoxy-2-nitro-1[-1[4(1,1-dimethyläthyl)phenoxy]äthyl]-benzol	4
(h) Benzotriazol	0,2
(i) CI-109 Red Dye (roter Farbstoff)	0,3
(j) Methylenchlorid	150

(k) Methanol

11

(1) Polyäthylenkugeln wie im Beispiel I 15

Das Gemisch wird auf eine 0,00127 cm starke Polyäthylenterephthalatbahn aufgebracht und getrocknet und ergibt eine lichtempfindliche Schicht mit einer Trockenstärke von 0,00254 cm.

Die lichtempfindliche Schicht wird auf eine Seite von gereinigten, kupferplattierten Substratplatten aufgebracht und wie im Beispiel I selbstgetrimmt, mit der Ausnahme, daß die dünne Flüssigkeitsschicht aus 30 % Äthanol in Wasser besteht.

Jede der beschichteten und getrimmten Platten wird durch eine sechzig Sekunden währende Belichtung der lichtempfindlichen Schicht durch die UV-Strahlung einer Colight[®]-DMVL-Hochdrucklichtquelle mit einem Bild versehen, wobei das Licht die transparenten Abschnitte der Vorlage durchdringt, die dem Schema einer gedruckten Schaltung entspricht. Die Fotovorlage wird dann entfernt und durch einen Filter ersetzt, der für UV-Strahlung unter 4000 Å undurchlässig ist, und die Platten werden sechzig Sekunden lang gleichmäßig durch das sichtbare Licht der Colight[®]-DMVL-Hochdrucklichtquelle belichtet. Die bildweise exponierten Abschnitte werden durch Entwickeln in einer wäßrigen Lösung von 9 % Äthylenglykolmonobutyläther und 1 % Natriumborat vollständig entfernt. Das mit Bild ver-

sehene und entwickelte Laminat kann dann nach herkömmlichen Plattierungs- und Ätzfotoresistverfahren zur Herstellung von Schaltungen verwendet werden.

Beispiel IV - Herstellung von lithografischen Druckplatten

Es wird ein lichtempfindliches Kaschiergemisch mit folgender Zusammensetzung hergestellt:

<u>Komponente</u>	<u>Gew.-Teile</u>
(a) Terpolymer aus 17 % Äthylakrylat, 71 % Methylmethakrylat und 12 % Akrylsäure, Molekulargew. ca. 300 000; Säurezahl ca. 105	5
(b) Mischpolymerisat aus 40 % N-tert,- Oktylakrylamid, 34 % Methylmethakrylat, 16 % Akrylsäure, 6 % Hydroxypropyl- methakrylat und 4 % t-Butylamino- methakrylat; Mol.-Gew. ca. 50 000	51
(c) Polyoxyäthyliertes Trimethylolpro- pantriakrylat (20 Mol Äthylenoxid) (Mol.-Gew. 1162)	12
(d) Trimethylolpropantriakrylat	12
(e) Benzophenon	3

(f)	Michler-Keton	0,25
(g)	Polyäthylenkugeln aus Beispiel I	13
(h)	2,2'-Bis(2-chlorophenyl)-4,4', 5,5'-tetraphenylbiimidazol	3
(i)	Leukokristall violett	0,4
(j)	Benzotriazol	0,2
(k)	1,4,4-Trimethyl-2,3-diazobizyklo- [3.2.2]-non-2-en-2,3-dioxid	0,06
(l)	Victoria Green (C.I. Pigment Green 18)	0,03
(m)	Methylenchlorid	215
(n)	Methanol	25

Dieses Gemisch wird auf eine 0,00127 cm starke Polyäthylen-terephthalatbahn aufgebracht und getrocknet und ergibt eine lichtpolymerisierbare Schicht mit einer Trockenstärke von 0,00254 cm.

Die lichtempfindliche Schicht wird auf die saubere, anodisch behandelte Oberfläche einer dünnen Aluminiumplatte aufgebracht und unter Anwendung des Beschichtungsverfahrens aus Beispiel I selbstgetrimmt, wobei die dünne Flüssigkeitsschicht aus 30 % Äthanol in Wasser besteht.

Die beschichtete und getrimmte Platte wird mit einem Abbild versehen, wozu die lichtempfindliche Schicht durch eine Halbtонtransparenz gegenüber UV-Strahlung von einer Colight[®]-DMVL-Hochdrucklichtquelle sechzig Sekunden lang belichtet wird. Die unbelichteten Abschnitte werden durch Entwickeln in einer wäßrigen Lösung aus Natriumkarbonat vollständig entfernt, um ein polymeres Halbtонbild mit komplementären Bildabschnitten der blanken Aluminiumfläche zu erzeugen. Die resultierende lithografische Druckplatte wird auf herkömmliche Weise gummiert, mit einem Farbauftrag versehen und zur Herstellung zahlreicher Druckkopien verwendet.

Beispiel V

Beispiel I wird unter Verwendung einer 1 %igen wäßrigen Lösung von Benzotriazolhydrochlorid als dünne Flüssigkeitsschicht und mit einer 10 %igen Methanollösung in Trichlortrifluoräthan wiederholt. In beiden Fällen sind Beschichtung und Selbsttrimmen zufriedenstellend, und die hergestellten beschichteten Platten können auf herkömmliche Weise mit einem Abbild versehen und zur Herstellung gedruckter Schaltungen bearbeitet werden.

Beispiel VI - Herstellung einer lithografischen
Druckplatte

Es wurde ein lichtempfindliches Kaschiergemisch wie im Beispiel I hergestellt und aufgebracht, wobei anstelle der Kugeln 16 Gewichtsteile von 1 Mikrometer großen Polyäthylenkugeln (Microfine VIII - F. Gold, Markenzeichen der Dura Commodities Corporation, Harrison, NY) in der Kaschierlösung dispergiert wurden. Die Oberfläche einer 0,023 cm starken Aluminiumplatte wurde mit Wolframkarbidbürsten in Wasser unter Verwendung des mechanischen Reinigungssystems Chemcut[®] Modell 107 (Warenzeichen der Chemcut Corporation, State College, PA) gebürstet, und die gereinigte Fläche wurde dann mit der lichtempfindlichen Schicht beschichtet, die Schicht wie im Beispiel I beschrieben getrimmt.

Die kaschierte und getrimmte Platte wurde mit einem Abbild versehen, wozu die lichtempfindliche Schicht durch eine Halbton- und Zeilentransparenz für UV-Strahlung von einer 2000 W-Xenonlichtbogenimpulsquelle sechzig Sekunden lang belichtet wurde. Die nichtbelichteten Abschnitte wurden durch Entwickeln in einer 1 %igen wäßrigen Natriumkarbonatlösung vollständig entfernt, und es entstand ein polymeres Halbtonbild mit komplementären Bildabschnitten der blanken Aluminiumfläche. Die resultierende lithografische Druckplatte wurde auf herkömmliche Weise mit Iydex[®] Finishing Solution (LDPS (Warenzeichen der E.I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, DE) gummiert und auf eine Offsetdruckpresse von A.B. Dick Modell 380 aufgebracht. Unter Verwendung herkömmlicher Farb- und Wischwasserlösungen konnten mindestens 3500 Kopien von guter Qualität von der Druckplatte gemacht werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zum Aufbringen einer getragenen lichtempfindlichen Schicht auf eine saubere Substratfläche mit Hilfe von Druck, gekennzeichnet durch die aufeinanderfolgenden Schritte von
 - (a) Reinigen der Substratfläche entsprechend der Definition nach dem gleichmäßigen Wasserfilmtest;
 - (b) Aufbringen einer dünnen Flüssigkeitsschicht zur Bildung einer Grenzfläche zwischen der Substratfläche und der lichtempfindlichen Schicht innerhalb etwa einer Minute nach dem Reinigen des Substrats und unmittelbar vor dem Kaschieren; und
 - (c) Verdrängen der dünnen Flüssigkeitsschicht von der Grenzfläche durch Absorption in der lichtempfindlichen Schicht während des Aufbringens.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die dünne Schicht durch Walzen, Bürsten oder Ansaugen der Flüssigkeit auf das Substrat aufgebracht wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Beschichtung mit Hilfe erhitzter Klemmwalzen erfolgt.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Flüssigkeit wäbrig ist.

- 33 - 230333 8

5. Verfahren nach Punkt 4, gekennzeichnet dadurch, daß die Flüssigkeit aus der Gruppe ausgewählt wird, die aus Wasser, C₁₋₄-Alkanolen und wäßrigen Lösungen von C₁₋₄-Alkanolen besteht.
6. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Flüssigkeit Feststoffe gelöst sind.
7. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in der Flüssigkeit ein Chelatbildung bewirkendes Agens für die Substratfläche gelöst ist.