



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 87107321.8

[51]Int.Cl⁶

G03F 7/027

[45]授权公告日 1996 年 3 月 6 日

[24]颁证日 95.12.9

[21]申请号 87107321.8

[22]申请日 87.12.8

[30]优先权

[32]86.12.8 [33]US[31]939,604

[32]87.5.4 [33]US[31]045,464

[73]专利权人 阿姆斯特朗电界工业公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72]发明人 桑格维特·赛特哈查亚农

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商

G03F 7/035

标事务所

代理人 任宗华 林柏楠

权利要求书 2 页 说明书 24 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 可曝光成像的焊接掩膜涂料

[57]摘要

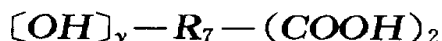
介绍了一种紫外线光敏涂料组合物，它是一种由二异氰酸酯、羟烷基（二或三）（甲基）丙烯酸酯与羧酸多羟基化合物的缩合反应制备的聚合物。也可选择使用一种多羟基化合物和/或一种二元羧酸多羟基化合物作为反应剂。由此制备的涂料聚合物也可与粘合剂和交联剂相混合。

权 利 要 求 书

1. 一种焊接掩膜涂料组合物, 其特征在于: 该组合物含有(1)一种树脂粘合剂; (2)一种交联剂和(3)一种选自羧酸化氨基甲酸酯二甲基丙烯酸酯、羧酸化氨基甲酸酯二丙烯酸酯、羧酸化氨基甲酸酯三丙烯酸酯和羧酸化氨基甲酸酯三甲基丙烯酸酯的紫外线光敏聚合物; 通过使含有成分(a)、(b)和(c)的反应混合物缩合制备该紫外线光敏聚合物, 成分(a)是一种带有6至18个碳原子的二异氰酸酯, 成分(b)是通式为 $[OH]_x - R_6 - COOH$ 的羧酸多羟基化合物, 式中X可以是2至5的整数, R_6 是直链或支化, 饱和、不饱和或芳香类带2至29个碳原子的烃基, 成分(c)为甲基丙烯酸羟烷酯, 其中的烷基带有2至28个碳原子; 成份(a)的用量为反应混合物总重量的30%至80%; 成份(b)的用量为反应混合物总重量的5%至45%而使每克反应混合物总量的酸量至少为0.3毫克当量; 成份(c)的用量为反应混合物总重量的5%至50%而使每克反应混合物总量的丙烯酸酯量至少为0.5毫克当量, 其中紫外线光敏聚合物具有亲水性, 并且在紫外线照射之前, 由此涂料组合物制备的焊接掩膜涂层在pH值大于7.5的水溶液中可溶或可溶胀, 而且紫外线光敏聚合物应达到组合物总重量的10—85%。

2. 权利要求1所述的组合物, 其特征在于反应混合物还包括一种带有2至28个碳原子和2至5个羟基的多羟基化合物。

3. 权利要求 1 所述的组合物,其特征在于反应混合物还包括一种通式如下的二元羧酸:



式中 y 是 1 至 5 的整数, R_7 是带 1 至 28 个碳原子的烃基。

4. 权利要求 1 所述的组合物,其特征在于组分(b)还选自 α, α -二羟甲基乙酸、 α, α -二羟甲基丙酸、 α, α -二羟甲基丁酸、 α, α -二羟乙基乙酸、 α, α -二羟乙基丙酸和 α, α -二羟乙基丁酸。

5. 权利要求 1 所述的组合物,其特征在于粘合剂是玻璃化转变温度为 155℃ 或更高的苯乙烯/马来酸酐共聚物。

6. 权利要求 1 所述的组合物,其特征在于每克总量的反应混合物带有 0.8 至 1.6 毫克当量的酸。

7. 权利要求 3 所述的组合物,其特征在于反应混合物还含有带 2 至 5 个羟基和 2 至 28 个碳原子的多羟基化合物。

8. 前述任一项权利要求所述的组合物,其特征在于二异氰酸酯选自: 1-异氰酸基-3-异氰酸基-甲基-3,5,5-三甲基环己烷;二甲苯基二异氰酸酯;3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯;2,4-亚苄基二异氰酸酯;2,6-亚苄基二异氰酸酯;2,2,4-三甲基己撑二异氰酸酯;2,4,4-三甲基己撑二异氰酸酯;甲撑二(4-环己基二异氰酸酯);己撑二异氰酸酯;1,5-亚萘基二异氰酸酯;间苯二异氰酸酯;间-四甲基二甲苯二异氰酸酯;对四甲基二甲苯二异氰酸酯和甲撑二苯基二异氰酸酯。

可曝光成象的焊接掩膜涂料

本发明涉及光敏树脂组合物。更具体地说，本发明涉及一种用于形成具有优良特性的保护性涂膜的光敏树脂组合物。该组合物可单独使用，以获得一种光敏性的粘性涂层，该组合物也可以与各种其它类型的组份联合使用，例如与交联剂联合使用以增加交联密度，与一种树脂联合使用以除去粘性，或者甚至可以与另一种光敏成份联合使用以增加对光的敏感性。这样，该光敏涂敷材料的应用领域包括光刻胶方面的应用，例如镀覆光刻胶 (plating resist)、刻蚀光刻胶 (etch resist) 和焊接掩膜 (solder mask)。

焊接掩膜用于制造印刷线路板。焊接掩膜的功能一般是防止焊接桥的生成，维持导体之间的电绝缘以防止焊接区域之间产生导电现象，并防止对裸露的铜导体的腐蚀。人们需要有一种能光成象的焊接掩膜，该掩膜能保留可做为进行焊接的蓝图。由于人们希望增加线路密度，因而希望使用分辨率高且电绝缘性能优良的焊接掩膜。本发明的光敏组合物能提供这些优越性能。

在美国专利第4,499,163号中介绍了一种现已公知的焊接掩膜。该文件记载了一种光敏树脂组合物，它含有氨基甲酸酯二丙烯酸酯或二异丁烯酸酯、一种玻璃化转变温度在大约40℃至150℃之间的线型聚合物化合物和一种在光化射线中可产生游离基的增感剂。文中介绍的线型聚合物化合物包括乙烯类线型聚合物或共聚物，如由乙烯类单体（包括甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸丁酯、甲基苯乙烯、乙烯基甲苯等）形成的聚合物。用来产生游离基的增感剂例如包括多环醌（可被取代或未被取代）。

另一种据介绍可用做永久性光刻胶的可光固化氨基甲酸酯丙烯酸酯树

脂组合物在美国专利第4,587,201 号中已有介绍。该文献中介绍的组合物使用了由聚丁二烯聚合物组成的氨基甲酸酯-丙烯酸酯树脂。该树脂与一种光聚合引发剂联合使用，形成永久性光刻胶材料。

然而，绝大多数可光成象焊接掩膜缺乏在水溶液中显影的能力。这样就必须使用有机溶剂显影溶液。由于环保方面的法规要求控制溶剂的逸散，人们已不愿使用这类有机溶剂。

使用有机溶剂显影溶液的焊接掩膜的另一个缺点是最终产品对有机溶剂（如二氯甲烷）仍有敏感性。此外，对某些产物的应用领域来说，这种敏感性是人们所不希望的。

因此，开发一种在水溶液中可显影的、并且是耐有机溶剂（如二氯甲烷）的可光成象焊接掩膜涂料组合物是有益处的。本发明的目的之一就是提供一种这类涂料组合物。本发明的另一个目的是提供一种可用市售碱性溶脱剂 (stripper) 溶脱的焊接掩膜涂料组合物。这样，在此介绍的光敏树脂组合物具有极高的分辨率、极好的柔韧性、对金属的粘着性、耐溶剂性、耐高温性能和电绝缘性能。

本组合物的特定的实施方案提供一种高度粘性的光敏材料，它可用做即需要增稠又需要加入光敏涂料材料的组合物的添加剂。这样，本发明的光敏材料可起两种作用，可既作为增稠剂，又作为光敏的、可光固化的添加剂。因此，本发明组合物的这类方案可用做诸如油漆、油墨等类材料的可光固化的光敏增稠剂。

可光固化的涂料组合物含有一种对紫外线敏感的化合物，选自羧化的氨基甲酸酯二丙烯酸酯、羧化的氨基甲酸酯三丙烯酸酯、羧化的氨基甲酸酯二异丁烯酸酯和羧化的氨基甲酸酯三异丁烯酸酯。在下文中，这组化合物称为羧化的氨基甲酸酯二（和/或）三（甲基）丙烯酸酯。需要指出的是（甲基）丙烯酸酯是指丙烯酸酯和/或甲基丙烯酸酯。

这些羧化的氨基甲酸酯二（和/或）三（甲基）丙烯酸酯是自提供羧

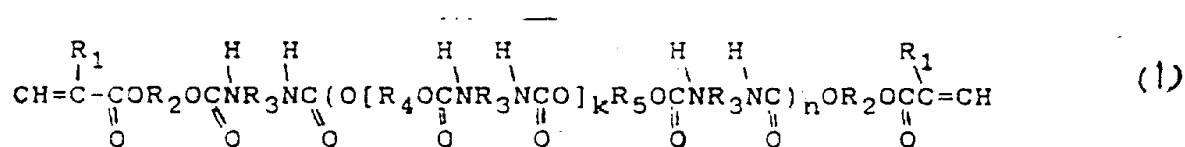
基的酸化残基制备的。这些组合物是通过使一种二异氰酸酯、一种羧酸多羟基化合物和一种（甲基）丙烯酸羟烷基酯缩合而制得的。羧酸多羟基化合物的量应使得每克反应物总量中有至少大约0.3 毫克当量的酸；在此缩写为 meq/g of T R [总反应物一般是二异氰酸酯、羧酸多羟基化合物和（甲基）丙烯酸羟烷基酯]。为使产物具有适宜的光敏性,（甲基）丙烯酸羟烷基酯的最小用量大约是每克二异氰酸酯、羧酸二羟基化合物或三羟基化合物和（甲基）丙烯酸羟烷基酯的加和量用0.5 毫当量。

本发明有多种实施方案，这是通过使上述涂料组合物与其它专门选出的组分组合而得到的。这类专门选出以获得或增强某特定效果或特性的组分包括粘合剂、交联剂、颜料、染料、热聚合抑制剂、以及用于改善涂料性能的添加剂。

本发明的可光固化涂料组合物中含有羧基残基，它改变了氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯聚合物的亲有机性。结果是本发明涂料组合物变得更具疏有机性，因而是耐诸如二氯甲烷一类有机溶剂的。此外，这些羧化的光敏聚合物可与大量的其它亲水性粘合剂和交联剂相混合。除此之外，引入羧基残基使本发明涂料组合物在曝露于紫外光之前在碱性水溶液（pH值高于7.5）中是可溶解的或是可溶胀的。其优点是，当用本发明组合物制造可光固化涂料或焊接掩膜时，显影步骤可在碱性水溶液中进行。这样，需要指出的是，虽然引入羧基残基改变了氨基甲酸酯（甲基）丙烯酸酯的性质、使其可溶于碱性水溶液，该化合物仍保留了对紫外光的敏感性。此外，羧化改善了对金属的粘附性。这样，粘结剂、交联剂和一种羧化氨基甲酸酯二（和/或）三（甲基）丙烯酸酯的结合提供了一种改善了的焊接掩膜。较好的结合方案中应使用苯乙烯/马来酸酐的共聚物作为粘结剂（同时提供羧基）。较好的交联剂是（甲基）丙烯酸酯和多官能（甲基）丙烯酸酯单体。

推荐的本发明的羧酸化氨基甲酸酯二（和/或）三（甲基）丙烯酸酯

可由下式表示



式中 n 是 1 至 4 的整数, k 是 0 或 1; R_1 衍生于丙烯酸酯反应的组分(c), 可以是氢或甲基; R_2 也衍生于 (二或三)(甲基)丙烯酸烷基酯反应的组分(c), 可以是带 2 至 28 个碳原子的直链或支化的饱和烃残基; R_3 衍生于反应混合物的二异氰酸酯部分。 R_3 可以是支化、直链或环状、饱和、不饱和或芳香类烃残基。 R_3 可带 4 至 20 个碳原子, 而以带 6 至 18 个碳原子为佳。其它推荐的实施方案中的 R_3 衍生于选自三甲基己撑的、己撑的、异佛尔酮的、亚苄基的、4,4-甲基双(环己基)甲撑二苯基的〔4,4, methybis (cyclohexyl) methylenediphenyl〕和四甲基二甲苯的二异氰酸酯类的二异氰酸酯反应剂。 R_4 是直链、环状或支化、芳香类、饱和或不饱和的可带 2 至 28 个碳原子的烃类。 R_4 可选择含有羟基(由用于制备该组合物的多羟基化合物保留)。 R_5 衍生于一种反应混合物, 该混合物包括(a) 式 2 所列和所述的羧酸多羟基化合物; 或(b) 式 2 的羧酸多羟基化合物和式 3 所列和所述的羟基二元羧酸形成的羧酸多羟基化合物。因此, R_5 应至少总带有一个 COOH 基和至少带 3 个碳原子。当 R_5 衍生于(a) 时(仅衍生于式 2 的化合物), 它将仅带有一个 COOH 基, 可为支化或直链、饱和、不饱和或芳香性的, 而且包括羧酸碳原子在内可带总数为 3 至 30 个碳原子。当 R_5 衍生于(b) 时, 整个组合物将既带有衍生于式 2 的羧酸多羟基化合物的 R_5 基, 也带有衍生于式 3 的羟基二元羧酸的 R_5 基。显然, 衍生于式 3 的羟基二元羧酸化合物的 R_5 基将带有两个 COOH 基, 而且包括两个羧酸碳原子在内, 可带 3 至 30 个碳原子。下文对于式 2 和式 3 化合物的说明将提供有关这些 R_5 基的密度和推荐结构的更多内容。

应当认为，聚合物分子中的每个 R_5 基的确切位置取决于式2 或式3 化合物的活性羟基的数目，还取决于较为随机的缩合反应。例如，当 R_5 衍生于(b) 和式3 的 y 是1 时， R_5 将是带两个 COOH 基的端基；同时，源于相同反应混合物的其它 R_5 基（衍生于式2 的羧酸多羟基化合物）将随机排列于如上文式1 中所示的聚合物分子结构的主链上。

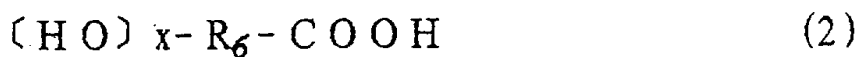
在式1 中， R_2 带有2 至16个碳原子较佳，最好是选自乙基、丙基、

丁基和 $(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-[-\text{O}(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}-]_m$ (式中 $m = 1$ 或2)。

R_4 衍生于任意的可加至反应混合物中的多羟基化合物。因此， R_4 将带有2 至28个碳原子和2 至5 个氧原子。氧原子很可能位于未反应的羟基中。当含有 R_4 时，它可带有2 至28个碳原子或 R_4 以带2 至16个碳原子为佳，它还选择性带有一个羟基。其它推荐的实施方案允许 R_4 是饱和的或不饱和的带2 至10个碳原子和2 至5 个氧原子（很可能做为未反应的羟基）的烃残基。在类似推荐的实施方案的具体实施例中， R_4 是选自乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基和辛基的基团，并且带有2 至5 个源于以前的羟基的氧原子。 R_4 也可衍生于甘油基或2-乙基-2-(羟甲基)-1,3-亚丙基。

可由使一种二异氰酸酯与一种羧酸多羟基化合物（见式2）和一种羟烷基（甲基）丙烯酸酯进行缩合，在一步反应中制备本发明的羧酸化氨基甲酸酯二（和/ 或）三（甲基）丙烯酸酯。含羧基的多羟基化合物可以是任何含2 或更多的羟基的任何羧酸。带有2 至5 个羟基为宜。或是羧酸二羟基化合物或三羟基化合物更佳。

因此，羧酸多羟基化合物宜具有如下通式：

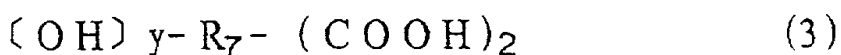


式中 x 是2 至5 的整数， R_6 是支化、环状或直链、饱和、不饱和或芳香类带有2 至29个碳原子的烃基。以 R_6 带有2 至24个碳原子而 x 是2 或3

(如在二元醇或三元醇中)为佳。最好是 x 是2, R_6 是支化或直链、饱和、不饱和或芳香类带有2至20个碳原子的烃结构。一种推荐的实施方案使用一种 α, α -二羟甲基链烷酸作为羧酸化二元醇, 最好具有带1至8个碳原子的烷基。其它推荐的二羟基羧酸选自: α, α -二羟甲基乙酸; α, α -二羟甲基丙酸; α, α -二羟甲基丁酸; α, α -二羟乙基乙酸; α, α -二羟乙基丙酸; α, α -二羟丙基丙酸; α, α -二羟丙基丁酸和2, 3-二羟基丙酸。

在反应混合物中还可选择性包括一种多羟基化合物。这将增加产品的分子量, 这种多羟基化合物的存在致使产生类如式1所示的物质(其中 $k = 1$)。

本发明的一个实施方案在羟基的密度较高(如添加多羟基化合物或使用式2所示的羧酸, 其中 x 是3, 4或5时可取得良好的进展。在该实施方案中是将羟基二羧酸加至反应混合物中。下式3表示某些适宜的羟基羧酸:



其中 y 可为1至5(以1至3为佳), R 是直链、环状或支化、饱和的、不饱和的或芳香类可带1至28个碳原子(以1至18个为佳, 最好是带1至12个)的烃基。若 y 为2至5, 则 R_7 最好为2至18个碳原子。最好是当总的反应混合物的羟基密度为每克反应剂(二异氰酸酯、羧酸多羟基化合物、羟烷基(甲基)丙烯酸酯、羟基二元羧酸和多羟基化合物(若有的话))至少为约0.3毫克当量的羟基时, 宜使用这些二元酸。可按每克反应剂的混合用量使用约0.3至0.7毫克当量的酸的用量适当使用这些二元酸。一些适用的羟基二元羧酸可选自: 苹果酸、酒石酸、二羟基酒石酸、羟基己二酸、二羟基己二醇和三羟基己二酸。

可使用这些二元羧酸来提供可热固化的侧基或端基。有利的是这些端基也可提供以后与其它物质发生反应的活性点。例如, 蜜胺和环氧化物是可与羧酸端基反应的两种化合物或基团。经此反应, 材料的特性可进一步得到改善或提高。所需的具体特性或质量将取决于这种材料的最终用途。

在一种对异氰酸酯无反应活性的干燥溶剂的溶液中进行此反应来制备该羧酸化氨基甲酸酯二（和/或）三（甲基）丙烯酸酯。适用的这类溶剂的例子有乙酸乙酯和丙二醇单甲醚乙酸酯等酯类；甲乙酮、甲基异丁基酮和N-甲基吡咯烷酮等酮类；甲苯、二甲苯等芳香烃类等；以及上述的混合物。

可用固含量为约20%至约100%的溶液进行制备该涂料组合物的反应，固含量为约35%至95%较佳，为约65%至约85%（重量）最佳。反应温度一般为约50℃至约95℃，而以约65℃至85℃为佳。通过添加氢醌、间二硝基苯、吩噻嗪等自由基聚合反应阻聚剂来阻止均聚反应为佳。按固体重量计，其用量最好为约0.005%至约1%（重量）。

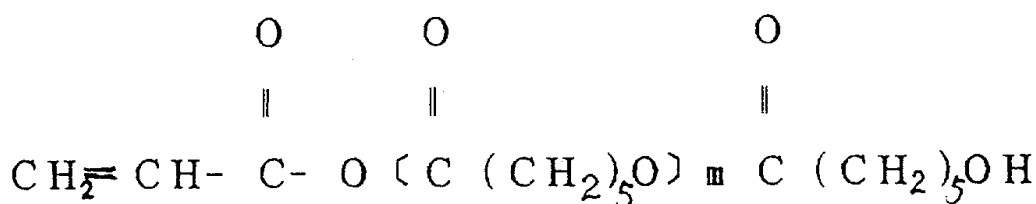
此外，最好采用锡或胺催化剂等缩合催化剂。这类催化剂选自：二月桂酸二丁基锡，二新癸酸二甲基锡，双辛基硫代甘醇酸二丁基锡，三乙胺，和三亚乙基二胺。在干燥空气气封条件下进行反应可得到最好的结果。

二异氰酸酯中可包括支链，直链，或环状，饱和，不饱和或芳香类烃，其中原则上可含4~20个碳原子，最好含6~18个碳原子。二异氰酸酯选自：亚二甲苯基二异氰酸酯，1-异氰酸基-3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己烷，3,3'-二甲基二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯，2,4-亚甲苯基二异氰酸酯，2,6-亚甲苯基二异氰酸酯，2,2,4-三甲基己撑二异氰酸酯，2,4,4-三甲基己撑二异氰酸酯，甲撑-双(4-环己基异氰酸酯)，己撑二异氰酸酯，间四甲基二甲苯二异氰酸酯，对四甲基二甲苯二异氰酸酯，甲撑双苯基二异氰酸酯，1,5-亚萘基二异氰酸酯，亚间苯基二异氰酸酯及其混合物，最好选用：2,6-亚甲苯基二异氰酸酯，2,4-亚甲苯基二异氰酸酯，1-异氰酸基-3-异氰酸基甲基-3,5,5-三甲基环己烷，2,2,4-三甲基己撑二异氰酸酯，和2,4,4-三甲基己撑二异氰酸酯。

在多羟基化合物存在下，分子量，固化速度和交联密度会提高。多羟基化合物中可含2~28个碳原子，其中烃链原则上可为支链或直链，饱和，

不饱和或芳环，并可含2 ~ 5 个羟基，最好选用含2 ~ 16个碳原子的二或三羟基化合物。最好的二羟基化合物选自：乙二醇，丙二醇，丁二醇，戊二醇，己二醇，辛二醇，新戊二醇，2-甲基-1,3- 丙二醇，环己烷二甲醇和二乙二醇。其它最好的多羟基化合物包括丙三醇，三羟甲基丙烷，也可采用己三醇。

羟烷基二或三（甲基）丙烯酸酯（组分 C）中烷基可含约2 ~ 28个碳原子且同样可为直链，环状，或支链，饱和或不饱和烷基，其中最好含2 ~ 12个碳原子。最好的一些（甲基）丙烯酸羟烷基酯可选自：（甲基）丙烯酸羟乙酯，羟丙酯和羟丁酯，以及下式的化合物：



其中 m 为1 或2 。

在制备本发明涂料组合物时，则各反应物浓度应使羟基总含量至少是大致含量相等。广义地讲，这意味着多羟基化合物加二羟烷基羧酸的二羟基化合物加（甲基）丙烯酸羟烷基酯的浓度足以使羟基与二异氰酸酯与二异氰酸酯之比达到至少约0.95：1,最好是达到至少1：1。更好的是使羟基过量。最好是使羟基与二异氰酸酯之比达到约1.05：1 至约0.95：1,更好的是达到1.02：1 ~ 约1：1。

羧酸多羟基化合物是本发明涂料组合物的重要组成部分，其用量最好是足以使未固化共聚物能够溶于碱性水溶液中或在其中溶胀。适宜的羧酸多羟基化合物的最低用量为约0.3 毫克当量酸/ 克反应物总量，最好是等于或大于0.5 毫克当量酸/ 克反应物总量。

如让反应混合物中的羧酸多羟基化合物的用量超过0.8 毫克当量酸/ 克反应物总量 (meq/g of T R), 则极性溶解度会更高。

最好的meq 酸/g of T R用量范围为约0.8 ~ 1.6meq酸/g of T R。

如果需制得适于与其它材料混用的高粘度产物，最好是使反应混合物中最低用量达到约1meq酸/g of T R，最好是约1 ~ 约1.6meq酸/g of T R。式3 中二元酸也可用来加至酸的毫克当量用量。

氨基甲酸酯二和三（甲基）丙烯酸酯的羧化带来的另一优点是可使紫外线光敏化合物与亲水树脂相混。而且，若改变氨基甲酸酯二和三（甲基）丙烯酸酯的羧基浓度，则可在某一程度上控制紫外线光敏化合物的亲水性。这样就可给具体树脂确定出亲水性。因此，如果想应用疏水性更高或亲水性更低的树脂，则可在氨基甲酸酯二和三（甲基）丙烯酸酯中采用低羧基浓度以提高与选定树脂的相容性。相反，如果想应用亲水树脂，则可提高羧基浓度，从而可使树脂和氨基甲酸酯二和三（甲基）丙烯酸酯以更大的浓度相混。反应混合物中羧酸多羟基化合物浓度原则上可使羧化多羟基化合物含量达到反应物总量（T R）的约5 ~ 约45%（重量），最好的是约5 ~ 约25%（重量），更好的是约12 ~ 约25%（重量）。

如果还包括特定的多羟基化合物，则在反应混合物中其用量可达到T R的约2 ~ 约18%（重量），最好是约2 ~ 约15%（重量）。

至于二异氰酸酯，则其适宜的用量可为T R的约30 ~ 约80%（重量），最好是约50 ~ 约75%（重量）。

反应混合物中（甲基）丙烯酸羟烷基酯的用量最低必须达到约0.50 meq 丙烯酸酯/g of T R以保证获得适宜的紫外线光敏性，适宜的用量范围为约0.5 ~ 约1.6meq丙烯酸酯/g of T R。而适宜的重量用量范围为T R的约5 ~ 约50%（重量），最好的是约10 ~ 约30%（重量）。

本发明羧化氨基甲酸酯二（和/或）三（甲基）丙烯酸酯共聚物涂料组合物的重均分子量原则上可为约500 ~ 约6500，最好的是约800 ~ 约3000，更好的是约1000 ~ 约2500（采用凝胶渗透色谱法对照标准的聚苯乙烯标准曲线而确定）。

在最好的实施方案中，本发明涂料组合物与粘合剂相混。为此所用树

脂的玻璃化温度 (T_g)最好应为约155 °C或更高,更好的是还应具有亲水性。高 (T_g)会改善耐温性能。可采用几种市售树脂。采用本发明羧化氨基甲酸酯二 (和/或) 三 (甲基) 丙烯酸酯特别是于有效地改变羧基浓度的情况下可获得相容混合物。为此可用的适宜树脂为苯乙烯/马来酸酐共聚物,特别是与低分子量醇部分酯化了的共聚物。市售苯乙烯/马来酸酐共聚物已用甲醇至丁醇的混合物所酯化。这些市售共聚物的分子量范围很广。这种树脂-粘合剂的分子量原则上应为约25000-约300000,更好的是约60000 ~ 约250000。最好是使所用共聚物中苯乙烯与马来酸酐之比达到约1 : 1 ~ 约2 : 1。最好的粘合剂 (T_g)范围为约155 °C ~ 约200 °C。

粘合剂用量原则上可为组合物总量的约85% ~ 约25% (重量),最好是约17~约60% (重量)。将羧化氨基甲酸酯二 (和/或) 三 (甲基) 丙烯酸酯涂料组合物与粘合剂混合应能使最终产物的玻璃化温度 (T_g)为约70 ~ 约190 °C。粘合剂酸值最好为约120 ~ 约280mg KOH/g粘合剂。当然也可采用具有上述分子量, T_g 和酸值的其它聚合物作为粘合剂并将其与本发明羧化氨基甲酸酯二 (和/或) 三 (甲基) 丙烯酸酯混用。适宜用作粘合剂的聚合物包括: 甲基丙烯酸甲酯-共甲基丙烯酸和甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸。

如果将本发明羧化氨基甲酸酯二 (和/或) 三 (甲基) 丙烯酸酯与上述粘合剂等其它物料或可加入的交联剂,染料,溶剂,颜料,光引发剂和防热剂等其它添加剂混用时,则紫外线光敏羧化涂料组分的浓度应达到组合物总重量的约10~约85% (重量),最好是约15~约75% (重量),更好的是约17~约60% (重量)。

最好的交联剂为 (甲基) 丙烯酸酯单体。如果想获得更高交联密度并进而改善耐溶剂性如耐二氯甲烷性能的组合物,则可采用交联剂。更好的交联剂为多官能 (甲基) 丙烯酸酯单体,这些多官能单体选自: 三羟甲基丙烷三 (甲基) 丙烯酸酯,三甲基丙烷乙氧基化三 (甲基) 丙烯酸酯,二

季戊四醇羟基五丙烯酸酯以及双三羟甲基丙烷四丙烯酸酯。

可采用的其它交联剂可选自：二乙烯基醚，丙烯酸化环氧化物，环氧树脂和氨基塑料树脂。最好是采用丙烯酸化环氧化物，因为用其可改善整体耐热性，耐溶剂性和整体粘附性。

如果将本发明羧化涂料组合物用作焊接掩膜，则可将组合物涂到适宜的基体上并干燥至无粘状态。再让已涂层基体经受约 $75 \sim 105 \text{ m J/sq.cm}$ 的紫外光照射而曝光成象，然后再用碱性水溶液显影。所用碱性水溶液最好为碳酸钾或碳酸钠。一般以此对该曝光成象涂层基体进行检验。

本发明涂料组合物应用时，有利的是必要时可很容易地用碱性水溶液溶脱剂将涂层溶脱并重新加工。溶脱剂或显影溶液中碱量很低，可采用含碱1%（重量）的溶液。如果想达到符合要求的成象质量，则可使本发明涂层后续经受 $3 \sim 5 \text{ J/sq.cm}$ 的紫外光固化。最好是接着进行 150°C 热固化并达到足够的固化时间。本发明组合物分辨率高，柔韧性好并且与金属粘结得牢。

以下实施例更详细地说明本发明。但必须注意到，这些实施例仅是举例说明本发明，因此不能理解为是对本发明的限制。除另有说明而外，所有份数和百分比均以重量计。

实施例1

本实施例说明可曝光成象涂料组合物的制备。

取一5 升圆底烧瓶，其中设置了机械搅拌装置，温度计，冷凝装置，气体入口和保温罩，然后向其中加入以下成份：236.0g（约4 克当量）1, 6-己二醇，268.0g（约4 克当量）二羟甲基丙酸，951.2g（约8.2 克当量）丙烯酸-2- 羟乙酯，0.23514g作游离基阻聚剂的吩噻嗪，783.8g作溶剂的N- 甲基-2- 吡咯烷酮和31.35g作催化剂的二月桂酸二丁基锡（T-12）。在干燥空气气封条件下进行搅拌并向混合物中添加1680.0g(约16克当量)三甲基己撑二异氰酸酯，其中分成等量的两份间隔30分钟加入。每次添加都会放热。采用冰水浴冷却以使反应温度保持在85℃以下，并在第二次添加三甲基己撑二异氰酸酯之后，将反应温度恒定在85℃下达10~12小时直至异氰酸酯红外吸收峰消失为止，这表明已完全反应。

实施例2

应用实施例1 制得的光敏涂料组合物制备可曝光成象的焊接掩膜。该焊接掩膜按如下方法制得：取一500 毫升圆底烧瓶，其中设置了搅拌装置，温度计，气体入口和冷凝装置，然后向其中加入以下成分：6.5g低分子量共聚物消泡剂，91.25g作溶剂的N- 甲基-2- 吡咯烷酮，82.0g 作粘合剂的酯化苯乙烯/ 马来酸酐共聚物。（所用树脂为孟山都公司产的 Scribe t 550）。搅拌混合物并于30分钟内加热到95℃以制得浑浊溶液。然后将温度降到70℃并随之向混合物中加入以下成份：0.004g作游离基聚合阻聚剂的吩噻嗪，77.5g 实施例1 制得的紫外光敏涂料组合物和9.0g绿色颜料。在通入干燥空气流对混合物进行气封的条件下，再加入含以下成分的预混溶液：47.8g 作交联剂的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（SR351），6.5g作光引发剂的异丙基噻吨酮（ITX）以及8.4g作光敏剂的对二甲基氨基苯甲

酸乙酯 (EPD)。

让上述成分在干燥空气气封条件下于70℃混合30分钟，之后将其倒入琥珀缸中。这样制得的焊接掩膜用于实施例3。

实施例3

采用实施例2 制得的组合物作涂料并借助75目聚酯单长丝筛网和硬度计硬度为70的夹层橡胶将其涂于两块尺寸为6 英寸×8 英寸的裸铜衬环氧树脂板上，涂层厚度为约2 密耳。将此湿涂层放入强制空气循环烘箱中于100 °C加热12分钟使其干燥成1.4 密耳的无粘膜。

将此干燥膜冷却至室温后，采用400 W水银蒸气灯以75mj/sq.cm. 的光强通过IPC (Institute for Interconnecting Packaging电子电路) N. B-25 负象曝光。该曝光膜然后手工放入1 % K_2CO_3 溶液中显影45秒钟，之后用清水冲洗。

这样可达到优良的IPC B-25 分辨率。

显影后让涂层板于3 J/sq.cm光强下固化，然后于150 °C下热烘烤1小时以进行后续固化处理。

之后将涂层板之一浸入二氯甲烷 ($MeCl_2$) 中达15分钟，涂膜上没有发现降解现象 (耐溶剂试验)。

用另一块板按ASTM D3359-78 的方法B进行网格粘附试验，结果并没有发现粘附损失。然后在此板上涂树脂助溶剂，之后以涂有焊接掩膜的一面移向260 ~275 °C的熔融焊料槽并保持10秒种。焊料槽试验之后，立即用1,1,1-三氯乙烷冲洗仍处于热状态下的涂层板。1 小时之后，以该板进行同样的网格粘附试验并且仍未发现粘附损失。

实施例4

采用类似于实施例1 所述的装置和操作方法，制得不同羧基含量的氨

基甲酸酯二丙烯酸酯齐聚物。样品4 不含羧基，而样品9 羧基含量最大。
制成的所有样品中均含80% 固体，每一样品的配方如下表1 。

表1

表中的略语如下：

DM P A= 二羟甲基丙酸

2 H E A= 丙酸酸2-羟乙酯

TMD I= 三甲基己撑二异氰酸酯

D T N= 二新癸酸二甲基锡

M- Pyrol= N- 甲基吡咯烷酮

eq. = 克当量

	样品4		样品5	
	eq.	重量(gms)	eq.	重量(gms)
1,6-己二醇	8	472	7.0	413.0
DM P A	-	-	1.0	67.0
2 H E A	8.1	939.6	8.2	951.2
TMD I	16	1680.0	16.0	1680.0
D T N	-	15.46	-	15.56
M- Pyrol	-	772.9	-	777.8
吩噻嗪	-	0.309	-	0.311

	样品6		样品7	
	eq.	重量(gms)	eq.	重量(gms)
1,6-己二醇	3.0	177.0	2.0	118.0
DM P A	5.0	335.0	6.0	402.0
2 H E A	8.2	951.2	8.2	951.2
T M D I	16.0	1680.0	16.0	1680.0
D T N	-	15.72	-	15.76
M- Pyrol	-	785.8	-	762.8
吩噻嗪	-	0.314	-	0.315

	样品8		样品9	
	eq.	重量(gms)	eq.	重量(gms)
1,6-己二醇	1.0	59.0	0	0
DM P A	7.0	469.0	8.0	536.0
2 H E A	8.2	951.2	8.2	951.8
T M D I	16.0	1680.0	16.0	1680.0
D T N	-	15.8	-	31.67
M- Pyrol	-	789.8	-	791.8
吩噻嗪	-	0.316	-	0.317

采用#6心轴以10rpm 转动的 Brookfield R V T粘度计于75 · F测定样品4 ~9 的粘度 (厘泊) 。

样品#	4	5	6	7	8	9
粘度	20400	22400	41600	44800	68800	86400

实施例5

使用羧化的氨基甲酸酯丙烯酸酯样品5 ~9 制备焊接掩膜。然后测试这些焊接掩膜性能并进行比较。可以用本例与下面的实施例6 和7 比较羧化氨基甲酸酯丙烯酸酯与含有未羧化氨基甲酸酯丙烯酸酯的掩膜的性能。

在此标为样品 D- H的焊接掩膜是采用实施例2 中介绍的装置和基本工艺步骤制备的。

下表中给出了各组分的量。

表2

样品 D- H的普通焊接掩膜配方

Modaflow(一种低分子量共聚物)	6.5
N- 甲基吡咯烷酮	91.25
苯乙烯/ 马来酸酐 (Scripset 550)	82.0
吩噻嗪	0.004
羧化氨基甲酸酯丙烯酸酯	77.5
绿颜料(9 G5)	9.0
异丙基噻吨酮	6.5
对- 二甲氨基苯甲酸乙酯	8.4
三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (S R351)	47.8

含羧基的焊接掩膜的性能综述

焊接掩膜 (样品号)	D	E	F	G	H
羧化氨基甲酸酯	5	6	7	8	9

按实施例3 中介绍的基本方法，用焊接掩膜样品 D- H涂敷裸露的镀铜环氧树脂板。然后测试这些板并进行评价。

感光速度：样品 D- H在75m J/cm²(毫焦耳/ 平方厘米) 条件下极佳

显影：在1 % 用于样品的 K₂C O₃ 水溶液中样品 D- H结果极好。

在1,1,1-三氯乙烷中，样品 D- H的显影结果很差。

粘结试验方法：A S T M- D3359-78 方法 B

(标度5 = 无粘结损失 标度0 = 完全粘结损失)

样品号	D	E	F	G	H
熔融焊接前的粘结	5	4-5	4-5	5	4-5
熔融焊接后的粘结	5	5	5	5	5

实施例6

根据实施例2 的介绍，按下述方法，用样品4 未羧化材料制备焊接掩膜组合物样品。

下列表中给出了组分及其用量。

表3

配方	焊接掩膜样品 A	焊接掩膜样品 B
(消泡剂)	1.10	1.30
N- 甲基吡咯烷酮	41.8	50.35
Scripset 550	30.68	36.50
吩噻嗪	0.0024	0.003
绿颜料(9 G5)	3.1	3.1
样品4	29.0	75.0
S R351	16.2	-
异丙基噻吨酮	2.25	3.0
E P D	3.1	4.0

为了便于按实施例3 的程序进行比较, 对各配方 (A和 B) 进行测试, 并用各配方涂敷裸露的镀铜环氧树脂板, 而且进一步评价。下面给出了结果:

	焊接掩膜样品 A	焊接掩膜样品 B
	-----	-----
	相容性有限	完全相分离
75 ° F时稳定性	1 个月	—
显影		

1 % K_2CO_3 水溶液	极 好	—
1,1,1-三氯乙烷	差	—

性能

耐二氯甲烷性能差，接触仅2 分钟便出现溶剂效应。

熔融焊接前粘结效果* 5

熔融焊接后粘结效果* 5

S R351 = 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯

I T X= 异丙基噻吨酮

E P D= 对- 二甲氨基苯甲酸乙酯

* 网格粘附：

A S T M- D3359-78 方法 B

标度5 = 无粘结损失

标度0 = 完全粘结损失

实施例7

同样为了比较的目的，使用样品4 制造一种光敏元件，然后对它在各种不同的溶剂中的显影情况进行评价。光敏元件（样品 C）的制法为：在50℃条件下，在装有搅拌器、气体入口、温度计和冷凝器的500 毫升圆底烧瓶中使表4 中列出的组分相混合。

下表给出了各成份的用量。

表 4

含有未羧化氨基甲酸酯二丙烯酸酯 (样品4)的焊接掩膜组合物 (样品

C)

配方	(克)
样品4 氨基甲酸酯二丙烯酸酯	122.5
Elvacite 2008	94.0
PM A	131.0
吩噻嗪	0.0044
Irgacure 651	6.2
无色结晶紫 (Leuco Crystal Violet) (染料)	0.2

显影

于1,1,1-三氯乙烷中	极 好
于1 % K_2CO_3 水溶液中	无显影

上面出现的缩写词义为:

Elvacite 2008= 聚甲基丙烯酸甲酯 (M. W. = 79 000)

PM A= 丙二醇单甲醚乙酸酯

Irgacure 651 = 2,2-二甲氧基-2- 苯基苯乙酮。

该未羧化氨基甲酸酯二丙烯酸酯 (样品4)与苯乙烯/马来酸酐树脂 (scripset 550) 的相容性非常有限。该未羧化氨基甲酸酯二丙烯酸酯与苯乙烯/马来酸酐树脂的均匀混合物仅能维持相对较短的时间 (少于1个月),而且仅当氨基甲酸酯二丙烯酸酯与该树脂之比小于1时才有得到这种均匀混合物的可能。该比例上升时,会出现相分离 (样品 B)。

然而,羧化氨基甲酸酯二或三 (甲基)丙烯酸酯可具有各种不同的羧基浓度,这使它可以在按任意的比例与苯乙烯/马来酸酐树脂和其它粘合剂树脂混合时都具有可混性和相容性。其结果是产物具有很长的贮存期,极好的均匀性,且其性能的效果极好。

实施例8

采用实施例1中介绍的基本工艺方法和装置制备羧化氨基甲酸酯三丙烯酸酯样品。

下表给出了各三丙烯酸酯样品的具体成份。

表5

	样品10		样品11	
	-----		-----	
	(克当量)	(重量, 克)	(克当量)	(重量, 克)
1,6-己二醇	2.0	118.0	-	-
Tone 0301	-	-	4.0	400.0
Glycerol DM P A	2.0	61.4	-	-
DM P A	4.0	268.0	4.0	268.0
2 H E A	8.1	939.6	-	-
Tone M-100	-	-	8.2	2820.8
TMD I	16.0	1680.0	-	-
I P D I	-	-	16.0	1777.6
D T N	-	-	-	52.66
T-12	-	30.67	-	-
M- Pyrol	-	766.8	-	1316.6
吩噻嗪	-	0.23	-	0.395

上表中用的缩略词的词义为：

Tone 0301= 分子量为300 的聚己内酯三醇

Tone M-100= 活性的丙烯酸酯己内酯

I P D I= 异佛尔酮二异氰酸酯

= 1-异氰酸基-3- 异氰酸基- 甲基-3,5,5- 三甲基环己烷

然后分别用产物样品10和11制备焊接掩膜样品 I和 J。

采用实施例2 中介绍的基本工艺方法和装置制备焊接掩膜。

表6

以羧化的氨基甲酸酯三丙烯酸酯为基质的焊接掩膜组合物

配方	样品 I	样品 J
Modaflow	1.10	1.10
N- 甲基吡咯烷酮	41.8	41.8
Scripset 550	30.68	30.68
吩噻嗪	0.0024	0.0024
(样品10)	29.0	-
(样品11)	-	29.0
绿颜料 9 G5	3.1	3.1
I T X	2.25	2.25
E P D	3.10	3.10
S R351	16.2	16.2
显影性能		
于1 % (重量) K_2CO_3 水溶液中	优	优
耐二氯甲烷性能	6分钟 (良好)	8分钟 (良好)

〔测试方法：将样品在溶剂中浸泡一定时间（表中给出的时间）然后进行评价，若未发现溶剂效应则评为良好，若发现有溶剂效应则评价为差〕

网格粘附—A S T M- D3359-78 方法 B

标度5 = 无粘附损失

标度0 = 完全粘附损失

	(样品 I)	(样品 J)
熔融焊接前的粘附	5	4
熔融焊接后的粘附	5	3

上述试验中所用的板是按实施例3 介绍的工艺方法用样品 I和 J制备的。