



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113597123 B

(45) 授权公告日 2025.02.14

(21) 申请号 202110700960.9
 (22) 申请日 2016.06.02
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 113597123 A
 (43) 申请公布日 2021.11.02
 (30) 优先权数据
 62/170,713 2015.06.04 US
 (62) 分案原申请数据
 201680038043.6 2016.06.02
 (73) 专利权人 科迪华公司
 地址 美国加利福尼亚州纽瓦克
 (72) 发明人 摩西·夫伦克尔 纳瓦·什帕斯曼
 (74) 专利代理机构 北京坦路来专利代理有限公司 11652
 专利代理师 索翌

(51) Int.Cl.
 H05K 3/06 (2006.01)
 G03F 7/00 (2006.01)
 C23F 1/18 (2006.01)
 C23F 1/02 (2006.01)
 C09D 11/54 (2014.01)
 (56) 对比文件
 US 2012045583 A1,2012.02.23
 EP 1125760 A1,2001.08.22
 US 6579660 B1,2003.06.17
 CN 107710070 A,2018.02.16
 US 2005227492 A1,2005.10.13
 审查员 余申

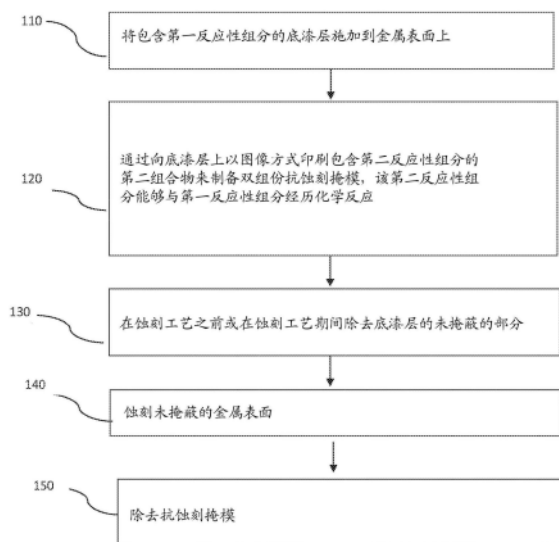
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

用于在金属表面上产生抗蚀刻图案的方法及其组合物

(57) 摘要

提供了用于在金属表面上形成抗蚀刻掩模的方法和组合物。该方法可以包括将包含第一反应性组分的组合物施加到金属表面上以形成底漆层；以及通过非击打式印刷工艺在所述底漆层上以图像方式印刷包含第二反应性组分的另一种组合物，以产生抗蚀刻掩模，其中当第二组合物的液滴接触底漆层时，反应性组分经历化学反应，从而使液滴固定。该组可以包括包含固定反应性组分的第一液体组合物和包含抗蚀刻反应性组分的第二液体组合物，其中固定反应性组分和抗蚀刻反应性组分能够经历化学反应以形成不溶于水中且不溶于酸性蚀刻溶液中的双组分材料。



1. 一种产生抗蚀刻图案的方法,包括:
将包含第一反应性聚合物组分的第一液体组合物施加到金属表面上;以及
通过非击打式印刷工艺印刷包含第二反应性聚合物组分的第二液体组合物,以产生图案化的抗蚀刻掩模,
其中当所述第二液体组合物接触所述第一液体组合物时,所述第二反应性聚合物组分与所述第一反应性聚合物组分经历化学反应,从而形成抗蚀刻掩模,和
施加所述第一液体组合物是通过非击打式印刷完成的。
2. 根据权利要求1所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中所述第一反应性聚合物组分和所述第二反应性聚合物组分是水溶性的,并且所述化学反应产生不溶于水中且不溶于酸性蚀刻溶液中的双组分材料。
3. 根据权利要求1所述的产生抗蚀刻图案的方法,还包括:
除去所述第一液体组合物中不参与所述化学反应的部分;和
使用金属蚀刻溶液进行蚀刻工艺以除去未通过所述抗蚀刻掩模覆盖的暴露的金属部分。
4. 根据权利要求3所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中除去所述第一液体组合物的所述部分和进行所述蚀刻工艺是同时进行的。
5. 根据权利要求1所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中所述第一反应性聚合物组分和所述第二反应性聚合物组分中的一种包含以下中的至少一种:聚乙烯亚胺、二价金属盐、酸、乙烯基吡咯烷酮的杂聚物、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰基氨基丙基月桂基二甲基氯化铵、聚季胺类、呈天然形式或作为铵盐的聚胺类、或其任何混合物。
6. 根据权利要求1所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中所述第一反应性聚合物组分和所述第二反应性聚合物组分中的一种包含以下中的至少一种:丙烯酸酯、苯乙烯丙烯酸酯、磷酸酯、磺酸酯及其任何混合物。
7. 一种用于在金属层上施加根据权利要求1所述的产生抗蚀刻图案的方法获得的抗蚀刻掩模的两部分油墨组合物组,包括:包含水溶性的第一反应性聚合物组分的第一液体组合物;和
包含水溶性的第二反应性聚合物组分的第二液体组合物,
其中所述第一反应性聚合物组分和所述第二反应性聚合物组分能够经历化学反应以形成不溶于水中且不溶于酸性蚀刻溶液中的双组分材料。
8. 根据权利要求7所述的两部分油墨组合物组,其中所述第一反应性聚合物组分包含以下中的至少一种:聚乙烯亚胺、二价金属盐、酸、乙烯基吡咯烷酮的杂聚物、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺、甲基丙烯酰基氨基丙基月桂基二甲基氯化铵、聚季胺、呈天然形式或作为铵盐的聚胺、或其任何混合物。
9. 根据权利要求7所述的两部分油墨组合物组,其中所述第二反应性聚合物组分包含以下中的至少一种:丙烯酸酯、苯乙烯丙烯酸酯、磷酸酯、磺酸酯及其任何混合物。
10. 一种产生抗蚀刻图案的方法,包括:
将包含第一反应性组分的第一水性组合物沉积到基底的金属层上;
在沉积的第一水性组合物的选定部分上,沉积包含第二反应性组分的第二水性组合物,以通过第一反应性组分和第二反应性组分之间的化学反应,形成图案中的双组分材料

掩模,以保护金属层的选定区域;

沉积蚀刻溶液,以除去不受双组分材料掩模保护的区域中的金属层;和
在沉积蚀刻溶液后,除去双组分材料掩模。

11. 根据权利要求10所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中所述第一反应性组分和所述第二反应性组分中的一种包含阳离子组分,并且所述第一反应性组分和所述第二反应性组分中的另一种包含阴离子组分。

12. 根据权利要求11所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中:

所述阳离子组分包括聚乙烯亚胺,聚季胺类,长链季胺类,或聚叔胺类,和所述阴离子组分包括丙烯酸酯类,苯乙烯丙烯酸酯类,磷酸酯类或磺酸酯类。

13. 根据权利要求11所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中所述阳离子组分和所述阴离子组分中的至少一种包括聚合物。

14. 根据权利要求10所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中所述双组分材料掩模不溶于水和所述蚀刻溶液中的至少一种。

15. 一种产生抗蚀刻图案的方法,包括:

将包含第一反应性组分的第一水性组合物沉积到基底的金属层上;

干燥第一水性组合物;

在干燥的第一水性组合物的选定部分上,沉积包含第二反应性组分的第二水性组合物,以通过第一反应性组分和第二反应性组分之间的化学反应,形成图案中的双组分材料掩模,以保护金属层的选定区域;和

沉积蚀刻溶液,以除去不受双组分材料掩模保护的区域中的金属层。

16. 根据权利要求15所述的产生抗蚀刻图案的方法,还包括除去沉积在所述金属层上的不经历所述化学反应的第一水性组合物的一种或多种附加组分。

17. 一种产生抗蚀刻图案的方法,包括:

将包含第一反应性组分的第一水性组合物沉积到基底的金属层上;

在沉积的第一水性组合物的选定部分上,沉积包含第二反应性组分的第二水性组合物,以通过第一反应性组分和第二反应性组分之间的化学反应,形成图案中的双组分材料掩模,以保护金属层的选定区域;和沉积蚀刻溶液,以除去不受双组分材料掩模保护的区域中的金属层,并除去沉积在金属层上的不经历化学反应的第一水性组合物的一种或多种附加组分。

18. 根据权利要求17所述的产生抗蚀刻图案的方法,还包括在沉积所述蚀刻溶液之后,除去所述双组分材料掩模。

19. 根据权利要求17所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中沉积所述第一水性组合物和所述第二水性组合物中的一种或两种包括非击打式印刷。

20. 根据权利要求17所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中沉积所述第一水性组合物和所述第二水性组合物中的一种或两种包括喷墨印刷。

21. 根据权利要求17所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中,所述金属层包括铜。

22. 根据权利要求17所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中所述第二水性组合物还包含染料。

23. 根据权利要求17所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中:

第一反应性组分包括第一反应性聚合物,并且第二反应性组分包括第二反应性聚合物;

第一和第二反应性聚合物中的一种包含阳离子组分;

第一和第二反应性聚合物中的另一种包含阴离子组分;并且所述阳离子和阴离子组分之间发生化学反应。

24. 一种产生抗蚀刻图案的方法,包括:

将包含第一反应性组分的第一水性组合物沉积到基底的金属层上;

在沉积的第一水性组合物的选定部分上,沉积包含第二反应性组分的第二水性组合物,以通过第一反应性组分和第二反应性组分之间的化学反应,形成图案中的双组分材料掩模,以保护金属层的选定区域;和

沉积蚀刻溶液,以除去不受双组分材料保护的区域中的金属层,其中:

第一反应性组分包括第一反应性聚合物,并且第二反应性组分包括第二反应性聚合物;

第一和第二反应性聚合物中的一种包含阳离子组分;

第一和第二反应性聚合物中的另一种包含阴离子组分;并且在所述阳离子和阴离子组分之间发生化学反应,并且

第一反应性聚合物包括聚乙烯亚胺,乙烯基吡咯烷酮的杂聚物,聚季胺,和天然形式或铵盐形式的多胺中的一种或多种。

25. 根据权利要求24所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中所述第二反应性聚合物包括丙烯酸酯和苯乙烯丙烯酸酯中的一种或两种。

26. 根据权利要求24所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中沉积所述第一水性组合物包括将所述第一水性组合物作为连续涂层沉积在所述金属层上。

27. 根据权利要求24所述的产生抗蚀刻图案的方法,其中在干燥状态下,所述双组分材料掩模的厚度范围为0.01 μm 至12 μm 。

用于在金属表面上产生抗蚀刻图案的方法及其组合物组

发明领域

[0001] 本发明的实施方案涉及通过直接在金属层上施加抗蚀刻掩模来在金属表面例如印刷电路板 (PCB) 上制造导电图案。

[0002] 背景

[0003] 印刷电路板 (PCB) 在大多数电子产品中被广泛使用。PCB 的制造被认为比使用诸如点对点构建 (point-to-point construction) 的其他布线方法更便宜、更快速且更准确。但是, 存在对更简单且更具成本效益的制造工艺的持续寻找, 该制造工艺将保持高质量并且将能够根据特定的要求生产 PCB, 包括具成本效益的较小批次的制造、具有高生产量的较大批次的制造、按需求的电路板的制造、具有较密集的布线的电路板的制造、具有较细的线的电路板的制造以及其他。

[0004] PCB 制造中的布线图案通常通过减法 (subtractive method) 来完成, 所述减法包括从层压到绝缘材料板的铜层除去铜, 仅留下所需的铜线 (也被称为图案或图像) 作为导电路径。该工艺包括在铜层上施加抗蚀刻掩模 (etch-resist mask) 并且通过蚀刻工艺除去暴露的铜部分。用于制备抗蚀刻掩模的目前常用的方法包括用感光性抗蚀刻物质 (一般为 UV 光敏性物质) 涂覆铜层; 使用例如照相绘图仪 (photo plotter) 或激光绘图仪制备光掩模; 将层暴露于 UV 辐射以固化并且将所暴露的区域固定为在铜层之上的图案; 以及通过化学显影除去未暴露的抗蚀刻物质。直到那时, 可以通过蚀刻未掩蔽的铜部分, 接着通过用于除去抗蚀刻掩模的剥离工艺, 产生布线图案。布线图案覆盖了电路板表面的大约 25%。然而, 在生产过程中, 整个板用感光性抗蚀刻物质涂覆, 随后使布线图案暴露于 UV 辐射或其他辐射以形成抗蚀刻掩模。剩余的感光性抗蚀刻物质被洗掉。

[0005] 抗蚀刻图案还可以通过加法 (additive method) 例如通过非击打式印刷 (例如喷墨印刷) 被施加在铜层上。传统的喷墨材料具有相对低的粘度, 并且因此当墨滴将撞击非吸收表面例如铜表面时, 通常发生液滴的不受控制的扩散以及其他现象例如聚集、聚结和广泛的网点增大。因此, 印刷图案可能表现出分辨率降低、细节不足、组成图案的线宽不一致、线边缘平滑度差、邻近的导线之间的短路以及图案线的断开。

附图简述

[0006] 被视为本发明的主题被特别地指出并且在说明书的结论部分中被明确地要求保护。然而, 当与附图一起阅读时, 通过参考以下详细描述, 本发明 (关于组织和操作方法两者) 与其目的、特征、和优点一起可以被最好地理解, 在附图中:

[0007] 图1是根据本发明的一些实施方案的用于生产抗蚀刻掩模的方法的流程图; 和

[0008] 图2是有助于理解根据本发明的实施方案的用于生产抗蚀刻掩模的方法的图示。

[0009] 将理解的是, 为了简单且清楚阐明, 在附图中示出的元件不一定按比例绘制。例如, 为了清楚, 元件中的某些的尺寸可以相对于其他元件被放大。此外, 在认为合适的情况下, 参考数字可以在附图中被重复以指示相应的或类似的元件。

[0010] 概述

[0011] 本发明的实施方案涉及通过非击打式印刷在金属层上形成或施加抗蚀刻掩模的方法。该方法可以包括：将包含第一反应性组分的第一液体组合物施加到金属表面上以形成底漆层；以及通过非击打式印刷工艺在所述底漆层上以图像方式印刷包含第二反应性组分的第二液体组合物以根据预定图案产生抗蚀刻掩模，其中当第二液体组合物的液滴接触底漆层时，第二反应性组分与第一反应性组分经历化学反应，从而使所述液滴固定。

[0012] 本发明的实施方案涉及用于在金属层上施加抗蚀刻掩模的两部分油墨组合物组 (two-part ink composition set)。该组可以包括包含固定反应性组分 (fixating reactive component) 的第一液体组合物和包含抗蚀刻反应性组分的第二液体组合物，其中固定反应性组分和抗蚀刻反应性组分能够经历化学反应以形成不溶于水中且不溶于酸性蚀刻溶液中的双组分材料。

详细描述

[0013] 在以下详细描述中，大量具体的细节被陈述以便提供本发明的完全的理解。然而，本领域技术人员将理解本发明可以在没有这些具体细节的情况下被实践。在其他例子中，熟知的方法、程序和组分未被详细地描述，以便不使本发明模糊。

[0014] 本发明的实施方案涉及通过非击打式印刷例如通过喷墨印刷在金属层上形成或施加抗蚀刻掩模的方法。该方法的实施方案可以适用于例如印刷电路板 (PCB) 的制造。根据本发明的实施方案的在金属表面上施加抗蚀刻掩模的方法可以包括：将包含第一反应性组分的第一液体组合物施加到该表面上以形成底漆层，之后在底漆层上印刷包含第二反应性组分的第二液体组合物，以根据预定图案产生抗蚀刻掩模。根据本发明的实施方案，第二反应性组分与第一反应性组分经历化学反应，以产生不溶于水中且不溶于蚀刻溶液中的双组分材料。双组分材料相对于单独的组分具有增大的粘度，并且在撞击底漆层时该反应引起第二组合物的液滴的固定。

[0015] 金属层可以是层压到绝缘非导电基板上的铜层。为了便于解释，下面的描述涉及铜表面。应该认识到，其他金属表面，例如铝表面、不锈钢表面、金表面以及其他表面也同样适用于本发明的实施方案。

[0016] 根据本发明的实施方案，可以通过向金属层上连续施加两种液体组合物来形成抗蚀刻掩模，每种液体组合物包含可以与另一种组合物中所含的另一种反应性组分经历化学反应的反应性组分。化学反应的产物被称为双组分材料。组合物中的每一种都是水溶性的，并且双组分反应产物材料不溶于水也不溶于蚀刻溶液。也就是说，双组分反应产物材料既不是水溶性的也不溶于用于蚀刻金属层的蚀刻溶液中。根据一些实施方案，蚀刻溶液可以是酸性蚀刻溶液，诸如例如氯化铜和过氧化氢的混合物。

[0017] 根据一些实施方案，组合物中的至少一种可以包含多于一种反应性组分，该多于一种反应性组分可以与另一种组合物中的一种或更多种反应性组分经历化学反应。根据本发明的实施方案，组合物中的一种可以包含多价基团和/或聚阳离子基团和/或多价无机阳离子，并且可以用作固定组合物。另一种组合物可以包含聚阴离子基团并且可以用作抗蚀刻组合物。在一些实施方案中，在蚀刻工艺之前除去含有固定组合物的层可能不是必需的，并且该层在蚀刻工艺期间被除去。

[0018] 例如，固定反应性组分的非限制性的列表可以包括聚乙烯亚胺、二价盐、乙烯基吡

咯烷酮的杂聚物以及其他。

[0019] 根据本发明的实施方案,可以通过喷墨印刷或任何其他印刷或涂覆方法将第一组合物作为均匀层或以图像形式施加到铜表面上。使用非击打式印刷方法例如通过喷墨印刷来印刷第二组合物以形成期望的布线图案。当第二组合物的液滴撞击在金属表面之上的底漆层时,在两种反应性组分之间经历的化学反应(即多价的和/或聚阳离子的基团或多价阳离子与聚阴离子反应)引起第二组合物的粘度的瞬时相对大的增加,这防止了液滴的不受控制的扩散。液滴被固定或凝固而不在表面上扩散。根据本发明的实施方案,第一组合物的反应性组分可以是固定组分,其在与第二组合物的第二组分反应时将印刷图案化学地固定到基底。第二组合物的反应性组分可以是抗蚀刻组分。这样的组分可以包括例如阻止酸蚀刻的酸性抗蚀刻物质。在一些实施方案中,固定组分可能能够粘附到金属层,以确保在蚀刻工艺期间抗蚀刻掩模将保持附着到金属层。根据其他实施方案,第一组合物的反应性组分可以是抗蚀刻组分,并且第二组合物的反应性组分可以是固定组分。

[0020] 可以使用非击打式印刷或任何其他已知的涂覆方法将包含固定组分的组合物施加到金属表面上作为底漆层,以形成均匀的或图案化的层。然后通过非击打式印刷以图像方式施加包含抗蚀刻组分的组合物以形成抗蚀刻掩模。在一些实施方案中,可以将酸溶液添加到第一组合物以使固定材料活化。

[0021] 可选择地,根据本发明的一些实施方案,可以使用非击打式印刷或任何其他已知方法将包含抗蚀刻组分的组合物施加到金属表面上作为底漆层,以形成均匀的或图案化的层。然后通过非击打式印刷以图像方式施加包含固定组分的组合物以形成抗蚀刻掩模。为了便于解释,下面的描述主要涉及其中将固定组合物直接施加在金属表面之上并且将抗蚀刻组合物沉积在所形成的固定层上的实施方案。然而,应理解的是,下面的描述还涉及其中沉积组合物的顺序被颠倒的实施方案。

[0022] 本发明的一些实施方案可以涉及用于在金属表面上施加抗蚀刻掩模的两部分油墨组合物组。该组可以包括两种溶液,每种溶液储存在不同的容器(例如,两种水溶液)中,第一溶液可以包括固定组分,并且第二溶液可以包括抗蚀刻组分。第一溶液中的固定组分和第二溶液中的抗蚀刻组分可以彼此反应以形成抗蚀刻的不溶性组合物,其既不溶于水也不溶于蚀刻溶液并且具有对金属例如铜的良好粘附性。

[0023] 参照图1,图1是根据本发明的一些实施方案的生产导电图案的方法的流程图,并且参照图2,图2图示了图1的工艺。根据本发明的实施方案,如框110所阐明的,在一些实施方案中,该方法可以包括在金属表面上形成底漆层。底漆层(例如,图2的层230)可以通过将包含第一反应性组分的第一液体组合物施加到被层压至电绝缘基底(例如图2的基底210)的金属表面(例如,图2的表面220)上来形成。第一组合物的反应性组分可以是水溶性固定组分,并且可以包括反应性阳离子基团,例如聚阳离子或多价阳离子。阳离子反应性组分可能能够粘附到金属表面,例如铜表面。在一些实施方案中,施加第一液体组合物可以通过任何工业涂覆方法来进行。

[0024] 阳离子反应性组分的非限制性实例可以包括聚酰胺例如以各种pH水平的聚乙烯亚胺、聚季胺类、长链季胺类、聚叔胺类,以及多价无机阳离子例如镁阳离子、锌阳离子、钙阳离子、铜阳离子、铁阳离子和亚铁阳离子。可以将聚合物组分作为可溶性组分或以乳液形式引入到制剂中。可以使用包括但不限于喷墨印刷、喷涂、计量棒涂覆(metering rod

coating)、辊涂、浸涂以及其他的任何合适的印刷或涂覆方法将底漆层施加到金属表面。底漆层可以是均匀的或图案化的。

[0025] 在一些实施方案中,底漆层可以是大体上覆盖整个金属表面的连续层。可选择地,底漆层可以根据所需图案以图像方式印刷。该图案可以通过非击打式印刷例如通过喷墨印刷来施加。所需图案可以是例如PCB的铜布线。

[0026] 如框120所图示,在一些实施方案中,该方法可以包括通过非击打式印刷工艺将包含第二反应性组分的第二液体组合物印刷在底漆层上。使用例如喷墨打印机以图像方式进行印刷,以将根据预定图案的抗蚀刻掩模形成到金属表面上。在第二液体的印刷过程中,金属表面可以被加热至高温以进一步改善印刷质量。典型的表面温度可以在25°C和高至80°C的范围内。第二液体组合物包含第二反应性组分,所述第二反应性组分可以与底漆层中所含的第一反应性组分经历化学反应,以在接触或撞击底漆层时使第二组合物的液滴固定。化学反应的产物是这样的材料,该材料具有比第一组合物和第二组合物中的每一种大体上更高的粘度,并且在水和蚀刻溶液中是不溶的。不溶性抗蚀刻图案可以具有至少0.01微米的干层厚度。在一些实施方案中,印刷图案的厚度可以是至多12微米。

[0027] 在一些实施方案中,第二组合物的反应性组分可以是水溶性的并且可以包括反应性阴离子基团。阴离子反应性组分的非限制性实例可以包括pH高于7.0的至少一种阴离子聚合物(以碱形式)。阴离子聚合物可以选自以其溶解盐形式的丙烯酸类树脂和苯乙烯丙烯酸类树脂。阴离子聚合物可以选自以其溶解盐形式例如钠、铵或胺中和的形式以及以聚合物乳液或分散体形式的磺酸树脂。聚合物组分可以作为可溶性组分或以乳液形式被引入到制剂中。可选择地,在一些实施方案中,该方法可以包括施加抗蚀刻组合物以形成底漆层,第二层可以通过使用非击打式印刷方法以图像式的图案印刷固定组合物来形成。

[0028] 如框130所图示,在一些实施方案中,该方法可以包括除去底漆层的暴露的或未掩蔽的部分,该底漆层可以是含有阳离子组分的固定层、或者可选择地在其他实施方案中是含有聚阴离子反应性组分的抗蚀刻层。如果第一层是固定层,则在一些实施方案中,固定组合物可以在蚀刻过程中被洗掉。第一层的暴露部分可以主要包括反应性组分,并且可以简单地通过将板浸入水中而被容易地洗掉,而由第一反应性材料和第二反应性材料的化学反应形成的抗蚀刻掩模是不溶的并且保持附着到金属表面。

[0029] 如框140所图示,该方法的实施方案可以包括蚀刻金属表面。例如,可以通过铜蚀刻(例如,酸性铜蚀刻)溶液蚀刻掩蔽的铜板以除去未掩蔽的铜部分。如框150所图示,然后除去抗蚀刻掩模。例如,在PCB制造中,当除去抗蚀刻掩模时,可能露出附着到绝缘板210的表面的导电铜线的预定布线图案。

实施例

[0030] 使用Epson stylus 4900喷墨打印机,将示例性抗蚀刻组合物(如本文中描述的第二组合物)印刷在厚度为1/20z、1/30z和10z的FR4覆铜板上。在一些情况下,首先使用Epson stylus 4900喷墨打印机、用固定组合物(如本文中描述的第一组合物)涂覆铜,形成固定层,在该固定层上根据预定图案选择性地印刷抗蚀刻组合物。在下面的描述中,%(w/w)是相对于组合物重量的按重量百分比计的物质浓度的量度。使用包含由Amza[pernix 166]提供的浓度(strength)为42°波美的氯化铁蚀刻剂溶液的蚀刻剂浴将未被暴露抗蚀剂的区

域保护的铜蚀刻掉。蚀刻在由Walter Lemmen GMBH提供的Spray Developer S31中在35°C的温度进行3分钟。抗蚀刻掩模通过以下被剥离：在25°C的温度将蚀刻的板浸入1% (w/w) 的NaOH水溶液中，然后用水洗涤FR4铜板并且在25°C通过空气干燥。在一些实验中，还使用包括高级蚀刻单元和超级蚀刻单元的工业蚀刻单元（由Universal或Shmidt制造的，其包含用于蚀刻未保护的铜的氯化铜溶液）来蚀刻铜板。

[0031] 实施例1-在未涂覆的铜FR4板的上面印刷的抗蚀刻组合物（比较数据）。抗蚀刻组合物（第二组合物）用10%丙二醇和1% (w/w) 2-氨基-2-甲基丙醇、由BYK提供的0.3% (w/w) 的BYK 348和2% (w/w) 的Bayscript BA Cyan来制备。将这些材料溶解在含有24%作为阴离子反应性组分的Joncryl 8085苯乙烯丙烯酸类树脂溶液的水中。使用Epson stylus 4900喷墨打印机，将抗蚀刻组合物印刷在厚度为1/20z的FR4覆铜板上以产生抗蚀刻掩模。干的抗蚀刻掩模的厚度是5微米。

[0032] 目视检查抗蚀刻掩模，并且印刷图案表现出非常差的印刷质量，具有极其差的边缘清晰度、线断裂以及线之间的严重短路。

[0033] 实施例2-抗蚀刻组合物如实施例1中详述地来制备。底漆或固定组合物被制备为以下的混合物的水溶液：由BASF提供的10% (w/w) LUPASOL PR8515（作为阳离子反应性组分的聚乙烯亚胺）、10% (w/w) 丙二醇、10%正丙醇和由Evonik Industries提供的0.3% (w/w) TEGO 500（抑制泡沫的基底润湿添加剂）。

[0034] 使用Epson stylus 4900喷墨打印机涂覆FR4铜板。将涂覆的板在室温放置干燥，得到覆盖整个表面而没有任何晶体形成的具有0.3 μ m的厚度的干层的完全透明的均匀涂层。使用Epson stylus 4900喷墨打印机，将抗蚀刻组合物印刷在涂覆的铜板上并且在80°C干燥，以产生双组分抗蚀刻掩模。目视检查抗蚀刻掩模，显示比实施例1好的印刷质量，但是仍显示相对差的印刷质量，具有变宽的线，以及线之间的短路。蚀刻未掩蔽的铜和除去抗蚀刻掩模如上面详述地进行。蚀刻工艺之后产生的布线图案具有与抗蚀刻掩模相同的图像，具有相同的变宽的线，以及线之间的短路。应注意的是，对于某些应用，如由实施例2所展现出的印刷质量可能是足够的。

[0035] 实施例3-抗蚀刻组合物如实施例1中详述地来制备。固定组合物如实施例2中详述地来制备，除了用含有13% (w/w) 浓HCl的0.3% (w/w) TEGO 500代替0.3% (w/w) TEGO 500。

[0036] 如实施例2中详述的，使用Epson stylus 4900喷墨打印机、用固定组合物涂覆FR4铜板，并且在干燥后形成如实施例2中详述的涂层。类似于实施例2，将抗蚀刻组合物喷墨印刷在涂覆的铜板上并且在80°C干燥，以产生双组分抗蚀刻掩模。抗蚀刻图案表现出高的印刷质量，具有厚度为低至2毫米的清晰的细线，细线具有尖锐的边缘并且没有线断裂。蚀刻未掩蔽的铜和除去抗蚀刻掩模如上面详述地进行。通过蚀刻和剥离工艺产生的布线图案表现出清晰的图案，具有宽度为低至15微米的细线，细线具有尖锐的边缘并且没有线断裂。

[0037] 实施例4-双组分反应，在涂覆有含有盐酸(HCl)的反应性阳离子组合物的铜表面上印刷的抗蚀刻组合物。抗蚀刻组合物如实施例1详述地来制备。固定组合物被制备为以下的混合物的水溶液：10% (w/w) Styleze W-20（由ISP提供的，作为20%聚合物水溶液）、0.1%BYK 348和13% (w/w) 浓HCl。

[0038] 使用Mayer棒用固定组合物覆盖FR4铜板以产生厚度为0.4 μ m的干层。将涂覆的板放置干燥，得到在整个铜表面上的没有晶体形成的完全透明的涂层。类似于实施例2，将抗

蚀刻组合物喷墨印刷在涂覆的铜板上并且在80℃干燥,以产生双组分抗蚀刻掩模。

[0039] 抗蚀刻图案表现出清晰的高印刷质量以及低至2毫米的细线,该细线包含尖锐的边缘并且没有线断裂。未被抗蚀刻组合物覆盖的固定层的残留物通过在25℃的温度将板浸泡在水中持续2分钟来洗涤并且在80℃干燥。蚀刻暴露的铜和除去抗蚀刻掩模如上面详述地进行。板上的布线图案表现出具有低至2毫米的宽度的清晰的细线,其包含尖锐的边缘并且没有线断裂。

[0040] 实施例5-双组分反应,在涂覆有含有盐酸(HCl)的反应性阳离子组合物的铜表面上印刷的抗蚀刻组合物。抗蚀刻组合物如实施例1中详述地来制备。固定组合物被制备为以下的混合物的水溶液:10% (w/w) Lupasol HF (由BASF提供的,作为56%聚合物水溶液)、0.1%的含有13% (w/w) 浓HCl的BYK 348。

[0041] 使用Mayer棒用固定组合物覆盖FR4铜板以产生厚度为1 μ m的干层。将涂覆的板放置干燥,得到在整个铜表面上的没有晶体形成的完全透明的涂层。类似于实施例2,将抗蚀刻组合物喷墨印刷在涂覆的铜板上并且在80℃干燥,以产生双组分抗蚀刻掩模。

[0042] 抗蚀刻图案表现出清晰的高印刷质量,以及低至2毫米的细线,该细线包含尖锐的边缘并且没有线断裂。未被抗蚀刻组合物覆盖的固定层的残留物通过在25℃的温度将板浸泡在水中持续3分钟来洗涤并且在80℃干燥。蚀刻暴露的铜和除去抗蚀刻掩模如上面详述地进行。板上的布线图案表现出具有低至2毫米的宽度的清晰的细线,该细线包含尖锐的边缘并且没有线断裂。

[0043] 实施例6-双组分反应:在涂覆有含有盐酸(HCl)的反应性阳离子组合物的铜表面上印刷的抗蚀刻组合物。抗蚀刻组合物如实施例1中详述地来制备。固定组合物被制备为以下的混合物的水溶液:10% (w/w) Lupasol PN50 (由BASF提供的,作为49%聚合物水溶液)、0.1%的含有13% (w/w) 浓HCl的BYK 348。

[0044] 使用Mayer棒用固定组合物覆盖FR4铜板以产生厚度为1 μ m的干层。将涂覆的板放置干燥,得到在整个铜表面上的没有晶体形成的完全透明的涂层。类似于实施例2,将抗蚀刻组合物喷墨印刷在涂覆的铜板上并且在80℃干燥,以产生双组分抗蚀刻掩模。

[0045] 抗蚀刻图案表现出清晰的高印刷质量,以及低至2毫米的细线,该细线包含尖锐的边缘并且没有线断裂。固定层的残留物如实施例5中详述地处理。蚀刻暴露的铜和除去抗蚀刻掩模如上面详述地进行。板上的布线图案表现出清晰的细线,其具有低至2毫米的宽度、包含尖锐的边缘并且没有线断裂。

[0046] 实施例7-双组分反应,在涂覆有含有柠檬酸的反应性组合物的铜表面上印刷的抗蚀刻组合物。抗蚀刻组合物如实施例1中详述地来制备。固定组合物被制备为以下的混合物的水溶液:10% (w/w) 柠檬酸、25% (w/w) 丙二醇、由Evonik Industries提供的0.3% (w/w) TEGO 500 (抑制泡沫的基底润湿添加剂)。

[0047] 使用Epson stylus 4900喷墨打印机,用固定组合物涂覆FR4铜板。将涂覆的板在室温放置干燥,得到覆盖整个表面而没有晶体形成的干层厚度为0.3 μ m的完全透明的均匀涂层。类似于实施例2,将抗蚀刻组合物喷墨印刷在涂覆的铜板上并且在80℃干燥,以产生双组分抗蚀刻掩模。

[0048] 抗蚀刻图案表现出清晰的高印刷质量,以及低至2毫米的细线,该细线包含尖锐的边缘并且没有线断裂。蚀刻暴露的铜和除去抗蚀刻掩模如上面详述地进行。板上的布线图

案表现出具有低至2毫米的宽度的清晰的细线,其包含尖锐的边缘并且没有线断裂。

[0049] 实施例8-双组分反应,包含抗蚀刻组合物的涂层组合物如实施例1中详述地制备。将固定组合物制备为以下的混合物的水溶液:2.5% (w/w) Zn (NO₃)₂、3.75% (w/w) 乙酸钙、0.2% (w/w) Capstone 51、5% (w/w) 正丙醇和5% (w/w) Lupasol FG (由BASF提供的)。

[0050] 使用Mayer棒用固定组合物覆盖FR4铜板以产生厚度为0.5 μ m的干层。将涂覆的板放置干燥,得到在整个铜表面上的没有晶体形成的完全透明的涂层。类似于实施例2,将抗蚀刻组合物喷墨印刷在涂覆的铜板上并且在80 $^{\circ}$ C干燥,以产生双组分抗蚀刻掩模。

[0051] 抗蚀刻图案表现出清晰的高印刷质量,以及低至2毫米的细线,该细线包含尖锐的边缘并且没有线断裂。蚀刻暴露的铜和除去抗蚀刻掩模如上面详述地进行。板上的布线图案表现出清晰的细线,其具有低至2毫米的宽度、包含尖锐的边缘并且没有线断裂。

[0052] 实施例9-将抗蚀刻组合物制备为以下的混合物的水溶液:8% (w/w) PVA、24% Joncryl 8085苯乙烯丙烯酸类树脂溶液(作为42%聚合物水溶液提供的)和1.5%的2-氨基-2-甲基丙醇。

[0053] 如下制备固定组合物:2% (w/w) Basacid Red 495、10% (w/w) 丙二醇、10% 正丙醇、0.3% (w/w) TEGO 500、含有12% (w/w) 浓HCl的10% (w/w) Lupasol G20 (由BASF提供的)。使用Mayer棒用抗蚀刻组合物覆盖FR4铜板以产生厚度为2.4 μ m的干层。将涂覆的板放置干燥,得到在整个铜表面上的没有晶体形成的完全透明的涂层。将固定组合物喷墨印刷在涂覆的铜板上并且在80 $^{\circ}$ C干燥,以产生双组分抗蚀刻掩模。

[0054] 抗蚀刻图案表现出清晰的高印刷质量,以及低至2毫米的细线,该细线包含尖锐的边缘并且没有线断裂。未被抗蚀刻油墨覆盖的涂层的残留物通过在25 $^{\circ}$ C的温度将板浸泡在1% (w/w) NaHCO₃的水溶液中持续30秒来洗涤并且在80 $^{\circ}$ C干燥。蚀刻暴露的铜和除去抗蚀刻掩模如上面详述地进行。板上的布线图案表现出具有低至2毫米的宽度的清晰的细线,其包含尖锐的边缘并且没有线断裂。

[0055] 阳离子组合物(固定反应性组分)

[0056] 阳离子反应性组分(固定反应性组分)的非限制性实例可以包括聚酰胺例如聚乙烯亚胺、二价金属盐、有机酸或无机酸、乙烯基吡咯烷酮的杂聚物、二甲基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺;甲基丙烯酰基氨基丙基月桂基二甲基氯化铵、聚季胺类以及呈天然形式或作为铵盐的聚胺类。

[0057] 干燥的固定层的厚度可以薄至约0.01微米。干层的典型期望厚度可以在0.025微米和5微米之间变化。

[0058] 阳离子组合物(第一组合物)可以包括适合于适应施加方法和干层的期望宽度的附加组分。该组合物可以具有适于喷涂或喷墨印刷的粘度,例如,分别在环境温度具有小于60厘泊或者在3-20cP(厘泊)之间的粘度。在应用不同的涂覆方法的情况下,该组合物可能具有更高的粘度。

[0059] 在一些实施方案中,可以将酸性溶液添加到第一溶液以便增加第一层对铜层320的反应性以及其对抗蚀刻层或固定层的反应性。在一些实施方案中,在铜蚀刻工艺之前,可以例如通过水来进一步使第一层显影(develop)。在一些实施方案中,在施加第二层之前,所施加的第一层可以被干燥。如此干燥的层可以主要含有第一反应性材料。第一层可以使用任何已知的干燥方法来干燥。

[0060] 表1中列出了第一反应性组分(例如,固定组分)和第一组合物(例如,固定组合物,阳离子组合物)的一些非限制性实例。

[0061] 表1

	固定组合物	反应性组分化学基团
	具有 10% (w/w)聚乙烯亚胺、10% (w/w)丙二醇、10%正丙醇、0.3% (w/w)表面活性剂的水溶液	聚乙烯亚胺 分子量 (Mw) 500-5000
[0062]	具有 10% (w/w)聚乙烯亚胺、10% (w/w)丙二醇、10%正丙醇、0.3% (w/w)表面活性剂的水溶液	聚乙烯亚胺 Mw 6000-2000000
	具有 10% (w/w) VP 的杂聚物、10% (w/w)丙二醇、10%正丙醇、0.3% (w/w)表面活性剂的水溶液	乙烯基吡咯烷酮的杂聚物、二甲基氨基丙基甲基丙烯酰胺和甲基丙烯酰基氨基丙基月桂基二甲基氯化铵
	具有 10% (w/w)聚季胺、10% (w/w)丙二醇、10%正丙醇、0.3% (w/w)表面活性剂的水溶液	聚季胺类
[0063]	3% (w/w)聚乙烯亚胺、5%金属盐、10% (w/w)丙二醇、10%正丙醇、0.3% (w/w)表面活性剂的水溶液	聚乙烯亚胺 (Mw 500-5000), 含有二价金属盐(例如, Ca、Zn、Mg 等)
	具有 3% (w/w)聚乙烯亚胺、5%金属盐、10% (w/w)丙二醇、10%正丙醇、0.3% (w/w)表面活性剂的水溶液	聚乙烯亚胺 (Mw 600-2000000), 含有二价金属盐(Ca、Zn、Mg 等)

[0064] 阴离子组合物(抗蚀刻聚合物组分)

[0065] 在一些实施方案中,第二反应性组分(例如,聚合物组分)可以是抗蚀刻组分(对金属蚀刻溶液具有抗性)。第二反应性组分可以包括聚阴离子活性基团,例如:丙烯酸酯类、苯乙烯丙烯酸酯类;磷酸酯类和磺酸酯类。由于第一反应性材料(其包括聚阳离子)与第二反应性材料(其包括聚阴离子)之间的化学反应,施加在第一(例如固定)层之上的抗蚀刻油墨

的液滴可以被固定 (immobilize) 并且稳固 (fixate) 到铜表面。由于固定非常迅速 (在微秒范围内), 印刷图案的尺寸与所需图案的尺寸相似。由第一反应性材料和第二反应性材料 (二者在水中都是可溶的) 的反应形成的化合物应该不溶于铜蚀刻溶液中。

[0066] 第二组合物可以具有适于喷墨印刷的在喷射温度小于60cP例如3-20cP的粘度。在应用不同的涂覆方法的情况下, 该组合物可能具有更高的粘度。在一些实施方案中, 第二组合物可以包含不超过20% (w/w) 的反应性组分以维持所需的粘度。在一些实施方案中, 当溶解于组合物中时, 聚阴离子反应性组分 (抗蚀刻聚合物) 可以具有5000摩尔重量的最大值 (例如, 聚合物可以具有相对短的链)。在一些实施方案中, 抗蚀刻聚合物可以具有更高的摩尔重量, 导致以聚合物乳液或分散体形式的组合物。第二反应性组分可以具有高的酸值, 例如, 每克聚合物具有多于100个反应性阴离子基团。例如, 根据本发明的实施方案的抗蚀刻聚合物可以在每个链中具有多于200个、240个、300个或更多个反应性阴离子基团。

[0067] 在表2中列出了第二反应性组分 (抗蚀刻组分) 和第二组合物 (抗蚀刻组合物, 阴离子组合物) 的一些非限制性实例。

[0068] 表2

编号	抗蚀刻组合物	第二反应性组分
1	将 2% (w/w) 的青色染料(Cyan dye)、10%丙二醇、1% (w/w) 2-氨基-2-甲基丙醇和 0.3% (w/w) 的表面活性剂溶解在含有 24% 苯乙烯丙烯酸类树脂溶液的水中。	丙烯酸酯类 Mw 800-17,000 酸值(Acid No) 130-240, 在溶液或乳液中
[0069] 2	将 2% (w/w) 的青色染料、10%丙二醇、1% (w/w) 2-氨基-2-甲基丙醇和 0.3% (w/w) 的表面活性剂溶解在含有 24% 磷酸酯类树脂溶液的水中。	有机磷酸酯类 Mw 800-17,000 酸值 130-240, 在溶液或乳液中
3	将 2% (w/w) 的青色染料、10%丙二醇、1% (w/w) 2-氨基-2-甲基丙醇和 0.3% (w/w) 的表面活性剂溶解在含有 24% 磺酸酯类树脂溶液的水中。	有机磺酸酯类 Mw 800-17,000 酸值 130-240 在溶液或乳液中

[0070] 在一些实施方案中, 表1中列出的固定组合物和表2中列出的抗蚀刻组合物可以被包括在用于形成根据本发明的一些实施方案的抗蚀刻掩模的试剂盒中。

[0071] 尽管本发明的某些特征已经在本文中被图示且描述, 然而许多修改、替换、变化和等同物现将由本领域普通技术人员想起。因此, 将被理解的是当这样的修改和变化落在本发明的真实精神范围内时, 所附权利要求意图覆盖所有这样的修改和变化。

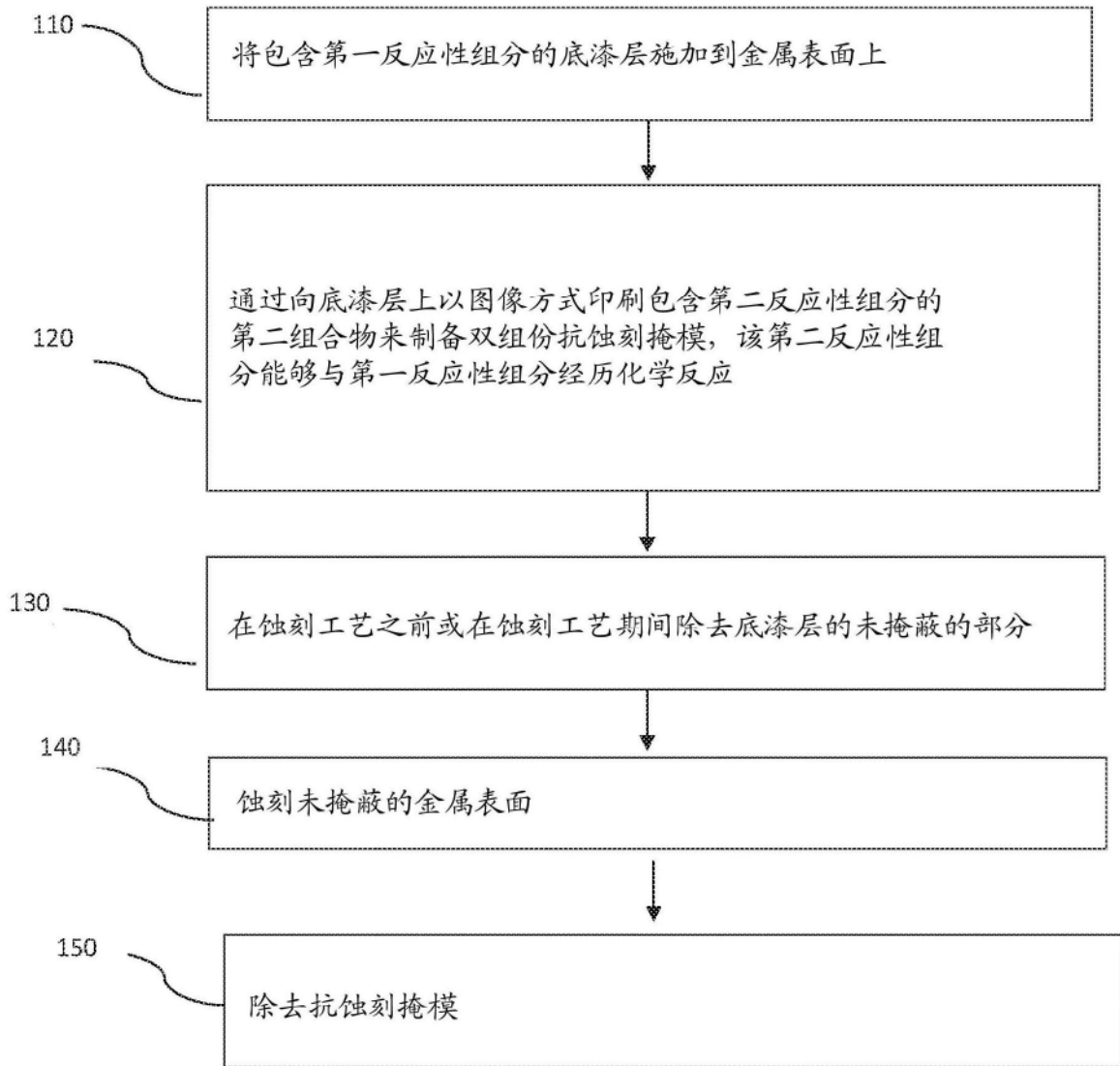


图1

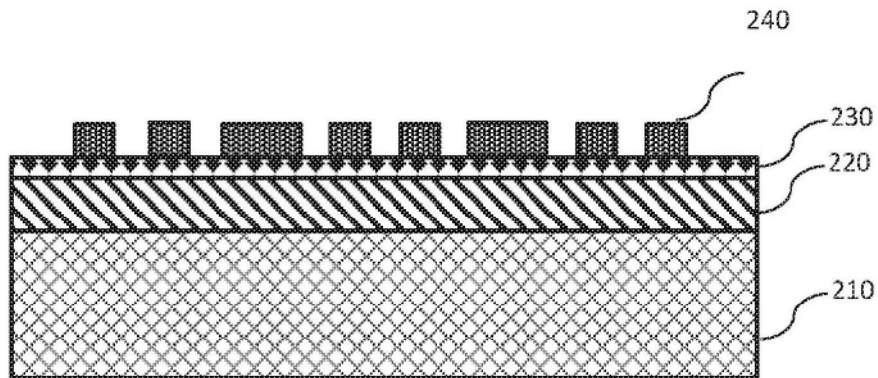


图2