

申請日期: 88.12.8. 案號: 88121427

類別: 告3C(本), C08F 267/04, C08K 5/10

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

486604

一、發明名稱	中文	具改良化學阻力及剝離能力之光可成像組成物
	英文	Photoimageable Compositions Having Improved Chemical Resistance And Stripping Ability
二、發明人	姓名 (中文)	1. 丹尼爾·愛德華·郎迪 2. 羅伯特·克萊門斯·貝爾 3. 愛德華·約瑟夫·禮爾登
	姓名 (英文)	1. Daniel Edward LUNDY 2. Robert Klemens BARR 3. Edward Joseph REARDON
	國籍	1. 美國 2. 美國 3. 美國
	住、居所	1. 美國加利福尼亞州91766波摩那城村路82號 2. 美國加利福尼亞州92677雷格納尼古爾亨來街13號 3. 美國加利福尼亞州92677雷格納尼古爾雷格納林道35號
三、申請人	姓名 (名稱) (中文)	1. 旭雷有限公司
	姓名 (名稱) (英文)	1. Shipley Company, L. L. C.
	國籍	1. 美國
	住、居所 (事務所)	1. 美國麻薩諸塞州01752馬爾伯勞夫森林街455號
	代表人姓名 (中文)	1. 吉爾瑞爾摩·馬丁尼茲
代表人姓名 (英文)	1. Guillermo Martinez	



五、發明說明 (1)

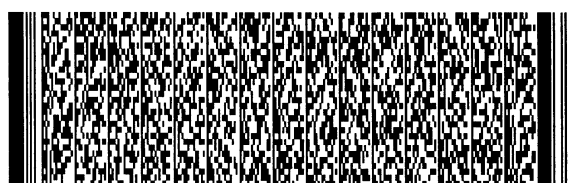
本發明係關於負作用光可成像組成物，如印刷電路設計中所用之光阻者。該光可成像組成物之連結聚合物為一以(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物改質之苯乙烯/順丁烯二酸酐共聚物或其它酸酐官能基共聚物，用以改良化學抗性及剝離能力。

本發明係關於負作用光可成像組成物，其可於鹼性水溶液中顯影。本發明尤其可應用於一級光成像光阻，但亦可用於可硬化之組成物，以形成焊錫罩幕與類似物。

於此種光可成像組成物中使用以各種醇酯化之苯乙烯/順丁烯二酸酐(SMA)共聚物作為連結劑者係為習知技術，例如美國專利第5,609,991號，其資料併於此以為參考。

美國專利第5,296,334號，其資料併於此以為參考，教示以一(甲基)丙烯酸酯官能基醇，如羥基乙基甲基丙烯酸酯(HEMA)，酯化之光可成像組成物。藉由將(甲基)丙烯酸酯官能基加至該連結聚合物，該連結聚合物會與丙烯酸酯官能基單體一起進入光肇始交聯反應中，因而增加曝光光阻之交聯密度。

(甲基)丙烯酸酯官能基連結聚合物，如美國專利第5,296,334號中所揭示者，例如在用以形成焊錫罩幕等永久層之二級光可成像組成物中已證明有其價值。另一方面，已證明(甲基)丙烯酸酯官能基連結聚合物難以併入非設計為永久塗層之一級光成像光阻中。尤其，(甲基)丙烯酸酯官能性所提供之增加之交聯密度明顯地干擾了印刷電路板製造中之剝離程序。事實上，增加的(甲基)丙烯酸酯官能



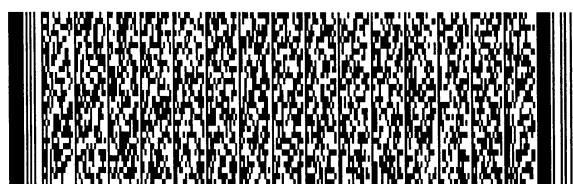
五、發明說明 (2)

性結合苯乙烯之高分子量與疏水特性，使得剝離幾乎無法在含水NaOH型剝離液中進行。而且，在HEMA型單體中之氧化乙烯聯結在顯影、蝕刻與電鍍處理步驟期間產生了與水敏感性相關的問題。

因此，本發明之一主要目的在於提供包含(甲基)丙烯酸酯官能基連結聚合物之負作用光可成像組成物，其尚未受到前述缺失之擾。

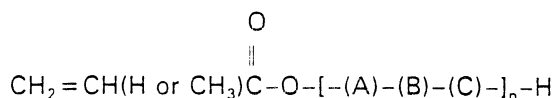
根據本發明提供負作用光可成像組成物，其包括I) 以I)加II)加III)之總重為基準下約30至100個重量百分比，較佳約30至約80個重量百分比之連結聚合物，其具有充足的酸官能基，使得該光可成像組成物可於鹼性水溶液中顯影，II)一以I)加II)加III)之總重為基準下0至約70個重量百分比，較佳至少約20個重量百分比之可加成聚合之非氣相 α , β -乙烯不飽和化合物，其可藉由自由基肇始之鏈增生加成聚合形成一高聚合物，以及III)一以I)加II)加III)之總重為基準下約0.1至約20個重量百分比之光起始化學系統。

該改良係因於該光可成像組成物中使用一連結聚合物I)，其具有一酸酐官能基共聚物骨架，較佳為一苯乙烯/順丁烯二酸酐共聚物骨架，其中該共聚物骨架之酸酐殘基經一羥基官能基寡聚物與視情況存在之單體半酯化達至少約10個莫耳百分比，較佳至少25個莫耳百分比，至多100個莫耳百分比之總酸酐殘基，而至少5個莫耳百分比，較佳至少25個莫耳百分比，至多100個莫耳百分比之總量，



五、發明說明 (3)

以具有下式之具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物半酯化，



其中(A)，(B)與(C)為任意順序，

n為1至40之一整數，而n典型上為1，且

(A)包括一由約1至40個具有約1至20個碳原子之烷氧化單體及/或具芳香族取代基之烷氧化單體所形成之鏈，

(B)不存在或包括一由約1至40個具有約1至20個碳原子之烷氧化單體及/或具芳香族取代基之烷氧化單體所形成之鏈，(B)之單體組成物與(A)之單體組成物不同，(A)加(B)由至少兩單體，較佳約4與約12間之單體形成，

(C)包括一由約1至40個具有約2至21個碳原子之內酯或內醯胺單體，較佳為內酯單體，所形成之鏈。

該連結聚合物具有約10至90個莫耳百分比，較佳約45至50個莫耳百分比之酸酐殘基，約2,000與200,000間，較佳約25,000與55,000間之重量平均分子量，以及約50與250間，較佳約130與180間之酸數。

此處，除非另有指明，否則所有百分比均為重量百分比。組分I) (該連結聚合物)加上組分II) (該光可成像化合物)加上組分III) (該光起始化學系統)於此視為等於100 wt%，而其它組分以相對於100份之I)加II)加III)之份數加以計算。

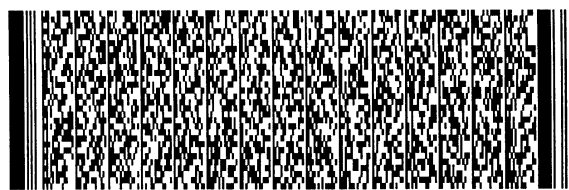
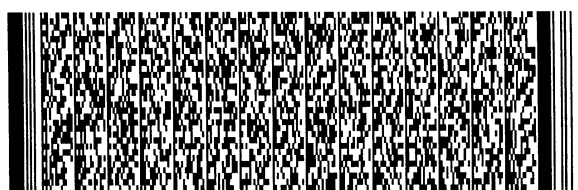


五、發明說明 (4)

"(甲基)丙烯酸酯"一詞意指包括"丙烯酸酯"與"甲基丙烯酸酯"官能基及其混合物。

目前較佳之形成本發明連結聚合物組分I)之方法為一開始以一傳統自由基聚合步驟使苯乙烯與順丁烯二酸酐共聚合，以製得此處所指之酸酐官能基骨架。苯乙烯與順丁烯二酸酐已知係以規律交替之形式聚合，其提供一規律的骨架聚合物。苯乙烯為較佳之形成該連結聚合物骨架非酸部分之共單體，亦可使用具 C_1-C_6 烷基取代之苯乙烯，如具 α -取代者，例如2-甲基苯乙烯，或於一芳香族環上取代者，例如乙烯甲苯，乙烯酯，以及丙烯醇酯，如乙酸乙烯酯或甲基丙烯酸甲酯。順丁烯二酸酐為較佳之形成該連結聚合物骨架酸酐部分之共單體，亦可使用具 C_1-C_3 單或雙烷基取代與芳基取代之順丁烯二酸酐，如2-甲基順丁烯二酸酐，2-乙基順丁烯二酸酐，2-苯基順丁烯二酸酐，以及2,3-二甲基順丁烯二酸酐，可作為其它酸酐官能基單體者，如四氫酞酸酐，甲基四氫酞酸甲基冰片烯-2,3-二羧酸酐，正-5-冰片烯-內-2,3-二羧酸酐等等。

通常希望提供該酸酐官能基骨架共聚物約10至90個莫耳百分比，較佳約45至50個莫耳百分比之酸酐殘基，較佳者為順丁烯二酸酐殘基，以及剩餘量的非酸殘基，較佳者為苯乙烯殘基，以於後續半酯化中提供所欲之酸數予該連結聚合物，使得該光可成像組成物可於鹼性水溶液中顯影。此外，希望該酸酐官能基骨架共聚物具有約2,000與200,000間，較佳約25,000與55,000間之重量平均分子



五、發明說明 (5)

量。

接著，該酸酐官能基共聚物骨架以此處所指之具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物半酯化。

在上述(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物之式中，(A)、(B) (若存在)與(C)理論上可為任意的順序，寡聚物合成之較佳模式通常必須使(C)位於該(甲基)丙烯酸酯官能基反側之末端。在較佳之合成路徑中，(甲基)丙烯酸與一烷氧化單體或具芳香族取代之烷氧化單體或此等單體之混合物反應，以製得(A)。若有必要，以一不同的烷氧化單體、具芳香族取代之烷氧化單體、或此等單體之混合物進行進一步的反應，以製得(B)。然後使所得的產物與一內酯或內醯胺反應，以製得(C)。

於形成寡聚物之(A)與(B)時所使用之烷氧化單體包括烷氧化單體，直鏈或具支鏈，具有1至20個碳原子，雖然通常以至少兩個碳原子之短鏈烷氧化物，如氧化乙烯、氧化丙烯、氧化丁烯與四氫呋喃為佳。同時，具芳香族取代之烷氧化單體，如氧化苯乙烯，可用以形成(A)與(B)。若存在的話，此處(B)之定義如(A)，然而(B)係由與(A)不同之單體所形成。例如，(A)可由氧化乙烯所形成，而(B)可由氧化丙烯所形成，或者，(A)可由氧化乙烯與四氫呋喃之混合物所形成，而(B)可由氧化丙烯與氧化苯乙烯之混合物所形成。視情況加入之(B)使得該寡聚物可被裁剪以符特殊應用之需。為了提供有效的鏈長度予該寡聚物，(A)加(B)必須由總共至少2個單體，較佳4至12個單體所形

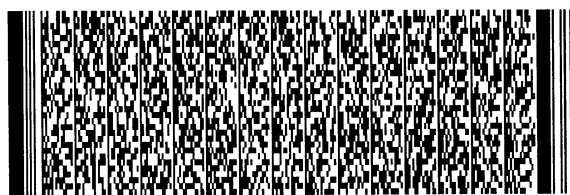
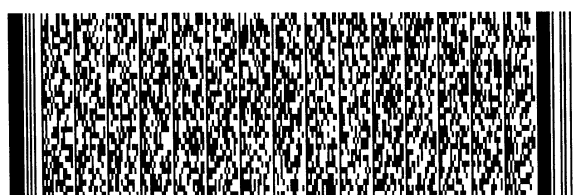


五、發明說明 (6)

成。

該寡聚物之組分(C)由1至40個內酯單元所形成，可為單一內酯物種或內酯物種之混合物。該內酯物種可為直鏈或具支鏈，通常具有2至21個碳原子，雖然一般而言以6個碳原子為佳。萘胺二磺酸己內酯為較佳之形成(C)之內酯。其它適合的內酯包括但不限於 β -丁內酯、 ζ -庚內酯、 δ -戊內酯。另外，具 C_1 - C_6 烷基取代之內酯，如烷基 δ -戊內酯，如甲基-、乙基-、己基-、二甲基-、二乙基-、二正丙基-、二正己基-、二異丙基-、三甲基-、三乙基-與三正丙基-萘胺二磺酸戊內酯，亦可用具 C_1 - C_6 烷氧基取代與具芳香族取代之內酯。除了內酯之外，亦可以內醯胺取代以形成組分(C)。適合的內醯胺包括對應於上列內酯者，以萘胺二磺酸己內醯胺為尤佳。

該寡聚物於該(甲基)丙烯酸酯官能基反側之末端具有末端羥基，且該末端羥基官能基很容易與酸酐官能基骨架聚合物(較佳為苯乙烯/順丁烯二酸酐骨架聚合物)之酸酐殘基(較佳為順丁烯二酸酐殘基)反應，以形成半酯。所有或只有一部分之酯化物種可為上述之寡聚物，是所欲之(甲基)丙烯酸酯官能基量而定。一般而言，希望使一部分之酸酐基團酯化。若於一特殊應用中利用該寡聚物進行僅僅部分酸酐基團之酯化，可利用額外的醇，如甲醇、乙醇、丙醇等，以使另外的順丁烯二酸酐基團酯化。全部之半酯化通常不須至少約該酸酐基團之10%，較佳至少約25%，最佳為可合理達成之100%或接近100%。至少5個莫耳



五、發明說明 (7)

百分比，較佳至少25個莫耳百分比，至多100個莫耳百分比之半酯化，應以上述寡聚物為之。

該半酯化程序提供每一半酯一羧酸基。因此酸官能度一般可由用以形成該骨架聚合物之非酸單體，如苯乙烯，與酸酐官能基單體，如順丁烯二酸酐，之莫耳比決定。該羧酸足以使該連結聚合物可溶於鹼性顯影水溶液中。根據本發明之連結聚合物通常具有約50與250間，較佳約130與180間之酸數。

透過上述具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物之使用，其中以至少兩個烷氧化基團及至少一開環內酯或內醯胺基團使連結該(甲基)丙烯酸酯官能基至該較佳之苯乙烯/順丁烯二酸酐骨架上之鏈延長，而達成改良之剝離能力，同時維持顯影、蝕刻、以及電鍍步驟期間之良好化學抗性。藉由隔開該(甲基)丙烯酸酯官能基與該聚合物骨架，存在該開環內酯或內醯胺部分(C)中之酯聯結物，提供剝離操作期間氫氧化物攻擊的位置，藉以大大縮短剝離時間。在創造氫氧化物攻擊位置的同時，疏水鏈之延伸提供了段酸電鍍浴與酸蝕刻液之良好化學抗性。

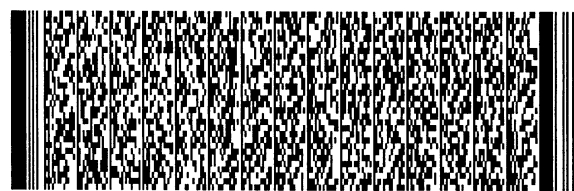
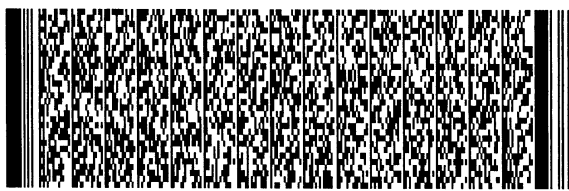
另外，該苯乙烯/順丁烯二酸酐骨架上之鏈延伸改善了其它三種性質：1)冷流/蠕曲之形成，2)交聯系統之可撓性，以及3)光反應性。該冷流之改善係藉由較高的系統分子量而達成。該可撓性係藉由附加至該可交聯(甲基)丙烯酸酯官能基之長直鏈之加入而達成。整個樹脂光反應性之改良，其中HEMA直接連接至該苯乙烯/順丁烯二酸酐骨



五、發明說明 (8)

架上，因為其它單體的較長鏈長而變成可能，其有助於使該側鏈之(甲基)丙烯酸基與該SMA聚合物基質之立體障礙減至最小。

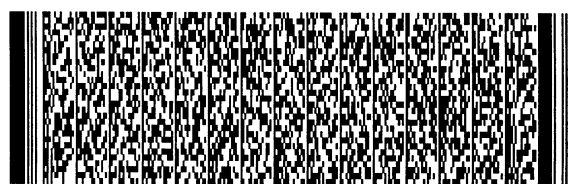
此種通用型光阻典型上包含光可成像單體及/或寡聚物。因為本發明之聚合物具有(甲基)丙烯酸酯官能基因此在某些情形下可根據一適當的光起始化學系統，完全仰賴該樹脂之(甲基)丙烯酸酯官能基以進行光成像。然而，就適當的交聯密度與夠短的曝光時間而言，大部分與本發明相關之光可成像組成物包含單體及/或寡聚物。該光可聚合組分II)，若存在，典型上為單體、雙體、或具有乙烯不飽和，尤其是 α , β -乙烯不飽和，包括單官能基化合物與具有2個或以上 α , β -乙烯不飽和官能基之化合物之短鏈寡聚物。典型上，會使用單官能基與多官能基單體之混合物。適合於光起始聚合之單體實例包括但不限於丙烯酸、甲基丙烯酸、順丁烯二酸、反丁烯二酸、甲基順丁烯二酸、2-丙烯酸醯胺基-2-甲基丙磺酸、磷酸-2-羥基乙基丙烯酸醇酯、磷酸-2-羥基丙基丙烯酸醇酯、磷酸-2-羥基- α -丙烯酸醇酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸羥基乙基酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸-2-乙氧基乙酯、丙烯酸三級丁基酯、二丙烯酸-1,5-戊二醇酯、丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙基酯、二丙烯酸乙二醇酯、二丙烯酸-1,3-丙二醇酯、二丙烯酸十亞甲基二醇酯、二甲基丙烯酸十亞甲基二醇酯、二丙烯酸-1,4-環己二醇酯、二丙烯酸-2,2-二甲醇丙烷酯、二丙烯酸甘油酯、二丙烯酸三丙二醇酯、三



五、發明說明 (9)

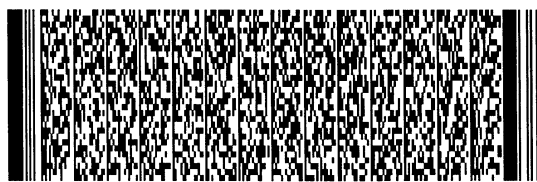
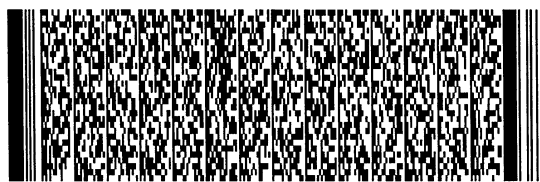
丙烯酸甘油酯、二甲基丙烯酸-2,2-二(對-羥基苯基)丙烷酯、二丙烯酸三乙二醇酯、二甲基丙烯酸聚氧乙基-2,2-二(對-羥基苯基)丙烷酯、二甲基丙烯酸三乙二醇酯、三丙烯酸聚氧丙基三甲醇酯、二甲基丙烯酸乙二醇酯、二甲基丙烯酸丁二醇酯、二甲基丙烯酸-1,3-丙二醇酯、三甲基丙烯酸-1,2,4-丁三醇酯、二甲基丙烯酸-2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇酯、三甲基丙烯酸-1,2,4-季戊四醇酯、1-苯基亞乙基-1,2-二甲基丙烯酸酯、四甲基丙烯酸季戊四醇酯、三甲基丙烯酸三甲醇丙烷酯、二甲基丙烯酸-1,5-戊二醇酯、以及二甲基丙烯酸-1,4-苯二醇酯；苯乙烯與具烷基或芳吸族取代之苯乙烯，如2-甲基苯乙烯與乙烯甲苯，以及乙烯酯，如丙烯酸乙烯酯與甲基丙烯酸乙烯酯，雖然以該非酸官能基單體為佳。亦可用由羥基官能基單(甲基)丙烯酸酯所製備之具有末端(甲基)丙烯酸酯之聚胺酯寡聚物，如美國專利第5,744,282號中所述者。尤其有用者為由羥基官能基聚烷氧化聚內酯單(甲基)丙烯酸酯所製備之聚胺酯寡聚物，如此處以及Lundy, Barr與Reardon於本案同一申請日提出之美國專利申請案(案名為"具改良可撓性及剝離能力之光成像組成物(Photoimageable Compositions Having Improved Flexibility and Stripping Ability)")中所述者，其中之揭示併於此以為參考。

為了在曝露於銅輻射下之同時使該等單體開始聚合，組成物中包含一光起始化學系統。一般而言，該一光起始



五、發明說明 (10)

化學系統包括一以I)加II)加III)之總重為基準下約0.1至約20個重量百分比。適合於光起始化學系統中之化學物包括但不限於9-苯基吡啶、n-苯基胺基醋酸、芳香族酮(例如二苯甲酮、N,N'-四甲基-4,4'-二胺基二苯甲酮[密契勒酮]、N,N'-四乙基-4,4'-二胺基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基胺基二苯甲酮、3,3'-二甲基-4-甲氧基二苯甲酮、p,p'-雙(二甲基胺基)二苯甲酮、p,p'-雙(二乙基胺基)二苯甲酮、蒽醌、2-乙基蒽醌、萘醌、苯蒽醌)、安息香類(安息香、安息香甲基醚、安息香乙基醚、安息香異丙基醚、安息香正丁基醚、安息香苯基醚、甲基安息香、乙基安息香等)、苄基衍生物(例如二苄基、二硫化苄基二苯基、苄基二甲基半縮醛(SIC)等)、吡啶衍生物(9-苯基吡啶、1,7-雙(9-吡啶基)庚烷等)、硫氧蒽酮類(2-氯硫氧蒽酮、2-甲基硫氧蒽酮、2,4-二乙基硫氧蒽酮、2,4-二甲基硫氧蒽酮、2-異丙基硫氧蒽酮等)、苯乙酮類(例如1,1-二氯苯乙酮、對-三級丁基二氯苯乙酮、2,2-二乙氧基苯乙酮、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、2,2-二氯-4-苯氧基苯乙酮等)、2,4,5-三芳基咪唑雙聚體(例如2-(鄰-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑雙聚體、2-(鄰-氯苯基)-4,5-二(間-甲氧基苯基)咪唑雙聚體、2-(鄰-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑雙聚體、2-(鄰-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑雙聚體、2-(對-甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑雙聚體、2-(2,4-二甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑雙聚體、2-(對-甲基硫基苯基)-4,5-二

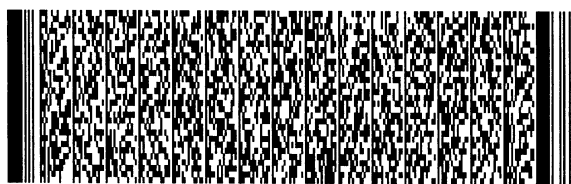


五、發明說明 (11)

苯基咪唑雙聚體等)等等。三苯基磷雖然不是一種自由基產生基，但其可包含在該光起始化學系統中作為一催化劑。

該光可成像組成物可有利地包括以I)加II)加III)之總重為基準下約0.5至10個重量百分比之一或多種塑化劑。適合的塑化劑實例包括但不限於酞酸酯(例如二丁基酞酸酯、二庚基酞酸酯、二辛基酞酸酯、二烯丙基酞酸酯)、二醇類(例如聚乙二醇、聚丙二醇)、二醇酯類(例如三乙二醇二乙酸酯、四乙二醇二乙酸酯、二丙二醇二苯甲酸酯)、磷酸酯(三甲酚磷酸酯、三苯基磷酸酯)、醯胺類(對甲苯磺醯胺、苯磺醯胺、N-正丁內酯醯胺)、脂肪族二鹵酸酯(二異丁基己二酸酯、二辛基己二酸酯、二甲基癸二酸酯、二辛基壬二酸酯，二丁基蘋果酸酯、三乙基檸檬酸酯、三丁基檸檬酸酯、三乙基乙醯基檸檬酸酯、三正丙基乙醯基檸檬酸酯、三正丁基乙醯基檸檬酸酯、丁基月桂酸酯、二辛基-4,5-二環氧基環己烷-1,2-二羧酸酯、甘油三乙醯基酯、二丙二醇二苯甲酸酯、聚乙二醇200二苯甲酸酯、蔗糖苯甲酸酯、三辛基苯三羧酸酯等。

本發明之組成物典型上包括一顏色形成劑，以提供該曝光之光可成像組成物之對比。顏色形成劑典型用量為以相對於I)加II)加III)之總重下約0.1至1.0個重量百分比。顏色形成劑之實例包括但不限於二苯基胺、二苄基苯胺、三苯基胺、二乙基苯胺、二苯基-對-亞苯基二胺、對-甲苯胺、4,4'-二苯基二胺、磷氯苯胺等、無色結晶紫、



五、發明說明 (12)

無色孔雀綠。

另外，該光可成像組成物可包含廣範圍之此領域中已知之其它組分，包括其它聚合物，如可用以進行焊錫罩幕最終硬化者、染料、安定劑、撓化劑、填料等。

該光可成像組成物之處理係以一傳統方式為之。在一典型步驟中，將一由液態組成物形成或自一乾膜轉成一層狀物之光可成像組成物層加至一鍍銅板之銅表面上。當使用一乾燥膜時，該乾燥膜典型上包括一液態光可成像組成物，乾燥成一可撓片，例如聚亞乙基對酞酸酯。一保護片，例如聚乙烯，通常在滾膜成捲軸之前提供於該支撐片反側之乾燥光可成像層上。該保護片於應用，例如層合至該鍍銅板前先行除去。一旦加上，則該光可成像組成物層透過適當的工作曝露於銅輻射下。曝露於銅輻射下使該曝光區域中之單體聚合，造成抵抗顯影劑之交聯結構。其次，該組成物於稀鹼性水溶液中顯影，如1%碳酸鈉水溶液。該鹼溶液與該連結聚合物之羧酸基一起造成鹽的形成，使其可溶並可移除。顯影後，可使用一蝕刻劑以除去那些光阻已移除之區域上的銅，藉以形成印刷電路。接著利用一適當的剝離劑除去剩餘的光阻，如3%氫氧化鈉水溶液。

本發明提供一良好黏結至銅表面上之細線(小於75微米)光阻側壁。

本發明現在將藉由特定實例加以詳細說明。

實例1

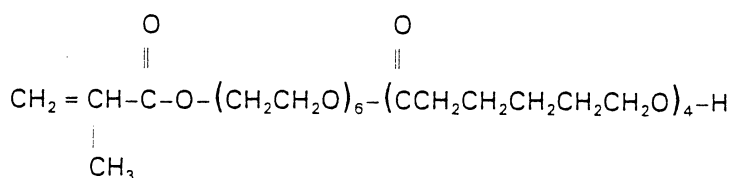


五、發明說明 (13)

以聚(乙氧化)聚(己內酯)塊狀共聚物單甲基丙烯酸酯部分酯化之苯乙烯/順丁烯二酸酐共聚物

將約20.0克之苯乙烯/順丁烯二酸酐(1.27:1)共聚物(Elf Atochem公司之SMA 1000樹脂, 6,000 Mw)於一配有機械式攪拌器與一迴流冷凝器之瓶中溶於81.9克之丙酮中, 接著加入0.17克之MEHQ與0.17克之DMAP。加入後, 於攪拌下加熱該混合物使之迴流。

然後加入約77.8克之下式聚(乙氧化-β-己內酯)單甲基丙烯酸酯寡聚物(850 Mw, 酸數0)至該混合物中, 同時保持迴流:



接著使該反應混合物維持迴流4小時。然後使該反應混合物冷卻並裝瓶。

聚合物	酸數	Mw	1/2 酯化
實例 1	160	16,000	30 mole%

實例2 (比較例)

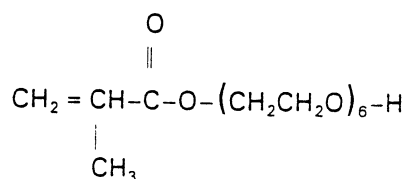
以聚(乙氧化)單甲基丙烯酸酯部分酯化之苯乙烯/順丁烯二酸酐共聚物



五、發明說明 (14)

將約克之苯乙烯/順丁烯二酸酐(1.27:1)共聚物(Elf Atochem公司之SMA 1000樹脂, 6,000 Mw)於一配有機械式攪拌器與一迴流冷凝器之瓶中溶於約409.8克之丙酮中, 接著加入0.68克之MEHQ與0.3克之DMAP。加入後, 於攪拌下加熱該混合物使之迴流。

然後加入約173.4克之下式聚(乙氧化)單甲基丙烯酸酯寡聚物(350 Mw, 酸數0)至該混合物中, 同時保持迴流:



接著使該反應混合物維持迴流16小時。然後使該反應混合物冷卻並裝瓶。

所得連結聚合物之性質示於下表中。

聚合物	酸數	Mw	Pd	1/2 酯化
實例 2	170	8,600	7.8	35 mole%

實例3

負作用光阻

以下成分以特定比例混合在一起, 以提供本發明之一負作用光阻組成物(1)以及一比較用光阻組成物(2)。

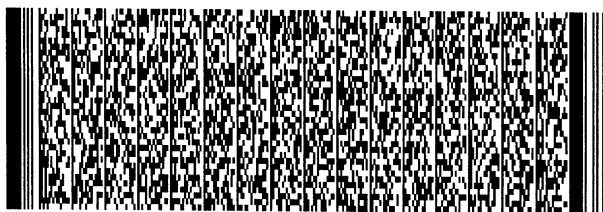


五、發明說明 (15)

成分	配方	
	1	2
丙烯酸連結聚合物 ¹	40	40
己內酯 HEMA 官能化之 SMA #1 ²	30	
HEMA 官能化之 SMA #2 ³		30
雙(二烷基胺基苯基)酮	0.4	0.4
鹵化洛粉鹼雙聚體	2.7	2.7
三(二烷基胺基苯基)甲烷	0.3	0.3
芳香族磺醯胺	3.5	3.5
改質吡啶	0.1	0.1

1. MMA, MAA, n-BA 之 88,000-91,000 Mw 共聚物, Tg 90 °C, 酸數150。
2. 實例1之連結聚合物。
3. 實例2之連結聚合物。

於2-丁酮中製得約55%固體物之每一混合物, 並將之塗佈至一.8 mil之聚酯載體膜上, 使之乾燥至約1%之殘餘VOC。得到約1.5 mil厚度之薄膜。然後於121 °C, 40 psi下以每分鐘一公尺的速度將該膜層合至經化學清理過之1 oz. 銅/0.059 FR-4/1 oz. 鍍銅之層合物上, 並以調整過之曝光量透過一鹵化銀光學方法成像於一5 kw之印刷劑上。以得到9之銅階(copper step), 如以Stouffer® 21 層階楔(step wedge)所測量者。然後於29 °C下使該板片於1%

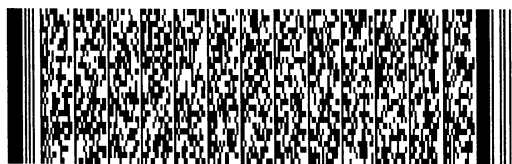


五、發明說明 (16)

碳酸鈉單水合物中顯影，以除去未曝光部分之光阻，接著用自來水與去離子水噴灑潤洗數次。然後使成像板於45°C下2N氯化銅/HCl中進行蝕刻。接著於49°C下3%氫氧化鈉溶液中將該蝕刻板上經成像與顯影後之光阻剝除，接著以自來水噴灑潤洗。

功效測試見於下表中。

功效測試	配方	
	1	2
厚度(μm)	36 μm	36 μm
破裂點 ¹ (1% Na ₂ CO ₃ ·H ₂ O, 49°C)	22 sec	40 sec
靈敏度(mJ) 固態階 9	100	141
剝離時間 ² 第 9 階 (3% NaOH, 54°C)	32 sec	43 sec
剝離模式 ³ 第 9 階 (3% NaOH, 54°C)	片狀	小碎片
解析度 (第 9 階, 4XB.P.)	65 μm	85 μm
細線 Adh (第 9 階, 4XB.P.)	55 μm	65 μm
SST41 (第 9 階, 4XB.P.)	25	26
線寬, 4 mil 技術 (第 9 階, 4XB.P.)	3.74 mil	3.15 mil ⁴



五、發明說明 (17)

表中注腳

1. 破裂點時間係於光阻完全溶於 49°C 下1% $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中時所記錄之點。
2. 剝離時間係於光阻完全於 54°C 下3% NaOH 中剝離時所記錄之點。
3. 該自板上脫除之剝離光阻片之粒子大小係以目視記錄。
4. 該光阻經該顯影程序嚴重攻擊，導致邊緣被削掉且種體尺寸變小。

從以上說明，可看出本發明為一極適合達成所有前述各方面目的者，並明顯存在或衍生出其它優點。因為本發明會有很多可能的變化，均不脫其範圍，本發明並不欲限於所揭示之實施例與實例，其僅視為純粹舉例。因此，應參考如附申請專利範圍以得知本發明之確實精神與範圍，於其中主張排他之權利。

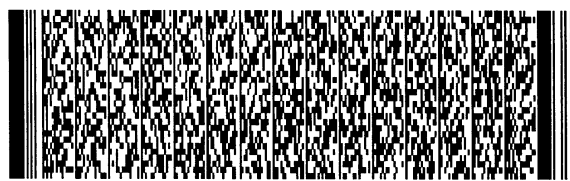


四、中文發明摘要 (發明之名稱：具改良化學阻力及剝離能力之光可成像組成物)

一種負作用光可成像組成物，可於印刷電路板製造中用作一級成像光阻，其包括一酸官能基連結聚合物、一光可聚合組分、以及一光起始化學系統，其中該連結聚合物具有一以一具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物半酯化之酸酐官能基骨架，其中該(甲基)丙烯酸酯官能基藉由至少兩個烷氧化基團及至少一開環內酯基團而與該半酯連結物分離，用以改良在強鹼剝離水溶液中之剝離能力，同時維持對其它處理用化學物品之良好化學抗性，如鹼性顯影液、酸蝕刻液、以及酸電鍍浴。

英文發明摘要 (發明之名稱：Photoimageable Compositions Having Improved Chemical Resistance And Stripping Ability)

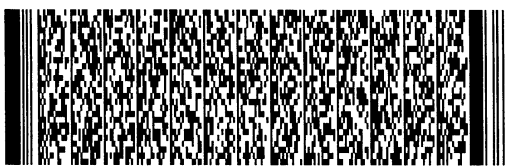
A negative-acting photoimageable composition useful as a primary imaging resist in the manufacture of printed circuit boards comprises an acid-functional binder polymer, a photopolymerizable component, and a photoinitiator chemical system, in which the binder polymer has an anhydride functional backbone half-esterified with a (meth) acrylate functional hydroxy-terminated oligomer, wherein the (meth) acrylate functionality is separated from the



四、中文發明摘要 (發明之名稱：具改良化學阻力及剝離能力之光可成像組成物)

英文發明摘要 (發明之名稱：Photoimageable Compositions Having Improved Chemical Resistance And Stripping Ability)

half-ester linkage by at least two alkoxlate groups and at least one ring opened lactone group for improved stripping ability in strong alkaline aqueous stripping solutions, while maintaining good chemical resistance to other processing chemicals, such as alkaline developing solutions, acid etching solutions, and acid plating baths.



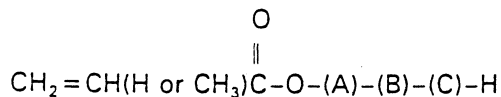
1. 一種負作用光可成像組成物，包括：

I) 一連結聚合物，具有充足的酸官能基，使得該光可成像組成物可於鹼性水溶液中顯影；

II) 不存在或一光可聚合材料，用於該連結聚合物上；以及

III) 一光起始化學系統，

其中，該連結聚合物包括一具有10至90個莫耳百分比之酸酐殘基之骨架，該酸酐殘基經一羥基官能基單體或寡聚物半酯化達至少10個莫耳百分比之總酸酐殘基，所有或部分該半酯化係以一具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物為之，其具有以下之化學式：



其中(A)，(B)與(C)為任意順序，

(A)包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有1至20個碳原子之烷氧化單體所形成之鏈，

(B)不存在或包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有1至20個碳原子之烷氧化單體所形成之鏈，(B)之單體組成物與(A)之單體組成物不同，(A)加(B)由至少兩單體形成，

(C)包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有2至21個碳原子之內酯單體所形成之鏈。

2. 如申請專利範圍第1項之光可成像組成物，其中：



六、申請專利範圍

該連結聚合物骨架係由包括順丁烯二酸酐與苯乙烯之單體所形成。

3. 如申請專利範圍第1項之光可成像組成物，其中：

該連結聚合物具有2,000與200,000間之重量平均分子量。

4. 如申請專利範圍第1項之光可成像組成物，其中：

該連結聚合物具有50與250間之酸數。

5. 如申請專利範圍第1項之光可成像組成物，其中：

該連結聚合物以該具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物半酯化達至少5個莫耳百分比，至多100個莫耳百分比之總量。

6. 如申請專利範圍第1項之光可成像組成物，其中：

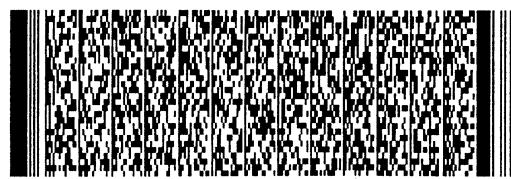
該具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物係由包括(甲基)丙烯酸、氧化乙烯、以及胺二磺酸己內酯之單體所形成。

7. 一種負作用光可成像組成物，包括：

I) 一以I)加II)加III)之總重為基準下至少30個重量百分比之連結聚合物，其具有充足的酸官能基，使得該光可成像組成物可於鹼性水溶液中顯影；

II) 一以I)加II)加III)之總重為基準下至多70個重量百分比之可加成聚合之 α , β -乙烯不飽和化合物，其可藉由自由基肇始之鏈增生加成聚合與該連結聚合物I)形成一高聚合物；以及

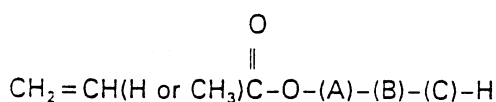
III) 一以I)加II)加III)之總重為基準下0.1至20個



六、申請專利範圍

重量百分比之光起始化學系統，

其中，該連結聚合物包括一具有10至90個莫耳百分比間酸酐殘基之骨架，該酸酐殘基經一羥基官能基單體或寡聚物半酯化達至少10個莫耳百分比之總酸酐殘基，所有或部分該半酯化係以一具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物為之，其具有以下之化學式：



其中(A)，(B)與(C)為任意順序，

(A)包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有1至20個碳原子之烷氧化單體所形成之鏈，

(B)不存在或包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有1至20個碳原子之烷氧化單體所形成之鏈，(B)之單體組成物與(A)之單體組成物不同，(A)加(B)由至少兩單體形成，

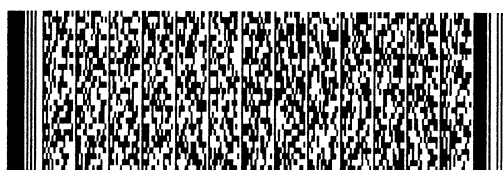
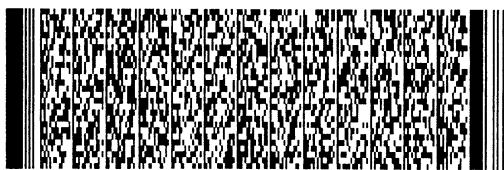
(C)包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有2至21個碳原子之內酯單體所形成之鏈。

8. 如申請專利範圍第7項之光可成像組成物，其中：

該連結聚合物以該具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物半酯化達至少5個莫耳百分比，至多100個莫耳百分比之總量。

9. 如申請專利範圍第8項之光可成像組成物，其中：

該具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物係由包括



六、申請專利範圍

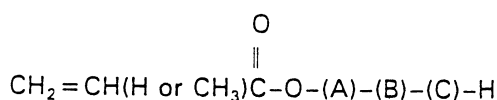
(甲基)丙烯酸、氧化乙烯、以及 胺二磺酸己內酯之單體所形成。

10. 如申請專利範圍第9項之光可成像組成物，其中：該連結聚合物骨架係由包括順丁烯二酸酐與苯乙烯之單體所形成。

11. 如申請專利範圍第10項之光可成像組成物，其中：該連結聚合物具有2,000與200,000間之重量平均分子量，以及50與250間之酸數。

12. 一種包含申請專利範圍第7項之負作用光可成像組成物之乾燥膜光阻，可用以製造印刷電路板，更進一步包括一聚合物支撐片。

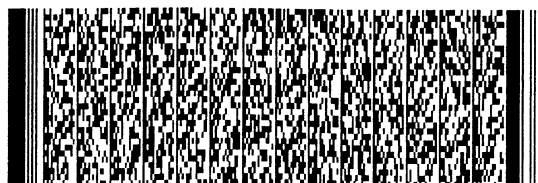
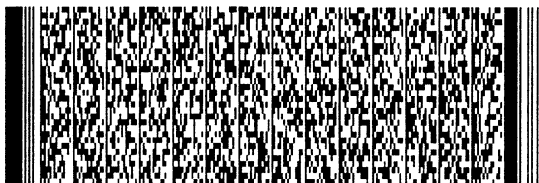
13. 一種負作用光可成像組成物之連結聚合物，包括：
一具有10至90個莫耳百分比間酸酐殘基之骨架，該酸酐殘基經一羥基官能基單體或寡聚物半酯化達至少10個莫耳百分比之總酸酐殘基，所有或部分該半酯化係以一具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物為之，其具有以下之化學式：



其中(A)，(B)與(C)為任意順序，

(A)包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有1至20個碳原子之烷氧化單體所形成之鏈，

(B)不存在或包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基



六、申請專利範圍

或不具取代基之具有1至20個碳原子之烷氧化單體所形成之鏈，(B)之單體組成物與(A)之單體組成物不同，(A)加(B)由至少兩單體形成，

(C)包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有2至21個碳原子之內酯單體所形成之鏈。

該連結聚合物可併入一可以鹼性水溶液顯影之光可成像組成物中，使得該光可成像組成物可於鹼性剝離水溶液中快速剝離。

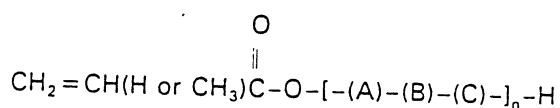
14. 一種負作用光可成像組成物，包括：

I) 一連結聚合物，具有充足的酸官能基，使得該光可成像組成物可於鹼性水溶液中顯影；

II) 不存在或一光可聚合材料，用於該連結聚合物上；以及

III) 一光起始化學系統，

其中，該連結聚合物包括一具有10至90個莫耳百分比間酸酐殘基之骨架，該酸酐殘基經一羥基官能基單體或寡聚物半酯化達至少10個莫耳百分比之總酸酐殘基，所有或部分該半酯化係以一具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物為之，其具有以下之化學式：



其中(A)，(B)與(C)為任意順序，

n為2至40之一整數，



六、申請專利範圍

- (A) 包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有1至20個碳原子之烷氧化單體所形成之鏈，
- (B) 不存在或包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有1至20個碳原子之烷氧化單體所形成之鏈，(B)之單體組成物與(A)之單體組成物不同，(A)加(B)由至少兩單體形成，
- (C) 包括一由1至40個直鏈或具支鏈之具取代基或不具取代基之具有2至21個碳原子之內酯單體所形成之鏈。

15. 一種負作用光可成像組成物，包括：

- I) 一連結聚合物，具有充足的酸官能基，使得該光可成像組成物可於鹼性水溶液中顯影；
- II) 一光可聚合材料，用於該連結聚合物上；以及
- III) 一光起始化學系統，

其中，該連結聚合物包括一酸酐官能基骨架，所有或部分該骨架以一具末端羥基之(甲基)丙烯酸酯官能基寡聚物半酯化，其中該(甲基)丙烯酸酯官能基藉由至少兩個烷氧化基團及至少一開環內酯或內醯胺基團而與該半酯連結物分離。

