



[12]发明专利申请公开说明书

[11] CN 87 1 00720 A

CN 87 1 00720 A

[43]公开日 1987年8月26日

[21]申请号 87 1 00720

[22]申请日 87.1.22

[30]优先权

[32]86.1.22 [33]US [31]821,330

[71]申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 迈克尔·弗赖德 特里·罗兰·休斯

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 李维英

[54]发明名称 含微粒凝胶的光敏组合物

[57]摘要

一种固体的可光聚合的组合物，含有可加成聚合的乙烯键不饱和单体，引发体系，聚合物粘合剂和微粒凝胶。其中最好是粘合剂和微粒凝胶实质上形成一相并且有25°C以上且相同的玻璃化转变温度。尽管不是最好，但固体组合物可在没有粘合剂的情况下使用。最好的用途是作为光刻胶。

权 利 要 求 书

- 1、一种光敏组合物，其包含
 - (a) 可加成聚合的乙烯键不饱和单体，
 - (b) 用光化辐射活化的引发体系，
 - (c) 大分子预聚物粘合剂，和
 - (d) 微粒凝胶，

其中光敏组合物为一固体，且其中至少出现下述情况之一：

- (1)用肉眼观察，聚合物粘合剂和微粒凝胶实质上形成一相，或
- (2)聚合物粘合剂和微粒凝胶的玻璃化转变温度之差不大于 50°C ，

且微粒凝胶的玻璃化转变温度大于 25°C 。

2、按照权利要求1所述的组合物，其中出现(1)和(2)特性。

3、按照权利要求1所述的组合物，其中在放大10倍后实质上仍是一相，且可观察到。

4、按照权利要求2所述的组合物，其中在放大100倍后实质上仍是一相，且可观察到。

5、按照权利要求1所述的组合物，其中聚合物粘合剂和微粒凝胶的玻璃化转变温度之差不大于 25°C 。

6、按照权利要求1所述的组合物，其中微粒凝胶在至少一种下列溶剂中溶胀至少10%：正庚烷，四氯化碳，甲苯，二氯甲烷，乙酸乙酯，丙酮，乙腈，乙酸，二亚甲砒，二甲基甲酰胺，甲酰胺，水，氨的重量含量至多10%的氢氧化铵水溶液，重量含量至多10%的氢氧化钾水溶液，重量比为92%二氯甲烷和8%甲醇的二氯甲烷—甲醇溶液，和碳酸钠重量为1%的碳酸钠水溶液。

7、按照权利要求6所述的组合物，其中微粒凝胶在至少一种溶剂中溶胀至少50%。

8、按照权利要求1所述的组合物，它的蠕变粘度为至少20兆泊。

9、按照权利要求8所述的组合物，它的蠕变粘度为至少40兆泊。

10、一种制品，它包含用一柔性膜支持的具有贮存稳定性的光敏组合物，该制品卷成一个卷，所用的光敏组合物包含

(a) 可加成聚合的乙烯键不饱和单体，

(b) 用光化辐射活化的引发体系，

(c) 大分子预聚物粘合剂，和

(d) 微粒凝胶，

其中光敏组合物为一固体，且至少出现以下情况之一：

(1)用肉眼观察，聚合物粘合剂和微粒凝胶实质上形成一相，或

(2)聚合物粘合剂和微粒凝胶的玻璃化转变温度之差不大于50°C，且微粒凝胶的玻璃化转变温度大于25°C。

11、按照权利要求10所述的制品，其中出现(1)和(2)特性。

12、按照权利要求10所述的制品，其中在放大10倍后实质上仍以一相存在且能观察到。

13、按照权利要求12所述的制品，其中在放大100倍后实质上仍以一相存在且能观察到。

14、按照权利要求10所述的制品，其中聚合物粘合剂和微粒凝胶的玻璃化转变温度之差不大于25°C。

15、按照权利要求10所述的制品，其中微粒凝胶在至少一种下列溶剂中溶胀至少10%：正庚烷，四氯化碳，甲苯，二氯甲烷，乙酸乙酯，丙酮，乙腈，乙酸，二甲亚砷，二甲基甲酰胺，甲酰胺，

水，氮重量含量至多 10% 的氢氧化铵水溶液，重量含量至多 10% 的氢氧化钾水溶液，重量比为 92% 二氯甲烷和 8% 甲醇的二氯甲烷—甲醇溶液，和重量含量为 1% 的碳酸钠水溶液。

16、按照权利要求 15 所述的制品，其中微粒凝胶在至少一种溶剂中溶胀至少 50%。

17、按照权利要求 10 所述的制品，它的蠕变粘度为至少 20 兆泊。

18、按照权利要求 17 所述的制品，它的蠕变粘度为至少 40 兆泊。

19、一种制品，它包含用一柔性膜支持的具有贮存稳定性的光敏组合物，该制品卷成一个卷，所用的光敏组合物含有

(a) 可加成聚合的乙烯键不饱和单体，

(b) 用光化辐射活化的引发体系，和

(c) 微粒凝胶，

其中光敏组合物为一固体，条件是光敏组合物实际上不含任何大分子预聚物粘合剂。

20、按照权利要求 19 所述的制品，其中微粒凝胶在至少一种下列溶剂中溶胀至少 10%：正庚烷，四氯化碳，甲苯，二氯甲烷，乙酸乙酯，丙酮，乙腈，乙酸，二甲亚砷，二甲基甲酰胺，甲酰胺，水，氮重量含量至多 10% 的氢氧化铵水溶液，重量含量至多 10% 的氢氧化钾水溶液，重量比为 92% 二氯甲烷和 8% 甲醇的二氯甲烷—甲醇溶液，和重量含量为 1% 的碳酸钠水溶液。

21、按照权利要求 20 所述的制品，其中微粒凝胶在至少一种溶剂中溶胀至少 50%。

2 2、按照权利要求 1 9 所述的制品，它的蠕变粘度至少为 2 0 兆泊。

2 3、按照权利要求 2 2 所述的制品，它的蠕变粘度为至少 4 0 兆泊。

2 4、把光敏膜层压到基片上的一种方法，它包括步骤
(a) 把支持体上的固体光敏膜层压到基片上，
(b) 将光敏层按照图像的样子用光化辐射曝光，
(c) 除去层上未曝光的区域以形成抗蚀区域，
(d) 通过腐蚀基片或将一种材料镀到基片上，永久性地修饰基片上未受抗蚀区域保护的区域，并且

其中改进的方法包含光敏膜，它含有

- (a) 可加成聚合的乙烯键不饱和单体，
- (b) 用光化辐射活化的引发体系，
- (c) 大分子预聚物粘合剂，和
- (d) 微粒凝胶，

其中光敏组合物为一固体，且其中至少出现下列情况之一：

- (1)用肉眼观察，聚合物粘和剂和微粒凝胶实质上形成一相，或
- (2)聚合物粘合剂和微粒凝胶的玻璃化转变温度之差不大于 50°C，且微粒凝胶的玻璃化转变温度大于 2 5 °C。

2 5、按照权利要求 2 4 所述的方法，其中在步骤 (d) 后将抗蚀区域从基片上除去。

2 6、按照权利要求 2 4 所述的方法，其中出现(1)和(2)特性。

2 7、按照权利要求 2 6 所述的方法，其中在放大 1 0 倍后实际上仍以一相存在且可观察到。

28、按照权利要求27所述的方法，其中在放大100倍后实际上仍以一相存在且可观察到。

29、按照权利要求26所述的方法，其中聚合物粘合剂和微粒凝胶的玻璃化转变温度之差不大于25℃。

30、按照权利要求26所述的方法，其中微粒凝胶在至少一种下列溶剂中溶胀至少10%：正庚烷，四氯化碳，甲苯，二氯甲烷，乙酸乙酯，丙酮，乙腈，乙酸，二甲亚砷，二甲基甲酰胺，甲酰胺，水，氨重量含量至多10%的氢氧化铵水溶液，重量含量10%的氢氧化钾水溶液，重量比为92%二氯甲烷和8%甲醇的二氯甲烷-甲醇溶液，和重量含量为1%的碳酸钠水溶液。

31、按照权利要求30所述的方法，其中微粒凝胶在至少一种溶剂中溶胀至少50%。

32、按照权利要求26所述的方法，它的蠕变粘度为至少20兆泊。

33、按照权利要求32所述的方法，它的蠕变粘度为至少40兆泊。

34、一个将光敏膜层压到基片上的方法，它包括

- (a) 把支持体上的固体光敏膜层压到基片上，
- (b) 将光敏层按照图象的样子用光化辐射曝光，
- (c) 除去层上未曝光的区域以形成抗蚀区域，

(d) 通过腐蚀基片或将一种材料镀到基片上，永久性地修饰基片上未受抗蚀区域保护的区域，并且

其中改进的方法包含光敏膜，它含有

- (a) 可加成聚合的乙烯键不饱和单体，

(b) 用光化辐射活化的引发体系，和

(c) 微粒凝胶，

其中光敏组合物为一固体，其条件为光敏组合物实际上不含任何大分子预聚物粘合剂。

35、按照权利要求34所述的方法，其中在步骤(d)后将抗蚀区域从基片上除去。

36、按照权利要求34所述的方法，其中微粒凝胶在至少一种下列溶剂中溶胀至少10%：正庚烷，四氯化碳，甲苯，二氯甲烷，乙酸乙酯，丙酮，乙腈，乙酸，二甲亚砜，二甲基甲酰胺，甲酰胺，水，氨重量含量至多10%的氢氧化铵水溶液，重量含量至多10%的氢氧化钾水溶液，重量比为92%二氯甲烷和8%甲醇的二氯甲烷-甲醇溶液，和重量含量为1%的碳酸钠水溶液。

37、按照权利要求36所述的方法，其中微粒凝胶在至少一种溶剂中溶胀至少50%。

38、按照权利要求34所述的方法，它的蠕变粘度为至少20兆泊。

39、按照权利要求38所述的方法，它的蠕变粘度为至少40兆泊。

含微粒凝胶的光敏组合物

本发明涉及一种光敏组合物，该光敏组合物含有一个附加的成份以使得对组合物的一种或多种物理和/或化学性质有所影响。这些性质可以包括(但不局限于)贮存稳定性，感光速度，层压和附着于基片的能力，以及在基片的空隙上层压的能力。这一附加成份能够加到一定的浓度，从而部分或全部取代光敏组合物中的一个组分，例如，取代粘合剂。

在现有技术中已熟知光敏组合物作为光刻胶具有特别的用途。通常这些组合物是成卷贮藏的。组合物被贴附于一个支持膜上，形成一双层材料，如同美国专利 42 93 635 中公开的那样。或者更一般的是如美国专利 34 6998 2 中公开的那样，将组合物夹于一支持膜和覆盖层之间，形成一个三层材料。在使用前把成卷的材料卷开，如果有覆盖层的话，把它从光敏组合物上揭去，然后将该材料层压于基片上，例如，制备印刷线路板。材料贮存中的缺点是可能产生冷变形。过度的冷变形将使材料变成不合格的，例如，发生边缘融合使得难以打开成卷材料而不损害可光聚合组合物的连续性。

通常，通过选择合适的光聚合材料的组分和合适的配方，可以获得具有最小冷变形的耐贮藏性。美国专利 38 67 153 公开了另外一种方法，它不需要从组合物的配方上增加贮存稳定性。这一公开的方法是通过例如用光化辐射照射，使卷的边缘硬化，而防止冷变形，光聚合组合物则严密地封在卷内。

众所周知，用一个附加组分可以改变组合物的物理特性。一个实例是如美国专利 4414298 公开的那样，用微珠作为一种填充剂，加到可选择聚合的有机聚合物组合物中。此聚合物微珠是不连续的、基

本上不溶胀的交联态，其平均直径在 0.7 到 20 微米的范围内。

在组合物中可用高度交联的不可溶胀的微珠，与其相反的是用可溶胀的微粒凝胶，微粒凝胶是一个独立而特殊的组份。微粒凝胶这一名词源于油漆工业，它包括用乳液聚合制得的交联的球形聚合物分子，其分子量可高达 10^9 至 10^{10} ，颗粒直径为 0.05 至 1 微米。交联使得微粒凝胶不溶解，但在强溶剂中可溶胀，且不破坏其交联结构。这种微粒凝胶的制备和应用已有所描述，如英国专利 967051 和美国专利 3895082。

日本专利申请 52116301 中公开了一种被描述为微粒凝胶的组分在一类光敏组合物中的应用。该组合物所含的主要成份为甲基丙烯酸酯和微粒凝胶，还含有可聚合的单体、光引发剂及热聚合阻聚剂。微粒凝胶是一种橡胶类物质，它是通过乙烯基单体和一种所谓的橡胶类基础材料的接枝聚合得到的，这种基础材料的颗粒直径为 0.01 至 10 微米。这种光敏组合物用于胶板印刷。

一种含有细颗粒的消光涂料组合物公开在美国专利 4518472 中。这种组合物用于模制品可产生高的抗磨蚀或抗划刻性。用作涂料的这种组合物是一种液体，它与本发明的固体膜不同。

本发明关于一种光敏组合物，它包含

- (a) 可加成聚合的乙烯键不饱和的单体，
- (b) 用光化辐射活化的引发体系，
- (c) 大分子预聚物粘合剂，和
- (d) 微粒凝胶，

其中光敏组合物为一种固体，并且其中至少存在下列情况之一：

- (1) 用肉眼观察，聚合物粘合剂和微粒凝胶实质上形成一相，或

(2)聚合物粘合剂和微粒凝胶的玻璃化转变温度之差不大于 50°C ，且微粒凝胶的玻璃化转变温度大于 25°C 。

尽管这不是最好，但是有可能配制出不含聚合物粘合剂的光敏组合物。

本发明的固体光敏组合物通常作为在柔性支持材料上的膜，除了这里公开的一种微粒凝胶以外其原材料在现有技术中已众所周知。微粒凝胶提供了光敏组合物的新配方，该配方可能仅仅是改变一下组分的浓度，即可得到可比较的物理性质或加工特性，特别是在用作为制造印刷电路板的光刻胶的最佳用途中。另一方面，微粒凝胶用于光敏组合物中可以有助于得到优良的光敏配方，例如，感光度的增加，组合物从基片上的脱膜性更好，或是加工过程中覆盖基片上空隙的能力有所改善。

光敏组合物包含有微粒凝胶，及一种或多种可加成聚合的乙烯键不饱和的单体、用光化辐射活化的引发体系和预聚物大分子粘合剂。已经发现，对于用作光刻胶的组合物，微粒凝胶可用来取代全部粘合剂组分。然而在某一类组合物中，含有一种或组合粘合剂，但其含量不足以获得商业上合格的光刻胶所必需的全部性能。例如，配制一种合适的组合物，没有附加的微粒凝胶组分，则将不会有贮存稳定性。微粒凝胶的使用有多种方法，从而提供光敏组合物的新配方。

贮存稳定性可以在短期试验中测量，因为真实的贮存稳定性（例如组合物被做成在基片上的薄片并卷成卷）可达到相当长的时期，例如数月或甚至一年。这里，可以通过蠕变粘度试验测量贮存稳定性与光敏组合物的实际冷变形显著减少的相互关系，而在短期试验中冷变形导致边缘融合。具有贮存稳定性的组合物，其蠕变粘度将至少为20

兆泊，更好的至少为 30 兆泊，最好的至少为 40 兆泊。另一种测试贮存稳定性的方法是将成卷组合物在 25 °C 贮存 6 个月或在 40 °C 贮存 1 个月。

引入微粒凝胶还可能影响感光速度，并且通过引入微粒凝胶已经得到了比没有微粒凝胶的相同组合物更高的感光速度。因而在本发明的合适的模式之一中加入微粒凝胶，以便使感光速度增加。

已经发现，在固体光敏组合物中加入微粒凝胶取代一部分或全部粘合剂，可以产生触变行为，这时在低剪力条件下，如在成卷贮存中，组合物膜具有高粘滞度；但在高剪力条件下，如层压时，干膜状的光敏组合物很容易变形且与底板铜表面吻合得很好，这一特性有助于光敏组合物在表面上的涂敷。例如，对于一种光刻胶要层压到一个表面上，如经预先钻孔的铜板表面，组合物在孔上的层压能力是很重要的。微粒凝胶使得组合物配方具有增强的抗断裂能力。这种能力通常被称为遮掩力，因而加入微粒凝胶是具有优越性的。

在有粘合剂的组合物中，粘合剂与微粒凝胶的相互关系使配方获得了本发明有益的特性，如在光刻胶中。确定这种组合的一种方法是聚合物粘合剂和微粒凝胶形成一个均相体，该均相体能用肉眼检验，当然更好是放大 10 倍观察时均相体仍存在，且最好是放大 100 倍。

另一种方法是用玻璃化转变温度来描述预聚物粘合剂和微粒凝胶的组合。一般，玻璃化转变温度之差应不大于 50 °C，且最好不大于 25 °C。因为在组合物中加入微粒凝胶的一个目的是增加粘滞度，玻璃化转变温度也应当高于室温 (25 °C)。粘合剂和微粒凝胶常常是由相同的单体制成的，这将有助于两组分的匹配性，尽管不一定非要这样配制。

当然，这里微粒凝胶的定义是在惯用的意义上使用的。微粒凝胶的这种定义不包括象美国专利 4414278 中公开的高度交联材料，该专利公开了基本不溶胀的珠粒，在该项专利中第 4 项、第 30 至 45 行，给出了溶胀试验作为例证，指出任何程度的溶胀都是不希望有的。用在本发明中的微粒凝胶的代表性样品浮在该专利的试验溶液中，而不象该专利中的聚合物珠粒那样沉下。因此，这项试验被认为是不相关的。因为交联度是在制造微粒凝胶时控制的，基本上不溶胀的交联聚合物珠粒（即使尺寸合适）也不是微粒凝胶。通常微粒凝胶的平均粒度在 0.1 至 1 微米范围内，最好是 0.05 至 0.15 微米。

本发明的微粒凝胶最好是可在至少一种下列溶剂中溶胀：正庚烷，四氯化碳，甲苯，二氯甲烷，乙酸乙酯，丙酮，乙腈，乙酸，二甲亚砷，二甲基甲酰胺，甲酰胺，水，氨的重量含量达 10% 的氢氧化铵水溶液，重量含量达 10% 的氢氧化钾水溶液，重量比为 92% 二氯甲烷和 8% 甲醇的二氯甲烷—甲醇溶液，和重量含量为 1% 的碳酸钠水溶液。

上面所列的溶剂并不是包括了所有能使微粒凝胶溶胀的溶剂。但上述溶剂可以考核具有合适交联度的微粒凝胶。

在溶胀试验中，将 10 克被测材料的样品，即微粒凝胶，加到 100 克溶剂中，微粒凝胶将至少溶胀 10%，也就是微粒凝胶的体积将增加至少 10%。溶胀通常大于 10%，即至少增加 50%。对于许多微粒凝胶，可以获得至少 100% 的体积溶胀增加。

由于用来加到光敏组合物中的微粒凝胶将通过吸收溶剂溶胀而使溶剂的粘度增加很多，因而另一种实验方法是测量溶剂粘度的增加。开始，溶剂的粘度是用 Brookfield 粘度计，并用适合于该溶剂粘

度的转子测量的。将 10 克待测料，即选用的微粒凝胶，加到 100 克测试液中。将待测材料和溶剂在室温下（即约 25℃）搅拌 24 小时。在该时间的终点，加入测试液使最后重量为 110 克，也就是 100 克溶剂和 10 克待测材料。再用 Brookfield 粘度计和适合于该混合物粘度的转子测量其粘度。

在这一方法中，对于合格的微粒凝胶，加入溶剂后，溶液粘度的增加将至少为 100 厘泊，增加 1,000 厘泊则更好，最好是增加 3,000 厘泊。

此处所用的微粒凝胶与现有技术中在光敏组合物中引入的添加物有所不同。例如，微粒凝胶与日本专利申请 52116301 中公开的材料不同，该专利所用的原理是通过掺入微粒凝胶达到橡胶韧化。在《共混聚合物》（D. R. 保罗主编，纽约 1978）第二卷，63—127 页中，西摩·纽曼和 C. B. 巴克纳尔讨论了塑料的橡胶韧化机理。橡胶小颗粒分散到较脆的聚合物基体中，能够引起碰撞时该聚合物基体中的微裂，使开始破裂的时间延迟。分散相必须与聚合物基体不混溶，以保持为一不连续相，并且使用温度必须在橡胶的玻璃化转变温度之上，以便它能够起到韧化剂的作用。这两项要求在日本专利申请书 52116301 中均得到满足。所列举的微粒凝胶材料（例如，聚丙烯酸丁酯，聚丁二烯，丁苯橡胶，乙烯/丙烯共聚高弹体，聚异戊二烯）被认为是定义为玻璃化转变温度低于室温的高弹体。对橡胶材料颗粒尺寸的讨论表明，在完成的制品中橡胶是以离散的颗粒存在。

如前所述，美国专利 4414278 中公开的填充剂附加物不同于公开的微粒凝胶，因为该填充剂不是微粒凝胶。美国专利 4518472 的组合物不同于此处的组合物，因为那项专利的组合物是液体涂料，而本

配方则是有不同用途的固体。

本发明的微粒凝胶是用常规的乳液聚合方法制备的。通常微粒凝胶是由 90% 至 99.5% (重量) 聚合物组分和 10% 至 0.5% (重量) 交联剂组成的, 这些材料适合于形成一个连续相体系。在聚合过程中可以改变聚合物组分, 以生产内部成分和外部不同的核和壳微粒凝胶。在用聚合物粘合剂的情况下, 微粒凝胶对粘合剂的重量比可以有很大的变化, 例如, 从 1 : 20 至 1 : 1。

制备微粒凝胶的原始材料有很宽的选择范围。通常, 单乙烯键不饱和的单体被用来制备微粒凝胶的主体部分, 而交联剂含有至少两个双键。

优先选用的单体是甲基丙烯酸甲酯, 丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸, 甲基丙烯酸丁酯, 甲基丙烯酸乙酯, 甲基丙烯酸缩水甘油酯, 苯乙烯和烯丙基甲基丙烯酸酯; 而其它有用的单体包括丙烯腈, 甲基丙烯腈, 丙烯酸, 甲基丙烯酸 2-乙基己基丙烯酸酯。

优先选用的交联剂是丁二醇二丙烯酸酯; 而其它的包括二甲基丙烯酸乙二醇酯, 1,4-丁二醇二丙烯酸酯, 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯, 四甘醇二甲基丙烯酸酯, 亚甲基双丙烯酰胺, 亚甲基双甲基丙烯酰胺, 二乙烯基苯, 乙烯基甲基丙烯酸酯, 乙烯基丁烯酸酯, 乙烯基丙烯酸酯, 乙烯基乙炔, 三己烯基苯, 三甲基丙烯酸甘油酯, 四甲基丙烯酸季戊四醇酯, 三烯丙基氰尿酸酯, 二乙烯基乙炔, 二乙烯基乙烷, 二乙烯基硫醚, 二乙烯基砷, 己三烯, 三甘醇二甲基丙烯酸酯, 二烯丙基氨腈, 二丙烯酸甘醇酯, 乙二醇二乙烯基醚, 二烯丙基邻苯二甲酸酯, 二乙烯基二甲基硅烷, 甘油三乙烯基醚和类似化合物。

在微粒凝胶的生产中, 通常将一种或多种单体和交联剂与合适的

乳化剂和引发剂一起分散到水中。一般的阴离子、阳离子或非离子乳化剂和水溶性引发剂均可采用。例如，乳化剂有十二烷基硫酸钠，氯化十二烷基吡啶，聚氧乙烯，聚氧丙烯，胶态二氧化硅，阴离子有磷酸盐，镁蒙脱石，12至13摩尔环氧乙烷与1摩尔辛基苯酚的反应产物，仲烷基硫酸钠及其混合物。通常乳化剂的用量是反应物总重量的0.25%至4%。引发剂例子有过硫酸钾，过硫酸钠，过硫酸胺，叔丁基过氧化氢，过氧化氢，偶氮二异丁腈，偶氮二异丁亚胺盐酸盐，各种氧化还原体系例如过氧化氢和硫酸亚铁及熟知的过硫酸盐—酸式硫酸盐的组合。通常引发剂的用量是可共聚合单体重量的0.05%至5%。

适合于本发明实际应用的微粒凝胶可以用乳液聚合工艺生产，这在美国专利3895082中描述（英国专利967051也介绍了一种适合的方法）。可将这个工艺加以改进，即反应开始时用一组单体，然后在反应后期改变单体的比例，这样生产出的球形微粒凝胶其聚合物的初始部分，即核的单体组成与聚合物的外部，即壳的单体组成不同。通过改变聚合物的组成和交联情况，可以生产出很多不同的均聚物微粒凝胶以及核壳微粒凝胶。对于本发明来说，希望壳与聚合物粘合剂的玻璃化转变温度之差不大于50℃，且希望两者的玻璃化转变温度均在25℃以上。

涉及生产分散在水相中的球形微粒凝胶的反应条件，有关的乳液聚合技术是众所周知的。除非分散体能制成即用且不含有害杂质或副产物，这通常需要在微粒凝胶用于光敏组合物之前将其制成干粉。为这一目的，可以使用熟知的絮凝、过滤、清洗和干燥技术。对于本发明，喷雾干燥是一种特别有效的方法。微粒凝胶中交联剂的含量一般

少于微粒凝胶总重量的 20%，且通常少于 10%。当然，并非所有的交联剂都能在交联时起作用。

粘合剂的溶解性或微粒凝胶的不溶性是通过实际试验确定的。将固体材料样品称重后置于 100 倍重的溶剂中（特别应参照前面所列的溶剂）。将样品搅拌 15 分钟。移出剩余的固体，将其干燥并最后称重，以确定未溶解的固体重量与原始样品重量之比。因为聚合物材料不是绝对均匀的，可能会含有某些杂质，所以如果试验后未溶解的固体在原始样品的 10% 以内，则可以认为该材料是可溶的。相反，如果未溶固体达原始重量的 90% 以上，则认为该材料是不溶的。

通常，微粒凝胶的含量为单体、引发体系、粘合剂和微粒凝胶这些组分重量的 1% 至 90%，最好是 5% 至 40%。更局限的范围是 8% 至 15%。

下面的例子为基于这些组分的光敏组合物中合适的重量浓度：

- (a) 5% 至 50% 的可加成聚合的乙烯键不饱和的单体，
- (b) 0.01% 至 15% 的用光化辐射活化的引发体系，
- (c) 0% 至 90% 的优先选用的大分子聚合物粘合剂，和
- (d) 1% 至 90%（重量）的微粒凝胶。

更限定的例子是组分(a)的重量为 20% 至 35%，组分(b)为 2% 至 10%，组分(c)为 40% 至 65%。

表 I 详细列举了一些生产出并经过测试的微粒凝胶的组成，这些微粒凝胶可用于本发明的实际应用中。所有组分均为重量百分比。

表 I 微粒凝胶组成

微粒凝胶	MMA	EA	MAA	BM _A	EMA	GMA	STY	AMA	BDDA
A	51	29	20	—	—	—	—	0.5	2
B	51	29	20	—	—	—	—	—	2
C	51	29	20	—	—	—	—	—	0.5
D	51	29	20	—	—	—	—	—	5
E	51	29	20	—	—	—	—	—	10
F	45	26	29	—	—	—	—	—	2
G	51	29	20	—	—	—	—	—	1.0
H	51	29	20	—	—	—	—	—	1.5
I	51	29	20	—	—	—	—	—	0.75
J	51	29	—	—	—	20	—	—	0.75
K	43.2	—	—	31	—	—	20	2.9	2.9
L	49.5	—	—	—	49.5	—	—	0.5	0.5
M	51	29	20	—	—	—	—	0.5	0.5
N	39	35	26	—	—	—	—	—	2
O 核	54	17	14	—	—	—	—	—	2
O 壳	48	26	26	—	—	—	—	—	2
P 核	67	22	11	—	—	—	—	—	2
P 壳	21	41	38	—	—	—	—	—	2
Q	63.2	—	—	31	—	—	—	2.9	2.9
R	9.8	35.3	23.5	—	—	—	29.4	—	1.9
S	4.9	40.2	23.5	—	—	—	29.4	—	1.9
T	39	39	20	—	—	—	—	—	2.0
U	48.1	—	—	—	48.1	—	—	1.9	1.9

MMA = 甲基丙烯酸甲酯

EA = 丙烯酸乙酯

MAA = 甲基丙烯酸
 BMA = 甲基丙烯酸丁酯
 EMA = 甲基丙烯酸乙酯
 GMA = 甲基丙烯酸缩水甘油酯
 STY = 苯乙烯
 AMA = 烯丙基甲基丙烯酸酯
 BDDA = 二丙烯酸丁二醇酯

如前所述，优先选用的含有微粒凝胶的光敏配方将含有预聚物粘合剂，粘合剂的量一般不少于单体、引发体系、微粒凝胶和粘合剂重量之和的40%。如果用到粘合剂的话，可单独使用或与另一个组合使用，其中包括有：聚丙烯酸酯和 α -烷基聚丙烯酸酯，如聚甲基丙烯酸甲酯和聚甲基丙烯酸乙酯；聚乙烯基酯，如聚乙酸乙烯酯，聚乙酸/丙烯酸乙烯酯，聚乙酸/甲基丙烯酸乙烯酯和水解的聚乙酸乙烯酯；乙撑/乙烯基乙酸酯共聚物；聚苯乙烯聚合物和共聚物，如与马来酸酐和酯的共聚物；1,1-二氯乙烯共聚物，如1,1-二氯乙烯/丙烯腈；1,1-二氯乙烯/甲基丙烯酸酯和1,1-二氯乙烯/乙酸乙烯酯共聚物；聚氯乙烯和共聚物，如聚(氯乙烯/乙酸乙烯酯)；饱和的和饱和的聚氨酯；合成橡胶，如丁二烯/丙烯腈，丙烯腈/丁二烯/苯乙烯，甲基丙烯酸酯/丙烯腈/丁二烯/苯乙烯共聚物，2-氯丁二烯-1,3聚合物，氯化橡胶，和苯乙烯/丁二烯/苯乙烯，苯乙烯/异戊二烯/苯乙烯嵌段共聚物；高分子量聚乙二醇类的聚环氧乙烷，平均分子量为约4,000至1,000,000；环氧化物，如含丙烯酸或甲基丙烯酸基团的环氧化物；共聚酯，如从分子式为HO

$(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ 的聚亚甲基二醇的反应产物制备的共聚酯，其中 n 是一个 2 至 10 的整数，以及(1)六氢化对苯二甲酸，癸二酸和对苯二甲酸，(2)对苯二甲酸，间苯二甲酸和癸二酸，(3)对苯二甲酸和癸二酸，(4)对苯二甲酸和间苯二甲酸，和(5)由甘醇和(i)对苯二甲酸、间苯二甲酸和癸二酸，及(ii)对苯二甲酸，间苯二甲酸，癸二酸和己二酸制备的共聚酯的混合物；尼龙或聚酰胺，如 N -甲氧基甲基聚己二酰己二胺；纤维素酯，如乙酸纤维素，乙酸丁二酸纤维素，和乙酸丁酸纤维素；纤维素醚，如甲基纤维素，乙基纤维素和苄基纤维素；聚碳酸酯；聚乙烯醇缩醛，如聚乙烯醇缩丁醛，聚乙烯醇缩甲醛；聚甲醛。

如果希望将光敏组合物用水溶液显影，则粘合剂应含有足够的酸性或其它基团，以使得组合物可用水溶液显影剂处理。可用的能用水溶液处理的粘合剂包括在美国专利 3458311 和美国专利 4273857 中公开的那些。可用的两性聚合物包括从 N -烷基丙烯酰胺或甲基丙烯酰胺，酸性成膜的共聚用单体，和烷基或羟烷基丙烯酸酯衍生而得的共聚体，例如美国专利 4293635 中公开的那些化合物。在水溶液显影时，光敏层中未曝光的部分将被除去，但在显影过程中光敏层实际上将不受液体，如含 2% (重量) 碳酸钠水溶液的影响。

能单独或与其它结合使用的合适单体包括如下：丙烯酸叔丁酯，1,5-戊二醇二丙烯酸酯， N,N -二乙胺基乙基丙烯酸酯，乙二醇二丙烯酸酯，1,4-丁二醇二丙烯酸酯，二甘醇二丙烯酸酯，1,6-己二醇二丙烯酸酯，1,3-丙二醇二丙烯酸酯，1,10-癸二醇二丙烯酸酯，1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯，1,4-环己二醇二丙烯酸酯，2,2-二羟甲基丙烷二丙烯酸酯，二丙烯酸甘油酯，三丙烯甘醇二丙烯酸酯，三丙烯酸甘油酯，三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，季戊四醇

三丙烯酸酯，聚氧乙烯化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯，和三甲基丙烯酸酯，以及在美国专利3380831中公开的类似化合物，2,2-二-(对羟基苯基)-丙烷二丙烯酸酯，季戊四醇四丙烯酸酯，2,2-二-(对羟基苯基)-丙烷二甲基丙烯酸酯，三甘醇二丙烯酸酯，聚氧乙基-2,2-二-(对羟基苯基)-丙烷二甲基丙烯酸酯，二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)双酚-A醚，二-(2-甲基丙烯酰氧乙基)双酚-A醚，二-(3-丙烯酰氧基-2-羟丙基)双酚-A醚，二-(2-丙烯酰氧乙基)双酚-A醚，二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)四氯-双酚-A醚，二-(2-甲基丙烯酰氧乙基)四氯-双酚-A醚，二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)四溴-双酚-A醚，二-(2-甲基丙烯酰氧乙基)四溴-双酚-A醚，二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)-1,4-丁二醇醚，二-(3-甲基丙烯酰氧基-2-羟丙基)二酚酸醚，三甘醇二甲基丙烯酸酯，聚氧丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(462)，二甲基丙烯酸乙二醇酯，二甲基丙烯酸丁二醇酯，1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯，1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯，2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二甲基丙烯酸酯，季戊四醇三甲基丙烯酸酯，1-苯亚乙基-1,2-二甲基丙烯酸酯，季戊四醇四甲基丙烯酸酯，三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯，1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯，二烯丙基富马酸酯，苯乙烯，1,4-苯二醇二甲基丙烯酸酯，1,4-二异丙烯基苯，和1,3,5-三异丙烯基苯。

一类单体是由有2至15个碳的亚烷基二醇或有1至10个醚键的聚亚烷基二醇醚制备的亚烷基或聚亚烷基二醇二丙烯酸酯，和美国专利2,927,022中公开的那些化合物，例如，具有大量可加成聚合

的乙烯键，特别是乙烯键为端基键的那些化合物。特别优先选用的是这种键中至少有一个和最好是大多数这种键是与双键碳原子共轭的那些化合物，双键碳原子包括与碳和如氮、氧和硫这样的杂原子以双键相连的碳原子。最好的是那些其中的乙烯键不饱和基团（特别是亚乙烯基）是与酯或酰胺结构共轭的化合物。

优先选用的自由基引发加成聚合引发剂应能被光化辐射活化，并且在185°C和低于185°C是热惰性的，这种引发剂包括取代的或未取代的多环醌，它们在共轭的碳环体系中有两个内环碳原子，例如，9,10-蒽醌，1-氯蒽醌，2-氯蒽醌，2-甲基蒽醌，2-乙基蒽醌，2-叔丁基蒽醌，八甲基蒽醌，1,4-萘醌，9,10-菲醌，1,2-苯并蒽醌，2,3-苯并蒽醌，2-甲基-1,4-萘醌，2,3-二氯萘醌，1,4-二甲基蒽醌，2,3-二甲基蒽醌，2-苯基蒽醌，2,3-二苯基蒽醌， α -磺酸蒽醌钠盐，3-氯-2-甲基蒽醌，1-甲基-7-异丙基菲醌，7,8,9,10-四氢并四苯醌，和1,2,3,4-四氢苯并蒽-7,12-二酮。美国专利2760863中给出了其它一些可用的光引发剂，尽管有些在温度低至85°C时也可能是热活性的，这些引发剂包括连位的缩酮醇，如苯偶姻，新戊偶姻，偶姻醚，例如，安息香甲醚和乙醚； α -烃基取代的芳香酰基偶姻，包括 α -甲基安息香， α -烯丙基安息香， α -苯基安息香。美国专利2850445；2875047；3097096；3074974；3097097和3145104中公开的可光还原的染料和还原剂，以及吩嗪、噁嗪和醌类的染料，米蚩酮，二苯酮，2,4,5-三苯基咪唑基与授氢体的二聚物，及其混合物，如美国专利3427161；3479185和3549367中所描述的，均可做为引发剂。同样，美国专利4341860中的环己

二烯酮类化合物也可用作引发剂。还有一些可用作光引发剂和光阻聚剂的化合物是在美国专利 4162162 中公开的那些敏化剂。

可用在光聚合组合物中的热聚合阻聚剂有：对甲氧基苯酚，氢醌，烷基和芳基取代的氢醌和醌，叔丁基邻苯二酚，1, 2, 3-苯三酚，树脂酸酮，萘胺， β -萘酚，氯化亚酮，2, 6-二叔丁基对甲苯酚，吩噻嗪，吡啶，硝基苯和二硝基苯，对甲苯醌，和四氯苯醌。另一些可用作热聚合阻聚剂的是美国专利 4168982 中公开的亚硝基组合物。

加入各种染料和颜料，可以增加抗蚀影像的可见度。但所用的任何色料对所用的光化辐射最好都是透明的。

若光敏组合物是用于基片上，如制造印刷线路板，则通常是以膜的形式使用的，这在现有技术中已熟知。

合适的支持基片，在温度变化时最好有高度的尺寸稳定性，这种基片可以从很多高聚物膜中选择，如，聚酰胺，聚烯烃，聚酯，乙烯基聚合物和纤维素酯。本发明优先选用的支持基片是聚对苯二甲酸乙酯。通常覆盖层是在光敏组合物膜合适的一面。在将光敏组合物层压到基片上之前，先揭去保护覆盖层。覆盖层的选择范围与列出的支持基片选择范围相同。特别有效的是聚乙烯和聚对苯二甲酸乙酯。

尽管在以上公开中光敏组合物含有聚合物粘合剂，然而适合于某种功能，例如用作光刻胶的组合物不需要含有粘合剂。在这种情况下，光敏组合物仅需含(1)可加成聚合的乙烯键不饱和的单体，(2)用光化辐射活化的引发体系，和(3)微粒凝胶。若以这三组分体系为基准，则通常各组分的重量百分含量分别为：组分(1)10%至60%，最好为15%至35%；组分(2)0.01%至15%，最好为2%至10%；组分(3)25%至90%，最好为30%至65%。当然，在这种组合物中不含有预聚

物粘合剂，但是可加入通常所用的添加剂，如前面提到的那些。

这里所描述组合物的一种最佳用途特征是用作光刻胶或如印刷线路板制造中的焊接掩膜。这种工艺在使用固体材料的技术中是常规工艺，如美国专利 3469982。此方法目的在于将光敏合剂层压在基片上，它包括：

- (a) 将在支持体上的固体光敏膜层压于基片上，
- (b) 将该光敏层按照图像的样子用光化辐射曝光，
- (c) 除去层上未曝光的部分，以形成抗蚀区域，
- (d) 通过腐蚀基片或将一种材料镀到基片上，永久性地修饰基片上未受抗蚀区保护的区域。

通常将支持体在曝光前或曝光后除去。在用作焊接掩膜的情况下，镀材料的步骤可以通过应用焊剂来进行。如果不是直接作为在最初用于基片的焊接掩膜来使用（此处基片是导电的线路板，最好是铜的），则在常规步骤（d）后除去抗蚀区域。

下面的例子将对本发明的实际应用加以说明。所有的百分量、比率和份数，除特别指明外，均为重量单位。

实施例 1

表 1 中微粒凝胶 A 的制备，成分：51 甲基丙烯酸甲酯，29 丙烯酸乙酯，20 甲基丙烯酸，乙烯丙基甲基丙烯酸酯，和乙二丙烯酸丁二醇酯交联剂。

乳液聚合装置包括：一个 5 升并带有机械搅拌器的四口烧瓶，1 升的加料漏斗，温度计，氮气入口管，水冷凝器和一个加热套。烧瓶中加入 3360 克去离子水和 20 克 30% 十二烷基磺酸钠水溶液，并将此表面活性剂体系在氮气气氛中加热至 80°C。在此温度下将 25%

的单体混合物一次加入，单体混合物含有 420 克甲基丙烯酸甲酯，240 克丙烯酸乙酯，165 克甲基丙烯酸，16 克烯丙基甲基丙烯酸酯和 16 克 1,4-丁二醇二丙烯酸酯。随后立即加入 10 毫升 5% 过硫酸钾水溶液和 10 毫升 7% 磷酸钾水溶液。反应混合物变为乳状并放热至 85℃。用 90 分钟时间将剩余的单体混合物加入，同时维持温度在 80—88℃ 之间。加料完毕后，将反应物在 80—85℃ 下再加热 2 小时。将浅蓝色的乳状液冷至室温，并加入甲醇使其絮凝。将得到的悬浮体过滤，水洗两次，吸干，并将得到的细粉在 100℃ 的烘箱内干燥 4 小时。用显微检验证实了粉状颗粒为球形。

实施例 2

表 1 中微粒凝胶 B 至 N 和 Q 至 U

按照实施例 1 的方法制备微粒凝胶，不同的是单体混合物有所变化以符合所列出的组成。表 1 中核壳微粒凝胶 O 和 P

用实施例 1 的装置和主要操作过程，不同的是第一单体混合物反应生成核部分，而第二单体混合物完成乳液聚合的后半段，生成具有不同组成的壳。微粒凝胶 O 是按下述方法制备的：第一单体混合物为 315 克甲基丙烯酸甲酯，180 克丙烯酸乙酯，55 克甲基丙烯酸和 10.7 克 1,4-丁二醇二丙烯酸酯，用 50 分钟加入。第二单体混合物为 105 克甲基丙烯酸甲酯，60 克丙烯酸乙酯，110 克甲基丙烯酸和 5.3 克 1,4-丁二醇二丙烯酸酯，用 40 分钟加入。

改变单体混合物，用类似方法可制得微粒凝胶 P。

实施例 3

用以比较的光刻胶涂料组合物制备如下：

<u>添 加 剂</u>	<u>对照样品</u>	<u>本发明</u>
聚合物粘合剂 甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/ 甲基丙烯酸 51/29/20, 分子量 50,000, 酸值 130, 玻璃化转变温度 87 °C	62.5	52.5
微粒凝胶 B	—	10.0
POLYOX [®] WSRN-3000 (聚环氧乙烷) 分子量 400,000	0.5	0.5
乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体	23.0	23.0
衣康酸	1.0	1.0
马来酸	1.0	1.0
二丙烯酸氨酯单体	4.0	4.0
对二甲氨基苯甲酸乙酯	2.0	2.0
米蚩酮	0.15	0.15
二苯酮	5.2	5.2
4-甲基-4-三氯甲基环己二烯酮	0.1	0.1
无色结晶紫	0.3	0.3
二乙基羟胺	0.2	0.2
维多利亚绿 染料索引号 # 42000	0.04	0.04
维多利亚蓝 染料索引号 # 42575	0.04	0.04

将组合物溶解在 67% 重量的溶剂中做成涂料, 溶剂含 93% 二氯甲烷和 7% 甲醇, 在支持体上涂布并干燥除去溶剂后, 得到约 1.5 密耳厚的膜。

将膜层压于铜板上, 并测试其标准光刻胶特性, 包括感光速度,

分辨率，在1%碳酸钠水溶液中的显影和在1.5%氢氧化钾水溶液中的脱膜。另外，还要测试样品的蠕变粘度，所用方法是由狄恩斯和克莱姆首创，发表在Journal of Applied Physics, 第17卷，458至471页，1946年，测试是在连接到1090控制台上的杜邦热机械分析仪上进行的。与对照样品相比，在相同分辨率下，本发明的显影和脱膜时间稍长一些，但感光度高出整整 $6\sqrt{2}$ 级。对照样品的蠕变粘度为3.4兆泊，而加入微粒凝胶使粘度值增加到4.3兆泊。

光刻胶组合物在铜板上的揉曲性和粘着力的试验中，对新层压的和层压老化的两种样品都进行了测试。当铜板被弯到各种角度，或用刀在光刻胶上划出交叉阴影线图形并将透明胶带粘到图形上然后再撕掉，对照样品和本发明两者性能相近。两种膜的样品均可以在出现表面折裂前耐受同样的弯曲，并且在刻划程度相同时，有大致同样量的光刻胶被胶带粘掉。

对两种膜均做了遮掩力，也就是当涂于空隙上时膜保持其完整性能力的试验。洗净的镀铜板上钻有下列直径的孔各100个：6毫米，4毫米和3毫米。在105℃下，用Riston[®] HRL-24型热滚层压机将光刻胶膜压到这些孔上。用高压汞蒸气灯对层压板进行常规照射，使孔上的涂层进行光聚合。剥去保护层，将膜用1%碳酸钠水溶液轻轻喷洗使其显影，并记下破损的遮掩点数量。然后用约1N HCl在每平方英寸30/28磅的压力下对层压板进行酸浸蚀，再次记下破损的遮掩点数量。结果表明，随着微粒凝胶浓度的增加，遮掩能力普遍有所提高。

另一种光刻胶涂料组合物是用与本例“发明”相同的组分配制的，但是

乙氧基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯单体是 24.5 (而不是 23.0), 衣康酸是 0.5 (而不是 1.0), 马来酸是 0 (而不是 1.0) 及维多利亚蓝是 0.02 (而不是 0.04)。所得结果较对照样品和标为“发明”的组合物更佳。

实施例 4

按照实施例 3 制备光刻胶组合物, 只是粘合剂被不同程度地取代, 直到全部的可溶粘合剂均被不可溶微粒凝胶取代。对照样品和微粒凝胶膜的有关特性列于下表。

微粒凝胶含量的变化

膜固体中微粒凝胶的%	0	10	12.4	15.6	19	31.2	62.5
微粒凝胶取代粘合剂的%	0	16	20	25	30	500	100
显影速度	875	805	788	735	709	551	116
感光速度	22	23	24	24	24-25	23-24	23
分辨率	好	好	好	好	不好	不好	很不好
脱膜时间	28	35	35	36	38	45	75
揉曲性/粘附性	相同	相同	相同	相同	相同	相同	不好
蠕变粘度	34	43	58	53	63	163	542

显影速率是 9 平方英寸的样品上每分钟分解的毫克数。

感光速度为在斯道弗尔 4 1 梯光楔上维持 $6\sqrt{2}$ 级。

脱膜时间以秒计。

蠕变粘度为兆泊。

尽管当膜仅含微粒凝胶作为粘合剂时，其分辨率和揉曲性/粘附力有严重的下降，但它仍可做为适合于制造印刷线路板的膜来使用，并且在高蠕变粘度为重要参数的场合，应用它最为有利。

从列出的数据仍可明显地看出，当仅有 25% 或更少的粘合剂被微粒凝胶取代时，以显影速度的降低和脱膜时间的加长为交换条件，得到了感光速度和蠕变粘度的改善，而且没有任何重要特性，如分辨率和揉曲性/粘附力的损失。

实施例 5

按照实施例 3 的方法制备光刻胶组合物，不同的是用于取代 10% 粘合剂的微粒凝胶颗粒有不同程度的交联。下列结果对交联为 2%、5% 和 10% 的微粒凝胶以及未加微粒凝胶的对照膜的效果加以比较。交联百分数是指合成时加入的交联单体的量。为了对遮掩力进行更严格的测试，制备的膜厚为 1.3 密耳，而不是例 1 中的 1.5 密耳。

微粒凝胶交联度

	对照组	2%	5%	10%
显影速率	814	781	790	838
感光速度	22	23—24	23—24	23
脱膜时间	24	28	30	34
蠕变粘度	52	61	63	112
遮掩力 (6毫米 孔未破损)	2%	7%	9%	15%

单位如前定义

用 1.3 密耳膜做的试验表明，加入微粒凝胶可使遮掩力、蠕变粘度和感光速度均有所改善。

实施例 6

按照实施例 3 的方法制备对照的和含有 10% 微粒凝胶的涂料，但不加溶剂，而是在没有任何有机溶剂存在下将组合物溶融一膜压于支持体上，检验其有关特性。当把样品层压到铜板上并进行化学和物理测试时，结果表明，除了对照样和本发明两者的脱膜时间均加长外，加入微粒凝胶可以带来以降低较高的显影速度和加长脱膜时间为交换条件的感光度和蠕变粘度的改善。当将 1.3 密耳厚的样品用实施例 3 的方法测试时，可以看到本发明的遮掩力较对照样大大提高。因可以说，微粒凝胶的优越性是不受制膜涂料方法影响的。

实施例 7

用类似于实施例 3 的方法制备感光高分子组合物，区别在所用的微粒凝胶不同。表 1 概括了用在这些组合物中加入微粒凝胶组份以生产光刻胶膜。可以看到，含有酸性基团的微粒凝胶更容易加到这些涂料组合物中，也就是说需要的分散时间较短。

实施例 8

按照实施例 3 的方法制备几种感光高分子组合物，区别在于不同的初级粘合剂和单体与微粒凝胶一起使用。所用粘合剂为：甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸乙酯/丙烯酸/甲基丙烯酸环己酯 15/40/25/20 的聚合物；从 40% N-叔辛基丙烯酰胺，34% 甲基丙烯酸甲酯，10% 丙烯酸，6% 甲基丙烯酸羟丙酯和 4% 叔丁氨基乙基甲基丙烯酸酯制得的两性共聚体，苯乙烯马来酸丁酯的聚合物，甲基丙烯酸甲酯/2-乙基-己基丙烯酸酯/甲基丙烯酸 65/31/2 的聚合物和苯乙烯甲基丙烯酸的聚合物。其它所用的单体是三羟甲基丙烷三丙烯酸酯和季戊四醇三丙烯酸酯。膜样品的制备与实施例 3 中的相似，其中

随着粘度的变化膜从 1.29 密耳变到 1.79 密耳厚。与无微粒凝胶的对照样相比，当加入微粒凝胶时可观察到蠕变粘度和感光速度的改善。

实施例 9

将表 1 中的微粒凝胶 B 和 J 用双滚磨机分散到实施例 3 的聚合物粘合剂中。将两份 100 克 50 / 50 的微粒凝胶 / 聚合物分别用 100 毫升二氯甲烷 / 甲醇 (93 / 7) 混合，并令其放置约 1 小时。用 3 : 1 的粘合剂 / 三甘醇二乙酸酯将双滚磨机洗净。物料在 175°C 下磨 10 分钟。在滚磨过程中将看来已混熔好的物料刮下并再次滚磨，重复几次。10 分钟后将熔化的混合物从磨机上刮下并令其冷却。用于感光高分子组合物前，将材料人工研磨。用滚磨过的材料做成的膜，与用搅拌法制备的组合物显示出同样蠕变粘度上的优点。

实施例 10

用实施例 1 的方法制备组成与实施例 3 相同的含微粒凝胶样品膜，并如实施例 6 中那样进行熔体模压，做制造印刷线路板的试验。将膜层压于镀铜板上，并在 PC24 Riston[®] 曝光仪上透过线路板试验模型对其曝光。去掉保护层，并将曝过光的板在 Riston[®] 水溶液显影系统 ADS-24 中，用 1% Na₂CO₃ 水溶液在 30 °C 进行处理，传送器置于 150 挡，喷洗压力最大为 30 磅 / 平方英寸，最小为 29 磅 / 平方英寸。将样品腐蚀以去掉不抗蚀部分的铜，然后再用 1.5% 氢氧化钾水溶液脱膜以去掉抗蚀剂。得到的印刷线路板经细致检验，表明其质量与用商品光刻胶膜制出的相似线路板相同。

实施例 1 1

粘合剂相对的溶解性和微粒凝胶的不溶性是通过实测确定的。1 克样品置于 100 毫升 2 % 碳酸钠水溶液中，29 °C 下搅拌 10 分钟。将样品离心分离 40 — 45 分钟，然后轻轻倒去上层清液。用最少量的水清洗剩下的固体，离心分离，干燥，然后称量。倒出的清液也干燥、称重。以下是实施例 1 中聚合物粘合剂和表 1 中微粒凝胶 C 和 G 的实验结果比较。

<u>样 品</u>	<u>剩余固体克数</u>
聚合物粘合剂	0.0150
微粒凝胶 C	0.9736
微粒凝胶 G	0.9674

实施例 1 2

微粒凝胶 B 和美国专利 4,414,278 例 1 中的先有技术聚三羟甲基丙烷三丙烯酸酯珠粒的相对溶胀性是通过实测确定的。重量比为 8 % 甲醇和 92 % 二氯甲烷的测试液的粘度用 Brookfield 粘度计和 2 号转子测得为 2.5 厘泊。10 克固体微粒凝胶 B 和聚三羟甲基丙烷三丙烯酸酯分别放入 100 克测试液中，搅拌 24 小时。搅拌完后将重量补足至 110 克，以校正可能的挥发。用同一 Brookfield 粘度计和 2 号转子测得微粒凝胶 B 溶液的粘度为 3800 厘泊，而聚三羟甲基丙烷三丙烯酸酯珠粒溶液的粘度仅为 5.0 厘泊。表观上看，在 24 小时搅拌的终点，微粒凝胶 B 在测试液中是不可见的，假定其折光指数与测试液相同（显然是由于溶胀），而相比之下，珠粒在测试液中仍为加入到测试液中时所呈现的乳状。

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说 明 书	1	倒 2	4414298	4414278
	7	1 4	甲 基 丙 烯 酸 2 —	甲 基 丙 烯 酸 和 2 —
	8	3	阴 离 子 有 磷	阴 离 子 有 机 磷
	16	倒 6	乙 烯 丙 基 …, 和 乙 二 丙 烯 酸	2 烯 丙 基 …, 和 2 二 丙 烯 酸