

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
G03F 7/023



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97114183.5

[43] 授权公告日 2003 年 8 月 13 日

[11] 授权公告号 CN 1118002C

[22] 申请日 1997.12.10 [21] 申请号 97114183.5

[30] 优先权

[32] 1996.12.10 [33] US [31] 08/763031

[32] 1997. 8.13 [33] US [31] 08/910,188

[71] 专利权人 莫顿国际股份有限公司

地址 美国伊利诺斯州

[72] 发明人 托马斯·A·考斯

格里格·B·贝尔特拉莫

审查员 候海慧

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 章鸣玉

权利要求书 4 页 说明书 21 页

[54] 发明名称 高分辨率的正作用干膜光致抗蚀剂

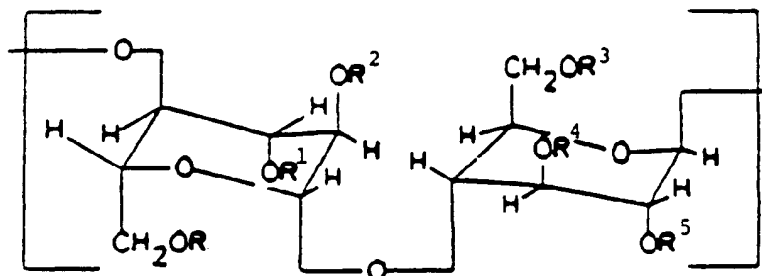
[57] 摘要

正作用光致抗蚀剂组合物(例如,单层干膜),可在碱性水溶液中完全除去,它包含光致酸生成物质和可为 UV 透过的、可对光活性组分进行有效光漂白的树脂粘合剂系统。酸官能纤维素树脂可以是仅有的粘合剂树脂,酸性丙烯酸酯树脂是任选的。干涂层是柔性的,可用作抗蚀剂和抗电镀剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 正作用光致抗蚀剂组合物，包含光致酸生成物质和由下述成分组成的粘合剂树脂：

5 (a) 具有下式的酸官能纤维素树脂



式中，R、R¹、R²、R³、R⁴和R⁵是氢、烷基、羟烷基、酰基或-C(=O)R'(COOR'')_m，其中R'表示C₂-C₃亚烷基、亚苯基、或亚环己基，m为1或2；当m为1时，R''是氢，当m为2时，至少一个R''是氢，而另一个则为1-4个碳原子的烷基；
10 其条件是，R、R¹、R²、R³、R⁴和R⁵中的至少一个是-C(=O)R'(COOR'')_m，R、R¹、R²、R³、R⁴和R⁵中的其他的至少一个是烷基、羟烷基、酰基或-C(=O)R'(COOR'')_m；

(b) 占粘合剂树脂总重量的0-25重量%的酸性丙烯酸树脂，所述丙烯酸酯树脂的T_g在约-10℃至约110℃之间。

2. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述粘合剂树脂(b)的量为0
15 %。

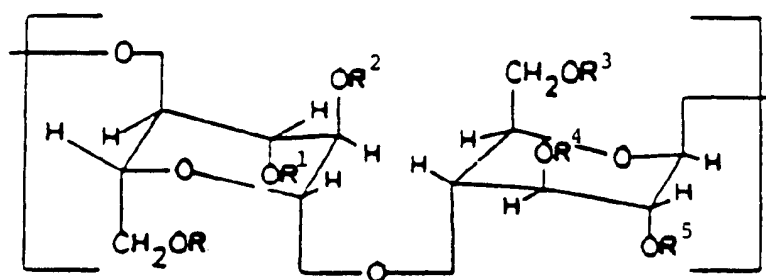
3. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述光致酸生成物质是p-枯基苯酚的重氮基磺酰基酯。

4. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述光致酸生成物质是6-硝基-2-羟甲基-对甲酚的重氮基磺酰基酯。

20 5. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，m为1。

6. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，所述光致酸生成物质是6-硝基-2-羟甲基-对甲酚的重氮基磺酰基酯；所述粘合剂树脂(b)的量为0%；所述烷基为甲基，所述羟烷基为羟丙基，所述酰基为乙酰基，式-C(=O)R'(COOR'')_m中，m为1，R'表示2或3个碳原子的亚烷基。

25 7. 如权利要求1所述的组合物，其特征在于，光致酸生成物质是p-枯基苯酚的重氮基磺酰基酯；所述粘合剂树脂(b)的量为0%；所述烷基为甲基，所述羟烷基为羟丙基，所述酰基为乙酰基，式-C(=O)R'(COOR'')_m中，m为1，R'表示2或3个碳原子的亚烷基。



式中, R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是氢、烷基、羟烷基、酰基或 $-C(=O)R'(COOR'')_m$, 其中 R' 表示 C_2-C_3 亚烷基、亚苯基、或亚环己基, m 为 1 或 2; 当 m 为 1 时, R'' 是氢, 当 m 为 2 时, 至少一个 R'' 是氢, 而另一个则为 1-4 个碳原子的烷基; 其条件是, R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的至少一个是 $-C(=O)R'(COOR'')_m$, R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 中的其他的至少一个是烷基、羟烷基、酰基或 $-C(=O)R'(COOR'')_m$;

(b) 占粘合剂树脂总重量的 0-25 重量% 的酸性丙烯酸树脂, 所述丙烯酸酯树脂的 T_g 在约 -10°C 至约 110°C 之间。

15. 如权利要求 14 所述的对辐射敏感的记录材料, 其特征在于, 所述粘合剂树脂 (b) 的量为 0%。

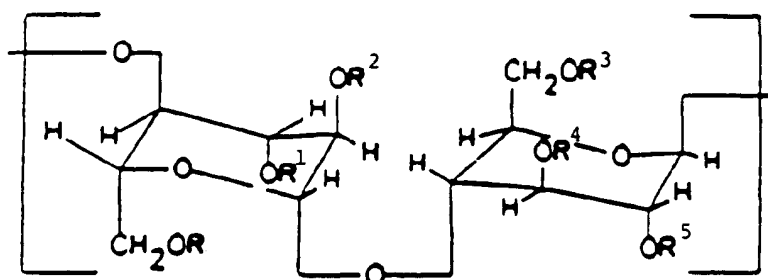
16. 如权利要求 14 所述的对辐射敏感的记录材料, 其特征在于, 所述光致酸生成物质是 p -枯基苯酚的重氮基磺酰基酯。

17. 如权利要求 14 所述的对辐射敏感的记录材料, 其特征在于, 所述光致酸生成物质是 6-硝基-2-羟甲基-对甲酚的重氮基磺酰基酯。

18. 如权利要求 14 所述的对辐射敏感的记录材料, 其特征在于, 所述光致酸生成物质是 6-硝基-2-羟甲基-对甲酚的重氮基磺酰基酯; 所述粘合剂树脂 (b) 的量为 0%; 所述烷基为甲基, 所述羟烷基为羟丙基, 所述酰基为乙酰基, 式 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ 中, m 为 1, R' 表示 2 或 3 个碳原子的亚烷基。

19. 包含光致酸生成物质和由下述成分组成的粘合剂树脂的正作用光致抗蚀剂的单层干膜:

(a) 具有下式的酸官能纤维素树脂



式中, R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 和 R^5 是氢、烷基、羟烷基、酰基或 $-C(=O)R'(COOR'')_m$, 其中 R' 表示 C_2-C_3 亚烷基、亚苯基、或亚环己基, m 为 1 或 2; 当 m 为 1 时,

R''是氢, 当 m 为 2 时, 至少一个 R''是氢, 而另一个则为 1-4 个碳原子的烷基; 其条件是, R、R¹、R²、R³、R⁴和 R⁵中的至少一个是-C(=O)R'(COOR'')_m, R、R¹、R²、R³、R⁴和 R⁵中的其他的至少一个是烷基、羟烷基、酰基或-C(=O)R'(COOR'')_m;

(b) 占粘合剂树脂总重量的 0-25 重量%的酸性丙烯酸树脂, 所述丙烯酸酯
5 树脂的 T_g 在约 -10℃至约 110℃之间。

20. 如权利要求 19 所述的干膜, 其特征在于, 所述粘合剂树脂 (b) 的量为 0 %。

21. 如权利要求 19 所述的干膜, 其特征在于, 所述光致酸生成物质是 p-枯基苯酚的重氮基醌磺酰基酯。

10 22. 如权利要求 19 所述的干膜, 其特征在于, 所述光致酸生成物质是 6-硝基-2-羟甲基-对甲酚的重氮基醌磺酰基酯。

23. 如权利要求 19 所述的干膜, 其特征在于, 所述光致酸生成物质是六氟锑酸三芳基鎓。

24. 如权利要求 19 所述的干膜, 其特征在于, 所述光致酸生成物质是 6-硝
15 基-2-羟甲基-对甲酚的重氮基醌磺酰基酯; 所述粘合剂树脂 (b) 的量为 0%; 所述烷基为甲基, 所述羟烷基为羟丙基, 所述酰基为乙酰基, 式-C(=O)R'(COOR'')_m 中, m 为 1, R'表示 2 或 3 个碳原子的亚烷基。

高分辨率的正作用干膜光致抗蚀剂

5 本发明涉及单层干膜形式的正作用光致抗蚀剂 (positive acting photoresist) ,
该光致抗蚀剂可用通常用于负作用干膜光致抗蚀剂的化学方法和设备进行曝光
和显影。更具体地说, 本发明涉及前述干膜的层压以制造印刷电路板。本发明还
涉及前述光致抗蚀剂组合物作为直接施用在精选的底材上的液体抗蚀剂的使用。
10 本发明还涉及内层印刷和蚀刻应用、外层去偶电镀应用、埋层的无焊接区的
通路 (buried and landless vias) 、来自层压的干膜光致抗蚀剂或施用的液体抗蚀
剂的预敏化的层压制件以及附加构造。本发明还涉及这些光致抗蚀剂在读硬盘媒
体和其他辐射敏感记录材料的薄膜头的制造中的使用。

最初, 是将负作用光致抗蚀剂作为液体施用至铜底材上的, 并对其进行成影
15 象地辐照以在曝光的区域形成较难溶的材料和留下较易溶的材料, 所述较易溶的
材料用显影剂处理后即被洗去, 使铜底材在未曝光的区域露出。然后浸蚀除去
铜, 用较强的溶剂将覆盖剩余铜迹的较难溶的材料完全除去。

正作用光致抗蚀剂的操作通常遵循下述程序: 将抗蚀剂溶液施用于层压在环
氧树脂基材上的铜箔上, 干燥和烘烤抗蚀剂以除去溶剂, 通过图形光掩膜光化辐
20 射抗蚀剂以显露影象, 将抗蚀剂的曝光部分溶解在碱性显影剂中以显露影象, 漂
洗, 在某些情况下对成象的抗蚀剂进行后烘烤。然后将由曝光的铜底材组成而没
有抗蚀剂的区域浸蚀或电镀。若浸蚀曝光后的铜, 则接着可用更有效的碱性溶剂
使覆盖剩余铜箔的抗蚀剂未曝光部分完全除去, 以露出铜迹的所需图形。若用例
如金电镀在显影过程中曝光的铜, 接着通过浸蚀除去在完全除去步骤中新曝光的
25 部分。

美国专利 No. 3,469,982 讨论了为制备干膜光致抗蚀剂而在底材上的可层压的
负作用单层膜的早期使用。几年后, 如美国专利 No. 4,193,797 所公开的, 人们
使用正作用组合物的可层压的膜以制备干膜光致抗蚀剂。

然而, 正作用光致抗蚀剂领域的特殊要求已导致使用光致抗蚀材料的二层或
30 多层可层压片以制备具有改善的感光和物理性能的干膜。

3M 公司的美国专利 No. 4,247,616 描述了一种亲油性的适度柔性的干膜光致
抗蚀剂, 它包含二种互相混合、互相盘绕的树脂网络以及一种正作用光敏剂。第
一种网络包含得自酚醛清漆树脂和多异氰酸酯化合物的交联聚氨酯; 第二种网络
是可热固化的环氧树脂加该环氧树脂的固化剂。光敏剂在辐照区域产生酸度。

35 虽然 3M 专利的干膜是单层, 其后的 3M 专利 (美国专利 No. 4,672,020) 教

导说,具有单层结构的正作用干膜光致抗蚀剂不能满足当时市场上对抗储存过程中的发生微裂纹、光敏性和尺寸稳定性的需要。其后的3M专利给出的该问题的解决方案是使用包含下述层的正作用多层干膜光致抗蚀剂:至少二个功能层和任选的可剥离载体层。第一功能层包含在苯酚-甲醛树脂粘合剂中的邻苯醌二叠氮化物,所述苯酚-甲醛树脂粘合剂在光化辐射下即变得更易溶于碱性水溶液。第二层包含丙烯酸共聚物或三元共聚物以及多异氰酸酯交联的苯酚-甲醛树脂,它邻接第一层并粘附其上。

典型的负作用干膜光致抗蚀剂的性能缺陷包括:

1. 分辨率局限性,有限的纵横比;
- 10 2. 在制造内层的过程中与抗蚀剂和碎屑相关的、会导致孔穴、近孔穴和凹坑的缺陷;
3. 在制造外层的过程中与抗蚀剂和碎屑相关的、会导致短路、间距缩小和电镀不足的缺陷;
4. 卷装光致抗蚀剂所需的聚乙烯覆盖片;
- 15 5. 有限的冲洗宽容度(曝光、显影);和
6. 电镀循环过程中有机物的沥滤。

由于购买、安装和维修电沉积的光致抗蚀剂系统、液体光致抗蚀剂辊涂机、干燥烘箱和辅助净室所需的大量费用,对大多数电路板制造厂家而言,在制造印刷电路板的过程中使用正作用液体光致抗蚀剂已是一件财政上困难的事情。

20 正作用液体光致抗蚀剂在制造印刷电路板的过程中的另一性能缺陷曾是在接触图形曝光(on-contact patterned exposure)过程中布线图隆起。两侧涂布有液体抗蚀剂的面板传输通过干燥烘箱时要求用机械夹持系统的方式悬挂各面板。由此将各面板夹持在已涂布抗蚀剂的区域。其结果,液体抗蚀剂被移至传输机构自身上。时间过长则会在干燥烘箱内产生飘浮的抗蚀剂碎屑。该碎屑接着沉积在随后涂布的、仍湿润的面板上,形成充满碎屑的干抗蚀剂涂层。在接触曝光过程中,该嵌入的碎屑可导致布线图隆起,引发光散射和散焦等问题。

25 与负作用干膜相比,即使涂的是薄层(例如0.5密耳),正作用液体光致抗蚀剂的感光度仍较低,已成为其又一性能缺陷。

30 本发明的正作用干膜抗蚀剂的优点包括:

- UV可透过的树脂粘合剂系统可以较小的照射剂量对光活性组分进行有效光漂白;
- 软质,不粘手,优异的拉伸强度;
- 使用时不破碎,不剥落;
- 35 • 紧密卷起或折叠时无应力裂纹;
- 在层压之前可粘附在聚酯等载片上;

- 可用常规层压技术粘附在铜包介电质上
- 可将溶剂化的抗蚀剂制剂直接施用在包铜的介电质上并加以干燥，由此产生光敏层压物，抗蚀剂涂层不发粘地粘附在底材上并具有柔性；
- 货架寿命至少一年
- 抗蚀剂配方改变可使真空层压成为可能；
- 5 • 室温下或在加热下的层压过程中很少或无异味；也无明显毒性；
- 无冷流或叠缩；
- 可使用常规层压设备、压力和温度；
- 使用惯用的曝光设备和灯源
- 可使用用于负性光致抗蚀剂的常规显影设备、化学试剂、温度、喷压、浓度和持续时间；
- 10 • 可使用在目前的负作用干膜范围内的照射剂量进行接触图形曝光而在曝光过程中或之后无氮散出；
- 可多次曝光，例如，在电镀循环之后将未曝光的区域曝光；
- 常与负作用干膜一起使用时对布线图或偏压的补偿需要减少；
- 显示与所用的光器具（phototool）的一对一的线性；
- 15 • 与负作用干膜相比，对曝光过度更宽容，即使是来自非准光源的；
- 在碱性水溶液显影之后侧壁笔直或略倾斜，所述碱性水溶液显影是为了减少通常使用负作用光致抗蚀剂时会观察到的抗蚀剂沉淀物；
- 仅进行总非接触曝光（gross off-contact exposure）时出现间距加大；
- 曝光宽容度大；对散光源或杂散光源不怎么敏感；
- 优异的分辨率（纵横比）和粘附性能；
- 容许电路增密（较细的浸蚀间距，较小的导体宽度）和无焊接区的通路；
- 碱性水溶液显影之后的未曝光膜损失极小（ $< 5\%$ ）；
- 在碱性水溶液显影之后和酸浸蚀之后的优异的光泽和耐磨性；
- 与负作用干膜光致抗蚀剂相比，对显影过度不怎么敏感；
- 使内层制造过程中的孔穴、近孔穴和凹坑减至最少；
- 25 • 使制造外层的过程中的短路、间距缩小和电镀不足减至最少；
- 酸浸蚀时使用的常规设备、化学试剂、温度、喷压、浓度和持续时间；
- 电化学电镀金属如铜、锡、镍和金等时使用常规设备、化学试剂、温度、浓度和持续时间；和
- 与通常的负作用干膜光致抗蚀剂组合物相比，成分数较少，由此可降低标准成本和试验和储存原料所需的额外消耗；
- 30 • 在电镀循环过程中无沥滤入化学电镀浴中的现象。

因此，本发明的一个目的是克服通常的负作用干膜光致抗蚀剂所存在的性能

缺陷。

本发明的另一目的是克服在制造印刷电路板的过程中正作用液体光致抗蚀剂所存在的缺陷。

5 本发明的一个相关目的是提供一种或多种上述优点的干膜、正作用光致抗蚀剂。

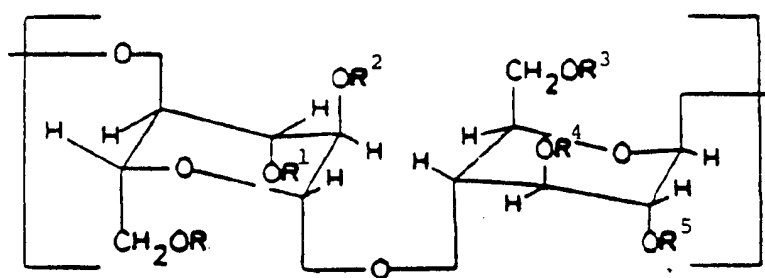
本发明的又一目的是提供正作用液体抗蚀剂组合物，该组合物可通过辊涂、浸渍涂布、幕式淋涂或无空气喷涂而直接施用于铜包电路板。

本发明的再一个目的是提供已用正作用液体抗蚀剂组合物预敏化的铜包介电质。

10 本发明的还有一个目的是提供可转换成干膜并层压在包铜电路板上的正作用液体抗蚀剂组合物。

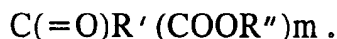
通过下述描述将变得清楚的本发明的这些和其他目的可通过正作用光致抗蚀剂组合物（例如，单层干膜）而达到，所述光致抗蚀剂组合物可在腐蚀性水溶液中剥离，包含光致酸生成物质（photo acid generator）和容许光活性组分在低照
15 射剂量的条件下完全光漂白的可为 UV 透射的树脂粘合剂系统。酸官能纤维素树脂可以是在本发明的光致抗蚀剂组合物中唯一的粘合剂树脂，Tg 约为 -10℃ 至 110℃ 的酸性丙烯酸树脂是粘合剂系统的任选组分。因此，本发明的正作用光致抗蚀剂组合物的粘合剂系统中的树脂固体（即，树脂的非挥发性部分）可包含约 75 - 100 重量% 的酸官能纤维素树脂固体和约 0 - 25 重量% 的酸性丙烯酸树脂
20 固体。粘合剂系统宜含约 0 - 20 重量%，最好是 0 重量% 的酸性丙烯酸树脂固体。

所述酸官能纤维素树脂具有下列结构式：



25 -

式中，R、R¹、R²、R³、R⁴和R⁵是氢、1 - 6 个碳原子的烷基；2 - 6 个碳原子的羟烷基；2 - 4 个碳原子的酰基；或 -C(=O)R' (COOR'')_m，其中，R' 表示 2 或 3 个碳原子的亚烷基、亚苯基、或亚环己基，m 为 1 或 2；当 m 为 1 时，R'' 是氢，当 m 为 2 时，至少一个 R'' 是氢，而另一个则为 1 - 4 个碳原子的烷基；
30 其条件是，R、R¹、R²、R³、R⁴和R⁵中的至少一个是 -C(=O)R' (COOR'')_m，R、R¹、R²、R³、R⁴和R⁵中的其他的至少一个是烷基、羟烷基、酰基或-



适用于本发明的光致酸生成物质 (PAG) 在进行光化辐射之前在粘合剂树脂中可溶, 但不溶于含水碱性溶剂, 因此可抑制光致抗蚀剂在碱性显影工序中溶解或对其起保护作用。然而, 曝光后, PAG 即由于其作为酸生成物质的功能而变得在碱性溶剂中可溶。曝光的光致抗蚀剂的所有组分由此而变得更易溶于显影剂, 它们的溶解物留在与投影影象相应的不溶性光致抗蚀剂的图形后面。合适的 PAG 的例子包括在制造光致抗蚀剂中常用的那些, 例如, 此处引作参考的美国专利 No. 4,273,668 中教导的具有 MF^{-6} 的 VIa 族元素的镧盐 (例如六氟锑酸三芳基铊)。另一些例子是也在此处引作参考的美国专利 No. 3,915,706 中教导的光致酸生成物质。然而, 最好使用三羟基二苯 (甲) 酮的重氮基醌磺酰基酯或 6-硝基-2-羟甲基-对甲酚和 p-枯基苯酚的重氮基醌磺酰基酯以及也在此处引作参考的美国专利 No. 5,308,744 中描述的类似的 PAG。三羟基二苯 (甲) 酮的 2,1,5-重氮基苯醌磺酰基酯 (以下称 215DNQTHB) 的异构体混合物可从马萨诸塞州 Fitchburg 市的 Chemdesign 公司购得。每分子具有约 2 个磺酸酯官能团的 6-硝基-2-羟甲基-对甲酚的 215DNQ 磺酸酯是尤其优选的化合物。光致酸生成物质占本发明光致抗蚀剂组合物总重量的约 5 - 40 %。尤其优选的量约为 5 - 20 %。

酸官能纤维素衍生物起半导体微抗蚀剂中常用的具有重复的甲酚单元的酸官能酚醛清漆树脂粘合剂的柔性的、可为 UV 透射的替代物的作用。适于在本发明干膜中用作主要粘合剂树脂的酸官能纤维素树脂是具有多元羧酸和任选的一元羧酸的纤维素醚的酸性酯。游离的羧基沿着改性纤维素链附在多元酸酯基团的侧端。纤维素分子的醚化和酯化使这样的树脂在含水的碱性显影剂中和通常在水溶液中的溶解性减小。适合作为本发明所用的纤维素树脂的原料的纤维素醚具有代替纤维素的葡萄糖单元中羟基的烷氧基和/或羟基烷氧基。它们包括下列平均单元式描述的醚:



式中, R^1 表示 2 - 6 个碳原子的羟基烷氧基; R^2 表示 1 - 6 个碳原子的烷氧基; A 表示纤维素结构的配糖物残基; m 相当于羟基烷氧基对羟基的取代度的正数; n 是零或不超过约 2.5 的负数, 相当于烷氧基对羟基的取代度, m + n 之和至少约为 0.05。

上面所界定的纤维素醚的例子有烷基纤维素, 如甲基纤维素、乙基纤维素和丙基纤维素; 羟烷基纤维素, 如羟乙基纤维素、羟丙基纤维素和羟丁基纤维素; 以及羟烷基烷基纤维素, 如羟乙基甲基纤维素、羟甲基乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素、羟丙基乙基纤维素、羟丁基甲基纤维素和羟丁基乙基纤维素; 和具有二

个或多个羟烷基的那些，如羟乙基羟丙基甲基纤维素。

对纤维素醚的分子量和其烷氧基和/或羟基烷氧基的取代度无任何限定。由于较大含量的烷基会给与前述作为酯化剂的酸酐的酯化反应带来一些困难，因此，最好在烷基纤维素或羟烷基纤维素中，取代羟基的烷基数/纤维素醚的葡萄糖单元平均不超过 2.5。另外，考虑到为使酯化反应容易进行和所得产物在有机溶剂中的溶解性，最好纤维素醚中的总取代度，即，上述式 (I) 中 m 和 n 之和至少为 0.05。附带说一下，应指出的是，纤维素醚中的较大含量的羟烷基对酯化反应中纤维素醚的反应性的影响很小。

作为用于纤维素醚的酯化反应的琥珀酸酐和脂族一元酸的酸酐，一般使用商品级试剂即可。脂族一元酸的酸酐包括乙酸、丙酸、丁酸、戊酸等的酸酐，从工业效用、降低成本和易于操作等角度考虑，优选具有较小碳原子数的酸酐，即每分子中 2 - 4 个碳原子的酸酐。

纤维素醚的酯化反应通过下述方法中的任一个进行。根据其中的一个方法，将纤维素醚分散或溶解在作为反应介质的羧酸如乙酸、丙酸或丁酸等中，然后在羧酸碱金属盐的存在下与琥珀酸酐和脂族一元酸的酸酐反应。根据另一方法，在吡啶或 α -甲基吡啶等碱性催化剂的存在下，使纤维素醚与分散或溶解在丙酮或二甲基甲酰胺等有机溶剂中的琥珀酸酐和脂族一元酸的酸酐反应。有机溶剂至少在酯化反应进行至某种程度的阶段对纤维素醚具有良好溶解力。

在前一方法中，将作为原料的纤维素醚与作为反应介质的约 100 - 2000 重量份羧酸和作为催化剂的约 20 - 200 重量份羧酸碱金属盐一起导入反应容器中，所有试剂均以相对于每 100 重量份纤维素醚的重量份表示，然后再导入预定量的琥珀酸酐和脂族一元酸的酸酐，将所得混合物在约 60 - 110 °C 加热，加热时间应足以使反应完全，即，通常约 2 - 25 小时或更长。

在后一方法中，将作为原料的 100 重量份纤维素醚溶解或分散在 50 - 1000 重量份丙酮或二甲基甲酰胺等有机溶剂中，所述有机溶剂含至少与待反应的酸酐相当的量的吡啶或甲基吡啶等碱性催化剂，然后进一步加入预定量的琥珀酸酐和一元酸的酸酐，将所得混合物在约 40 - 120 °C 加热 2 - 120 小时。待反应完全后，往反应混合物中加入大量的 5 - 15 % 硫酸或盐酸以使反应产物沉淀，然后用水充分洗涤沉淀物以除去杂质，并将其干燥以形成高纯度粉状或颗粒状产物。

可将二种酸酐即琥珀酸酐和脂族一元酸酐同时或在先导入的任一种酸酐的反应过程中或之后分开地依次导入。待导入的各酸酐的量根据欲在最终产物中得到的所需酯化度来确定，通常为化学计算量的 1.0 - 5.0 倍。

在本发明中，多元酸一词是指具有 2 或 3 个羧基的羧酸，包括其酸酐。适合本发明的酸的例子包括但不限于琥珀酸、邻苯二甲酸、六氢邻苯二甲酸、1,2,4-苯三酸和戊二酸以及它们的混合物。酸酐可在制备在本发明中有用的纤维素醚酯中代替酸或除酸之外另外附加。

纤维素醚衍生物的在有机溶剂和含水的溶剂中的可溶性、耐透湿性、与可光聚合的不饱和化合物的相容性以及稳定性等性能受到其制备出发物纤维素醚中所含取代基的量的很大影响,因此,羟烷基纤维素所含的羟烷基的取代摩尔的(分子)数目/脱水葡萄糖单元(简称 M.S.)以 0.2 - 5.0 为宜,或最好为 1.0 - 4.0。当为羟烷基烷基纤维素时,羟烷基的 M.S.以至少 0.02 为宜,或最好至少 0.05。而且,当羟烷基的 M.S.和烷基的 M.S.的总和为 0.5 - 5.0 或较好的为 1.0 - 4.0 时则较理想。

纤维素醚衍生物可通过将规定量的纤维素醚和多元酸加至有机酸介质中并使混合物在作为催化剂的无水的乙酸碱金属盐的存在下反应而得到。这些原料的量之比可根据所用的原料的种类以及所需的产物性能而变化。通常,将 100 重量份所述纤维素醚与 30 - 200 重量份所述二元或三元酸酐混合。使用乙酸、丙酸或丁酸作为有机酸介质,有机酸与加入的纤维素醚的重量份之比为 50 - 1000 : 100,或较好的为 200 - 600 : 100。

使用加至 100 重量份所述有机酸中的 5 - 40 重量份无水的乙酸碱金属盐作为催化剂。反应温度通常在反应早期保持在 60 - 100 °C 之间,在反应后期保持在 40 - 80 °C 之间。这样的温度安排将可使反应在早期阶段非常良好地进行并可在后期阶段促进反应物酯化。反应时间通常在 2 - 20 小时之间,取决于反应条件。

由于原料和反应产物在有机酸介质中可溶,反应在均一的系统中进行,当反应完成时,整个系统将是透明的粘性液体。若将该液体倾至大量的水中,或者将大量的水倾至该液体中,则反应产物沉淀。接着可将其滤出,用水洗涤,干燥,得到白色粉末。

用上述方法制得的纤维素醚衍生物是单酯化合物,其中含于用作原料的酸酐中的酸基之一与纤维素的羟基或所述纤维素醚中羟烷基的羟基结合在一起,形成羧基的酯。这些衍生物的例子有所述纤维素、醚的四氢邻苯二甲酸单酯和六氢邻苯二甲酸单酯、以及通过邻苯二甲酸酐和 1,2,4 - 苯三酸酐的部分反应而制得的混合单酯。由此制得的酯在丙酮、甲醇、乙醇、异丙醇、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、二噁烷醚、甲基·乙基酮、联乙炔二醇、苯、甲苯、乳酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、二氯甲烷、三氯乙烷、甲基氯仿、氯仿和氯化乙烯等单一或混合溶剂中,尤其在碱的水溶液中非常可溶,它们具有优于已知的纤维素醚的耐透湿性和稳定性。

二元酸的羟烷基烷基纤维素酯可从日本信越化学株式会社购得。

当用多元酸和一元酸两者将纤维素醚酯化时,酯化反应用下述方法中的任一项进行。根据其中的一个方法,将纤维素醚分散或溶解在作为反应介质的羧酸如乙酸、丙酸或丁酸等中,然后在作为酯化催化剂的乙酸钠或乙酸钾等羧酸碱金属盐的存在下与琥珀酸酐和脂族一元酸的酸酐反应。或者,根据另一方法,在吡啶或 α - 甲基吡啶等碱性催化剂的存在下,使纤维素醚与分散或溶解在丙酮或二甲

基甲酰胺等有机溶剂中的琥珀酸酐和脂族一元酸的酸酐反应。在此情况下,优选至少在酯化反应进行至某种程度的阶段对纤维素醚具有良好溶解力的有机溶剂。

在前一方法中,将作为原料的纤维素醚与作为反应介质的约 100 - 2000 重量份羧酸和作为催化剂的约 20 - 200 重量份羧酸碱金属盐一起导入反应容器中,所有试剂均以相对于每 100 重量份纤维素醚的重量份表示,然后再导入预定量的琥珀酸酐和脂族一元酸的酸酐,将所得混合物在约 60 - 110 °C 加热,加热时间应足以使反应完全,即,通常约 2 - 25 小时或更长。

在后一方法中,将作为原料的 100 重量份纤维素醚溶解或分散在 50 - 1000 重量份丙酮或二甲基甲酰胺等有机溶剂中,所述有机溶剂含至少与待反应的酸酐相当的量的吡啶或甲基吡啶等碱性催化剂,然后进一步加入预定量的琥珀酸酐和一元酸的酸酐,将所得混合物在约 40 - 120 °C 加热 2 - 120 小时。待反应完全后,往反应混合物中加入大量的 5 - 15 % 硫酸或盐酸以使反应产物沉淀,然后用水充分洗涤沉淀物以除去杂质,并将其干燥以形成高纯度粉状或颗粒状产物。

可将二种酸酐即琥珀酸酐和脂族一元酸酐同时或在先导入的任一种酸酐的反应过程中或之后分开地依次导入。待导入的各酸酐的量根据欲在最终产物中得到的所需酯化度来确定,通常为化学计算量的 1.0 - 5.0 倍。

在上述进行酯化反应的方法中,作为原料的纤维素醚并非总是溶解于反应介质中,但可分散或溶胀在羧酸或有机溶剂中,尤其当纤维素醚中的取代度较小的时候。即使是这样的分散或溶胀的纤维素醚,酯化反应也能发生,当酯化反应进行时,反应中的纤维素醚溶解于反应介质中,并最终形成均匀的溶液。

待酯化反应完全后,将大量的水加至反应混合物中,使反应产物沉淀。然后用水充分洗涤沉淀的产物,除去杂质并加以干燥,得到高纯度的粉末状或颗粒状的混合酯。

至于以纤维素醚作为原料的酯化反应的可能模式,在原料为羟烷基或羟烷基烷基纤维素的情况下可能发生两种类型的酯化反应。即,酸酐即琥珀酸酐和脂族一元酸的酸酐可与直接结合在纤维素的配糖物残基上的羟基反应或与上式(I)中羟烷基 R^1 末端的羟基反应。尚不知将酯基类型互相区别的简单方法,常用的碱水解后用酸对过量的碱进行滴定的方法仅给出两种类型的酯基的总和。

每葡萄糖单元的酸性琥珀酰基和脂族酰基对纤维素醚的平均取代度可根据对作为产物的混合酯的性能的要求,通过控制反应混合物中的酸酐浓度来加以调节。通常建议酸性琥珀酰基的平均取代度在 0.1 - 1.5 之间或脂族单酰基的平均取代度在 0.05 - 2.0 之间,以使纤维素衍生物可迅速地溶解在照相显影液等碱性溶液中且由此所得的涂层或膜片具有足够的柔性。尤其优选的是,酸性琥珀酰基和脂族酰基对纤维素醚的平均取代度分布在 0.15 - 1.0 和 0.1 - 1.8 之间。

适合于本发明的一元羧酸包括但不限于乙酸、丙酸、丁酸和戊酸。这些酸的

酸酐也适合。从工业效用、成本和易于操作等角度考虑, 优选具有 2 - 4 个碳原子的酸酐。

羟烷基烷基纤维素与一元酸或二元酸的混合酯可从日本信越化学株式会社购得。信越以 AS - HG 的商品名销售的羟丙基甲基纤维素乙酸酯·琥珀酸酯(以下称 HPMCAS 树脂)尤其适合。其甲氧基含量为 22 - 26 重量%, 羟基丙氧基含量为 6 - 10 重量%, 乙酰基含量为 10 - 14 重量%, 琥珀一酰基含量为 4 - 8 重量%。其数均分子量为 33,000, $Pd = 1.7$ 。乙酰基含量为 5 - 14 重量%、甲氧基含量为 20 - 26 重量%、羟基丙氧基含量为 5 - 10 重量%、琥珀一酰基含量为 4 - 18 重量%的其他 HPMCAS 树脂也适合在本发明的干膜光致抗蚀剂中作为
10 粘合剂树脂。

在本发明中, 丙烯酸树脂一词是指丙烯酸树脂和甲基丙烯酸树脂两者。适合在本发明的正作用干膜光致抗蚀剂中作为粘合剂系统的一部分的丙烯酸树脂是二种或多种下述单体的共聚物: 丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷酯、苯乙烯和 α -甲基苯乙烯。热活化的游离基引发剂如(但不限于) BPO(过氧化苯甲酰)或
15 AIBN(2, 2'-偶氮二(2-甲基丙腈))等被用来引发丙烯酸酯单体单元的溶液聚合。当在本发明的粘合剂树脂系统中使用丙烯酸树脂时, 具有高酸值的丙烯酸树脂将有助于使 PAG 溶解于粘合剂系统中, 但该树脂必须与显影时的可能不合格的未曝光膜片的损失和由此产生的劣质反差相抵。因此, 酸值可约为 80 - 240mg KOH/g。丙烯酸树脂的分子量可约为 20,000 - 130,000 道尔顿。分子量
20 给定时, 丙烯酸树脂的量与其酸值成反比。可使用酸值在 200 - 240 之间的高达 20 重量%的丙烯酸树脂, 但当树脂的酸值低于上述范围时, 可将树脂的量增加至约 25 %。光敏丙烯酸树脂基组合物的净玻璃化温度必须高至足以防止在曝光过程中脱除氮气, 但不能高至导致变脆或可层压性下降。如上所述, T_g 约为 - 10 $^{\circ}\text{C}$ 至 110 $^{\circ}\text{C}$ 的丙烯酸树脂是适合的, 但优选 T_g 约为 - 10 $^{\circ}\text{C}$ 至 60 $^{\circ}\text{C}$ 的。

25 本发明的光致抗蚀剂可在通常描述为酮、醇、酯和醚的溶剂中配制以得到固体百分率在 15 - 50 之间的溶液。甲基·乙基酮(MEK)、丙酮、异丙醇和乳酸乙酯是合适溶剂的例子。也可使用约 0.1 - 15 固体重量%的常用增塑剂, 如柠檬酸三丁酯和邻苯二甲酸苄酯·丁酯等。也可使用粘合促进剂, 如苯并三唑
(BTR)、Hoechst-Celanese 公司出售的聚(对羟基苯乙烯)苯并三唑(PHS-
30 BZT)的高分子苯并三唑、羧基苯并三唑(BTC)、亚磷酸三苯酯(TPPT)和三苯膦(TPPN)等。

通过用设定值(setting)约在 4 - 20 的贝克杆(Baker bar)压延所得漆料并将其在对流炉或隧道式干燥器中于约 35 - 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥约 2 - 45 分钟以形成约 0.5 - 2.4 密耳, 最好约为 0.8 - 2 密耳(约 20 - 50 微米)厚的薄膜, 可制得单
35 层干膜。然后可在室温或提升的温度如 180 $^{\circ}\text{F}$ (82 $^{\circ}\text{C}$) 将干膜以干法层压或湿法(例如用水)层压在聚酰亚胺膜等铜包介电质底材或环氧树脂浸渍过的玻璃纤

维板等铜包底材上。铜可具有用浮石打磨过的表面、双重处理过的表面、转筒侧处理过的表面（DSTF）、化学微浸蚀过的表面、预清洗过的表面（苛性的/硫酸处理）、未预处理过的（合格状态的）表面、或可对其机械打磨。可在速度为 1 - 5 英尺/分、辊压为 40 - 60 磅/英寸²（0.28 - 0.41 兆帕）、辊温为 235 - 300°F（113 - 150 °C）的条件下使用热辊（DYNACHEM 300 或 360 型）。后层压烘烤可在约 220°F（105 °C）持续约 3 分钟，但在某些条件下可省去该工序。

然后可通过下述方法制造印刷电路板：通过图形光掩膜光化辐射铜包底材上的正作用光致抗蚀剂以确定图形，将抗蚀剂的曝光部分溶解在碱性显影剂中以显露图像，漂洗并在有些情况下对成象的抗蚀剂再进行后烘烤。接着化学浸蚀或电镀。然后可用更有效的碱性溶剂完全除去覆盖剩余铜箔的抗蚀剂未曝光部分，以露出所需的铜迹图形或电镀过的轮廓。

具有贯穿于槽中漆料中并湿润涂布辊的计量辊和被涂布辊湿润并涂布底材的托辊的 3 辊逆向涂布机之类的常用涂布机在预敏化用于电子学用途的铜包介电质或用于印版的铝等其他底材的涂布中尤其有用。用于印刷线路板用途的介电质可以是玻璃-环氧树脂结构、聚酰亚胺、液晶聚合物如 Hoechst-Celanese 公司以 VECTRAN 的商品名销售的产品等。在本发明的一个应用中，聚酰亚胺膜具有粘附在一侧或两侧的铜层。可将不定长度的铜包介电质料片卷成卷并可通过下述方法涂布料片的两面暴露的铜表面：将料片卷松开，使其通过第一个 3 辊涂布机，然后通过烘箱使被涂布过的铜干燥，接着使如此涂布的料片通过用来在料片的相反侧对铜箔进行涂布的第二个 3 辊涂布机，再通过第二个干燥烘箱，并将如此预敏化的铜包介电质重新卷起来。或者，可先将涂布过的料片卷起来，再倒个头翻转过来，然后在第一个 3 辊涂布机中对相反侧的包铜进行涂布。涂布铜包介电质的两面的另一方法是，根据前述，松开铜包介电质卷，在 3 辊涂布机中对铜包介电质进行涂布，然后干燥第一侧，然后使其通过一系列具有逐渐增大的倾角的辊筒并当料片被牵引通过同一 3 辊涂布机时使未涂布的铜转向涂布机而将料片翻转了 180°。使涂布过二次的铜包介电质再通过干燥烘箱，然后再将其卷成卷。可以认为，可同样地用本发明的正作用抗蚀剂组合物涂布薄铝印版材料。也可用本发明的正作用光致抗蚀剂组合物涂布玻璃或石英坯料以制备作为制造芯片中的一个步骤的掩膜。也可将本发明的正作用组合物用作硅晶片上的半导体抗蚀剂。因此，本发明对制造许多不同类型的对辐射敏感的包含支承体和此处所述的正作用光致抗蚀剂组合物的记录材料有用。

可用具有下述功率的 5kW HMW201B 装置使光致抗蚀剂曝光：在 240 - 270nm 为 1.1mW/cm²；在 320 - 390nm 为 5.9mW/cm²；在 330 - 490nm 为 24.0mW/cm²。对厚约 1.0 密耳的干膜而言，曝光剂量约为 150 - 200mJ/cm²，最好约为 150 mJ/cm²。

曝光后的抗蚀剂的显影可使用例如下述显影剂的稀水溶液：碳酸钠、碳酸钾、

氢氧化钠、氢氧化钾、三链烷醇胺和其他水溶性碱性材料以及它们的混合物。溶液可含约 0.25 - 5 重量% 的显影剂, 取决于其活性。三链烷醇胺由式 (HOR¹)₃N 表示, 式中, R¹ 表示 2 - 5 个, 最好是 2 或 3 个碳原子的烷基。烷基的例子包括乙基、正丙基、异丙基、丁基和戊基。上述显影剂中活性最大的氢氧化钠和
5 氢氧化钾的使用浓度最好约为 0.1 - 1 %。碳酸盐的使用浓度最好约为 0.2 - 3 %。三链烷醇胺的使用浓度较好的约为 3 % 或更小, 更好的约为 0.5 - 1.5 %。也可使用显影剂和可与水混溶的有机溶剂如 (但不限于) 甲醇、乙醇、异丙醇和丙二醇一甲醚等的半水性溶液。优选三链烷醇胺 (99 % 纯) 的水溶液; 尤其优选含 1.25 % 三链烷醇胺的水溶液。合适的温度约为 85°F (约 30 °C)。在各种显
10 影装置中, 可使用的有 CHEMCUT 413、HOLLMULLER COMBISTEM 装置和商品名为 "The Little One" 的显影装置。显影和漂洗过程中的喷压可为 5 - 24 磅/英寸² (35 - 170 帕)。显影过程可持续 10 秒钟至 10 分钟。

对曝光过的铜的浸蚀可在 CHEMCUT 547 中用氯化铜在盐酸中的水溶液于约 120°F 和用于浸蚀和漂洗两者的 10 - 30 磅/英寸² (70 - 210 帕) 的喷压下进行,
15 浸蚀时间约为 80 秒钟, 视沉积在介电质芯上的铜的厚度而定。

下面对制备中间体硝化羟甲基烷基酚及其重氮基萘醌磺酸酯的描述是举例说明制备适合本发明的光致酸生成物质的一般方法。

6 - 硝基 - 2 - 羟甲基 - 对甲酚 (NMC) 的制备

20 将 134.3g 二羟甲基对甲酚 (BMPC) (检定: 97.9 %, 熔点: 124.5 - 126.5 °C) 和 3000g 去离子水加至 5 升的宽口烧杯中并进行搅拌, 得到 BMPC 的胶态悬浮液, 然后将温度保持在 20 - 30 °C, 用 30 分钟加入 200g 浓硝酸, 由此制备 6 - 硝基 - 2 - 羟甲基 - 对甲酚。将混合物再在室温混合 24 小时, 然后用布氏漏斗过滤。用去离子水洗涤湿饼直至流出液的 pH 为 6。然后将湿饼在真空烘箱中
25 干燥 (30 - 35 °C, < 10torr) 直至残留水测定值小于 1 %。得率: 80 - 85 %。

6 - 硝基 - 2 - 羟甲基 - 对甲酚的磺酸酯

将 20g 6 - 硝基 - 2 - 羟甲基 - 对甲酚、56.6g 2, 1, 5 - 重氮基萘醌磺酰氯、390g 丙二醇一甲醚 (PM) 和 165g 甲基·乙基酮加至装有电动搅拌器、物料温
30 度计、冰/水冷却和滴液漏斗的 1000ml 的三颈圆底烧瓶中, 由此制备平均具有 2.0 个磺酸酯基团的 NMC 的重氮基萘醌磺酸酯。将三颈烧瓶的内容物冷却至 0 - 10 °C 后, 用 15 分钟滴加 21.4g 三乙胺在 100g PM 中的另一溶液。然后将温度保持在 0 - 10 °C 并将烧瓶内容物再混合 3 小时。接着在搅拌下将反应混合物加至 3300g 去离子水 (0 - 10 °C) 中。待将有机反应混合物完全加至去离子水中后, 即再
35 将料浆混合 10 分钟并用布氏漏斗过滤。另用 1000g 去离子水洗涤湿滤饼。将湿饼在流化床式干燥器 (50 °C 空气) 中干燥直至测得残留水测定值小于 1 %。得

率: > 95 %。以下称产物为 NMC 的 2.0f 215DNQ 磺酸酯。

用下面的实施例举例说明本发明的正作用干膜光致抗蚀剂。

实施例 1

- 5 用下述配方制备正作用干膜光致抗蚀剂, 方法如下 (BORS 是指根据树脂固体计算, BONV 是指根据在 80 °C 的不挥发物计算):

HPMCAS - HG (信越)	树脂固体 80 %
丙烯酸树脂*	树脂固体 20 %
NMC 的 2.0f 215DNQ 酯	18 % BORS
三苯膦	4 % BORS
MEK/乳酸乙酯 (75 : 25) wt %	512 % BORS

*由 30.3 重量% 丙烯酸、 12.7 重量% 丙烯酸 2 - 乙基己酯、 57.0 重量% 苯乙烯和 0.76 摩尔% BPO 制成的溶液聚合的树脂。酸#: 235.9, Tg: 60 °C, Mw:

10 24,000

% _{wt} 最终固体	19.25
贝克杆设定值	6
对流烘箱干燥	105 °C / 3 分钟
涂布厚度	0.6 密耳
铜表面	机械打磨
层压之前的预热	180°F (校正值)
层压机	热辊式 DYNACHEM360 型
层压速度	2.5 英尺/分
层压辊压	60 磅/英寸 ²
层压辊温	300°F
后层压烘烤	105 °C / 3 分钟
曝光装置	HMW201B 5kW
	1.1mW/cm ² (240 - 270nm)
	5.9mW/cm ² (320 - 390nm)
	24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	200mJ/cm ²
显影装置	Chemcut 413
化学显影剂	碳酸钠 (1.0 %)
显影温度	85°F
显影喷温	显影 (10 磅/英寸 ²)

显影持续时间	漂洗 (10 磅/英寸 ²)
酸浸蚀器	60 秒钟
酸浸蚀剂	CHEMCUT 547
酸浸蚀温度	氯化铜 (2N HCl)
酸浸蚀剂喷压	120°F
	浸蚀 (30 磅/英寸 ²)
	漂洗 (30 磅/英寸 ²)
酸浸蚀持续时间	78 秒钟

实施例 2

本发明的另一正作用干膜光致抗蚀剂的配方、制备方法和属性如下:

HPMCAS - HG	树脂固体 80 %
实施例 1 的丙烯酸树脂	树脂固体 20 %
NMC 的 2.0f 215DNQ 酯	10 % BORS
柠檬酸三丁酯	20 % BORS
MEK	265 % BORS
% _{wf} 最终固体	25.3
贝克杆设定值	6
对流烘箱干燥	105 °C /3 分钟
涂布厚度	0.7 - 0.8 密耳
铜表面	机械打磨
层压之前的预热	180°F (校正值)
层压机	DYNACHEM360 型
层压速度	2.0 英尺/分
层压辊压	60 磅/英寸 ²
层压辊温	130 °C (265°F)
曝光装置	HMW201B 5kW
	1.1mW/cm ² (240 - 270nm)
	5.9mW/cm ² (320 - 390nm)
	24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	150mJ/cm ²
显影装置	搅拌浸渍器
化学显影剂	三乙醇胺水溶液 (1.0 %)
显影温度	85°F
显影持续时间	60 秒钟

对干膜进行评价, 未发现对 2/2、2/4、2/4 密耳 (行宽/间隔宽度) 正片粘附的失败例。未曝光膜片损失为 10 - 15 %。

实施例 3

5 制备本发明的另一干膜, 方法如下:

HPMCAS - HG	树脂固体 80 %
实施例 1 的丙烯酸树脂	树脂固体 20 %
NMC 的 2.0f 215DNQ 酯	10 % BORS
MEK	394 % BORS
% _{wf} 最终固体	21.82
贝克杆设定值	8
对流烘箱干燥	80 °C / 3 分钟
涂布厚度	0.93 密耳
铜表面	机械打磨, 1/1, 0.059, FR4
层压之前的预热	180°F / 3 分钟
层压机	DYNACHEM360 型
层压速度	2.0 英尺/分钟
层压辊压	60 磅/英寸 ²
层压辊温	265°F (130 °C)
后层压烘烤	无
曝光装置	HMW201B 5kW - 非准直
	1.1mW/cm ² (240 - 270nm)
	5.9mW/cm ² (320 - 390nm)
	24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	150mJ/cm ²
后曝光烘烤	无
显影装置	The Little One
化学显影剂	三乙醇胺 (2 %)
	丙二醇一甲醚 (8 %)
显影温度	85°F
显影喷压	显影 (15 磅/英寸 ²)
	漂洗 (15 磅/英寸 ²)
显影持续时间	78 秒钟

按上述方法进行时, 所得产物显影后具有下述特性:

粘附性	15 μ m/400 μ m (行宽/间隔宽度)
分辨率	15 μ m/15 μ m; 400 μ m/15 μ m
未曝光膜片损失	2.2 %
显影后的抗蚀剂厚度	0.91 密耳
长宽比 (抗蚀剂厚度/可分辨形体尺寸)	22.75 μ m/15 μ m = 1.52

实施例 4

制备本发明的又一干膜, 方法如下:

HPMCAS - HG	树脂固体 80 %
实施例 1 的丙烯酸树脂	树脂固体 20 %
NMC 的 2.0f 215DNQ 酯	10 % BORS
MIBK	33 % BORS
MEK	394 % BORS

5

% _w 最终固体	20.47
贝克杆设定值	8
对流烘箱干燥	80 °C/2 分钟
涂布厚度	0.9 密耳
铜表面	未预清洗, 5 μ m/5 μ m, 0.002, 聚酰亚胺
层压之前的预热	无
层压机	DYNACHEM724 型 (真空)
层压循环时间	50 秒钟
层压压制周期	4 秒钟
层压压台温度	203°F (95 °C)
后层压烘烤	无
曝光装置	HMW201B 5kW - 非准直
	1.1mW/cm ² (240 - 270nm)
	5.9mW/cm ² (320 - 390nm)
	24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	150mJ/cm ²
后曝光烘烤	无
显影装置	The Little One
化学显影剂	三乙醇胺 (2 %)
	丙二醇一甲醚 (8 %)
	水 (90 %)

显影温度	85°F
显影喷压	显影 (15 磅/英寸 ²) 漂洗 (15 磅/英寸 ²)
显影持续时间	50 秒钟

按上述方法进行时, 所得产物显影后具有下述特性:

粘附性	15μm/400μm (行宽/间隔宽度)
分辨率	15μm/15μm; 400μm/15μm
未曝光膜片损失	15 - 20 %
长宽比	1.2 (18.0μm/15μm)

实施例 5

5 除用 215DNQTHB 代替 PAG 之外, 以下述方式制作实施例 4 的配方:

% _{wt} 最终固体	20.47
贝克杆设定值	8
对流烘箱干燥	80 °C / 2 分钟
涂布厚度	0.9 密耳
铜表面	未预清洗, 5μm / 5μm, 0.002, 聚酰亚胺
层压之前的预热	无
层压机	Dynachem 724 型真空层压机
层压循环时间	50 秒钟
层压压制周期	4 秒钟
层压压台温度	203°F (95 °C)
后层压烘烤	无
曝光装置	HMW201B 5kW - 非准直 1.1mW/cm ² (240 - 270nm) 5.9mW/cm ² (320 - 390nm) 24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	150mJ/cm ²
后曝光烘烤	无
显影装置	The Little One
化学显影剂	三乙醇胺 (2 %) 丙二醇一甲醚 (8 %)
显影温度	85°F
显影喷压	显影 (15 磅/英寸 ²)

显影持续时间	漂洗 (15 磅/英寸 ²) 50 秒钟
--------	--------------------------------------

按上述方法进行时, 所得产物具有与实施例 4 中所述的类似特性。

实施例 6

5 制备本发明的又一干膜, 方法如下:

信越 HPMCAS - HG	100 % 树脂固体
215DNQTHB	10 % BORS
柠檬酸三丁酯	12.5 % BONV
Flexo Blue680	0.22 % BONV
MEK	442 % BONV
% _{wt} 最终固体	22.18
贝克杆设定值	8
隧道式烘箱干燥	90°F /10 分钟
涂布厚度	1.0 密耳
铜表面	机械打磨, 1/1, 0.059, FR4
层压之前的预热	180°F/3 分钟
层压机	热辊式 300 型
层压速度	2.0 英尺/分
层压辊压	40 磅/英寸 ²
层压辊温	235°F (113 °C)
后层压烘烤	无
曝光装置	HMW201B 5kW - 非准直 1.1mW/cm ² (240 - 270nm) 5.9mW/cm ² (320 - 390nm) 24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	150mJ/cm ²
后曝光烘烤	无
显影装置	The Little One
化学显影剂	三乙醇胺 (0.5 %)、水 (99.5 %)
显影温度	85°F
显影喷压	显影 (15 磅/英寸 ²) 漂洗 (15 磅/英寸 ²)
显影持续时间	55 秒钟

按上述方法进行时, 所得产物显影后具有下述特性:

粘附性	15 μ m/400 μ m (行宽/间隔宽度)
分辨率	15 μ m/15 μ m; 400 μ m/15 μ m
未曝光膜片损失	20 %
长宽比	18.0 μ m/15 μ m = 1.2

实施例 7

制备本发明的又一干膜, 方法如下:

信越 HPMCAS - HG	100 % 树脂固体
215DNQTHB	10 % BORS
苯并三唑 (BTR)	2.4 % BONV
Flexo Blue680	0.22 % BONV
MEK	437 % BONV
5 % _{wt} 最终固体	20.55
贝克杆设定值	8
对流烘箱干燥	80 °C /10 分钟
涂布厚度	0.9 密耳
铜表面	机械打磨, 1/1, 0.059, FR4
层压之前的预热	无
层压机	热辊式 300 型
层压速度	2.0 英尺/分 (湿层压 - 用水)
层压辊压	40 磅/英寸 ²
层压辊温	235°F (113 °C)
后层压烘烤	无
曝光装置	HMW201B 5kW - 非准直
	1.1mW/cm ² (240 - 270nm)
	5.9mW/cm ² (320 - 390nm)
	24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	150mJ/cm ²
后曝光烘烤	无
显影装置	The Little One
化学显影剂	三乙醇胺 (0.5 %)、水 (99.5 %)
显影温度	75°F
显影喷压	显影 (15 磅/英寸 ²)
	漂洗 (15 磅/英寸 ²)

显影持续时间 240 秒钟

按上述方法进行时, 所得产物显影后具有下述特性:

粘附性	5 μ m/400 μ m (行宽/间隔宽度)
分辨率	10 μ m/10 μ m; 400 μ m/10 μ m
未曝光膜片损失	< 2 %
长宽比	22.5 μ m/10 μ m = 2.25

实施例 8

5 制备本发明的又一干膜, 方法如下:

信越 HPMCAS - HG	100 % 树脂固体
215DNQTHB	10 % BORS
Flexo Blue680	0.22 % BONV
MEK	443 % BONV
% _{wi} 最终固体	19.91
铜表面	未预清洗, 5 μ m /5 μ m, 0.002, 聚酰亚胺
涂敷方法	直接施于铜包底材上
贝克杆设定值	8
对流烘箱干燥	80 °C /5 分钟
涂布厚度	1.0 密耳
曝光装置	HMW201B 5kW - 非准直
	1.1mW/cm ² (240 - 270nm)
	5.9mW/cm ² (320 - 390nm)
	24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	150mJ/cm ²
后曝光烘烤	无
显影装置	The Little One (面板支承的直通透式显影装置 (Panels Supported Through Develop Unit))
化学显影剂	三乙醇胺 (1.25 %)、水 (98.75 %)
显影温度	85°F
显影喷压	显影 (15 磅/英寸 ²)
	漂洗 (15 磅/英寸 ²)
显影持续时间	48 秒钟

按上述方法进行时, 所得产物显影后具有下述特性:

粘附性	5 μ m/400 μ m (行宽/间隔宽度)
分辨率	5 μ m/5 μ m; 400 μ m/5 μ m
未曝光膜片损失	< 2 %
长宽比	22.5 μ m/10 μ m = 2.25

实施例 9

制备本发明的又一干膜, 方法如下:

信越 HPMCAS - HG	100 % 树脂固体
215DNQTHB	10 % BORS
Flexo Blue680	0.22 % BONV
MEK	341 % BONV
5 % _w 最终固体	24.4
贝克杆设定值	8
对流烘箱干燥	80 °C /5 分钟
涂布厚度	1.0 密耳
铜表面	机械打磨, 1/1, 0.059, FR4
层压之前的预热	无
层压机	热辊式 300 型
层压速度	2.0 英尺/分 (湿层压 - 用水)
层压辊压	40 磅/英寸 ²
层压辊温	235°F (113 °C)
后层压烘烤	无
曝光装置	HMW201B 5kW - 非准直 1.1mW/cm ² (240 - 270nm) 5.9mW/cm ² (320 - 390nm) 24.0mW/cm ² (330 - 490nm)
曝光剂量 (接触)	150mJ/cm ²
后曝光烘烤	无
显影装置	The Little One
化学显影剂	三乙醇胺 (1.25 %)、水 (98.75 %)
显影温度	85°F
显影喷压	显影 (15 磅/英寸 ²) 漂洗 (15 磅/英寸 ²)
显影持续时间	50 秒钟

按上述方法进行时, 所得产物显影后具有下述特性:

粘附性	5 μ m/400 μ m (行宽/间隔宽度)
分辨率	5 μ m/5 μ m; 400 μ m/5 μ m
未曝光膜片损失	< 2 %
长宽比	22.5 μ m/10 μ m = 2.25