

公告本

A4
C4

申請日期	86 年 11 月 25 日
案 號	86117705
類 別	4037 7639

(以上各欄由本局填註)

574628

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	高解析正型乾膜光阻
	英 文	High resolution positive acting dry film photoresist
二、發明人 創作	姓 名	(1) 湯瑪斯·高斯 les, Thomas A. (2) 葛瑞格·貝卓蒙 Beltramo, Grieg B.
	國 籍	(1) 美國 (2) 美國
	住、居所	(1) 美國加州河邊峽谷廣場一七四二四號 17424 Star Caron Court, Riverside, CA 92503, U. S. A. (2) 美國加州橘市·艾普特A區印第安丘東路八七 三四號 8734 E. Indian Hills Rd. Apt A. Orange, CA 92669, U. S. A.
三、申請人	姓 名 (名稱)	(1) 馬頓國際有限公司 Morton International, Inc.
	國 籍	(1) 美國
	住、居所 (事務所)	(1) 美國伊利諾州·芝加哥·北河岸廣場100號 100 North Riverside Plaza, Chicago, Illinois 60606-1596, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	(1) 傑洛·凱·懷特 Wite, Gerald K.

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大 類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

國 (地區)	申請專利，申請日期：	案號：	， ☐ 有 ☐ 無主張優先權
美國	1996 年 12 月 10 日	08/763,031	☒ 有主張優先權
美國	1997 年 8 月 13 日	08/910,188	☒ 有主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

原

五、發明說明(1)

發明說明

發明範圍

本發明係關於一種單層乾膜形式之正型光阻，其可用習知供負型乾膜光阻使用之化學品及設備暴露及顯像，其更特定地關於將此乾膜疊層化而製造印刷電路板，其也關於此光阻組成物作為液體光阻層並直接應用在選用基板上之用途，其也關於內層印刷及蝕刻應用、外層去耦化電鍍應用、埋入及無底通路、衍生自疊層化乾膜光阻或應用液體光阻層之疊層、及添加的構造，其也關於此光阻在製造薄膜頭供讀取硬磁碟媒體及其他輻射敏感性記錄材料之用途。

發明背景

最初，負型光阻以液體施加至銅基板並照射影像而在暴露區域上形成相當不溶性的物質，用顯像劑洗去殘留的相當可溶性物質，在沒有暴露的區域露出銅基板，然後將銅蝕刻去除並用更強烈的溶劑洗去覆蓋在遺留銅跡上相當不溶性的物質。

正型光阻的加工通常根據的順序是將光阻層溶液施加在銅箔疊層化的環氧樹脂基板上，乾燥及烘烤光阻層將溶劑去除，經由圖案化的光罩使光阻層暴露在光化照射下而定出影像，將光阻層的暴露部份溶解在鹼性顯像劑中而描繪影像，清洗，且在部份情形下後烘烤顯像的光阻層。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

丙烯酸共聚物或三聚物及與聚異氰酸酯交聯化之酚甲醛樹脂，相鄰並相黏至第一層。

典型負型乾膜光阻的性能限制包括：

- 1．解析度限制，有限的長寬比；
- 2．光阻層及碎片與內層製造的缺陷相關，其導致開口、近乎開口及坑洞；
- 3．光阻層及碎片與外層製造的缺陷相關，其導致短路、減少空間及電鍍不足；
- 4．需要聚乙烯覆蓋層以包捲光阻組成物；
- 5．有限的加工範圍（暴露、顯像）；及
- 6．電鍍期間中滲出有機物。

對於大多數電路板製造者，在製造印刷電路板時使用正型液體光阻是一個財務困難的提議，因為購買、建造及維護電子沈積光阻系統、液體光阻捲塗機、乾燥爐及補助的清淨室所需很大的固定成本。

在製造印刷電路板時，正型液體光阻的另一個性能限制是與圖案化暴露接觸時之圖膜突起，運送經由乾燥烘箱用液體光阻層塗在兩側的面板時，需要藉由機械扣住系統使各面板懸掛，因此，經由塗覆光阻層的各面板固定在空中，因此使液體光阻層轉移至傳送帶機制上，一段時間後導致在乾燥烘箱的侷限空間中有光阻層碎片，此碎片隨後沈積在塗覆的面板上，仍然是溼的情形下，導致碎片落在乾光阻塗膜上，在接觸暴露時，此埋入的碎片可導致圖膜突起，造成光散射及焦散的問題。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(4)

正型液體光阻與負型乾膜比較之緩慢光速度，即使當薄塗膜（例如 0.5 密耳）時也如此，為其另一個性能限制。

發明概述

本發明正型乾膜光阻的優點包括：

UV - 透性樹脂黏著劑系統使光活性成份有足夠的光漂白，可有較低的暴露劑量；

彎曲性，不剝落，極佳的拉伸強度；

處理時不會破碎或成薄片剝落；

當緊密捲起或折疊時不會有應力裂縫；

疊層前黏接至載體層例如聚酯；

使用習知的疊層技術黏接至銅覆蓋的電介體；

溶劑化光阻調配物可直接應用在銅覆蓋的電介體並乾燥，因此導致一種光敏性疊層，其中光阻塗膜顯示不剝落地黏接至基板且有彎曲性；

儲藏期限至少一年；

光阻調配物的變數具有真空疊層的能力；

在室溫下或當疊層加熱時顯示很少或沒有氣味；同時也相當無毒性；

沒有冷卻流動或伸縮；

使用習知的疊層化設備、壓力及溫度；

使用習知的暴露設備及光源；

使用供負型光阻使用之習知顯像設備、化學品、溫度

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (5)

、噴霧壓力、濃度及時間；

可用目前負型乾膜之照射劑量接觸圖案化的暴露，暴露時或後不需排除氮氣；對氧氣無敏性；

可多重暴露，例如電鍍後暴露未暴露的區域；

減少經常在負型乾膜使用之圖模補償或偏移需求；

與使用的光工具顯示一對一的線性；

與負型乾膜比較，更可耐受過度暴露，即使是從非對準的光源；

水性鹼顯像後的直或稍微斜的側壁減少通常發現在使用負型光阻之光阻痕跡；

只有當全部的開路觸點暴露完成後，才發生空間成長（負型乾膜顯示的線成長之倒數）；

寬的暴露範圍，對散射或雜散光源較不敏感；

極佳的解析度（長寬比）及黏著性質；

容許電路稠密化（更細的蝕刻空間，更細的導線寬度），及懸空通路；

水性鹼顯像後有最小的（ $< 5\%$ ）未暴露的膜損失；

水性鹼顯像及酸蝕刻後有極佳的光澤及耐磨性；

比負型乾膜光阻對過度顯像較不敏感；

製造內層時的開口、近乎開口及孔洞可最小化；

製造外層時的短路、減低空間及電鍍不足可最小化；

使用酸蝕刻的習知設備、化學品、溫度、噴霧壓力、濃度及時間；

使用電化學電鍍金屬例如銅、錫、鎳、及金的習知設

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(6)

備、化學品、溫度、噴霧壓力、濃度及時間；及

相對於典型的負型乾膜光阻有較少數的成份，因此降低需要測試及儲存原料所需的標準成本及總開銷；

電鍍期間不會滲入化學電鍍池。

因此本發明之目的是克服典型負型乾膜光阻顯現的性能限制。

本發明之另一目的是克服正型液體光阻在製造印刷電路板時顯現的限制。

本發明的一個相關目的是提供一種乾膜，具有一或多個上述優點之正型光阻。

本發明之另一目的是提供一種正型液體光阻組成物，其可經由捲塗機、浸塗機、幕塗機、或真空噴霧直接應用在銅覆蓋的基板上。

本發明之另一目的是提供一種銅覆蓋的電介體，其先經由正型液體光阻組成物處理。

本發明之另一目的是提供一種正型液體光阻組成物，其可轉化成乾膜並疊層成銅覆蓋的基板。

經由下列敘述將更清楚的本發明之這些及其他目的，可經由正型光阻組成物（例如單層乾膜）達成，其可在水性鹼溶液中洗滌並含光酸產生劑及UV-透性樹脂黏著劑系統，可在低暴露劑量下完成光活性成份之光漂白，酸官能基纖維素樹脂可以是本發明光阻組成物中的唯一黏著劑樹脂，此黏著劑系統可視需要選用T_g為約-10至約

110℃的酸性丙烯酸酯樹脂，本發明正型光阻組成物黏

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

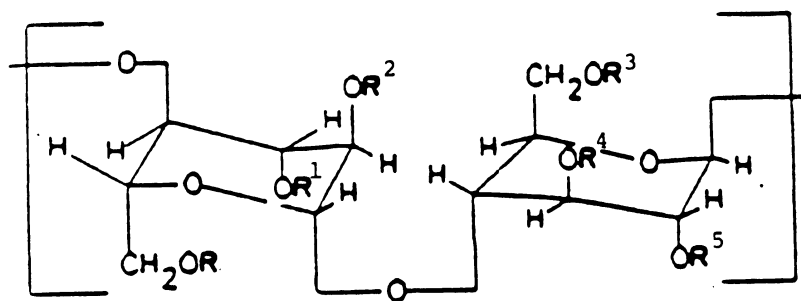
訂

線

五、發明說明(7)

著劑系統中的樹脂固體（也就是非揮發性部份之樹脂）可因此含約 75 重量%至約 100 重量%的酸官能基纖維素樹脂固體及 0%至 25%的酸性丙烯酸酯樹脂固體，此黏著劑系統較宜含 0%至約 20%的酸性丙烯酸酯樹脂固體，以 0%更適宜。

該酸官能基纖維素樹脂具有下列結構式：



其中 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 為氫、含 1 至 6 個碳原子之烷基；含 2 至 6 個碳原子之羥烷基；含 2 至 4 個碳原子之醯基；或 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ 其中 R' 為含 2 或 3 個碳原子之伸烷基、伸苯基、或伸環己基，且 m 為 1 或 2；當 m 為 1 時， R'' 為氫，且當 m 為 2 時，至少一個 R'' 為氫而其他為含 1 至 4 個碳原子之烷基；其條件是 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 中至少一個為 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ，且其他 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 中至少一個為烷基、羥烷基、醯基、或 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ 。

發明之詳細說明

適於在本發明中使用的光酸產生劑 (PAG) 在暴露

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(8)

至光化照射前可溶解在黏著劑樹脂中，但不能溶解在水性鹼溶液中，因此在鹼顯像步驟中可抑制溶解或覆蓋光阻的酸性黏著劑樹脂，但是在暴露時，PAG由於其作為酸產生劑之功能而變成可溶解在鹼溶劑中，因此暴露光阻的全部成份變成更可溶解在顯像劑中，且其溶解留下相對於預定影像之不溶性光阻之圖案，合適的PAG之實例包括彼等習知用於製造光阻者例如揭示在美國專利

4,273,668的Vla族元素之鎘鹽MF⁶（例如三芳基鎘六氟鎘酸鹽），併於本文供參考，美國專利

3,915,706揭示的光酸產生劑還提到其他實例，也併於本文供參考，但是較宜使用三羥基二苯甲酮的重氮醌磺醯酯類或6-硝基-2-羥甲基對甲酚及對枯基酚的重氮醌磺醯酯類，揭示在美國專利5,308,744的類似PAG，也併於本文供參考，三羥基二苯甲酮的2,1,5-重氮醌磺醯酯（以下稱為215DNQTHB）之異構混合物可得自Chemdesign Corporation of

Fitchburg, Massachusetts，每分子含約2個磺酸酯官能基（以下稱為2.0f）的6-硝基-2-羥甲基對甲酚之215DNQ磺酸酯更適宜，光酸產生劑構成約5至約40%總重量的本發明光阻組成物，約5至約20%的量更適宜。

代替酸官能基酚醛樹脂黏著劑之可彎曲的UV透性之酸官能基纖維素衍生物有重複的甲苯基單位且經常用在半導體微光阻中，適合在本發明乾膜中作為主要黏著劑樹脂

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(9)

之酸官能基纖維素樹脂為纖維素醚類與多元羧酸之酸性酯類，並視需要選用單鹼羧酸，自由態羧基附屬在改良的纖維素鏈之多元酸酯基上，纖維素分子之醚化及酯化減低此樹脂在水性鹼顯像劑及一般水性溶液中的溶解度，在本發明中適合作為纖維素樹脂的鹼物質之合適纖維素醚類，在纖維素葡萄糖單位的羥基位置用烷氧基及／或羥基烷氧基代替，其包括下列通式之醚類



其中 R^1 為含 2 至 6 個碳原子之羥基烷氧基； R^2 為含 1 至 6 個碳原子之烷氧基；A 為纖維素結構之配糖殘基；m 為相對應於羥基烷氧基取代羥基程度之正數；且 n 為 0 或不超過 2.5 的正數且相對應於烷氧基取代羥基程度，m + n 的和至少為約 0.05。

上述定義之纖維素醚類實例為烷基纖維素，例如甲基纖維素、乙基纖維素、及丙基纖維素；羥基烷基纖維素，例如羥基乙基纖維素、羥基丙基纖維素、及羥基丁基纖維素；及羥基烷基烷氧基纖維素，例如羥基乙基甲基纖維素、羥基甲基乙基纖維素、羥基丙基甲基纖維素、羥基丙基乙基纖維素、羥基丁基甲基纖維素、及羥基丁基乙基纖維素；及彼等含二或多個羥基烷基者，例如羥基乙基羥基丙基甲基纖維素。

纖維素醚類不受限於分子量及其被烷氧基及／或羥基烷氧基取代之程度，在烷基纖維素或羥基烷基纖維素中，纖維素醚中每個葡萄糖單位的羥基被烷基取代之數目平均

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(10)

較宜不超過 2.5，因為更大量的烷基在使用前述酯化劑之酸酐進行酯化反應時會帶來困難，而且考慮酯化反應之容易性及所得產物在有機溶劑中的溶解性，纖維素醚中的總取代程度，也就是在上式(I)中 m 及 n 的和較宜至少為 0.05，附帶地，必須注意在纖維素中更大量的羥基烷基對酯化反應中纖維素醚之反應性有很少的影響。

至於供纖維素醚類酯化使用的琥珀酸酐及脂族單羧酸酐，通常可使用商業化等級之試劑，脂族單羧酸酐包括醋酸、丙酸、丁酸、戊酸等的酐類，從工業供應性、便宜及容易處理的觀點，其在分子中較宜含相當少量例如 2 至 4 個碳原子。

纖維素醚的酯化反應是用下列其中一種方法進行，根據其中一種方法，將纖維素醚分散或溶解在作為反應介質的羧酸中，例如醋酸、丙酸或丁酸，然後與琥珀酸酐及脂族單羧酸酐在羧酸鹼金屬鹽例如醋酸鈉或醋酸鉀做為酯化觸媒的存在下反應，根據另一種方法，使分散或溶解在有機溶劑例如丙酮或二甲基甲醯胺中的纖維素與琥珀酸酐及脂族單羧酸酐在鹼性觸媒例如吡啶或 α -皮考啉存在下反應，有機溶劑具有對纖維素醚之良好溶解能力，其中至少酯化反應可進行至某種程度。

在前一種方法中，將作為基質物質的纖維素醚添加至反應瓶中，並加入約 100 至 2,000 重量組份作為反應介質的羧酸及約 20 至 200 重量組份作為觸媒的羧酸鹼金屬鹽，全部都是每 100 重量組份的纖維素醚表示

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(11)

，隨後再加入預先定量之琥珀酸酐及脂族單羧酸酐，所得的混合物在約60至約110℃下加熱足夠的時間以完成反應，通常為約2至25小時或更久。

在後述的方法中，將100重量組份作為起始物質的纖維素醚溶解或分散在50至1,000重量組份的有機溶劑中，例如丙酮或二甲基甲醯胺，其中含鹼性觸媒，例如吡啶或 α -皮考啉，在至少與反應的酸酐等當量下，隨後再加入預先定量之琥珀酸酐及脂族單羧酸酐，所得的混合物在約40至120℃下加熱2至120小時，完成酯化反應後，將大量體積的5-15%硫酸或氫氯酸添加至反應混合物中，使反應產物沈澱，然後用水將其充分清洗以去除雜質，乾燥後形成高純度粉末或粒狀的產物。

此兩種酐類，也就是琥珀酸酐及脂族單羧酸酐，可同時或分別在第一種加入的酐反應拾獲反應後添加至反應瓶中，每種酐的添加量根據最終產物所要的酯化程度決定，通常為1.0至5.0倍的化學計量。

對於本發明之目的，所稱的多元酸表示含2或3個羧基之羧酸並包括其酐類，適於供此發明使用之酸實例包括但不限於琥珀酸、酞酸、六氫酞酸、偏苯三酸、及戊二酸及其混合物，在製備纖維素醚酯類時可代替或額外添加至酸中的酐可在本發明中使用。

纖維素醚衍生物的性質例如在有機溶劑及水性鹼的溶解度、抗濕氣滲透性、與可光聚合的不飽和化合物之相容性、及安定性，受製備彼等的纖維素醚中所含的取代基量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(12)

影響很大，所以包含在羥基烷基纖維素的羥基烷基中，每個無水葡萄糖單位的取代基莫耳數（簡稱為 M . S . ）較宜為 0 . 2 至 5 . 0 ，或更宜為 1 . 0 至 4 . 0 ，在羥基烷基纖維素的情形下，羥基烷基的 M . S . 較宜至少為 0 . 0 2 ，或更宜至少為 0 . 0 5 ，而且，在這情形下希望羥基烷基及烷基的總 M . S . 為 0 . 5 至 5 . 0 或更宜為 1 . 0 至 4 . 0 。

反之，在該纖維素醚衍生物中醚基的 M . S . 較宜至少為 0 . 2 ，或最宜至少為 0 . 3 ，在混合酯類的情形下，醚基的 M . S . 較宜至少為 0 . 2 ，或最宜至少為 0 . 3 。

纖維素醚衍生物可得自將預先決定量之纖維素醚類及多元酸類放入有機酸介質中，並使混合物在作為觸媒之醋酸的無水鹼金屬鹽存在下反應，這些原料的用量比例係根據使用原料之種類及產物的所需性質而變化，通常，

1 0 0 重量組份的該纖維素醚與 3 0 至 2 0 0 重量組份的該二元及／或三元酐混合，至於有機酸介質，可以使用醋酸、丙酸或丁酸，且每 1 0 0 重量組份添加的纖維素醚較宜使用 5 0 至 1 , 0 0 0 重量組份，或更宜為 2 0 0 至 6 0 0 重量組份的有機酸。

作為觸媒使用之醋酸的無水鹼金屬鹽之用量，是在每 1 0 0 重量組份的該有機酸介質中添加 5 至 4 0 重量組份，反應溫度通常在反應的早期階段保持在 6 0 至 1 0 0 °C ，且在反應的末期階段保持在 4 0 至 8 0 °C ，此種溫度安

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(13)

排使得反應在早期階段可明顯良好地進行，且在後續階段可促進反應物之酯化反應，反應時間通常在2至20小時，由反應情形決定。

由於起始物質及反應產物都溶解在有機酸介質中，反應在均一系統中進行，且當反應完成後，整個系統將成為透明的黏性液體，如果將此液體倒入大量的水中，或將大量的水倒入液體中，反應產物將會沈澱，然後可將其過濾、用水清洗、乾燥並回收為白色的粉末。

用上述方法製備的纖維素醚衍生物為單酯化合物，作為起始物質使用的酞酸酐所含的其中一個酸基，與纖維素的羥基或在該纖維素醚中的羥基烷基結合而形成酯羧基，這些衍生物的實例為該纖維素之四氫酞酸單酯及六氫酞酸單酯、醚、及由酞酸酐及偏苯三酸酐的部份反應製備之混合單酯，如此製備的酯類高度可溶解在單一或混合溶劑中，例如丙酮、甲醇、乙醇、異丙醇、甲基纖維素、乙基纖維素、二噁烷醚、甲基乙基酮、聯乙炔醇、苯、甲苯、乳酸甲酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、二氯甲烷、三氯乙烯、甲基氯仿、氯仿及氯化乙烯，且由其是在鹼的水性溶液中，其顯示的抗濕氣滲透性及安定性優於已知的纖維素醚類。

二元酸的羥基烷基烷基纖維素可得自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. of Japan。

當纖維素醚用多元酸及單元酸酯化時，酯化反應是在下列其中一種方法下進行，根據其中一種方法，將纖維素分散或溶解在作為反應介質的羧酸中，例如醋酸、丙酸或

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(14)

丁酸，然後與琥珀酸酐及脂族單羧酸酐在羧酸鹼金屬鹽例如醋酸鈉或醋酸鉀做為酯化觸媒的存在下反應，或者是根據另一種方法，使分散或溶解在有機溶劑例如丙酮或二甲基甲醯胺中的纖維素與琥珀酸酐及脂族單羧酸酐在鹼性觸媒例如吡啶或 α -皮考啉存在下反應，在此情形下使用的有機溶劑較宜且具有對纖維素醚之良好溶解能力，其中至少酯化反應可進行至某種程度。

在前一種方法中，將作為基質物質的纖維素醚添加至反應瓶中，並加入約100至2,000重量組份作為反應介質的羧酸及約20至200重量組份作為觸媒的羧酸鹼金屬鹽，全部都是以每100重量組份的纖維素醚表示，隨後再加入預先定量之琥珀酸酐及脂族單羧酸酐，所得的混合物在約60至約110℃下加熱足夠的時間以完成反應，通常為約2至25小時或更久。

在後述的方法中，將100重量組份作為起始物質的纖維素醚溶解或分散在50至1,000重量組份的有機溶劑中，例如丙酮或二甲基甲醯胺，其中含鹼性觸媒，例如吡啶或 α -皮考啉，在至少與反應的酸酐等當量下，隨後再加入預先定量之琥珀酸酐及脂族單羧酸酐，所得的混合物在約40至120℃下加熱2至120小時，完成酯化反應後，將大量體積的5-15%硫酸或氫氯酸添加至反應混合物中，使反應產物沈澱，然後用水將其充分清洗以去除雜質，乾燥後形成高純度粉末或粒狀的產物。

此兩種酐類，也就是琥珀酸酐及脂族單羧酸酐，可同

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (15)

時或分別在第一種加入的酐反應拾獲反應後添加至反應瓶中，每種酐的添加量根據最終產物所要的酯化程度決定，通常為 1 . 0 至 5 . 0 倍的化學計量。

在上述酯化反應的方法中，作為起始物質之纖維素醚並不一定可溶解在反應介質中，而是只能分散或被羧酸或有機溶劑腫脹，尤其是當纖維素醚中取代程度相當小時，酯化反應可發生在即使是此分散或腫脹的纖維素醚，且在進行酯化反應時，反應中的纖維素醚溶解在反應介質中，最後得到均勻的溶液。

完成酯化反應後，將大量的水添加至反應混合物中，使反應產物沈澱，然後將沈澱的產物充分用水清洗以去除雜質，乾燥後得到成高純度粉末或粒狀的產物。

在纖維素醚做為基質物質的酯化反應可能模式中，在羥基烷基－或羥基烷基烷基－纖維素的情形下可發生兩種形式的酯化反應，也就是酸酐類即琥珀酸酐及脂族單羧酸酐可與羥基反應直接鍵結至纖維素的配糖殘基或與上式 (I) 中羥基烷基 R^1 末端的羥基反應，沒有已知的簡單方法可分辨兩種形式的酯基，且習知的鹼水解及酸滴定過剩的鹼只同時得到兩種形式酯基的總數。

纖維素醚在每個葡萄糖單位中被酸性琥珀酸基及脂族醯基之平均取代程度，可根據作為產物之混合酯類的性質需求，用反應混合物中酐的濃度控制，通常建議被酸性琥珀酸基及脂族醯基之平均取代程度範圍，對酸性琥珀酸基為 0 . 1 至 1 . 5 且對脂族單醯基為 0 . 0 5 至 2 . 0 ，

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (16)

使得纖維素衍生物可快速溶解在鹼溶液中，例如照相顯像溶液，且其中所得的塗覆或膜具有足夠的彎曲性，尤其是分別為 0.15 至 1.0 及 0.1 至 1.8 的酸性琥珀酸基及脂族單醯基。

適合本發明的單羧酸包括但不限於醋酸、丙酸、丁酸、及戊酸，該酸類的酐也合適，從商業供應性、成本及容易操作的觀點，含 2 至 4 個碳原子的酸酐較適宜。

羥基烷基烷基纖維素與單一及二元酸之混合酯類可來自 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. of Japan, Shin-Etsu 以其商標 A S - H G 販賣的羥基丙基甲基纖維素醋酸酯琥珀酸酯（以下稱為 H P M C A S 樹脂）特別適宜，其甲氧基含量為 22 - 26 重量%，羥基丙氧基含量為 6 - 10 重量%，乙醯基含量為 10 - 14 重量%，琥珀醯基的含量為 4 - 8 重量%，其數目平均分子量為 33,000 且 $Pd = 1.7$ ，具有（以重量為基準）乙醯基含量 5 至 14%，甲氧基含量為 20 至 26%，羥基丙氧基含量為 5 至 10%，且琥珀醯基的含量為 4 至 18% 的其他 H P M C A S 也適宜作為本發明乾膜光阻之黏著劑樹脂。

對於本發明之目的，所稱的丙烯酸酯樹脂定義為同時表示丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯樹脂，適宜作為本發明正型乾膜光阻之部份黏著劑系統的丙烯酸酯樹脂為兩種或多種下列單體之共聚物：丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸烷酯、苯乙烯、及 α -甲基苯乙烯，熱活化的自由基引發劑例如但不限於 B P O（過氧化苯醯）或 A I B N（2,2'-

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(17)

偶氮雙(2-甲基丙腈)係用於引起丙烯酸酯單體單位的溶液聚合反應，當在本發明的黏著劑樹脂系統中使用丙烯酸酯樹脂時，具有高酸值者將有助於使PAG溶解在黏著劑樹脂系統中，但此必須與顯像時可能無法接受的未暴露膜損失及造成的不良對比平衡，據此，酸值可為約80至約240毫克KOH/克，丙烯酸酯樹脂的分子量可為約20,000至約130,000道爾頓，丙烯酸酯樹脂的量與特定分子量下的酸值成反比，至多可使用20重量%且酸值為200-240範圍的丙烯酸酯樹脂，但是當樹脂的酸值低於該範圍時，其用量可增加至約25%，光敏性丙烯酸酯樹脂為基質的組成物其淨玻璃轉化溫度必須足夠高使防止暴露時放出氮氣，但是不能高至造成脆化或減低疊層性，如上所述，適宜是 T_g 為約-10至約110℃的丙烯酸酯樹脂，但 T_g 為約-10至約60℃更適宜。

本發明之光阻組成物可調製在一般的溶劑例如酮類、醇類、酯類及醚類中，得到固體百分比為15至50的溶液，甲基乙基酮(MEK)、丙酮、異丙醇、及乳酸乙酯為合適溶劑之實例，習知的塑化劑例如檸檬酸三丁酯及肽酸苄基丁基酯也可使用約0.1%至約15重量%的固體，可以使用黏著促進劑例如苯並三唑(BTR)、由Hoechst-Celanese以聚(對羥基苯乙烯)苯並三唑(PHS-BZT)販賣之聚合的苯並三唑、羧基苯並三唑(BTC)、亞磷酸三苯酯(TPPT)及三苯膦(

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(18)

T P P N) 。

單層乾膜可得自用設定在約 4 至約 20 的 Baker 棒拉伸所得的漆，並在約 35 至約 105 °C 的習知烘箱或管道乾燥機中乾燥約 2 至 45 分鐘，得到約 0.5 密耳至約 2.4 密耳之膜，較宜為約 0.8 至約 2 密耳（約 20 至約 50 微米）厚度，此乾膜可隨後可在室溫或高溫例如 180 °F（82 °C）下，乾式疊層或濕式疊層（使用例如水）成銅覆蓋的電介體基板例如聚醯亞胺膜或銅覆蓋的基板例如含環氧樹脂之玻璃纖維板，此銅可有經浮石擦洗的表面、雙重處理的表面、滾筒邊處理的表面（D S T F）、化學微蝕刻化的表面、預先清潔的表面（鹼／硫酸處理）、沒有預先清潔（接收時）的表面，或可經機械擦洗，可使用速度為每分鐘 1 至 5 呎的 Hot Roll(DYNACHEM Model 300 或 360)疊層機，滾軸壓力為 40 至 60 p s i (0.28 - 0.41 M p a)，且滾軸溫度為 235 至 300 °F（113 - 150 °C），疊層後的烘烤可在約 220 °F（105 °C）下持續約 3 分鐘，但是可在某些情形下疊層。

然後製造印刷電路板可經由將正型光阻暴露在銅覆蓋的基板上，經由圖案化的光罩光化照射而定出圖案，將暴露部份的光阻溶解在鹼顯像劑中以描繪影像，清洗，且在某些情形下將圖案化的光阻後烘烤，隨後進行化學蝕刻或電鍍，覆蓋剩餘銅箔的未暴露部份光阻可用更高活性的鹼溶劑洗滌去除，顯露出所要的銅跡或電鍍特徵之所要圖案

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(19)

習知的塗覆機器例如 3 - 輥逆式塗料機，其具有計量的輥可通過槽中的漆並濕化傳送輥且背輥經由傳送輥濕化並塗覆基板，特別適用在塗覆銅覆蓋的電介體供電子用途或其他基板例如供印刷電鍍之鋁，供印刷電路板使用之電介體可為玻璃 - 環氧結構、聚醯亞胺、液晶聚合物例如由 Hoechst-Celanese 以商標 V E C T R A N 販賣者等，在本發明的一種用途中，聚醯亞胺膜有銅層黏接至一或兩側，無限長度的銅覆蓋電介體薄板可捲成線圈，且薄板的暴露銅面可經由從線圈拉出並通過第一個 3 - 輥塗料機而塗覆，經由烘箱將塗覆的銅乾燥，將如此塗覆的薄板通過第二個 3 - 輥塗料機，在薄板的另一面銅箔上塗覆，通過第二個乾燥烘箱，並再度將如此塗覆的銅覆蓋電介體捲起，或者是捲起第一次塗覆的薄板，翻面並在第一個 3 - 輥塗料機中塗覆在反面上的銅覆蓋層，塗覆兩面銅覆蓋的電介體之另一種方法是將其從線圈拉出並在第一個 3 - 輥塗料機中塗覆，如上所述將第一面乾燥，經由通過一連串逐漸增大傾斜度的滾軸將薄板翻轉 180°，將未塗覆的銅放在塗料機輥上使薄片通過相同的 3 - 輥塗料機，使兩次塗覆的銅覆蓋電介體再度通過乾燥烘箱然後再度捲成線圈，必須了解薄的鋁印刷電鍍料可用本發明的正型光阻組成物類似地塗覆，本發明的正型光阻組成物也可用於塗覆玻璃或石英坯料以在製造晶片的步驟中製造掩蔽，本發明的正型光阻組成物也可用於矽晶片上的半導體光阻，據此，本發明

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (20)

可用於製造許多不同形式的照射敏性記錄材料，其中含載體及本文所揭示之正型光阻組成物。

光阻可暴露在具有下列電容的 5 k W H M W
2 0 1 B 單位：1 . 1 m W / 公分² 在 2 4 0 - 2 7 0 毫微米；5 . 9 m W / 公分² 在 3 2 0 - 3 9 0 毫微米；及
2 4 . 0 m W / 公分² 在 3 3 0 - 4 9 0 毫微米，暴露劑量從約 1 5 0 至約 2 0 0 毫焦耳 / 公分²，對於約 1 . 0 密耳厚度之乾膜較宜為約 1 5 0 毫焦耳 / 公分²。

暴露的光阻之顯像可使用顯像劑之稀釋水溶液，例如碳酸鈉、碳酸鉀、氫氧化鈉、氫氧化鉀、三烷醇胺及其他水溶性鹼物質及其混合物，溶液中可含約 0 . 2 5 至約 5 重量 % 的顯像劑，根據其活性決定，三烷醇胺可用式

(H O R¹)₃ N 代表其中 R¹ 為含 2 至 5 個碳原子之烷基，較宜為 2 或 3 個碳原子，烷基的實例包括乙基、正丙基、異丙基、丁基、及戊基，其中最有活性的氫氧化鈉及氫氧化鉀較宜使用約 0 . 1 至約 1 % 的濃度，碳酸鹽類較宜使用約 0 . 2 至約 3 % 的濃度，三烷醇胺類較宜使用約 3 或更低的濃度且更宜為約 0 . 5 至約 1 . 5 %，可以使用顯像劑的半水性溶液及水混溶性有機溶劑例如但不限於甲醇、乙醇、異丙醇、及丙二醇、單甲基醚，以三乙醇胺（99 % 純度）的水溶液較佳；含 1 . 2 5 % 的水性三乙醇胺特別適宜，溫度適宜為約 8 5 °F（約 3 0 °C），在不同的顯像劑中可以使用的是 CHEMCUT 413、

HOLLMULLER COMBISTEM 及以商標 "The Little One"

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(21)

販賣者，顯像及清洗時的噴霧壓力為5至24 p s i (3 5 至 1 7 0 P a)，顯像過程可持續10秒至10分鐘。

蝕刻暴露的銅可在CHEMCUT 547機器中完成，使用氯化銅在水性氫氯酸中的溶液在約120°F及噴霧壓力為10-30 p s i (7 0 至 2 1 0 P a)下，蝕刻及清洗約80秒，根據銅沈積在介電核心的厚度而決定。

製備中間物、硝化羥甲基烷基酚及其重氮萘醌磺酸酯的下列敘述為製造適合供本發明的光酸產生劑通則步驟之說明。

製備6-硝基-2-羥甲基對甲酚(NMC)

6-硝基-2-羥甲基對甲酚的製備是經由將134.3克雙羥甲基對甲酚(BMPC)(鑑定：97.9%，熔點：124.5°C至126.5°C)及3000克去離子水添加至5升寬口燒杯中，攪拌使成為BMPC的膠質懸浮液，然後在30分鐘內加入200克濃硝酸並使溫度保持在20至30°C，使混合物在室溫下再度混合24小時，然後用Büchner漏斗過濾，用去離子水清洗濕餅塊直到流洗液達到pH6，然後將濕餅塊在真空烘箱(30-35°C，<10 torr)中乾燥，直到殘留的水份經鑑定低於1%，產量：80至85%。

磺酸化6-硝基-2-羥甲基對甲酚

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (22)

平均有 2.0 磺酸酯基之 NMC 的重氮萘醌磺酸酯係得自將 20 克的 6-硝基-2-羥甲基對甲酚、56.6 克的 2,1,5-重氮萘醌磺酸基氯、390 克的丙二醇單甲醚 (PM)、及 165 克的甲基乙基酮添加至配備有動力驅動攪拌器、原料溫度、冰/水冷卻、及滴液漏斗之 1000 毫升三頸圓底燒瓶，三頸燒瓶的內含物冷卻至 0 至 10℃ 後，逐滴加入 21.4 克三乙胺在 100 克 PM 之溶液歷時 15 分鐘，然後將燒瓶內含物再度混合 3 小時並使溫度保持在 0 至 10℃，然後將反應混合物添加至 3300 克去離子水 (0 至 10℃) 並攪拌，完成將有機反應混合物添加至去離子水後，將稠漿再度攪拌 10 分鐘，用 Büchner 漏斗過濾，再用 1000 克去離子水清洗濕餅塊，使濕餅塊在流體床乾燥器 (50℃ 空氣) 中乾燥，直到殘留的水份經鑑定低於 1%，產量：>95%，此產物以下稱為 NMC 的 2.0f 215 DNQ 磺酸酯。

下列實例說明本發明之正型乾膜光阻。

實例 1

將下列調配物形成正型乾膜光阻並如下加工 (BORS 表示以樹脂固體為基質且 BONV 表示在 80℃ 的非揮發性物質)：

HPMCAS-HG (Shin-Etsu)	80% 的樹脂固體
丙烯酸酯樹脂 *	20% 的樹脂固體
NMC 的 2.0f 215 DNQ 酯	18% BORS

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(23)

亞磷酸三苯酯

4% BORS

MEK/乳酸乙酯(75:25)重量%

512% BORS

*從30.3重量%丙烯酸、12.7重量%丙烯酸2-乙基己酯、57.0重量%苯乙烯及0.76莫耳%BPO製成的溶液聚合樹脂，酸值：235.9， T_g ：60℃， M_w ：24,000。

%重量最終固體

19.25

Baker棒設定

6

對流烘箱乾燥

105℃/3分鐘

塗膜厚度

0.6密耳

銅表面

機械擦拭

疊層前預熱

180°F，平衡

疊層機

DYNACHEM Hot Roll Model 360

疊層速率

2.5呎/分鐘

疊層輥壓力

60 psi

疊層輥溫度

300°F

疊層後烘烤

105℃/3分鐘

暴露單位

HMW 201B 5kW

1.1 mW/公分² (240-270毫微米)5.9 mW/公分² (320-390毫微米)24.0 mW/公分² (330-490毫微米)

暴露劑量

200毫焦耳/公分²

顯像元件

Chemcut 413

顯像化學品

碳酸鈉(1.0%)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(24)

顯像溫度	85 °F
顯像噴霧壓力	顯像(10 psi)
	清洗(10 psi)
顯像時間	60 秒
酸蝕刻劑	CHEMCUT 547
酸蝕刻物	氯化銅(2 當量濃度 HCl)
酸蝕刻溫度	120 °F
酸蝕刻物噴霧壓力	蝕刻(30 psi)
	清洗(30 psi)
酸蝕刻時間	78 秒

實例 2

本發明另一種正型乾膜光阻的調配、加工及特質如下：

HPMCAS-HG	80%的樹脂固體
實例 1 的丙烯酸酯樹脂	20%的樹脂固體
NMC 的 2.0f215DNQ 酯	10% BORS
檸檬酸三丁酯	20% BORS
MEK	265% BORS
% 重量 最終固體	25.3
Baker 棒設定	6
對流烘箱乾燥	105 °C / 3 分鐘
塗膜厚度	0.7 至 0.8 密耳
銅表面	機械擦拭
疊層前預熱	180 °F , 平衡

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(25)

疊層機	DYNACHEM Hot Roll Model 360
疊層速率	2.0 呎 / 分鐘
疊層輥壓力	60 psi
疊層輥溫度	130 °C (265 °F)
暴露單位	HMW 201B 5kW
	1.1mW/公分 ² (240-270 毫微米)
	5.9mW/公分 ² (320-390 毫微米)
	24.0mW/公分 ² (330-490 毫微米)
暴露劑量	150 毫焦耳 / 公分 ²
顯像元件	攪拌浸漬
顯像化學品	水性三乙醇胺 (1.0%)
顯像溫度	85 °F
顯像時間	60 秒

乾膜的評定在 2 / 2、2 / 4、2 / 4 密耳 (線寬度 / 空間寬度) 特徵沒有顯示明顯的黏著失敗, 未暴露膜的損失為 10 至 15 %。

實例 3

本發明另一種乾膜的製造及加工如下:

HPMCAS-HG	80% 的樹脂固體
實例 1 的丙烯酸酯樹脂	20% 的樹脂固體
NMC 的 2.0f215DNQ 酯	10% BORS
MEK	394% BORS
% 重量最終固體	21.82

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(26)

Baker 棒 設定	8
對流烘箱乾燥	80 °C /3 分鐘
塗膜厚度	0.93 密耳
銅表面	機械擦拭, 1/1、0.059、FR4
疊層前預熱	180 °F /3 分鐘
疊層機	DYNACHEM Hot Roll Model 360
疊層速率	2.0 呎/分鐘
疊層輥壓力	60 psi
疊層輥溫度	265 °F (130 °C)
疊層後烘烤	無
暴露單位	HMW 201B 5kW-非準直
	1.1mW/公分 ² (240-270 毫微米)
	5.9mW/公分 ² (320-390 毫微米)
	24.0mW/公分 ² (330-490 毫微米)
暴露劑量(接觸)	150 毫焦耳/公分 ²
暴露後烘烤	無
顯像元件	The Little One
顯像化學品	三乙醇胺(2%)
	丙二醇單甲醚 (8%)
顯像溫度	85 °F
顯像噴霧壓力	顯像(15 psi)
	清洗(15 psi)
顯像時間	78 秒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (27)

如上所述加工的產物，在顯像後達到下列的性能特徵

:

黏著性	15 微米 / 400 微米 (線寬度 / 空間寬度)
解析度	15 微米 / 15 微米 ; 400 微米 / 15 微米
未暴露膜的損失	2.2 %
顯像後的光阻層厚度	0.91 密耳
長寬比 (光阻層厚度 / 解析的特性大小)	22.75 微米 / 15 微米 = 1.52

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(28)

實施例 4

本發明另一種乾膜的製造及加工如下：

HPMCAS-HG	80%的樹脂固體
實例 1 的丙烯酸酯樹脂	20%的樹脂固體
NMC 的 2.0f215DNQ 酯	10% BORS
MIBK	33% BORS
MEK	394% BORS
%重量最終固體	20.47
Baker 棒設定	8
對流烘箱乾燥	80 °C / 2 分鐘
塗膜厚度	0.9 密耳
銅表面	沒有預先清潔, 5 微米 / 5 微米, 0.002 聚醯亞胺
疊層前預熱	無
疊層機	DYNACHEM Model 724(真空)
疊層週期時間	50 秒
疊層拉伸時間	4 秒
疊層壓盤溫度	203 °F (95 °C)
疊層後烘烤	無
暴露單位	HMW 201B 5kW-非準直 1.1mW/公分 ² (240-270 毫微米) 5.9mW/公分 ² (320-390 毫微米) 24.0mW/公分 ² (330-490 毫微米)
暴露劑量(接觸)	150 毫焦耳/公分 ²

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(29)

暴露後烘烤	無
顯像元件	The Little One
顯像化學品	三乙醇胺(2%)
	丙二醇單甲醚(8%)
	水(90%)
顯像溫度	85 °F
顯像噴霧壓力	顯像(15 psi)
	清洗(15 psi)
顯像時間	50 秒

如上所述加工的產物，在顯像後達到下列的性能特徵：

黏著性	15 微米/400 微米(線寬度/空間寬度)
解析度	15 微米/15 微米；400 微米/15 微米
未暴露膜的損失	15-20%
長寬比	1.2(18.0 微米/15 微米)

實例 5

實例 4 的調配物，除了 PAG 用 215 D N Q T H B 代替外，用下列方法加工：

%重量最終固體	20.47
Baker 棒設定	8

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(30)

對流烘箱乾燥	80 °C / 2 分鐘
塗膜厚度	0.9 密耳
銅表面	沒有預先清潔, 5 微米 / 5 微米, 0.002 聚醯亞胺
疊層前預熱	無
疊層機	Vacuum Lamunator Dynachem Model 724
疊層週期時間	50 秒
疊層拉伸時間	4 秒
疊層壓盤溫度	203 °F (95 °C)
疊層後烘烤	無
暴露單位	HMW 201B 5kW-非準直 1.1mW/公分 ² (240-270 毫微米) 5.9mW/公分 ² (320-390 毫微米) 24.0mW/公分 ² (330-490 毫微米)
暴露劑量(接觸)	150 毫焦耳/公分 ²
暴露後烘烤	無
顯像元件	The Little One
顯像化學品	三乙醇胺(2%) 丙二醇單甲醚(8%)
顯像溫度	85 °F
顯像噴霧壓力	顯像(15 psi) 清洗(15 psi)
顯像時間	50 秒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(31)

如上所述加工的產物，達到實例 4 所述的類似特性。

實例 6

本發明另一種乾膜的製造及加工如下：

Shin-Etsu HPMCAS-HG 100%的樹脂固體

215DNQTHB	10% BORS
檸檬酸三丁酯	12.5% BONV
Flexo Blue 680	0.22% BONV
MEK	442% BONV
%重量最終固體	22.18
Baker 棒設定	8
管道烘箱乾燥	90 °F / 10 分鐘
塗膜厚度	1.0 密耳
銅表面	機械擦拭， 1/1、0.059、FR4
疊層前預熱	180 °F / 3 分鐘
疊層機	Hot Roll Model 300
疊層速率	2.0 呎 / 分鐘
疊層輥壓力	40 psi
疊層輥溫度	235 °F (113 °C)
疊層後烘烤	無
暴露單位	HMW 201B 5kW-非準直
	1.1mW/公分 ² (240-270 毫微米)
	5.9Mw/公分 ² (320-390 毫微米)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(32)

	24.0mW/公分 ² (330-490 毫微米)
暴露劑量(接觸)	150 毫焦耳/公分 ²
暴露後烘烤	無
顯像元件	The Little One
顯像化學品	三乙醇胺(0.5%), 水(99.5%)
顯像溫度	85 °F
顯像噴霧壓力	顯像(15 psi) 清洗(15 psi)
顯像時間	55 秒

如上所述加工的產物，在顯像後達到下列的性能特徵

黏著性	15 微米/400 微米(線寬度/空間寬度)
解析度	15 微米/15 微米；400 微米/15 微米
未暴露膜的損失	20%
長寬比	18.0 微米/15 微米=1.2

實例 7

本發明另一種乾膜的製造及加工如下：

Shin-Etsu HPMCAS-HG 100%的樹脂固體

215DNQTHB	10% BORS
苯並三唑(BTR)	2.4% BONV
Flexo Blue 680	0.22% BONV

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(33)

MEK	437% BONV
%重量最終固體	20.55
Baker棒設定	8
管道烘箱乾燥	80 °F /10 分鐘
塗膜厚度	0.9 密耳
銅表面	機械擦拭, 1/1、0.059、FR4
疊層前預熱	無
疊層機	Hot Roll Model 300
疊層速率	2.0 呎/分鐘(濕式疊層-用水)
疊層輥壓力	40 psi
疊層輥溫度	235 °F (113 °C)
疊層後烘烤	無
暴露單位	HMW 201B 5kW-非準直
	1.1mW/公分 ² (240-270 毫微米)
	5.9mW/公分 ² (320-390 毫微米)
	24.0mW/公分 ² (330-490 毫微米)
暴露劑量(接觸)	150 毫焦耳/公分 ²
暴露後烘烤	無
顯像元件	The Little One
顯像化學品	三乙醇胺(0.5%), 水(99.5%)
顯像溫度	75 °F
顯像噴霧壓力	顯像(15 psi)
	清洗(15 psi)
顯像時間	240 秒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(34)

如上所述加工的產物，在顯像後達到下列的性能特徵：

黏著性	5 微米 / 400 微米 (線寬度 / 空間寬度)
解析度	10 微米 / 10 微米 ; 400 微米 / 10 微米
未暴露膜的損失	< 2 %
長寬比	22.5 微米 / 10 微米 = 2.25

實例 8

本發明另一種乾膜的製造及加工如下：

Shin-Etsu HPMCAS-HG 100% 的樹脂固體

215DNQTHB 10% BORS

Flexo Blue 680 0.22% BONV

MEK 443% BONV

最終固體 % 19.91

銅表面 沒有預先清潔，5 微米 / 5 微米，0.002 聚醯亞胺

使用方法 直接拉伸在銅覆蓋的基板上

Baker 棒設定 8

對流烘箱乾燥 80 °C / 5 分鐘

塗膜厚度 1.0 密耳

暴露單位 HMW 201B 5kW-非準直

1.1mW/公分²(240-270 毫微米)

5.9mW/公分²(320-390 毫微米)

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(35)

	24.0mW/公分 ² (330-490 毫微米)
暴露劑量(接觸)	150 毫焦耳/公分 ²
暴露後烘烤	無
顯像元件	The Little One(板子用顯像元件支撐)
顯像化學品	三乙醇胺(1.25%), 水(98.75%)
顯像溫度	85 °F
顯像噴霧壓力	顯像(15 psi) 清洗(15 psi)
顯像時間	48 秒

如上所述加工的產物，在顯像後達到下列的性能特徵

黏著性	5 微米/400 微米(線寬度/空間寬度)
解析度	5 微米/5 微米；400 微米/5 微米
未暴露膜的損失	<2%
長寬比	22.5 微米/10 微米=2.25

實例 9

本發明另一種乾膜的製造及加工如下：

Shin-Etsu HPMCAS-HG	100%的樹脂固體
215DNQTHB	10% BORS
Flexo Blue 680	0.22% BONV
MEK	341% BONV

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (36)

最終固體 %	24.4
Baker 棒設定	8
對流烘箱乾燥	80 °C / 5 分鐘
塗膜厚度	1.0 密耳
銅表面	機械擦拭, 1/1、0.059、FR4
疊層前預熱	無
疊層機	Hot Roll Model 300
疊層速率	2.0 呎 / 分鐘 (濕式疊層-用水)
疊層輥壓力	40 psi
疊層輥溫度	235 °F (113 °C)
疊層後烘烤	無
暴露單位	HMW 201B 5kW-非準直
	1.1mW/公分 ² (240-270 毫微米)
	5.9mW/公分 ² (320-390 毫微米)
	24.0mW/公分 ² (330-490 毫微米)
暴露劑量(接觸)	150 毫焦耳/公分 ²
暴露後烘烤	無
顯像元件	The Little One
顯像化學品	三乙醇胺(1.25%), 水(98.75%)
顯像溫度	85 °F
顯像噴霧壓力	顯像(15 psi)
	清洗(15 psi)
顯像時間	50 秒

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(37)

如上所述加工的產物，在顯像後達到下列的性能特徵：

黏著性	5 微米 / 400 微米 (線寬度 / 空間寬度)
解析度	5 微米 / 5 微米 ; 400 微米 / 5 微米
未暴露膜的損失	< 2 %
長寬比	22.5 微米 / 10 微米 = 2.25

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：高解析正型乾膜光阻)

一種正型光阻組成物(例如單層乾膜)，其可在含光酸產生劑及UV-穿透性樹脂黏著劑系統的水性鹼溶液中洗滌，使光活性成份有足夠的光漂白，黏著劑樹脂中可以只有酸官能基的纖維素樹脂，或視需要選用酸性丙烯酸酯樹脂，此乾塗膜有彎曲性且可作為蝕刻及電鍍光阻層使用。

英文發明摘要(發明之名稱：High resolution positive acting dry film photoresist)

A positive acting photoresist composition (e.g., a monolayer dry film) which is strippable in aqueous alkaline solution comprises a photo acid generator and a UV-transparent resin binder system which allows efficient photo bleaching of the photoactive component. An acid functional cellulosic resin may be the only binder resin, an acidic acrylate resin being optional. The dry coating is flexible and may be used as an etch and plating resist.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

將含暴露的銅基板之沒有光阻層的區域蝕刻或電鍍，如果將暴露的銅蝕刻，則可用更高活性的鹼溶液將覆蓋其他區域銅箔的沒有暴露部份洗滌去除，露出所要的銅跡圖案，如果顯像時暴露的銅例如用金電鍍，可經由蝕刻在洗滌步驟中將新的暴露去除。

先前在基板上使用可疊層的負型單層膜製造乾膜光阻揭示在美國專利 3,469,982，沿用數年後使用正型組成物之可疊層膜製造乾膜光阻揭示在美國專利 4,193,797。

但是在正型光阻技藝中的特殊要求，導致使用兩層或多層的可疊層光阻材料，以便製造具有改進的感光及物理性質之乾膜。

一種含兩種混合及交織的樹脂網路與正型感光劑之親油性中度彎曲性乾膜光阻揭示在 3 M 的美國專利 4,247,616，第一種網路含衍生自酚醛樹脂及聚異氰酸酯化合物的交聯化胺基甲酸乙酯；第二種為熱固性環氧樹脂及其固化劑，感光劑在照射的區域產生酸。

雖然 3 M 專利的乾膜為單層，後續的 3 M 美國專利 4,672,020 說明單層結構之正型乾膜光阻無法達到防止運送時破裂、感光度、及熱形安定性之現有商業要求，後續 3 M 專利對此問題的解決方法是含至少兩種功能層及視需要選用可洗滌之載體層的正型多層乾膜光阻，第一種功能層是在酚甲醛樹脂黏著劑中含鄰醌二疊氮物，當暴露在光化照射時更容易溶解在水性鹼溶液中，第二層含

六、申請專利範圍

附件 A :

第 86117705 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

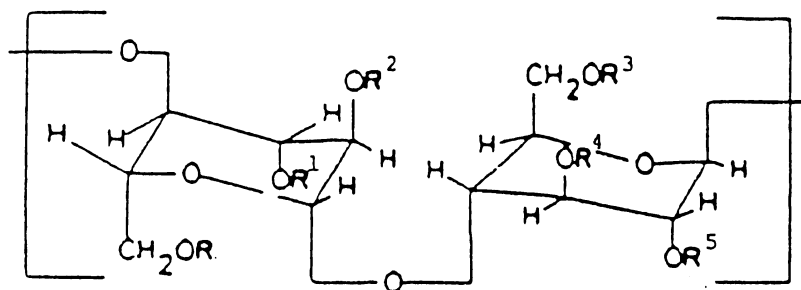
民國 91 年 10 月 18 日修正

1. 一種正型光阻組成物，其基本上係由下列所組成

(i) 佔光阻組成物總重之 5 至 40 % 的光酸產生劑，以及

(i i) 佔光阻組成物總重之 95 至 60 % 的黏合劑樹脂，其由下列所組成：

(a) 佔黏合劑樹脂總重之 100 至 75 % 的下列結構之酸官能基纖維素樹脂



其中 R、R¹、R²、R³、R⁴、及 R⁵ 為氫、烷基、羥烷基、醯基、或 -C(=O)R' (COOR'')_m，其中 R' 為伸烷基、伸苯基、或伸環己基，且 m 為 1 或 2；當 m 為 1 時，R'' 為氫，且當 m 為 2 時，至少一個 R'' 為氫而其他為含 1 至 4 個碳原子之烷基；其條件是 R、R¹、R²、R³、R⁴、及 R⁵ 中至少一個為 -C(=O)R' (COOR'')_m，且其他 R、R¹、

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 中至少一個為烷基、羥烷基、醯基、或 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ；及

(b) 佔黏合劑樹脂總重之0至25%的酸性丙烯酸酯樹脂，且其酸值為80至240mg KOH/克，分子量為20,000至130,000道爾頓， T_g 為 -10 至 110°C 。

2. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中黏著劑樹脂(b)的量為0%。

3. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中光酸產生劑為對-枯基酚的重氮醌磺醯酯。

4. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中光酸產生劑為6-硝基-2-羥甲基對甲酚的重氮醌磺醯酯。

5. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中 m 為1。

6. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中由 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 代表之取代基同時為氫、烷基、羥基烷基、醯基、及 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ 。

7. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中光酸產生劑為6-硝基-2-羥甲基對甲酚的重氮醌磺醯酯；黏著劑樹脂(b)的量為0%； R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 代表之取代基同時為氫、甲基、羥丙基、乙醯基、及 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ，其中 m 為1且 R' 為含2或3個碳原子之仲烷基。

8. 如申請專利範圍第1項之組成物，其中光酸產生劑為對-枯基酚的重氮醌磺醯酯；黏著劑樹脂(b)的量

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

為 0 % ; R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 代表之取代基同時為氫、甲基、羥丙基、乙醯基、及
 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ，其中 m 為 1 且 R' 為含 2 或 3 個碳原子之伸烷基。

9 . 如申請專利範圍第 1 項組成物，用於預敏化 (pre-sensitizing) 銅覆蓋的電介體。

10 . 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中黏著劑樹脂 (b) 的量為 0 %。

11 . 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中正型光阻組成物為單層。

12 . 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中光酸產生劑為對-枯基酚的重氮醌磺醯酯。

13 . 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中光酸產生劑為 6-硝基-2-羥甲基對甲酚的重氮醌磺醯酯。

14 . 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中由 R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 代表之取代基同時為氫、烷基、羥基烷基、醯基、及

$-C(=O)R'(COOR'')_m$ 。

15 . 如申請專利範圍第 9 項之組成物，其中光酸產生劑為 6-硝基-2-羥甲基對甲酚的重氮醌磺醯酯；黏著劑樹脂 (b) 的量為 0 % ; R 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 代表之取代基同時為氫、甲基、羥丙基、乙醯基、及
 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ，其中 m 為 1 且 R' 為含 2 或 3 個碳原子之伸烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1 6 . 如申請專利範圍第 1 項之組成物，其係用於照射敏性記錄材料中。

1 7 . 如申請專利範圍第 1 6 項之組成物，其中黏著劑樹脂 (b) 的量為 0 % 。

1 8 . 如申請專利範圍第 1 6 項之組成物，其中光酸產生劑為對 - 枯基酚的重氮醌磺醯酯。

1 9 . 如申請專利範圍第 1 6 項之組成物，其中光酸產生劑為 6 - 硝基 - 2 - 羥甲基對甲酚的重氮醌磺醯酯。

2 0 . 如申請專利範圍第 1 6 項之組成物，其中由 R 、 R¹、 R²、 R³、 R⁴、 及 R⁵ 代表之取代基同時為氫、烷基、羥基烷基、醯基、及
 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ 。

2 1 . 如申請專利範圍第 1 6 項之組成物，其中光酸產生劑為 6 - 硝基 - 2 - 羥甲基對甲酚的重氮醌磺醯酯；黏著劑樹脂 (b) 的量為 0 % ； R 、 R¹、 R²、 R³、 R⁴、 及 R⁵ 代表之取代基同時為氫、甲基、羥丙基、乙醯基、及 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ，其中 m 為 1 且 R' 為含 2 或 3 個碳原子之伸烷基。

2 2 . 一種正型光阻之單層乾膜，其基本上係由下列所組成，

(i) 佔光阻組成物總重之 5 至 4 0 % 的光酸產生劑，以及

(i i) 佔光阻組成物總重之 9 5 至 6 0 % 的黏合劑樹脂，其由下列所組成：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

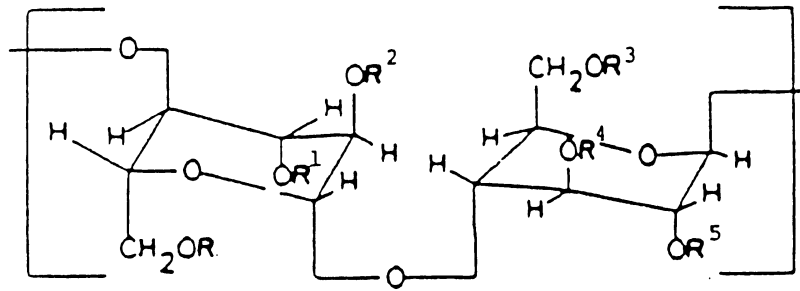
裝

訂

線

六、申請專利範圍

(a) 佔黏合劑樹脂總重之 100 至 75 % 的下列結構之酸官能基纖維素樹脂



其中 R、R¹、R²、R³、R⁴、及 R⁵ 為氫、烷基、羥烷基、醯基、或 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ，其中 R' 為伸烷基、伸苯基、或伸環己基，且 m 為 1 或 2；當 m 為 1 時，R'' 為氫，且當 m 為 2 時，至少一個 R'' 為氫而其他為含 1 至 4 個碳原子之烷基；其條件是 R、R¹、R²、R³、R⁴、及 R⁵ 中至少一個為 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ，且其他 R、R¹、R²、R³、R⁴、及 R⁵ 中至少一個為烷基、羥烷基、醯基、或 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ；及

(b) 佔黏合劑樹脂總重之 0 至 25 % 的酸性丙烯酸酯樹脂，且其酸值為 80 至 240 mg KOH / 克，分子量為 20,000 至 130,000 道爾頓，Tg 為 -10 至 110 °C。

23. 如申請專利範圍第 22 項之乾膜，其中黏著劑樹脂 (b) 的量為 0 %。

24. 如申請專利範圍第 22 項之乾膜，其中光酸產

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

生劑為對－枯基酚的重氮醃磺醯酯。

25．如申請專利範圍第22項之乾膜，其中光酸產生劑為6－硝基－2－羥甲基對甲酚的重氮醃磺醯酯。

26．如申請專利範圍第22項之乾膜，其中光酸產生劑為三芳基銻六氟銻酸鹽。

27．如申請專利範圍第22項之乾膜，其中由R、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 代表之取代基同時為氫、烷基、羥基烷基、醯基、及
 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ 。

28．如申請專利範圍第22項之乾膜，其中光酸產生劑為6－硝基－2－羥甲基對甲酚的重氮醃磺醯酯；黏著劑樹脂(b)的量為0%；R、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、及 R^5 代表之取代基同時為氫、甲基、羥丙基、乙醯基、及
 $-C(=O)R'(COOR'')_m$ ，其中m為1且 R' 為含2或3個碳原子之伸烷基。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線