(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111123647 A
(43)申请公布日 2020.05.08

(21)申请号 202010035171.3

(22)申请日 2020.01.14

(71)申请人 广东省石油与精细化工研究院
地址 510665 广东省广州市天河区车陂西路318号

(72)发明人 王全勇 宋斌 麦裕良

(74)专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有限公司 44205
代理人 林德强

(51)Int.Cl.
G03F 7/027(2006.01)
G03F 7/004(2006.01)
H05K 3/06(2006.01)

权利要求书2页 说明书7页

(54)发明名称

一种干膜光致抗蚀剂及其应用

(57)摘要

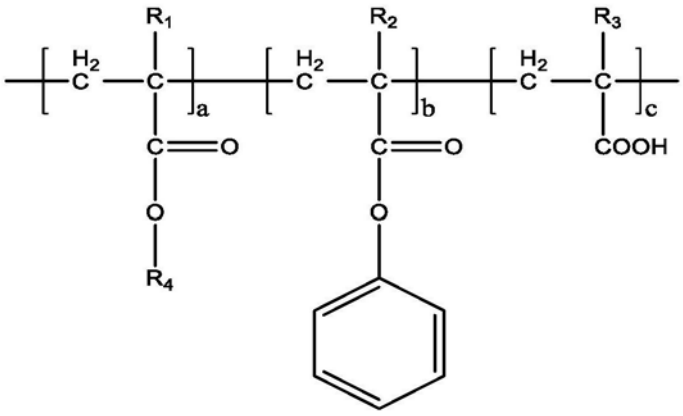
本发明公开了一种干膜光致抗蚀剂及其应用。这种干膜光致抗蚀剂包括以下质量份的组分:碱溶性丙烯酸树脂50～70份,光聚合单体20～50份,光引发剂0.1～3份,添加剂适量;其中,光聚合单体由含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯和短链丙烯酸酯组成;短链丙烯酸酯为主链碳原子数≤16的丙烯酸酯。本发明还公开了这种干膜光致抗蚀剂在制备感光干膜和印刷电路板中的应用。应用本发明的干膜光致抗蚀剂制备感光干膜,具有感光速度快,分辨率高的优点,同时掩孔性能良好,市场前景十分广阔。

CN 111123647 A

1.一种干膜光致抗蚀剂，其特征在于：包括以下质量份的组分：碱溶性丙烯酸树脂50～70份，光聚合单体20～50份，光引发剂0.1～3份，添加剂适量；

所述光聚合单体由含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯和短链丙烯酸酯组成；所述短链丙烯酸酯为主链碳原子数≤16的丙烯酸酯。

2.根据权利要求1所述的一种干膜光致抗蚀剂，其特征在于：所述碱溶性丙烯酸树脂的结构式如式(1)所示：

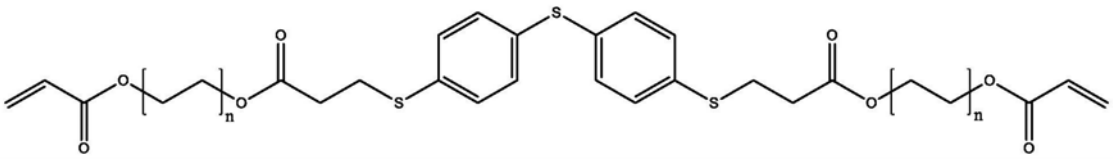


(1)；

式(1)中，a＝40～60；b＝18～23；c＝20～30；R_1、R_2、R_3分别独立表示为H原子或甲基；R_4为碳原子数为1～12的烷基链。

3.根据权利要求1所述的一种干膜光致抗蚀剂，其特征在于：所述光聚合单体中，含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯与短链丙烯酸酯的质量比为1：(0.5～2)。

4.根据权利要求3所述的一种干膜光致抗蚀剂，其特征在于：所述含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯的结构式如式(2)所示：



(2)；式(2)中，n为正整数。

5.根据权利要求3所述的一种干膜光致抗蚀剂，其特征在于：所述短链丙烯酸酯选自双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙(丙)二醇二丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧化甘油三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯中的至少一种。

6.根据权利要求1所述的一种干膜光致抗蚀剂，其特征在于：所述光引发剂选自苯偶姻类化合物、二苯甲酮类化合物、硫杂蒽酮类化合物、蒽醌类化合物、酰基氧化膦类化合物、噻吨酮类化合物、六芳基双咪唑类化合物、9-苯基吖啶类化合物中的至少一种。

7.根据权利要求1所述的一种干膜光致抗蚀剂，其特征在于：所述添加剂的用量为0.1～0.6质量份。

8.根据权利要求7所述的一种干膜光致抗蚀剂，其特征在于：所述添加剂选自染色剂、显影剂、流平剂、抗氧剂、增塑剂、增粘剂、稳定剂、缓蚀剂、阻聚剂中的一种或多种。

9.权利要求1～8任一项所述的干膜光致抗蚀剂在制备感光干膜中的应用。

10.权利要求1～8任一项所述的干膜光致抗蚀剂在制备印刷电路板中的应用。

一种干膜光致抗蚀剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及感光材料技术领域,特别是涉及一种干膜光致抗蚀剂及其应用。

背景技术

[0002] 干膜是一种感光材料,由聚酯薄膜,光致抗蚀剂膜及聚乙烯保护膜三部分组成,广泛应用于电路板印刷等图形电镀工艺中,用于制造精密细导线等。在制造印刷电路板时,首先,在铜基板上贴合干膜抗蚀剂,用具有一定图案的掩模遮盖于干膜抗蚀剂,进行图形曝光。然后,利用弱碱性水溶液作为显影液去除未曝光部位,再实施蚀刻或电镀处理而形成图形,最后用去除剂剥离去除干膜固化部分,从而实现图形转移。光致抗蚀剂体系一般由四部分组成:感光树脂(感光聚合物)、光引发剂、光聚合单体和添加剂。

[0003] 近年来,随着电子设备向着轻薄短小的方向发展,其所搭载的印刷电路板等图形的线条尺寸也越来越小,基板和已经形成图形的树脂组合物接触面积也处于变小的趋势。为了以更高的良品率制造这种窄间距的线路图形,这就对干膜抗蚀剂提出了更高的要求。

[0004] JP特开2001-117225A中公开了一种具有良好掩孔性能的干膜光致抗蚀剂,其抗蚀剂中引入每一分子中具有3个以上乙烯性不饱和键的光聚合性单体,这些多官能度的单体在固化时极易引起收缩,而影响掩孔及电镀性能。US7517636报道一种新型干膜,这种干膜具有良好的掩孔能力和去膜性能,然而遗憾的是,长烷氧链丙烯酸酯单体的存在限制了分辨率的提升。US5744282提及使用异氰脲酸、氨基甲酸酯等光聚合单体时,显示出一定的柔韧性。现在的商业化应用要求进一步改善柔韧性且需要保持固化膜的剥离能力;CN99126102A报道一种具有较强柔韧性的感光干膜,但解析度较低,难以满足目前的行业需求。CN104834182A报道了一种使用特定分子量和分子量分布的碱溶性树脂制备的感光干膜,具有良好的高分辨率和优异掩孔性能,然而,该方案中的碱溶性树脂通过可逆加成-断裂链转移聚合制备,不易实现规模化生产。

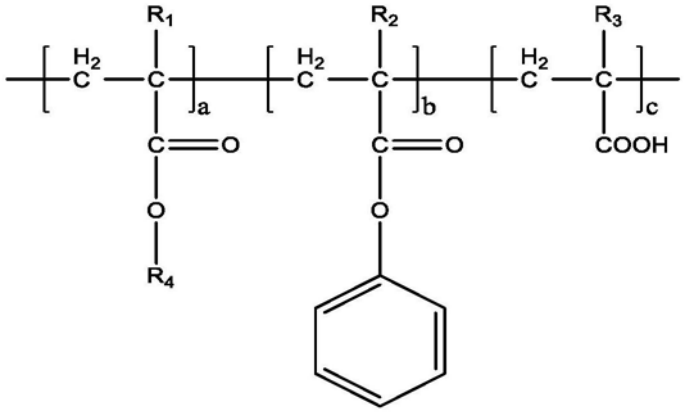
发明内容

[0005] 为了克服现有技术存在的问题,本发明的目的之一在于提供一种干膜光致抗蚀剂,本发明的目的之二在于提供这种干膜光致抗蚀剂的应用。

[0006] 为了实现上述目的,本发明所采取的技术方案是:

[0007] 一种干膜光致抗蚀剂,包括以下质量份的组分:碱溶性丙烯酸树脂50～70份,光聚合单体20～50份,光引发剂0.1～3份,添加剂适量;其中,光聚合单体由含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯和短链丙烯酸酯组成;短链丙烯酸酯为主链碳原子数≤16的丙烯酸酯。

[0008] 优选的,这种干膜光致抗蚀剂中,碱溶性丙烯酸树脂的结构式如式(1)所示:

[0009] 

(1);

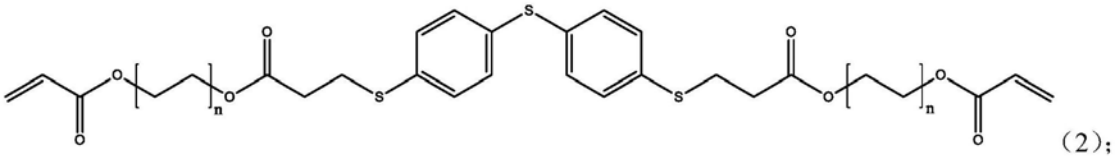
[0010] 式(1)中,a、b、c分别独立表示三个单元在碱溶性树脂中的质量比;其中,a=40～60;b=18～23;c=20～30;R_1、R_2、R_3分别独立表示为H原子或甲基;R_4为碳原子数为1～12的烷基链。

[0011] 优选的,这种干膜光致抗蚀剂中,碱溶性丙烯酸树脂的数均分子量为80000～140000;进一步优选的,碱溶性丙烯酸树脂的数均分子量为80000～100000。

[0012] 这种干膜光致抗蚀剂中,碱溶性丙烯酸树脂可以通过溶液聚合法制得,也可以直接采用商业化的树脂。

[0013] 优选的,这种干膜光致抗蚀剂的光聚合单体中,含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯与短链丙烯酸酯的质量比为1:(0.5～2)。

[0014] 优选的,这种光聚合单体中,含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯的结构式如式(2)所示:

[0015] 

(2);

[0016] 式(2)中,n为正整数。

[0017] 优选的,式(2)中,n=1～3。

[0018] 这种光聚合单体中,短链丙烯酸酯为主链碳原子数≤16的丙烯酸酯,在吸收光能量后可进行聚合或交联反应。这种短链丙烯酸酯可以为双单官能团化合物或多官能团化合物。优选的,短链丙烯酸酯选自双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙(丙)二醇二丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)新戊二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧化甘油三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇四丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯中的至少一种;进一步优选的,短链丙烯酸酯选自1,6-己二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、丙氧化甘油三丙烯酸酯、三(2-羟乙基)异氰尿酸三丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯中的至少一种。在本发明一些优选的具体实施方式中,短链丙烯酸酯选用三羟甲基丙烷三丙烯酸酯。

[0019] 优选的,这种干膜光致抗蚀剂中,光引发剂选自苯偶姻类化合物、二苯甲酮类化合物、硫杂蒽酮类化合物、蒽醌类化合物、酰基氧化膦类化合物、噻吨酮类化合物、六芳基双咪唑类化合物、9-苯基吖啶类化合物中的至少一种;进一步优选的,光引发剂选自苯偶姻双甲

醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻丙基醚、苯偶姻苯基醚、噻吨酮、2-氯噻吨酮、4-氯噻吨酮、2-异丙基噻吨酮、4-异丙基噻吨酮、二苯甲酮、4,4'-双(二甲氨基)二苯甲酮、4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮、异丙基硫杂蒽酮、2-氯硫杂蒽酮、2,4-二乙基硫杂蒽酮、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、N,N-二甲基苯甲酸乙酯、苯甲酸二甲氨基乙酯、N,N-二甲基乙醇胺、2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦、2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-二咪唑、2,2'-双(2-溴-5-甲氧基苯)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2'-双(2,4-二氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基二咪唑、2,2',4-三(2-氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,1'-二咪唑中的至少一种。本发明一些优选的具体实施方式中,光引发剂选用2,2',4-三(2-氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,1'-二咪唑和2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦。

[0020] 优选的,这种干膜光致抗蚀剂中,添加剂的用量为0.1～0.6质量份。

[0021] 优选的,这种干膜光致抗蚀剂中,添加剂选自染色剂、显影剂、流平剂、抗氧剂、增塑剂、增粘剂、稳定剂、缓蚀剂、阻聚剂中的一种或多种。这些添加剂均属于本领域的常见原料,可以根据实际需要选择添加。如染色剂可选自碱性绿1、碱性绿2、碱性绿3、碱性绿4、碱性绿5、三溴甲基苯基砜、酞青蓝或甲基橙。缓蚀剂可选自4-羟基苯并三唑、5-羧基苯并三唑、1-硫代丙三醇、2-巯基丙酸或邻苯二酚。阻聚剂可选自对苯二酚或对羟基苯甲醚。

[0022] 本发明还提供了上述干膜光致抗蚀剂的应用。

[0023] 上述的干膜光致抗蚀剂在制备感光干膜中的应用。

[0024] 进一步来说,可将干膜光致抗蚀剂用于制备感光干膜的抗蚀层。

[0025] 一种感光干膜抗蚀层的制备方法,包括如下步骤:按照上述干膜光致抗蚀剂的组成,将碱溶性丙烯酸树脂、光聚合单体、光引发剂和添加剂混合,然后再与溶剂混合制得抗蚀剂溶液,将溶液涂布在基膜表面,固化形成抗蚀层。

[0026] 这种感光干膜抗蚀层的制备方法中,选用的溶剂为可以将干膜光致抗蚀剂的组分分散或溶解且不与这些组分起化学反应的有机溶剂。优选的,溶剂选自醇类溶剂、酮类溶剂、醚类溶剂、苯类溶剂、酰胺类溶剂中的至少一种;进一步优选的,溶剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮、丁酮、乙二醇甲醚、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

[0027] 优选的,这种感光干膜抗蚀层的制备方法中,抗蚀剂溶液的固含量为10wt%～92wt%。

[0028] 优选的,这种感光干膜抗蚀层的制备方法中,基膜为聚酯膜;进一步优选的,基膜为聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)膜。

[0029] 优选的,这种感光干膜抗蚀层的制备方法中,固化的方法为干燥,具体是在60℃～80℃下烘干成型。

[0030] 在制备所得的抗蚀层表面贴合薄膜,可以制得感光干膜。

[0031] 优选的,一种感光干膜的制备方法,是在上述的抗蚀层表面贴合聚乙烯(PE)薄膜,形成感光干膜。这种感光干膜具有三层结构,即依次叠合的基膜层、抗蚀层和PE层。

[0032] 本发明还提供了上述的干膜光致抗蚀剂在制备印刷电路板中的应用。

[0033] 本发明的有益效果是:

[0034] 应用本发明的干膜光致抗蚀剂制备感光干膜,具有感光速度快,分辨率高的优点,同时掩孔性能良好,市场前景十分广阔。

[0035] 具体来说,本发明具有以下的优点:

[0036] 1、本发明选用具有碱溶性的丙烯酸树脂，将含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯和短链丙烯酸酯配合使用，改善光致抗蚀剂的分辨率和掩孔性能。

[0037] 2、含有苯硫醚的长链双丙烯酸酯有自引发效果，配合使用合适的光引发剂，可以提升光致抗蚀剂的感光速度。

[0038] 3、使用本发明这种干膜光致抗蚀剂，可以减少高精度线路板生产中破孔现象的产生，有效提高线路板制作的良品率和效率，降低制作成本。

具体实施方式

[0039] 以下通过具体的实施例对本发明的内容作进一步详细的说明。实施例和对比例中所用的原料、试剂或装置如无特殊说明，均可从常规商业途径得到，或者可以通过现有技术方法得到。除非特别说明，试验或测试方法均为本领域的常规方法。

[0040] 实施例和对比例所用的主要试剂名称和缩写如下：

[0041] TBHDA:4,4'-二巯基苯硫醚己酯二丙烯酸酯；

[0042] TMPTA:三羟甲基丙烷三丙烯酸酯；

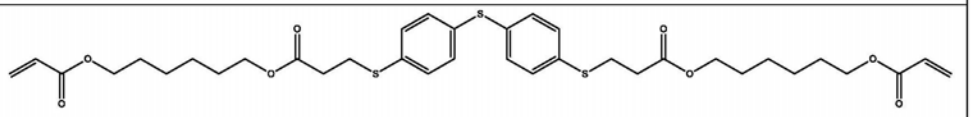
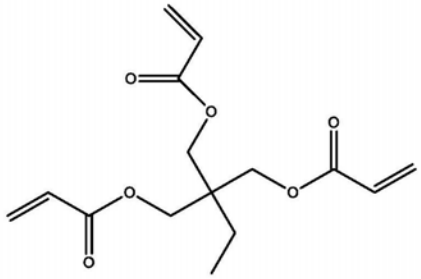
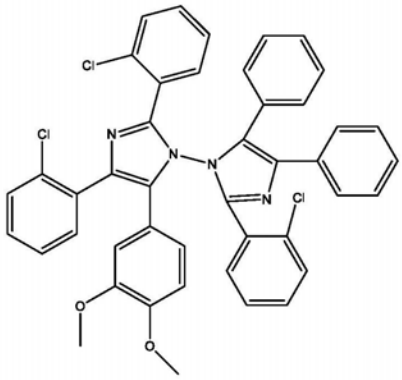
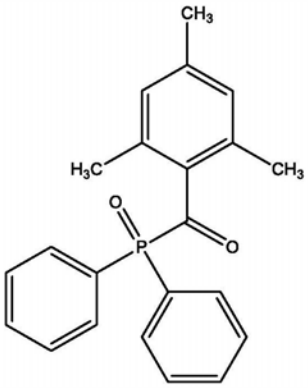
[0043] TCDDB:2,2',4-三(2-氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,1'-二咪唑；

[0044] Omnirad TPO:2,4,6-三甲基苯甲酰基-二苯基氧化膦。

[0045] 试剂的结构式见表1。

[0046] 表1试剂的名称、缩写及结构式

[0047]

缩写	结构式
TBHDA	
TMPTA	
TCDDB	
Omnirad TPO	

[0048] 表2所示的为实施例和对比例干膜光致抗蚀剂的配方组成表，表2所示的用量单位均为质量份。

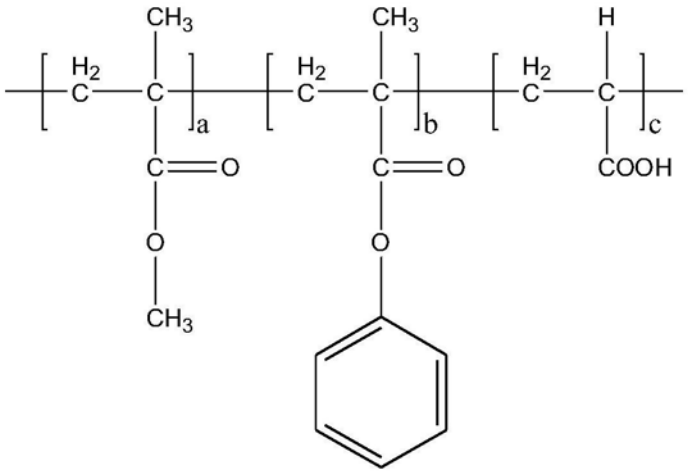
[0049] 表2实施例和对比例的配方表

[0050]

原料	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
丙烯酸树脂	66.5	66.5	66.5	66.5	66.5
TBHDA	5	10	15	-	5
TMPTA	15	10	5	20	15
TCDDB	2	2	2	2	3
Omnirad TPO	1	1	1	1	-
碱性绿1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
三溴甲基苯基砜	0.29	0.29	0.29	0.29	0.29

5-羧基苯并三唑	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
对苯二酚	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
丙酮	10	10	10	10	10

[0051] 所用丙烯酸树脂为碱溶性丙烯酸树脂，结构式参见式(3)，具体的数均分子量为100000。

[0052] 

(3)。

[0053] 按照表2各组分的质量份组成，将除溶剂丙酮外的其他干膜光致抗蚀剂组分混合，然后再与丙酮混合，在室温下搅拌均匀，用200目过滤器除去杂质，得到实施例1～3和对比例1～2的抗蚀剂溶液。

[0054] 使用棒涂机将实施例1～3和对比例1～2的抗蚀剂溶液均匀涂布在15μm PET薄膜(双面热封型)上，于70℃烘干后，形成抗蚀层。然后在抗蚀层表面使用橡胶辊热贴合18μm厚度PE薄膜，从而制得从而得到光敏性树脂组合物层厚度为40μm的干膜。

[0055] 将制成的感光干膜进行测试：

[0056] 使用40μm厚的感光树脂层来评价分辨率和干膜显影后的侧边形貌。

[0057] 贴膜：采用英国Mega Electronics Ltd.的27-22808-A3压膜机贴膜，贴合速度为1米/分钟，贴合温度为90℃。

[0058] 曝光：使用志圣科技M 552型曝光机进行曝光，使用stouffer 21格曝光尺进行曝光能量测定，曝光格数为7-10格，曝光能量为30-60mJ/cm^2。

[0059] 显影：采用广州恒明电子有限公司的HM-BL258显影机进行显影。显影所选择菲林片线宽/线距从10μm逐渐增加到100μm；显影液为1％碳酸钠水溶液，显影温度为30℃，显影压力为1.8bar，显影速度为1.5米/分钟。

[0060] 通过SEM来对样品进行观测，放大倍率500倍。

[0061] 感光速度评价：采用东莞市海圣光电科技有限公司的UVE-HSP5K手动平行光曝光机测定干膜曝光速度。

[0062] 分辨率评价：利用Line/Space＝10/10-100/100μm的等线距等线宽的布线图案的光掩模进行曝光显影后，用光学显微镜进行观察，以侧边形貌良好，完全显影清晰的最小线宽作为评价。

[0063] 粘附性评价：利用Line/Space＝n/400(n＝10-50)μm的布线图案的光掩模进行曝光显影后，用光学显微镜进行观察，以侧边形貌良好，线条完整清晰的最小线宽作为评价。

[0064] 掩孔能力评价：将干膜抗蚀剂撕去保护膜后层压至多孔板上，其中直径为6mm的三

连孔(16×6mm)100个,直径为6mm的四连孔(21×6mm)100个。以感光格数为8时的曝光能量进行曝光,用最短显影时间的4倍时长进行显影,统计破孔率。

[0065] 测试评价结果如表3所示。

[0066] 表3测试评价结果

[0067]

评价项目		实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
曝光能量（mj/cm^2）		30	35	40	70	50
感光速度（秒）		5	5	6	10	8
粘附性（μm）		15	15	15	30	20
分辨率评价（μm）		25	30	35	40	50
破孔率（%）	三连孔（16×6mm）	0	0	1	5	8
	四连孔（21×6mm）	0	0	3	10	13

[0068] 根据表3的结果可知:相比对比例1～2的样品,实施例1～3的样品所用的曝光能量更小,感光速度更快,分辨率更高,并且6mm三连孔(16×6mm)和6mm四连孔(21×6mm)的破孔率更低,掩孔性能更好。由此可见,本发明的干膜光致抗蚀剂具有更高的品质。

[0069] 本发明的干膜光致抗蚀剂在实际应用中,可以减少高精度线路板生产中破孔现象的产生,有效提高线路板制作的良品率和效率,降低制作成本。这种干膜光致抗蚀剂可广泛应用于印刷电路板、引线框架等的制造、半导体封装的制造等领域。

[0070] 上述实施例为本发明较佳的实施方式,但本发明的实施方式并不受上述实施例的限制,其他的任何未背离本发明的精神实质与原理下所作的改变、修饰、替代、组合、简化,均应为等效的置换方式,都包含在本发明的保护范围之内。