



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200937143

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 9 月 1 日

(21)申請案號：097150164

(22)申請日： 中華民國97(2008)年12月23日

(51)Int. Cl. : **G03F7/26 (2006.01)**

(30)優先權主張： 2008/01/28

美國

12/020,673

(71)申請人： 麥克達米德股份有限公司 MACDERMID, INCORPORATED

美國

(72)發明人： 甘哲 約翰 GANJEI, JOHN；哈特 丹尼爾 J HART, DANIEL J.；埃伯特 史蒂芬 ABBOTT, STEVEN；雪爾登 馬克 SHELDON, MARK

(72)代理人： 何金塗；王彥評

申請實體審查：有 申請專利範圍項數： 8 項 圖式數： 0 共 16 頁

(54)名稱

在光阻積層體上產生圖案之方法

METHOD OF CREATING AN IMAGE IN A PHOTORESIST LAMINATE

(57)摘要

一種用來在乾膜光阻積層體中產生圖案的方法。該乾膜光阻積層體依序包含可剝離的頂層、乾膜光阻層、透明或半透明塗層及可剝離的底層。從該積層體剝去該頂層並使用加熱及加壓將該積層體塗敷至一表面。之後，在該乾膜光阻層中產生圖案，及顯影該光阻來移除該光阻層之未硬化部分，同時一起移除該透明或半透明塗層。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號： 200937143

(43)公開日： 中華民國98(2009)年 9 月 1 日

(21)申請案號：097150164

(22)申請日： 中華民國97(2008)年12月23日

(51)Int. Cl. : **G03F7/26 (2006.01)**

(30)優先權主張： 2008/01/28

美國

12/020,673

(71)申請人： 麥克達米德股份有限公司 MACDERMID, INCORPORATED

美國

(72)發明人： 甘哲 約翰 GANJEI, JOHN；哈特 丹尼爾 J HART, DANIEL J.；埃伯特 史蒂芬 ABBOTT, STEVEN；雪爾登 馬克 SHELDON, MARK

(72)代理人： 何金塗；王彥評

申請實體審查：有 申請專利範圍項數： 8 項 圖式數： 0 共 16 頁

(54)名稱

在光阻積層體上產生圖案之方法

METHOD OF CREATING AN IMAGE IN A PHOTORESIST LAMINATE

(57)摘要

一種用來在乾膜光阻積層體中產生圖案的方法。該乾膜光阻積層體依序包含可剝離的頂層、乾膜光阻層、透明或半透明塗層及可剝離的底層。從該積層體剝去該頂層並使用加熱及加壓將該積層體塗敷至一表面。之後，在該乾膜光阻層中產生圖案，及顯影該光阻來移除該光阻層之未硬化部分，同時一起移除該透明或半透明塗層。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一種用來在光阻積層材料上產生圖案之改良方法。

【先前技術】

有用作為光阻的感光性組成物已在先前技術中所熟知且可為正型或負型。該感光性組成物通常包含聚合黏著劑、至少一種能聚合及/或交聯的單體或寡聚性物質、及光起始劑或光起始劑系統。曝露至光化輻射以起始聚合及/或交聯反應而造成該物質不溶於顯影溶劑中。所形成的潛影藉由以合適的顯影溶劑處理來顯影。

該感光性組成物可在載體上形成做為乾膜光阻層。典型藉由在溶劑中結合需要的組分，將該經溶劑化的物質塗布至透明載體(諸如，聚酯薄膜)及蒸發溶劑而製得該乾膜感光性組成物。經乾燥餘留在載體上的物質為乾膜感光性物質。再者，該光阻組成物可擠壓成形到該載體上。可在感光性組成物上塗布可撓覆蓋膜，以在儲存及裝運期間保護該感光性材料。所產生的三明治型乾膜感光性材料可以滾筒形式貯存，直到其準備使用。

典型藉由加熱及加壓積層，將該乾膜感光性組成物塗敷至基材(諸如，覆銅積層體)，並將經選擇的區域曝露至光化輻射以便硬化所選擇的區域之該薄膜，然後以顯影溶液(諸如，鹼性水溶液)清洗以從基材移除未曝光的薄膜。若必要時，可在蝕刻溶液中移除該經曝光的銅表面，以留下在經硬化的光聚合組成物下之被保護的銅區域而形成電

路。

乾膜光阻積層體典型使用來製造印刷電路及其類似物用之蝕刻光阻。使用加熱或加壓，將該光敏層的裸表面或藉由移除保護膜而裸露出的表面積層至最後載體(即，覆銅基材)，以此方式來進行轉移，並在該光敏層曝露至光後從該光敏層移除該臨時載體(其典型為一透明薄膜)。

對高解析度來說，通常需要在顯影步驟期間乾淨地移除光阻而沒有在該下面基材上遺留任何殘餘物。亦重要的是，該光阻對基材(其通常為銅)具有好的黏附性。在製造步驟期間，會以多種化學品處理(包括蝕刻及/或電鍍化學)具有成像光阻之板子。光阻對基材的黏附力不足時，會在光阻下意欲覆蓋的區域中產生化學反應。因此，末端產物的品質會減低及可發生損壞。

在先前技術中多種在乾膜光阻中產生圖案的方法為已知的。然而，在乾膜光阻中產生圖案時需要額外的工作以避免會減慢硬化的氧抑制及避免可導致成像問題之積層體刮傷或損傷。因此，本發明係關於一種在光阻積層體中產生圖案而避免先前技術所提到的問題之改良方法。

【發明內容】

本發明之目標為使用一種避免會減慢硬化的氧抑制之方法在乾膜光阻積層體中產生圖案。

本發明之另一個目標為在乾膜光阻層上提供一層能保護該乾膜光阻層之可移除層，以避免會在該積層體中導致成像問題的光阻層刮傷。

為此目的，本發明通常關於一種用來在光阻中產生圖

案的方法，其包括：(1)提供包含下列層之乾膜積層體：(a)頂層，其可藉由從該積層體剝去而移除；(b)配置在該頂層上之乾膜光阻層；(c)在該乾膜光阻頂端上的透明或半透明塗層；及(d)配置在該塗層上之底層，其中該底層可藉由從該積層體剝去而移除；(2)從該乾膜積層體剝去該頂層，並使用加熱及加壓將該光阻乾膜積層體塗敷至表面，使得該乾膜光阻層與該表面毗連；(3)從該乾膜積層體剝去該底層，以便該塗層留下在該乾膜光阻層之一邊表面上而曝露出；(4)透過該透明或半透明塗層選擇性曝露至雷射輻射而在該乾膜光阻層上產生圖案，使得該已曝露至雷射輻射的乾膜光阻層部分硬化，但是未曝露至輻射(較佳為雷射輻射)的部分保持實質上未硬化；及(5)選擇性一起移除該乾膜光阻層之未硬化部分與該透明或半透明塗層。

【實施方式】

在一個具體實例中，本發明大體上關於一種用來在乾膜光阻積層體中產生圖案之改良方法，其包括下列步驟：

(1)提供一包含下列層的光阻乾膜積層體：

- a)頂層，其可藉由從該積層體剝去而移除；
- b)配置在該頂層上的乾膜光阻層；
- c)在該乾膜光阻頂端上之透明或半透明塗層；及
- d)配置在該塗層上的底層，其中該底層可藉由從該積層體剝去而移除；

(2)從該乾膜積層體剝去該頂層，且使用加熱及加壓將該乾膜積層體塗敷至表面，使得該乾膜光阻層鄰近於該表面；

- (3)從該乾膜積層體剝去該底層，以便該塗層留下而曝露出；
- (4)藉由透過該透明或半透明塗層選擇性曝露至輻射(較佳為雷射輻射)在該乾膜光阻層中產生圖案，使得部分該乾膜光阻層曝露至輻射來硬化，但是未曝露至輻射的部分保持實質上未硬化；及
- (5)選擇性一起移除該乾膜光阻層之未硬化部分與在上面的透明或半透明塗層。

該光阻乾膜積層體的頂層為一在儲存期間保護該光阻層之可剝離層，其可包括經處理的纖維素、紙、聚烯烴樹脂、聚酯樹脂及聚氯乙烯樹脂。較佳的實施例包括聚乙烯、聚丙烯及聚對酞酸乙二酯聚酯(例如，邁拉(Mylar)®)片。

在該乾膜光阻層的頂端上沉積一透明或半透明層。該透明或半透明層典型包含水可移除的塗布層，包括例如以澱粉為基礎之聚合材料，諸如聚乙烯醇、羧甲基纖維素、聚乙烯吡啶、聚環氧乙烷或水可分散或可溶的聚合物。在較佳的具體實例中，該透明或半透明層為聚乙烯醇。該透明或半透明層之目的為保護該光阻層不受刮傷或其它損傷。該透明或半透明層亦提供在剝掉底層後抑制氧擴散進入光阻層中。氧擴散進入光阻中會減慢硬化製程，因為氧存在於光阻中會抑制聚合。此當以雷射成像時為特別的問題，因為雷射成像於空氣存在下進行。相反地，使用光學工具的成像通常會在真空中進行，因為使用真空將該光學工具保持至光阻面，因此氧抑制於此不成問題。再者，當以雷射成像時，對儘可能高的聚合速度來說其為關鍵，以便雷射可快速掃描該光阻。

最後，在該透明或半透明塗層的頂端上配置底層。此底層亦可藉由剝去而移除。在一個具體實例中，該底層包括與使用於頂層相同或類似的材料。

該乾膜光阻層典型為可水性顯影的乾膜感光性組成物。乾膜感光性組成物通常在該技術中熟知。如於本文中所使用，名稱"乾"膜係指溶劑已經蒸發且顯示出為固體、半固體或具有塑性流動性質之薄膜。

在一個具體實例中，除了其它添加劑(如通常將由熟知此技術之人士所熟知)外，該感光性組成物包括含羧基的薄膜形成聚合黏著劑、自由基光起始劑、多官能性可加成聚合單體、塑化劑及熱聚合抑制劑。

可從一或多種薄膜形成之乙烯基型式單體與一或多種含 α,β -乙烯化不飽和羧基且具有3-15個碳原子之單體來製備該可使用於感光性組成物中之薄膜形成聚合黏著劑，此使得該黏著劑可溶於水性媒質中。有用的乙烯基型式單體之實施例有具有3-15個碳原子之丙烯酸及甲基丙烯酸的烷基酯及經烷基酯、苯乙烯及經烷基取代的苯乙烯。丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯較佳。有用的含羧基單體之實施例有肉桂酸、巴豆酸、山梨酸、丙烯酸、甲基丙烯酸、衣康酸、丙炔酸、馬來酸、反丁烯二酸及這些酸的半酯及酐。丙烯酸及甲基丙烯酸較佳。其它有用的黏著劑將由熟習該項技術者明瞭。

根據本發明有用的自由基光起始劑為習知可藉由光化輻射活化之光起始劑，其熱失活性低於約185℃。有用的光起始劑之實施例包括芳香族酮，諸如二苯基酮及二甲氧基苯基乙醯苯。其它光起始劑將亦由熟知此技術之人士所

熟知。

已發現可應用在本發明中之多官能基可加成聚合的單體為非氣體且包含至少 2(較佳 2 至 4，更佳 2 至 3)個烯雙鍵。具有至少 2 個烯雙鍵讓該單體具有多官能基(即，其能交聯聚合)。合適的單體包括二丙烯酸烷二醇酯或聚二丙烯酸烷二醇酯。非限定的實施例包括(但不限於)二丙烯酸乙二酯；二丙烯酸二甘醇酯；二丙烯酸甘油酯；三丙烯酸甘油酯；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 1,4-苯二醇酯；二丙烯酸 1,4-環己二醇酯；三及四甲基丙烯酸季戊四醇酯；三及四丙烯酸季戊四醇酯；二甲基丙烯酸四甘醇酯；三甲基丙烯酸三羥甲基丙烷酯；二丙烯酸三甘醇酯；二丙烯酸四甘醇酯；三丙烯酸季戊四醇酯；三丙烯酸三羥甲基丙烷酯；四丙烯酸季戊四醇酯；二丙烯酸 1,3-丙二醇酯；二甲基丙烯酸 1,5-戊二醇酯；及分子量從約 100 至約 500(平均數)之聚乙二醇類、聚丙二醇類及其共聚物的二丙烯酸酯及二甲基丙烯酸酯。將由熟習該項技術者明瞭其它有用的可聚合單體。

該光阻組成物亦可包含塑化劑組分，其幫助對該等層提供彈性及黏附力且其准許該等層在使用期間抗剝落及層離。可在該感光性黏著層或薄膜中使用任何不會明顯干擾該聚合材料之光成像及光硬化的塑化劑。此等材料之典型非為限制的表列包括酞酸酯、苯甲酸酯、磷酸酯、己二酸酯、癸二酸酯及多元醇(諸如，乙二醇及其衍生物)。其它塑化劑包括檸檬酸三正丁酯、N-乙基-甲苯磺醯胺及三醋酸甘油酯、和聚合材料(諸如，經羧基改質的聚胺基甲酸酯)。

可在本發明之光阻組成物中包含熱聚合抑制劑，及其

可使用來防止在乾燥及儲存期間熱聚合。有用的熱聚合抑制劑之實施例有對-甲氧基酚、氫醌、經烷基及芳基取代的氫醌及醌、三級丁基兒茶酚、焦棓酚、樹脂酸銅、 β -萘酚、2,6-二三級丁基-對-甲酚、2,2'-亞甲基-雙(4-乙基-6-三級丁基酚)、對-甲苯基醌、氫醌、亞磷酸芳酯及亞磷酸芳基烷基酯。將由熟習該項技術者明瞭其它有用的熱聚合抑制劑。

最後，該感光性組成物可包含在感光性組成物之技術中熟知的其它添加劑，包括無色(leuco)(即，印出(printout))染料、背景染料、黏附促進劑及抗氧化劑。其它可選擇的添加劑將亦廣泛地由熟知此技術之人士所熟知。

藉由在溶劑中混合多種組分來製備該感光性組成物。合適的溶劑包括醇類、酮類、經鹵化的烴及醚類。將亦由熟習該項技術者知曉其它溶劑。在混合後，將該組成物塗布到支撐體或載體上及蒸發溶劑。

在移除頂層後，典型將該乾膜光阻層積層至已預清潔的銅或電鍍銅支撐材料。該乾膜光阻亦可積層至如在技術中熟知之其它支撐材料。該光阻使用加熱及/或加壓(諸如使用習知的熱輥層合機)來積層，如描述例如在弗林特(Flint)等人之美國專利案號 4,293,635 中，該論題其全文以參考方式併入本文。

一旦從該光阻積層體上移除底層，讓該光阻層選擇性曝露至光化輻射以產生感光性材料的潛影，且在顯影溶液中顯影，以從銅表面一起移除未聚合的組成物與透明或半透明塗層。該將光阻層選擇性曝露至光化輻射的步驟典型包括讓光阻曝露至輻射(雷射輻射較佳)，使得曝露至輻射之區域硬化，及未曝露至輻射的部分保持實質上未硬化且

可在隨後的顯影步驟中移除。使用雷射，藉由經控制的雷射束直接寫在光阻層上讓該光阻曝光而沒有遮罩。合適的雷射光來源包括發射出光波長在約 350 奈米至 450 奈米間之雷射，尤其包括例如氬離子雷射、氦離子雷射、氬離子 UV 雷射、固態 UV 雷射及紫光雷射。將亦由熟習該項技術者知曉其它合適的層。若使用非雷射輻射時，則必需使用遮罩或光學工具來達成選擇性曝光。

未由該已光聚合的材料所覆蓋之表面部分可藉由已知的方法(例如，藉由電鍍或蝕刻程序)修飾，同時該光阻可保護該被覆蓋的表面。最後，若必要時，可藉由使用已知的剝除溶液洗滌來從基材移除該已光聚合的材料。

該覆銅基材可為任何使用於電路板製造之已知的銅/介電質積層體，諸如玻璃纖維補強的環氧樹脂之覆銅板。將由熟習該項技術者明瞭其它有用的介電質。

可使用於本發明之方法的顯影溶液典型為包含約 0.5-10 重量%(較佳約 0.5-1 重量%)的鹼性試劑之水性顯影溶液，及在該溶液中清洗該經潛影化的板子一段足以移除該未聚合的組成物之時間。合適的鹼性試劑包括鹼金屬氫氧化物(諸如，氫氧化鋰、氫氧化鈉及氫氧化鉀)、弱酸(例如，碳酸鈉及碳酸氫鈉)的鹼反應鹼金屬鹽、及鹼金屬磷酸鹽與焦磷酸鹽。可將該基材浸漬在該顯影溶液中，或可將該溶液高壓噴灑到基材上。

本發明之方法可在該光阻乾膜積層體中產生圖案並克服在先前技術中對光阻層所提到的氧抑制及損傷之問題。

雖然本發明已經於上述參考其特定具體實例而說明，要明瞭可製得許多改變、修改及變化而沒有離開於本文所

揭示的發明概念。因此，本發明意欲包括落在所附加的申請專利範圍之精神及寬廣範圍內的全部此等改變、修改及變化。於本文中所引用之全部專利申請案、專利及其它公告的全文皆以參考方式併入本文。

【圖式簡單說明】

無。

【主要元件符號說明】

無。

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：97150164

※申請日：97.12.23 ※IPC 分類：G05F 1/26 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

在光阻積層體上產生圖案之方法

METHOD OF CREATING AN IMAGE IN A PHOTORESIST
LAMINATE

二、中文發明摘要：

一種用來在乾膜光阻積層體中產生圖案的方法。該乾膜光阻積層體依序包含可剝離的頂層、乾膜光阻層、透明或半透明塗層及可剝離的底層。從該積層體剝去該頂層並使用加熱及加壓將該積層體塗敷至一表面。之後，在該乾膜光阻層中產生圖案，及顯影該光阻來移除該光阻層之未硬化部分，同時一起移除該透明或半透明塗層。

三、英文發明摘要：

A process for creating an image in a dry-film resist laminate. The dry-film resist laminate comprises in order, a peelable top layer, a layer of dry-film resist, a clear or translucent coating layer, and a peelable bottom layer. The top layer is peeled from the laminate and the laminate is applied to a surface using heat and pressure. Thereafter, an image is created in the layer of dry-film resist and the resist is developed to remove uncured portions of the layer of photoresist along with the clear or translucent coating layer.

七、申請專利範圍：

1.一種用來產生圖案的方法，其係包括下列步驟：

(1)提供一種包含下列層的光阻乾膜積層體：

a)頂層，其可藉由從該積層體剝去而移除；

b)在該頂層頂端上的乾膜光阻層；

c)在該乾膜光阻頂端上之透明或半透明塗層；及

d)在該塗層頂端上的底層，其中該底層可藉由從該積層體剝去而移除；

(2)從該乾膜積層體剝去該頂層，且使用加熱及加壓將該乾膜積層體塗敷至表面，使得該乾膜光阻層鄰近於該表面；

(3)從該乾膜積層體剝去該底層，使得該塗層留下而曝露出；

(4)藉由選擇性曝露至雷射輻射在該乾膜光阻層中產生圖案，使得部分該乾膜光阻層曝露至輻射來硬化，但是其未曝露至雷射輻射的部分保持實質上未硬化；及

(5)選擇性移除該乾膜光阻層的未硬化部分。

2.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該透明或半透明塗層為聚乙烯醇。

3.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該移除光阻乾膜層之未硬化部分的步驟亦移除該透明或半透明塗層。

4.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該選擇性移除未硬化部分的步驟包括以鹼性水溶液洗滌該乾膜光阻層來移除未硬化部分。

5.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該表面包含覆銅積

層體。

- 6.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該頂層包含選自於由下列所組成之群組的材料：經處理的纖維素、紙、聚烯烴樹脂、聚酯樹脂及聚氯乙烯樹脂。
- 7.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該底層包含選自於由下列所組成之群組的材料：經處理的纖維素、紙、聚烯烴樹脂、聚酯樹脂及聚氯乙烯樹脂。
- 8.如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該雷射發射出在約 350 至約 450 奈米間的光波長。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第（ 1 ）圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。