



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115933315 A

(43) 申请公布日 2023.04.07

(21) 申请号 202211510807.0

(22) 申请日 2022.11.29

(71) 申请人 福斯特(安吉)新材料有限公司

地址 313307 浙江省湖州市安吉县梅溪镇
临港产业园疏港大道88号

(72) 发明人 朱高华 袁丽 李伟杰 吴佳丰

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240

专利代理师 李双艳

(51) Int. Cl.

G03F 7/027 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书2页 说明书17页

(54) 发明名称

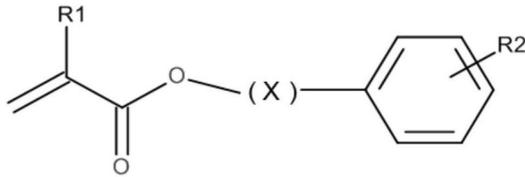
感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂

(57) 摘要

本发明提供了一种感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂。按质量份数计,该感光树脂组合物包括碱溶性树脂45~60份,光聚合单体35~50份、光引发剂2.5~5份以及任选的添加剂0.5~5份,其中,碱溶性树脂为共聚物,其单体包括具有双苯环结构的第一共聚单体。本申请将具有双苯环结构的第一共聚单体引入碱溶性树脂中与光引发剂和光聚合单体相配合,得到具有高分辨率和高附着力的感光性树脂组合物,可广泛应用于印刷电路板(PCB)、引线框架(LF)、半导体封装(IC)基板的制造过程中,提升良品率,降低生产成本。

1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,按质量份数计,所述感光性树脂组合物包括碱溶性树脂45~60份、光聚合单体35~50份、光引发剂2.5~5份以及添加剂0.5~5份;

其中,所述碱溶性树脂为共聚物,其单体包括第一共聚单体,所述第一共聚单体具有如下式(I)所示结构:



式(I);

其中,R1选自氢或甲基;R2选自苯基或苯氧基;X选自亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、*CH₂OCH₂*、*CH₂OCH₂CH₂*、*CH₂CH₂OCH₂*、*CH(CH₃)OCH₂*或*CH₂O(CH₂)CH*。

2. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述碱溶性树脂的单体中,所述第一共聚单体的质量含量为10~60%。

3. 根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述碱溶性树脂的单体还包括第二共聚单体,所述第二共聚单体具有芳香族结构;

优选地,所述第二共聚单体选自苯乙烯及其衍生物、丙烯酸苄基酯或甲基丙烯酸苄基酯中的至少一种;

优选地,所述碱溶性树脂的单体中,所述第一共聚单体和第二共聚单体的质量含量为50~70%。

4. 根据权利要求1至3中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述碱溶性树脂的单体还包括第三共聚单体,优选所述第三共聚单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯中的至少一种;

优选地,按质量百分比计,所述碱溶性树脂的单体中,所述第一共聚单体的质量含量为10~60%,所述第二共聚单体的质量含量为5~55%,所述第三共聚单体的质量含量为30~59%;

优选地,所述第三共聚单体包括丙烯酸类化合物和丙烯酸酯类化合物,优选所述丙烯酸类化合物选自丙烯酸或甲基丙烯酸中的至少一种;优选所述丙烯酸酯类化合物选自甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丁酯中的至少一种;

优选地,所述碱溶性树脂的单体中,丙烯酸类化合物的质量含量为25~34%,所述丙烯酸酯类化合物的质量含量为5~25%。

5. 根据权利要求1至3中任一种所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述碱溶性树脂的重均分子量为25000~60000,酸值为150~222mg KOH/g,分子量分布指数为1.0~3.0。

6. 根据权利要求1至3中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述光聚合单体为烯属不饱和双键单体,优选所述光聚合单体选自乙氧化(丙氧化)壬基苯酚丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)氨基甲酸酯结构的(甲基)丙烯酸酯中的至少一种,进一步优选为乙氧化双酚A二(甲基)丙烯酸酯或乙氧化(丙氧化)壬基苯酚丙烯酸酯;

优选地,所述光引发剂为三芳基咪唑二聚体衍生物,优选所述光引发剂选自2-(邻氯苯

基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、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,进一步优选为2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体。

7. 根据权利要求1至3中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述添加剂包括染料、发色剂、增塑剂、消泡剂、流平剂或阻聚剂中的至少一种。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述感光性树脂还包括0.05~1.0质量份的紫外线吸收剂;

优选地,所述紫外线吸收剂为哌啉衍生物或酚类衍生物中的至少一种;

优选地,所述紫外线吸收剂选自苯甲酸(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉)酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉)酯、氮基三[乙酸(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉)酯]、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啉基)己二胺、亚磷酸三(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啉)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啉)酯、2,2,6,6-四甲基哌啉-1-氧基自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基-4-哌啉、甲基丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啉酯、甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基-4-哌啉基酯、对叔丁基苯酚、对叔丁基邻苯二酚、2,6-二叔丁基对甲基酚、2,6-二叔丁基对乙基酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、2-(2H-苯并三氮唑-2-基)对甲苯酚中的至少一种,进一步优选为二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啉)酯或2,6-二叔丁基对乙基酚。

9. 根据权利要求1至7中任一项所述的感光性树脂组合物,其特征在于,所述感光性树脂还包括0.05~0.5质量份的光敏剂;

优选地,所述光敏剂包括具有苯并噻吩结构的三芳基咪唑二聚体、任选的吡啶啉衍生物、任选的蒽类衍生物以及任选的三苯胺类衍生物;

优选地,所述具有苯并噻吩结构的三芳基咪唑二聚体选自2-(2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-碘-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(4-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(4-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(5-氯-2-苯并噻吩)-4,5-

二苯基咪唑二聚体、2-(5-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(6-氯-2-苯并噻吩)-4,5-

二苯基咪唑二聚体、2-(6-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(7-氯-2-苯并噻吩)-4,5-

二苯基咪唑二聚体、2-(7-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(7-碘-2-苯并噻吩)-4,5-

二苯基咪唑二聚体中的至少一种。

10. 一种干膜抗蚀剂,其特征在于,所述干膜抗蚀剂的材料为权利要求1至9中任一项所述的感光性树脂组合物。

感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂

技术领域

[0001] 本发明涉及树脂组合物技术领域,具体而言,涉及一种感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂。

背景技术

[0002] 在印刷电路板(PCB)、引线框架(LF)、半导体封装(IC)基板的制造过程中,广泛使用感光性树脂组合物作为蚀刻或电镀的抗蚀剂材料,也称感光干膜、感光抗蚀剂、干膜光阻等。

[0003] 使用感光性树脂组合物制造印刷电路板时,首先在电路形成用基板上层压感光干膜(即贴膜)。接着对感光层的预定部分照射活性光线,使曝光部硬化(曝光)。然后用显影液除去感光层的未曝光部,在基板上形成抗蚀剂图案(显影)。然后在形成抗蚀剂图案的基板上实施蚀刻或电镀处理,在基板上形成电路图案,最终将硬化的抗蚀剂图案从基板剥离除去(退膜)。半加成法(SAP)技术通过直接在薄铜上形成抗蚀剂图案,后经过图形电镀增加导体铜厚度,然后去除抗蚀图案,再快速蚀刻去除裸露的底铜形成电路。这种先进技术能生产及其细微的导线图案,满足封装载板极高的线路设计要求。

[0004] 随着手机、平板电脑等电子设备持续朝着小型化、轻量化的发展,相应的要求印刷线路板的线路更加细微化。在封装载板等技术领域,需要形成导线宽度为10 μ m以下的线路,有一些有机接线板的线路图案宽度在5 μ m甚至以下。导电路路的细微化要求感光树脂组合物具有优异的分辨率、附着力。为了达到较高的分辨率和附着力,普遍使用的方法是在感光树脂组合物原料之一的碱溶性树脂中加入带有苯环结构的共聚单体作为共聚组份,如侧链带苯环单元的(甲基)丙烯酸苄酯、苯乙烯或苯乙烯衍生物。一种可能的作用机理是感光树脂组合物中的苯环结构可以相互交错堆叠,增强抗蚀剂线路的疏水性以抵御显影液、蚀刻液或电镀药水的攻击侵蚀,使细微线路仍然能有效粘附于基板表面,提供保护效果。

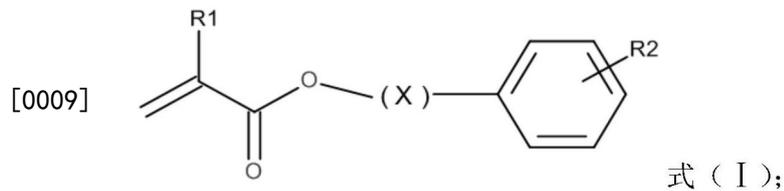
[0005] 研究人员为了进一步提升附着力和分辨率而在碱可溶性树脂中加入含芳香族结构的共聚单体如(甲基)丙烯酸苄酯和苯乙烯衍生物均有一定的效果,但因苯乙烯衍生物的高玻璃化转变温度产生的抗蚀层柔软性下降易造成侧蚀或渗渡问题,或因使用(甲基)丙烯酸苄酯造成的分辨率和附着力不充分的问题,越来越难以满足发展需求。

[0006] 因此为了满足越来越精细的封装载板制造生产需要,开发一类具有优异的附着力和高分辨率的感光树脂组合物具有十分重要的意义。

发明内容

[0007] 本发明的主要目的在于提供一种感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂,以解决在碱可溶性树脂中加入含芳香族结构的共聚单体如(甲基)丙烯酸苄酯和苯乙烯衍生物尽管对于提升附着力和分辨率具有一定效果,但因苯乙烯衍生物的高玻璃化转变温度产生的抗蚀层柔软性下降易造成侧蚀或渗渡问题,或因使用(甲基)丙烯酸苄酯造成的分辨率和附着力不充分的问题。

[0008] 为了实现上述目的,根据本发明的一个方面,提供了一种感光性树脂组合物,按质量份数计,该感光树脂组合物包括碱溶性树脂45~60份、光聚合单体35~50份、光引发剂2.5~5份以及任选的添加剂0.5~5份;其中,碱溶性树脂为共聚物,其单体包括第一共聚单体,第一共聚单体具有如下式(I)所示结构:



[0010] 其中,R1选自氢或甲基;R2选自苯基或苯氧基;X选自亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、*CH₂OCH₂*、*CH₂OCH₂CH₂*、*CH₂CH₂OCH₂*、*CH(CH₃)OCH₂*或*CH₂O(CH₂)CH*。

[0011] 进一步地,碱溶性树脂的单体中,第一共聚单体的质量含量为10~60%。

[0012] 进一步地,碱溶性树脂的单体还包括第二共聚单体,第二共聚单体具有芳香族结构。

[0013] 进一步地,第二共聚单体选自苯乙烯及其衍生物、丙烯酸苄基酯或甲基丙烯酸苄基酯中的至少一种。

[0014] 进一步地,碱溶性树脂的单体中,第一共聚单体和第二共聚单体的质量含量为50%~70%。

[0015] 进一步地,碱溶性树脂的单体还包括第三共聚单体,优选第三共聚单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯中的至少一种。

[0016] 进一步地,按质量百分比计,碱溶性树脂的单体中,第一共聚单体的质量含量为10~60%,第二共聚单体的质量含量为5~55%,第三共聚单体的质量含量为30~59%。

[0017] 进一步地,第三共聚单体包括丙烯酸类化合物和丙烯酸酯类化合物,优选丙烯酸类化合物选自丙烯酸或甲基丙烯酸中的至少一种;优选丙烯酸酯类化合物选自甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丁酯中的至少一种。

[0018] 进一步地,碱溶性树脂的单体中,丙烯酸类化合物的质量含量为25~34%,丙烯酸酯类化合物的质量含量为5~25%。

[0019] 进一步地,碱溶性树脂的重均分子量为25000~60000,酸值为150~222mg KOH/g,分子量分布指数为1.0~3.0。

[0020] 进一步地,光聚合单体为烯属不饱和双键单体,优选光聚合单体选自乙氧化(丙氧化)壬基苯酚丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)氨基甲酸酯结构的(甲基)丙烯酸酯中的至少一种,进一步优选为乙氧化双酚A二(甲基)丙烯酸酯或乙氧化(丙氧化)壬基苯酚丙烯酸酯。

[0021] 进一步地,光引发剂为三芳基咪唑二聚体衍生物,优选所述光引发剂选自2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、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,进一步优选为2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体。

[0022] 进一步地,添加剂包括染料、发色剂、增塑剂、消泡剂、流平剂或阻聚剂中的至少一种。

[0023] 进一步地,感光性树脂还包括0.05~1.0质量份的紫外线吸收剂。

[0024] 进一步地,紫外线吸收剂为哌啶衍生物或酚类衍生物中的至少一种。

[0025] 进一步地,紫外线吸收剂选自苯甲酸(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯、氨基三[乙酸(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯]、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)己二胺、亚磷酸三(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶)酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶、甲基丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯、甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯、对叔丁基苯酚、对叔丁基邻苯二酚、2,6-二叔丁基对甲基酚、2,6-二叔丁基对乙基酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、2-(2H-苯并三氮唑-2-基)对甲苯酚中的至少一种,进一步优选为二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯或2,6-二叔丁基对乙基酚。

[0026] 进一步地,感光性树脂还包括0.05~0.5质量份的光敏剂。

[0027] 进一步地,光敏剂包括具有苯并噻吩结构的三芳基咪唑二聚体、任选的吡唑啉衍生物、任选的蒽类衍生物以及任选的三苯胺类衍生物;

[0028] 优选地,具有苯并噻吩结构的三芳基咪唑二聚体选自2-(2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-碘-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(4-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(4-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(5-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(5-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(6-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(6-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(7-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(7-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(7-碘-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体中的至少一种。

[0029] 根据本发明的另一个方面,提供了一种干膜抗蚀剂,该干膜抗蚀剂的材料为上述第一方面提供的感光性树脂组合物。

[0030] 应用本申请的技术方案,将具有双苯环结构的式(1)作为共聚单体引入碱溶性树脂中与光引发剂和光聚合单体相配合,得到具有高分辨率和高附着力的感光性树脂组合物,可广泛应用于印刷电路板(PCB)、引线框架(LF)、半导体封装(IC)基板的制造过程中,提升良品率,降低生产成本。

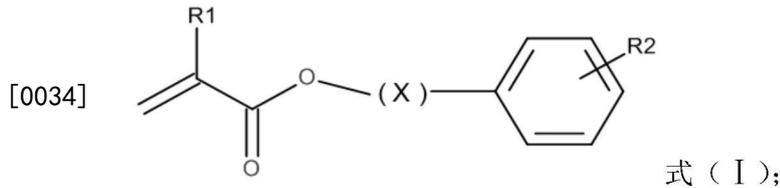
具体实施方式

[0031] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将结合实施例来详细说明本发明。

[0032] 如本申请背景技术所分析的,研究人员为了进一步提升附着力和分辨率而在碱可溶性树脂中加入含芳香族结构的共聚单体如(甲基)丙烯酸苄酯和苯乙烯衍生物均有一定的效果,但因苯乙烯衍生物的高玻璃化转变温度产生的抗蚀层柔软性下降易造成侧蚀或渗渡问题,或因使用(甲基)丙烯酸苄酯造成的分辨率和附着力不充分的问题,越来越难以满足发展需求。为了解决该问题,本申请提供了一种感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂。

[0033] 在本申请的一种典型实施方式中,提供了一种感光性树脂组合物,按质量份数计,

该感光性树脂组合物包括碱溶性树脂45~60份、光聚合单体35~50份、光引发剂2.5~5份以及任选的添加剂0.5~5份；其中，碱溶性树脂为共聚体，其单体包括第一共聚单体，第一共聚单体具有如下式(I)所示结构：



[0035] 其中，R1选自氢或甲基；R2选自苯基或苯氧基；X选自亚甲基、亚乙基、亚正丙基、亚异丙基、*CH₂OCH₂*、*CH₂OCH₂CH₂*、*CH₂CH₂OCH₂*、*CH(CH₃)OCH₂*或*CH₂O(CH₃)CH*。

[0036] 在本申请中“*”代表连接链。

[0037] 应用本申请的技术方案，将具有双苯环结构的式(1)作为共聚单体引入碱溶性树脂中与光引发剂和光聚合单体相配合，得到具有高分辨率和高附着力的感光性树脂组合物，可广泛应用于印刷电路板(PCB)、引线框架(LF)、半导体封装(IC)基板的制造过程中，提升良品率，降低生产成本。

[0038] 上述感光性树脂组合物中，碱溶性树脂的质量份数低于45份，则感光性树脂组合物容易溢胶，不易保存；而碱溶性树脂的质量份数高于60份，则会存在分辨率变差的风险。光聚合单体的质量份数低于35份，则感光性树脂组合物容易产生低感和低分辨率的问题，如果光聚合单体的质量份数高于50份，则感光性树脂组合物容易溢胶。

[0039] 典型但非限制性的，在本申请提供的感光性树脂组合物中，碱溶性树脂的质量份数如为45份、48份、50份、52份、55份、58份、60份或任意两个数值组成的范围值；光聚合物单体的质量份数如为35份、38份、40份、42份、45份、48份、50份或任意两个数值组成的范围值；光引发剂的质量份数如为2.5份、2.8份、3.0份、3.2份、3.5份、3.8份、4.0份、4.5份、5份或任意两个数值组成的范围值。

[0040] 为了进一步提高感光性树脂的附着力和退膜效率，优选碱溶性树脂的单体中，第一共聚单体的质量含量为10~60%。碱溶性树脂的单体中，第一共聚单体的含量在10%以上，感光性树脂具备更高的附着力，而第一共聚单体的含量在60%以下，感光性树脂具备更为优异的退膜效果。

[0041] 为了进一步提高碱溶性树脂的疏水性，优选该碱溶性树脂的单体中还包括除第一共聚单体外的具有芳香族结构的第二共聚单体，第二共聚单体的具体类型不作限制，本领域常用具有芳香族结构的单体类型均可，包括但不限于苯乙烯及其衍生物、丙烯酸苄基酯或甲基丙烯酸苄基酯中的任意一种或多种形成的混合单体。

[0042] 为了进一步提高感光性树脂的退膜效果和疏水性能，优选第一共聚单体和第二共聚单体在碱溶性树脂单体中的总质量含量为50~70%。从提升碱溶性树脂的疏水性的角度出发，优选第一单体和第二共聚单体的总质量含量为50%以上，从提高退膜效果的角度出发，优选第一共聚单体和第二共聚单体的质量含量为70%以下。

[0043] 为了进一步提高上述碱溶性树脂的综合性能，优选碱溶性树脂的单体还包括除上述第一共聚单体和第二共聚单体外的第三共聚单体，优选第三共聚单体为丙烯酸类化合物或丙烯酸酯类化合物的中的至少一种，丙烯酸类化合物包括但不限于丙烯酸或甲基丙烯酸；丙烯酸酯包括但不限于丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙

烯酸丁酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸羟乙酯、丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸烷基酯中的任意一种或多种形成的混合单体。通过在碱溶性树脂的单体中引入丙烯酸酯类单体,有利于提高碱溶性树脂组合物的耐电镀性。

[0044] 在本申请的一些实施例中,按质量百分比计,碱溶性树脂的单体包括甲基丙烯酸25~34%,第一共聚单体10~60%,第二共聚单体5~55%,甲基丙烯酸酯5~25%,该甲基丙烯酸酯为甲基丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸丁酯。

[0045] 为了进一步提高碱溶性树脂组合物的显影效率和分辨率,优选碱溶性树脂的重均分子量为25000~60000,优选为40000~50000,酸值为150~222mg KOH/g,分子量分布指数为1.0~3.0。碱溶性树脂的重均分子量低于25000,碱溶性树脂组合物存在耐显影液性下降和抗蚀层易溢胶的倾向;碱溶性树脂的重均分子量高于60000,则碱溶性树脂组合物存在显影时间变长、分辨率下降的倾向。当碱溶性树脂组合物的分子量分布超过3.0,则碱溶性树脂组合物存在分辨率下降的风险。

[0046] 典型但非限制性的,碱溶性树脂的单体中,第一共聚单体的质量含量如为10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%或任意两个数值组成的范围值;第二共聚单体的质量含量如为5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%或任意两个数值组成的范围值;甲基丙烯酸的质量含量如为25%、28%、30%、32%、34%或任意两个数值组成的范围值;甲基丙烯酸酯的质量含量如为5%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、22%、25%或任意两个数值组成的范围值;碱溶性树脂的重均分子量如为25000、28000、30000、35000、40000、45000、50000、55000、60000或任意两个数值组成的范围值;酸值如为150mg KOH/g、160mg KOH/g、170mg KOH/g、180mg KOH/g、190mg KOH/g、200mg KOH/g、210mg KOH/g、220mg KOH/g、222mg KOH/g或任意两个数值组成的范围值;分子量分布指数如为1.0、1.2、1.5、1.8、2.0、2.2、2.5、2.8、3.0或任意两个数值组成的范围值。

[0047] 为了进一步提高碱溶性树脂组合物的分辨率和感光度,优选上述光聚合单体为烯属不饱和双键单体,包括但不限于乙氧化(丙氧化)壬基苯酚丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)双酚A二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇(丙二醇)二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)氨基甲酸酯结构的(甲基)丙烯酸酯中的任意一种或多种形成的混合单体。尤其是当光聚合单体选自乙氧化双酚A二(甲基)丙烯酸酯或乙氧化(丙氧化)壬基苯酚丙烯酸酯时,感光性树脂组合物具备更为优异的分辨率和感光度。

[0048] 上述光引发剂的具体类型不作限制,本领域常用光引发剂均可,从进一步提高光引发效率的角度出发,优选为三芳基咪唑二聚体衍生物,包括但不限于2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚体、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(邻甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2,2',4-三(2-氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,1'-二咪唑中的任意一种或多种形成的混合引发剂。尤其是当光引发剂为2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体,具备更为优异的光引发效率。

[0049] 上述添加剂的具体类型不作限制,感光性树脂组合物领域常用的助剂均可,包括但不限于染料、发色剂、增塑剂、消泡剂、流平剂或阻聚剂中的任意一种或多种助剂形成的混合助剂。

[0050] 在本申请的一些实施例中,为了进一步提高感光性树脂的底部固化程度,优选该

感光性树脂组合物中还包括按质量份数计的紫外线吸收剂0.05~1.0份。紫外线吸收剂的用量低于0.05份,则感光树脂制备得到的干膜抗蚀剂图形存在底部残足边长,分辨率下降的风险;紫外线吸收剂的用量高于1.0份,则干膜抗蚀剂存在光敏性不足的风险。

[0051] 该紫外线吸收剂的具体类型不作限制,本领域常用的紫外线吸收剂均可,从提高抗紫外功能的角度出发,优选为哌啉衍生物和/酚类衍生物,包括但不限于苯甲酸(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯、癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯、氨基三[乙酸(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯]、N,N'-双(2,2,6,6-四甲基哌啶基)己二胺、亚磷酸三(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶)酯、癸二酸双(1,2,2,6,6-五甲基-4-羟基哌啶)酯、2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基自由基、4-氧代-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶、甲基丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基-4-哌啶酯、甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基-4-哌啶基酯、对叔丁基苯酚、对叔丁基邻苯二酚、2,6-二叔丁基对甲基酚、2,6-二叔丁基对乙基酚、2,4,6-三叔丁基苯酚、2-(2H-苯并三氮唑-2-基)对甲苯酚中的任意一种或多种形成的混合物。尤其是当紫外线吸收剂为二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯或2,6-二叔丁基对乙基酚时,该感光性树脂组合物具备更为优异的紫外线吸收功能。

[0052] 在本申请的一些实施例中,为了进一步提高感光性树脂的光敏性,优选感光性树脂组合物还包括按质量份数计的光敏剂0.05~0.5份。光敏剂的用量低于0.05份,则感光树脂制备得到的干膜抗蚀剂存在光敏性下降的风险;光敏剂的用量高于0.5份,则干膜抗蚀剂存在分辨率下降的风险。

[0053] 该光敏剂的具体类型不作限制,本领域常用的光敏剂均可。从提高感光性树脂组合物光敏性的角度出发,优选该光敏剂包括具有苯并噻吩结构的三芳基咪唑二聚体、任选的吡啶啉衍生物、任选的蒽类衍生物以及任选的三苯胺类衍生物。

[0054] 具有苯并噻吩结构的三芳基咪唑二聚体包括但不限于2-(2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(2-碘-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(4-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(4-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(5-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(5-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(6-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(6-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(7-氯-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(7-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体、2-(7-碘-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体中的任意一种或多种形成的混合光敏剂。

[0055] 在本申请的第二种典型实施方式中,还提供了一种干膜抗蚀剂,该干膜抗蚀剂的材料为为上述第一种典型实施方式提供的任一种感光性树脂组合物。

[0056] 本申请提供的干膜抗蚀剂采用上述感光性树脂组合物为材料,将具有双苯环结构的式(1)作为共聚单体引入碱溶性树脂中与光引发剂和光聚合单体相配合,不仅具备优异分辨率和附着力,而且具有优异的退膜效果,可广泛应用于印刷电路板(PCB)、引线框架(LF)、半导体封装(IC)基板的制造过程中,提升良品率,降低生产成本。

[0057] 下面将结合实施例和对比例,进一步说明本申请的有益效果。

[0058] (一) 碱溶性树脂A-1~A-12。

[0059] 碱溶性树脂A-1~A-12的组成如下表1所示。

[0060] 表1

[0061]	共聚单体 (wt%)							酸 值 (mg. KOH/g)	分 子 分 布	重均分 子量
	甲 基	邻 苯 基	对 苯	甲 基	苯 乙	甲 基	甲 基			
	丙 烯 酸	苯 氧 乙 基 丙 烯 酸 酯	氧 基 苄 基 丙 烯 酸 酯	丙 烯 酸 苄 基 酯	烯	丙 烯 酸 甲 酯	丙 烯 酸 丁 酯			
A-1	25	30		15	15	15		163	2.0	40000
A-2	30		10	35	20		5	196	2.0	40000
A-3	23		60	10			7	150	1.9	40000
A-4	25	45			5	15	10	163	2.0	40000
[0062] A-5	34	30	20	12			4	222	2.1	40000
A-6	27			26	40	7		176	2.0	40000
A-7	27		68				5	176	2.2	40000
A-8	27		23	15	35			176	2.0	40000
A-9	33	27		0	15	25		163	2.0	40000
A-10	29	40		14	7		10	189	2.5	50000
A-11	25	35		15	10	15		163	3.0	25000
A-12	27		38	28			7	176	1.8	60000

[0063] (二) 添加有紫外线吸收剂的碱溶性树脂组合物

[0064] 实施例以及对比例分别提供了一种添加有紫外线吸收剂的碱溶性树脂组合物,各实施例和对比例的组成如下表2-1、表2-2和表2-3所示。

[0065] 表2-1

组分 (质量%)	实施例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
A-1	55	45	50.5	60	57	28	48	
A-2								48
A-3								
A-4								
A-5						20		
A-6								
A-7								
A-8								
A-9								
A-10								

[0066]

碱溶性
树脂

[0067]		A-11									
		A-12									
		树脂总量	55	45	50.5	60	57	48	48	48	
	光聚合单体		B-1	8	15	15		7	5	5	5
			B-2	26	20	10	26	30	30	30	30
			B-3	4	10	5	5		5	5	5
			B-4	3	3	3	3		2	2	2
			B-5			6	1		2	2	2
			B-6		2	2			2	2	2
			单体总量	41	50	41	35	37	46	46	46
	光引发剂		C-1	3	3.2	1.5	2.8	5	2.2	2.2	2.2
			C-2	0.45		1			1.5	1.5	1.5
			引发剂总量	3.45	3.2	2.5	2.8	5	3.7	3.7	3.7
	紫外线吸收剂		D-1	0.05	0.05		0.05	0.1	0.05	0.05	0.05
			D-2	-	0.25	1	0.15	0.4	0.75	0.75	0.75
			吸收剂总量	0.05	0.3	1	0.2	0.5	0.8	0.8	0.8
	添加剂		E-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
			E-2	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
			E-3		1	4.5	1.5	-	1	1	2
			添加剂总量	0.5	1.5	5	2	0.5	1.5	1.5	1.5
	总质量	100	100	100	100	100	100	100	100		

[0068] 表2-2

组分（质量%）	实施例								
	9	10	11	12	13	14	15	16	
[0069] 碱溶性树脂	A-1								
	A-2								
	A-3	48							
	A-4		48						
	A-5			48					
	A-6								
	A-7				48				
	A-8					48			
	A-9						48		
	A-10							48	
	A-11								48
	A-12								
		树脂总量	48	48	48	48	48	48	48
光聚合单体	B-1	5	5	5	5	5	5	5	5
	B-2	30	30	30	30	30	30	30	30
	B-3	5	5	5	5	5	5	5	5
	B-4	2	2	2	2	2	2	2	2

[0070]

	B-5	2	2	2	2	2	2	2	2
	B-6	2	2	2	2	2	2	2	2
	单体总量	46	46	46	46	46	46	46	46
光引发剂	C-1	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	C-2	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
	引发剂总量	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
紫外线吸收剂	D-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	D-2	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
	吸收剂总量	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
添加剂	E-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	E-2	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	E-3	1	1	1	1	1	1	1	1
	添加剂总量	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
总质量		100	100	100	100	100	100	100	100

[0071] 表2-3

[0072]

组分 (质量%)		实施例	对比例		
		17	1	2	3
碱溶性树脂	A-1			65	40
	A-2				
	A-3				
	A-4				
	A-5				
	A-6		48		
	A-7				
	A-8				
	A-9				
	A-10				
	A-11				
	A-12	48			
树脂总量		48	48	65	40
光聚合单体	B-1	5	5	-	15
	B-2	30	30	21	20
	B-3	5	5	5	15
	B-4	2	2	3	3
	B-5	2	2	1	
	B-6	2	2		2
	单体总量	46	46	30	55
光引发剂	C-1	2.2	2.2	2.8	3.2
	C-2	1.5	1.5		-
	引发剂总量	3.7	3.7	2.8	3.2
紫外线	D-1	0.05	0.05	0.05	0.05

[0073]	吸收剂	D-2	0.75	0.75	0.15	0.25
		吸收剂总量	0.8	0.8	0.2	0.3
[0073]	添加剂	E-1	0.05	0.05	0.05	0.05
		E-2	0.45	0.45	0.45	0.45
		E-3	1	1	1.5	1
		添加剂总量	1.5	1.5	2	1.5
总质量			100	100	100	100

[0074] 光聚合单体:

[0075] B-1: (4) 乙氧化双酚A二甲基丙烯酸酯,分子量540 (美源化工)

[0076] B-2: (10) 乙氧化双酚A二甲基丙烯酸酯,分子量804 (美源化工)

[0077] B-3: (9) 乙氧化二甲基丙烯酸酯,分子量598 (沙多玛)

[0078] B-4: (4) 乙氧化壬基苯酚丙烯酸酯,450分子量 (美源化工)

[0079] B-5: (3) 乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯,分子量428 (沙多玛)

[0080] B-6: (6) 乙氧化(12) 丙氧化二甲基丙烯酸酯,分子量1114 (沙多玛)

[0081] 光引发剂:

[0082] C-1:2-(2-氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚体 (常州强力电子材料)

[0083] C-2:2,2',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 (常州强力电子材料)

[0084] 紫外线吸收剂:

[0085] D-1:2,6-二叔丁基对乙基酚 (麦克林)

[0086] D-2:癸二酸双(2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶)酯 (麦克林)

[0087] 添加剂:

[0088] E-1 (染料):孔雀石绿 (上海百灵威化学技术有限公司)

[0089] E-2 (发色剂):隐色结晶紫 (上海百灵威化学技术有限公司)

[0090] E-3 (增塑剂):对甲基苯磺酰胺 (上海梯希爱化工)

[0091] 试验例1

[0092] 分别将上述实施例和对比例提供的碱溶性树脂组合物制作成干膜抗蚀剂,并分别评价其分辨率、附着力、耐电镀性和退膜时间,结果如下表3所示。

[0093] 其中,具体制备干膜抗蚀剂以及性能指标的评价方法如下:

[0094] **【贴膜】**

[0095] 将覆铜板经打磨机对其铜表面进行抛光处理,水洗,擦干,得到光亮新鲜的铜表面。设置贴膜机压辊温度为110℃,输送速度为1.5m/min,标准压力下热贴合。

[0096] **【曝光】**

[0097] 贴膜后样品静置15min以上,使用Adtec IP-6曝光机进行曝光,曝光格数为12-15格。

[0098] **【显影】**

[0099] 曝光后样品静置15min以上,显影温度30℃,压力1.2kg/cm²,显影液为1%wt的碳酸钠水溶液,显影时间为最小显影时间的1.5-2.0倍,显影后水洗、烘干。

[0100] **【分辨率的评价】**

[0101] 利用具有曝光部分和未曝光部分的宽度为 $n:n$ (n 为 $4\sim 25\mu\text{m}$)的布线图案的掩模进行曝光,用最小显影时间的2.0倍显影后,将正常形成了固化抗蚀剂线的最小掩模宽度作为分辨率的值,利用放大镜进行观察。

[0102] 【粘附力的评价】

[0103] 通过热压贴膜在铜板上层叠感光干膜抗蚀剂,利用具有曝光部分和未曝光部分的宽度为 $n:400$ (n 为 $4\sim 25\mu\text{m}$)的布线图案的掩模进行曝光,用最小显影时间的2.0倍显影后,将正常形成了固化抗蚀剂线的最小掩模宽度作为粘附力的值,利用放大镜进行观察。

[0104] 【耐电镀评价】

[0105] 将显影后的具有布线图案 ($n:n$ 为 $10:10\mu\text{m}$)的基板放置在10%酸性除油液中浸泡10min后,水洗5min;经过过硫酸钠微蚀1min;利用10%硫酸水溶液室温下浸泡2min;再将基板浸入预先配置好的镀铜液中,电流密度1.8ASD,电镀25min;再在10%硫酸水溶液室温下浸泡2min,将基板浸入预先配置好的镀锡液中,电流密度1ASD,电镀8min。水洗后去除固化的干膜,利用500倍高分辨率扫描电镜观察样品外观,有无渗镀情况发生。判断依据○:无渗镀;×:有渗镀;

[0106] 【退膜速度评价】

[0107] 取贴膜、曝光、显影后的基板1块,裁剪成 $4*5\text{cm}$ 的正方形,放入盛有300mL退膜液(2-氨基乙醇水溶液,浓度3wt%,温度 50°C)的烧杯中,磁力搅拌,并记录干膜完全脱落时的时间。通过测试退膜时间来评价退膜速度,退膜时间越短,退膜速度越快。

[0108] 表3

[0109]

	分辨率/ μm	附着力/ μm	耐电镀性	退膜时间/s
实施例1	6	6	○	40
实施例2	6	7	○	40
实施例3	6	6	○	40
实施例4	7	6	○	40
实施例5	6	6	○	40
实施例6	6	5	○	38
实施例7	6	5	○	39
实施例8	8	9	○	31
实施例9	6	5	○	43
实施例10	7	7	○	38
实施例11	6	6	○	35
实施例12	6	5	○	61
实施例13	7	6	○	50
实施例14	8	9	○	32
实施例15	6	5	○	40
实施例16	9	8	○	36
实施例17	8	6	○	45
对比例1	12	11	△	32
对比例2	15	12	×	50

对比例3	12	13	○	52
------	----	----	---	----

[0110] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0111] 通过实施例1-6与实施例8-9和对比例1的对比可以发现:实施例1-6均得到了分辨率、附着力、退膜时间方面性能优异的感光树脂组合物。实施例1中的碱溶性树脂里没有加入双苯结构的共聚单元,附着和分辨率明显不足;实施例7中碱溶性树脂里的双苯结构的共聚单元的比率相对于全部共聚单体的总质量高于60%,附着与分辨率优异,但退膜时间明显变长,会影响生产效率;实施例8中碱溶性树脂里的含芳香族结构的共聚单元总和的比率相对于全部共聚单体的总质量高于70%,附着与分辨率优异,但退膜时间延长,易影响生产效率;实施例12中紫外线吸收剂的重量份低于0.05,分辨率有所下降,这可能是由于紫外线吸收剂的量不足导致抗蚀层底部的紫外线吸收不充分,从而引发抗蚀层顶部的光聚合过度而底部光聚合不充分导致抗蚀层呈现倒梯形、分辨率降低的问题。

[0112] (二)添加有光敏剂的碱溶性树脂组合物

[0113] 实施例以及对比例分别提供了一种添加有紫外线吸收剂的碱溶性树脂组合物,各实施例和对比例的组成如下表4-1、表4-2和表4-3所示。

[0114] 表4-1

组分 (质量%)		实施例							
		18	19	20	21	22	23	24	25
碱溶性树脂	A-1	54	60	45	50	56	53	-	-
	A-2	-	-	-	-	-	-	53	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-	53
	A-4	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-10	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	-
	树脂总量	54	60	45	50	56	53	53	53
光聚合单体	B-1	5	-	15	10	7	5	5	5
	B-2	30	20	25	26	23	31	31	31
	B-3	2	12	5	5	5	-	-	-
	B-4	2	3	5	3	-	2	2	2
	B-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-6	2	-	-	-	-	2	2	2
	单体总量	41	35	50	44	35	40	40	40
光引发剂	C-1	4.3	3	3.5	5	3.8	4	4	4
	C-2	-	-	-	-	-	-	-	-
	引发剂总量	4.3	3	3.5	5	3.8	4	4	4
光敏剂	F-1	0.2	0.05	0.05	0.05	0.1	0.3	0.3	0.3
	F-2	-	0.45	-	-	-	-	-	-
	F-3	-	-	0.1	-	0.1	-	-	-
	光敏剂总量	0.2	0.5	0.15	0.05	0.2	0.3	0.3	0.3
添加剂	E-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	E-2	0.45	0.45	0.8	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
[0116]	E-3	-	1	0.5	0.45	4.5	2.2	2.2	2.2
	添加剂总量	0.5	1.5	1.35	0.95	5	2.7	2.7	2.7
	总质量	100	100	100	100	100	100	100	100

[0117] 表4-2

[0118]

组分 (质量%)		实施例							
		26	27	28	29	30	31	32	33
碱溶性 树脂	A-1	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-2	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-3	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-4	53	-	-	-	-	-	-	-
	A-5	-	53	-	-	-	-	-	-
	A-6	-	-	-	-	-	-	-	-
	A-7	-	-	53	-	-	-	-	-
	A-8	-	-	-	53	-	-	-	-
	A-9	-	-	-	-	53	-	-	-
	A-10	-	-	-	-	-	53	-	-
	A-11	-	-	-	-	-	-	53	-
	A-12	-	-	-	-	-	-	-	53
	树脂总量	53	53	53	53	53	53	53	53
光聚合 单体	B-1	5	5	5	5	5	5	5	5
	B-2	31	31	31	31	31	31	31	31
	B-3	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-4	2	2	2	2	2	2	2	2
	B-5	-	-	-	-	-	-	-	-
	B-6	2	2	2	2	2	2	2	2
	单体总量	40	40	40	40	40	40	40	40
光引发 剂	C-1	4	4	4	4	4	4	4	4
	C-2	-	-	-	-	-	-	-	-
	引发剂总量	4	4	4	4	4	4	4	4
光敏剂	F-1	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	F-2	-	-	-	-	-	-	-	-
	F-3	-	-	-	-	-	-	-	-
	光敏剂总量	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
添加剂	E-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	E-2	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45	0.45
	E-3	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2	2.2
	添加剂总量	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7
总质量	100	100		100	100	100	100	100	

[0119] 表4-3

[0120]

组分 (质量%)	实施例	对比例
----------	-----	-----

		34	4	5	6	
[0121]	碱溶性树脂	A-1	20	-	65	40
		A-2	-	-	-	-
		A-3	-	-	-	-
		A-4	-	-	-	-
		A-5	33	-	-	-
		A-6	-	53	-	-
		A-7	-	-	-	-
		A-8	-	-	-	-
		A-9	-	-	-	-
		A-10	-	-	-	-
		A-11	-	-	-	-
		A-12	-	-	-	-
		树脂总量	53	53	65	40
[0121]	光聚合单体	B-1	5	5	-	15
		B-2	31	31	15	25
		B-3	-	-	12	10
		B-4	2	2	3	5
		B-5	-	-	-	-
		B-6	2	2	-	-
		单体总量	40	40	30	55
[0121]	光引发剂	C-1	4	4	3	3.5
		C-2	-	-	-	-
		引发剂总量	4	4	3	3.5
[0121]	光敏剂	F-1	0.3	0.3	0.05	0.05
		F-2	-	-	0.45	-
		F-3	-	-	-	0.1
		光敏剂总量	0.3	0.3	0.5	0.15
[0121]	添加剂	E-1	0.05	0.05	0.05	0.05
		E-2	0.45	0.45	0.45	0.8
		E-3	2.2	2.2	1	0.5
		添加剂总量	2.7	2.7	1.5	1.35
总质量		100	100	100	100	

[0122] 光敏剂:

[0123] F-1:2-(2-溴-2-苯并噻吩)-4,5-二苯基咪唑二聚体(麦克林)F-2:9,10-二苯基蒽(麦克林)

[0124] F-3:1-苯基-3-(4-联苯基)-5-(4-二甲氨基-苯基)-吡啶啉(麦克林)

[0125] 上述光聚合单体、光引发剂、添加剂和引发剂均同上述第(二)部分提供的碱溶性树脂组合物中的原料,在此不再赘述。

[0126] 试验例2

[0127] 分别将上述实施例和对比例提供的碱溶性树脂组合物制作成干膜抗蚀剂,并分别评价其光敏性、分辨率、附着力、耐电镀性和退膜时间,结果如下表5所示。

[0128] 【光敏性的评价】

[0129] 贴膜后样品静置15min以上,使用Adtec IP-6曝光机进行曝光,使用stouffer 41阶曝光尺进行感光度测试,曝光之后静置15min以上,然后用1%wt的碳酸钠水溶液在30℃下喷雾,显影时间为最小显影时间的2.0倍,从而去除了未曝光部分。通过这样操作之后,在基板的铜表面上形成了由感光性树脂组合物的固化物形成的固化膜。通过作为固化膜而获得的阶段式曝光表的残存段数成为15格时的曝光量 (mJ/cm²),对感光性树脂组合物的光敏性进行了评价。该数值越小则表示光敏性越良好。

[0130] 判断依据:○:20-30mJ/cm²;△:30-40mJ/cm²;×:>40mJ/cm²。

[0131] 具体制备干膜抗蚀剂以及其余性能指标的评价方法如前试验例1所述,在此不再赘述。

[0132] 表5

	分辨率/μm	附着力/μm	耐电镀性	退膜时间/s	光敏性/ mJ/cm ²
实施例 18	9	8	○	37	○
实施例 19	9	8	○	36	○
实施例 20	8	8	○	42	○
实施例 21	8	9	○	35	○
实施例 22	9	8	○	30	○
[0133] 实施例 23	7	7	○	37	○
实施例 24	9	9	○	37	○
实施例 25	8	9	○	37	○
实施例 26	8	9	○	37	○
实施例 27	7	7	○	37	○
实施例 28	7	7	○	63	○
实施例 29	8	7	○	50	△
实施例 30	9	10	○	31	○
实施例 31	7	7	○	37	○
实施例 32	9	9	○	34	○
[0134] 实施例 33	10	8	○	41	○
实施例 34	7	7	○	38	○
对比例 4	14	13	△	32	○
对比例 5	15	14	×	49	○
对比例 6	12	14	×	47	○

[0135] 从以上的描述中,可以看出,本发明上述的实施例实现了如下技术效果:

[0136] 通过实施例13-18与实施例19-20以及对比例1-4的对比可以发现：实施例13-18均得到了光敏性、分辨率、附着力、退膜时间等方面性能优异的感光树脂组合物。对比例1中的碱溶性树脂里未加入双苯结构的共聚单元，附着和分辨率不够充分；实施例19中碱溶性树脂里的双苯结构的共聚单元的比率相对于全部共聚单体的总质量高于60%，附着力与分辨率性能优异，但退膜时间明显变长，会影响生产效率；实施例20中碱溶性树脂里的芳香族共聚单元的比率相对于全部共聚单体的总质量高于70%后，退膜时间延长；实施例24中未加入特定具有苯并噻吩结构的三芳基咪唑二聚体，仅加入葱类化合物，光敏性仍不够充分，分辨率有部分下降。

[0137] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。