



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113341649 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 28

(21) 申请号 202110665940.2

(22) 申请日 2021.06.16

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113341649 A

(43) 申请公布日 2021.09.03

(73) 专利权人 杭州福斯特电子材料有限公司
地址 311300 浙江省杭州市临安市锦北街
道福斯特街8号1幢212

(72) 发明人 朱薛妍 李伟杰 李志强

(74) 专利代理机构 浙江千克知识产权代理有限
公司 33246
专利代理师 裴金华

(51) Int. Cl.

G03F 7/004 (2006.01)

G03F 7/027 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 111965939 A, 2020.11.20

CN 102804066 A, 2012.11.28

CN 112947001 A, 2021.06.11

CN 101241304 A, 2008.08.13

US 2011269866 A1, 2011.11.03

US 2018057677 A1, 2018.03.01

审查员 王雅

权利要求书1页 说明书8页

(54) 发明名称

感光树脂组合物及干膜抗蚀剂

(57) 摘要

本发明属于树脂组合物,具体涉及一种感光树脂组合物及含有该感光树脂组合物的干膜抗蚀剂,其中,感光性树脂组合物,至少包含烯属光聚合性不饱和单体,所述烯属光聚合性不饱和单体由含有不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯和分子结构中含有乙烯基不饱和键的化合物混合。本发明利用在感光树脂组合物内添加不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯,三嗪环稳定的六元环结构增强其化学稳定性,同时在光聚合主链上引入氨基增强其对覆铜基材表面的结合力。此外通过对三聚氰胺的改性引入聚乙二醇链也有助于增强干膜抗蚀剂的柔韧性与亲水性,进一步提升了掩孔性能与显影速度,从而拓宽了DFR的应用范围。

1. 一种感光性树脂组合物,其特征在于,包括(A) 30-70wt%碱溶性共聚物树脂;(B) 30-50wt%烯属光聚合性不饱和单体;

所述烯属光聚合性不饱和单体由含有不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯和分子结构中含有乙烯基不饱和键的化合物混合;

所述不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯在烯属光聚合性不饱和单体中的占比为5%-50% wt;

所述不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯具有平均每个三嗪环上至少有双官能度和三官能度。

2. 根据权利要求1所述的一种感光性树脂组合物,其特征在于,所述不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯在烯属光聚合性不饱和单体中的占比为10%-45wt。

3. 根据权利要求1所述的一种感光性树脂组合物,其特征在于,所述不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯具有平均每个三嗪环上至少有两个及两个以上的(甲基)丙烯酸酯基团的官能度。

4. 根据权利要求1所述的一种感光性树脂组合物,其特征在于,所述不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯为不饱和三聚氰胺丙烯酸酯。

5. 根据权利要求1所述的一种感光性树脂组合物,其特征在于,含有乙烯基不饱和键的化合物为含有双酚A结构的(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇系二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇系二(甲基)丙烯酸酯、聚环氧乙烷环氧丙烷系二(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸烷基酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、壬基酚(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化壬基酚(甲基)丙烯酸酯、苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯、烷氧基化苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的一种感光性树脂组合物,其特征在于,其含有以下组分:

(A) 30-70wt%碱溶性共聚物树脂;

(B) 30-50wt%烯属光聚合性不饱和单体;

(C) 0.1-5wt%光引发剂;

(D) 0.1-5wt%添加剂。

7. 一种干膜抗蚀剂,其特征在于,含有上述权利要求1-6任一项所述的感光性树脂组合物。

感光树脂组合物及干膜抗蚀剂

技术领域

[0001] 本发明属于树脂组合物,具体涉及一种感光树脂组合物及含有该感光树脂组合物的干膜抗蚀剂。

背景技术

[0002] 近年来,具有将光聚合性树脂层夹在支撑膜和保护膜之间的三层结构的干膜抗蚀剂(以下简称为DFR)已被广泛用作制造印刷线路板和加工金属基板。

[0003] 使用DFR制作印刷线路板时,其工序一般为贴膜、层压、曝光、显影,从而在基板上形成抗蚀图案。在生产印刷线路板的过程中,一般有以下两种方式用抗蚀图案制作金属导体图案,一种是做减法,通过蚀刻除去没有被抗蚀剂覆盖的金属部分,蚀刻一般使用氯化铁、氯化铜、铜氨络合物溶液。另一种是做加法,通过在没有被抗蚀剂图案覆盖的镀铜层压板的铜面上进行铜、焊锡、镍和锡的镀敷处理。

[0004] 在这些方法中,使用感光性树脂组合物和感光性元件作为保护层,特别是由运行成本和作业环境的观点出发,主要使用碱性显像型保护层。而且在使该保护层曝光硬化后,未硬化部份用显影液除去,并用喷雾压水洗。因而需要感光干膜在一定的喷淋压力下不被显影液、蚀刻液入侵,或者在电镀过程中不被电镀液渗入。因此,抗蚀剂与铜之间的密着性和耐化性极为重要。如果蚀刻液浸润到抗蚀剂与铜之间,则会导致需要形成电路的部分的铜被蚀刻,而造成电路的断线等情况。如果电镀液浸润到抗蚀剂与铜面之间,则会导致出现渗镀问题,从而导致短路情况。

[0005] 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、引线框架、半导体封装等图形的尺寸也越来越小,要求干膜抗蚀剂同时具有高分辨率、密合性,良好的掩孔性、抗电镀性。

[0006] 一般而言可以通过降低干膜厚度来提升其分辨性能。但是如果干膜厚度减薄,那么其掩孔性能会受到一定负面影响,存在用于覆盖基板的固化干膜抗蚀剂破裂几率的增加,即掩蔽可靠性降低的倾向。因此需要一种在原有高分辨附着性能干膜的基础上,不增加膜厚也具备优异掩孔性能的干膜光致抗蚀剂。

[0007] 为了改善干膜抗蚀剂的密合性,如使用氨基甲酸酯结构的单体,发现耐蚀刻性和耐镀敷性能、着色性得到一定程度地改善(特开昭63-184744号公报),但析像清晰度不够。

[0008] 又如现有技术有在碱性树脂单体中加入苯乙烯或苯酯,虽然附着性能提升了,但过多的加入会导致干膜变脆柔韧性不足,干膜掩孔性能也会下降。

[0009] 又例如美国专利No.3.622.334已经提出中描述的杂环含氮化合物,例如苯并三唑或苯并咪唑,添加到感光树脂组合物中。又如,在专利特公昭54-25957、特公昭55-38961、特开平4-285960中使用共聚了苯乙烯系单体的碱可溶性聚合物的感光性树脂组合物所制得的抗蚀剂膜可获得较优的粘结性与耐化性,但其韧性与耐机械冲击性能不足。

[0010] 在提高感光干膜的掩孔性能方面,在专利特开平5-271129中指出使用乙烯基脲烷化合物对感光树脂组合物的掩蔽性具有促进作用,但是异氰酸酯残基对显影性不良的影响

导致其难以满足日趋高精细化线路的需求。

发明内容

[0011] 本发明目的是提供一种感光树脂组合物及干膜光致抗蚀剂。干膜抗蚀剂不仅有高解析和密合性,而且具备良好的抗镀性和掩孔性能,从而可以大大提升PCB生产良率和效率。

[0012] 本发明的技术方案如下:

[0013] 一种感光性树脂组合物,其含有以下组分:

[0014] (A) 30-70wt%碱溶性共聚物树脂

[0015] (B) 30-50wt%烯属光聚合性不饱和单体

[0016] (C) 0.1-5wt%光引发剂

[0017] (D) 0.1-5wt%添加剂

[0018] 进一步地,所述烯属光聚合性不饱和单体由含有不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯和分子结构中含有乙烯基不饱和键的化合物混合组成。

[0019] 进一步地,所述不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯在(B)组分在烯属光聚合性不饱和单体中的占比为5%-50wt%,进一步地优选为,10%-45wt%。

[0020] 进一步地,所述不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯优选具有平均每个三嗪环上至少有两个及两个以上的(甲基)丙烯酸酯基团的官能度。进一步地,优选双官能度和三官能度。双官/三官光固化速度快,可提升光聚合交联度,进一步促进干膜强度。而单官光固化速度较慢。

[0021] 合适的不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯可以通过以下方式制备得到:六羟甲基三聚氰胺(HMM)直接醚化或者六(甲氧基甲基)三聚氰胺(HMMM)与至少一种羟基(甲基)丙烯酸酯的醚交换。

[0022] 进一步地,所述羟基(甲基)丙烯酸酯可以是(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、1,4-丁二醇单(甲基)丙烯酸酯或者己内酯(甲基)丙烯酸酯,也可以是聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇单(甲基)丙烯酸酯,还可以是市售产品如-CN890(Sartomer公司的多官能三聚氰胺甲基丙烯酸酯)、-BMM-215、-BMA-200、-BMA-222、-BMA-300(Bomar Specialities Co.公司的三官能三聚氰胺丙烯酸酯)。

[0023] 进一步地,上述聚乙二醇单(甲基)丙烯酸酯是采用直接酯化反应制备得到,合成过程如下:在装有搅拌器、冷凝管、温度计的四口烧瓶中加入聚乙二醇PEG和1%wt- 2%wt的对苯二酚(以(甲基)丙烯酸质量计),加热并搅拌,待反应温度上升到60°C- 70°C时加入1%wt- 3%wt的对甲苯磺酰胺PTSA(以PEG质量计)和脱水剂甲苯,继续升高温度至85°C-90°C,将(甲基)丙烯酸慢慢滴加到反应液中(控制滴加时间30min- 60 min),反应6 h,即得到(甲基)丙烯酸聚乙二醇单酯。取样测反应酯化率,并向体系加入一定量的无水乙醇,再醚化一定时间得到浅黄色大单体粗产品。

[0024] 进一步地,通过将上述浅黄色粗产品溶于二氯甲烷中,用 10%的 NaOH 溶液洗涤、分液,重复 5-6 次,洗至水层为无色,以除去过量(甲基)丙烯酸单体及未参与反应的催化剂对甲苯磺酸和阻聚剂对苯二酚。再用饱和NaCl溶液洗涤、分液,重复3-5 次,以除去未反应的聚醚,减压蒸馏除去溶剂,得到聚乙二醇(甲基)丙烯酸酯。

[0025] 进一步地,由于丙烯酸酯基团相较于甲基丙烯酸酯基团更易反应,因此,所述不饱和和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯更优选为不饱和三聚氰胺丙烯酸酯。

[0026] 进一步地,所述碱可溶性共聚物树脂是由含酸官能团单体与非酸官能团单体共聚而成。

[0027] 其中所述的含酸官能团单体可以是一元羧酸,如:丙烯酸、甲基丙烯酸;二元羧酸,如:马来酸、富马酸、柠康酸;酸酐,如:邻苯二甲酸酐、马来酸酐、丁烯二酸酐、柠康酸。

[0028] 其中所述的非酸官能团单体可以是(甲基)丙烯酸烷基酯类,(甲基)丙烯酸羟基酯类和苯乙烯系化合物中的一种或多种。(甲基)丙烯酸烷基酯选自(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸异丙酯、(甲基)丙烯酸正丁酯、(甲基)丙烯酸异丁酯、(甲基)丙烯酸异辛酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸十八酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸乙酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸乙酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸丙酯、N,N-二甲基(甲基)丙烯酸丁酯、N,N-二乙基(甲基)丙烯酸丁酯中的一种或多种;(甲基)丙烯酸羟基酯选自(甲基)丙烯酸-2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸-2-羟基丙酯、(甲基)丙烯酸-4-羟基丁酯中的一种或多种;苯乙烯系化合物选自苯乙烯,(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯腈、 α -甲基苯乙烯中的一种或多种。

[0029] 进一步优选,所述碱可溶性共聚物树脂中可聚合单体为甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯和苯乙烯。从维持显影性考虑,甲基丙烯酸所占比例特别优选为15wt%以上。从抗蚀剂的储藏稳定性与解析性考虑,甲基丙烯酸所占比例特别优选为在30wt%以下。从抗蚀剂的分辨率、附着性、柔韧性与显影速度等综合性能考虑,特别优选甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、苯乙烯在碱可溶性共聚物树脂中的含量分别为:20-50wt%,20-40wt%,1-10wt%。

[0030] 进一步地,所述碱可溶性共聚物树脂可以通过目前公知的常规自由基聚合方法获得,可以是溶液聚合、悬浮聚合、乳液聚合、本体聚合。考虑到后期进一步制备干膜抗蚀剂的便捷性,一般采用自由基溶液聚合。具体合成过程如下:在加有碱可溶性聚合物树脂单体、溶剂与热引发剂的反应釜中,通过加热搅拌进行合成,也有一边在反应液中滴加原料混合液一边合成的方式。

[0031] 进一步地,上述溶液聚合所采用的有机溶剂可以是丙酮、丁酮、甲苯、二甲苯、乙醇、甲醇、异丙醇、乙二醇二甲醚等溶剂中的一种或者多种混合。上述热引发剂可以是过氧化苯甲酰或者偶氮二异丁腈中的一种或者两种混合。

[0032] 进一步地,所述碱可溶性共聚物树脂其酸值在90~350mgKOH/g树脂,重均分子量在30,000~200,000。若重均分子量过低,干膜抗蚀剂掩孔性能变差,若重均分子量过高则干膜分辨率显著降低,并且有显像时间变长的倾向。重均分子量用凝胶渗透色谱法(GPC)测定,通过使用标准聚甲基丙烯酸甲酯PMMA的校正曲线换算得到。作为优选的,酸值为115~175mgKOH/g,重均分子量为40,000~90,000。

[0033] 进一步地,所述分子结构中含有乙烯基不饱和键的化合物可以是,含有双酚A结构的(甲基)丙烯酸酯;聚乙二醇系二(甲基)丙烯酸酯;聚丙二醇系二(甲基)丙烯酸酯;聚环氧乙烷环氧丙烷系二(甲基)丙烯酸酯;(甲基)丙烯酸烷基酯;三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯;季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯;季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;二季

戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化二季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯;壬基酚(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化壬基酚(甲基)丙烯酸酯;苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯;烷氧基化苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯中的一种或多种。

[0034] 进一步优选,所述含有双酚A结构的(甲基)丙烯酸酯类化合物选自双酚A二(甲基)丙烯酸酯、乙氧化(丙氧化)双酚A二甲基丙烯酸酯、双酚A二缩水甘油醚二甲基丙烯酸酯,优选为双酚A二(甲基)丙烯酸酯中的一种或多种。

[0035] 作为优选,所述光聚合引发剂为安息香醚化合物、二苯甲酮及其衍生物、硫杂蒽酮系类化合物、蒽醌及其衍生物、噻吨酮系列化合物、六芳基双咪唑系列化合物中的一种或多种混合组成。

[0036] 进一步优选,所述安息香醚化合物选自安息香甲醚、安息香乙醚、安息香苯基醚中的一种或多种,二苯甲酮衍生物选自N,N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(米蚩酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮、4-甲氧基-4'-二甲基氨基二苯甲酮中的一种或多种;蒽醌衍生物选自2-乙基蒽醌、菲醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌中的一种或多种;六芳基双咪唑系列化合物为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、2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻氯苯基)-4,5-二(甲氧基苯基)咪唑二聚物、2-(邻氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物中的一种或多种混合组成。2,2',4-三(2-氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基-1,1'-二咪唑对抗蚀剂干膜分辨率与固化膜强度具有优异的性能,特别优选使用。

[0037] 所述的添加剂由染色剂、显色剂、增塑剂、消泡剂、阻聚剂、抗氧化剂中的一种或者多种按照任意配比混合组成。

[0038] 作为优选,所述的染色剂由酞青绿、孔雀绿、亮绿、甲基紫、结晶紫、甲基绿、维多利亚蓝B、碱性绿、罗丹明B、甲基橙等其中一种或多种按照任意配比组成。

[0039] 作为优选,所述的显色剂选自戊基溴、亚乙基二溴、苜基溴、二溴甲烷、三溴甲基苯基砷、三氯乙酰氨、戊基碘、六氯乙烷中的一种或多种。

[0040] 作为优选,所述的增塑剂选自邻苯二甲酸系化合物或磺酰胺系化合物。

[0041] 进一步优选,所述的增塑剂选自邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二苯基酯、对甲苯磺酰胺中的一种或多种。

[0042] 作为优选,所述的阻聚剂选自对甲氧基苯酚、氢醌、连苯三酚、叔丁基邻苯二酚、N-亚硝基苯羟胺铝盐中的一种或多种。

[0043] 进一步地,为了便于生产,将上述感光树脂组合物内所有组分都溶解到有机溶剂中分散均一,形成固含为35%-50%的混合物,所述溶剂为乙醇和丁酮、丙酮中的一种或者多种混合组成。

[0044] 进一步地,上述混合物粘度在25℃时为1000-8000mpa.s其生产涂布效果最佳。

[0045] 本发明的有益效果是:本发明利用在感光树脂组合物内添加不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸酯,三嗪环稳定的六元环结构增强其化学稳定性,同时在光聚合主链上引入氨基增强其对覆铜基材表面的结合力。此外通过对三聚氰胺的改性引入聚乙二醇链也有助于增强干膜抗蚀剂的柔韧性与亲水性,进一步提升了掩孔性能与显影速度,从而拓宽了DFR的应用范围。所制得的干膜抗蚀剂不仅有高解析和密合性,而且具备良好的抗镀性和掩孔性能,从而可以大大提升PCB生产良率和效率。

具体实施方式

[0046] 以下是对本发明的较佳实施例及比较例进行说明,对本发明的技术方案作进一步的描述,但下述实施例只是本发明中的较佳实施实例而非限制本发明。

[0047] 1、合成碱可溶性共聚物树脂

[0048] 利用自由基溶液聚合制备,包括以下步骤:

[0049] 将甲基丙烯酸MAA,甲基丙烯酸甲酯MMA,丙烯酸丁酯BA,苯乙烯ST按照一定的质量配比混合均匀,加入引发剂AIBN与丁酮,搅拌溶解,通过蠕动泵向氮气保护、装有冷凝回流装置的三颈烧瓶加入约35%质量分数的混合溶液,油浴升温加热至80℃,搅拌反应1h后缓慢滴加剩余混合溶液,在3h内加完。继续保温反应4h后,升温至90℃,分两次补加溶解少量引发剂的丁酮溶液,两次间隔为1h,滴加完毕后保温搅拌3h,结束反应,得到碱溶性树脂。

[0050] 根据MAA,MMA,BA,ST的质量配比不同得到A1、A2、A3共聚单体,及其相应的不同性能的干树脂(干树脂为扣除溶剂后的树脂)如表1:

[0051] 表1:A1~A3共聚单体及相应碱可溶性树脂性能表

共聚单体	A1	A2	A3
MAA/MMA/BA/ST 质量比	19/50/28/3	23/45/27/5	26/40/24/10
[0052] 重均分子量 Mw	65,000	70,000	80,000
分子量分布	1.85	1.94	1.75
固含	40%	40%	40%
酸值 (mgKOH/g)	123.8	149.9	169.5

[0053] 2、配制感光树脂组合物,按照下述表2的质量配比方案,将各个组分按照配比混合,加入丁酮和乙醇,通过高速分散机高速搅拌,使各个组分充分混匀至完全溶解,配制成固含为35%的感光树脂组合物。

[0054] 表2:感光树脂组成物成分质量配比表

成分(重量份)		实施例					比较例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
碱溶性共聚物树脂 (A)	A-1	45	65							20		
	A-2			55	63		55	55			80	
	A-3					55			35			
烯属光聚合 性不饱和 和单体 (B)	乙烯基不 饱和键的 化合物	B-1	15	20	16	17	12	16		33	31	5
		B-2	15	8	15.3	15.6	8.8	25.4		27	21	2
	不饱和三 聚氰胺 (甲基) 丙烯酸	B-3	20	4	10				20	1	11	5
		B-4				2			11		7	4.5
		B-5					20		10		5.5	
光引发剂(C)		D-1	2.5	2.1	2.5	1.5	2	2.5	2	2.5	2.6	2
		D-2	1	0.5	0.5	0.5	1.5	0.5	1.5	1	1.5	1
添加剂(D)		E-1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
		E-2	0.9	0.2	0.5	0.2	0.5	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3
		E-3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
		E-4	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09	0.09

[0056] 上述B-1、B-2、B-3组分共同组成(B)组分,其中:

[0057] B-1为双酚A二甲基丙烯酸酯(美国沙多玛);

[0058] B-2为聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(美国沙多玛);

[0059] B-3为三聚氰胺三聚乙二醇(400)丙烯酸酯;

[0060] B-4为三聚氰胺三(甲基)丙烯酸羟乙酯;

[0061] B-5为三聚氰胺三己内酯丙烯酸酯。

[0062] 上述D-1、D-2组分共同组成(D)组分,其中:

[0063] D-1为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);

[0064] D-2为9-苯基吡啶(上海梯希爱化工);

[0065] 上述E-1、E-2、E-3、E-4组分共同组成(E)组分,其中:

[0066] E-1为孔雀石绿(上海梯希爱化工);

[0067] E-2为三溴甲基苯基砷(上海梯希爱化工);

[0068] E-3为对甲苯磺酰胺(上海梯希爱化工);

[0069] E-4为对苯二酚(百灵威化学)。

[0070] 3、制备感光干膜抗蚀剂,使用涂布机选择合适的线棒与涂布速度将表2所制备的感光树脂组合物溶液涂布于14-17 μm 的PET薄膜上,置于烘箱中干燥8min。冷却后使用热橡胶压辊,在一定的压力与温度下热贴合18 μm 厚度的PE膜,从而得到光敏性树脂组合物厚度为38 μm 的感光干膜抗蚀剂。

[0071] 性能评价

[0072] 测试实施例与比较例:

[0073] 将实施例与对比例感光干膜抗蚀剂,使用38 μm 厚的感光性树脂厚来评价密合性与分辨率。

[0074] 【贴膜】: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1.5 m/min,标准压力下热贴合。

[0075] **【曝光】**:使用志圣科技M-522型曝光机进行曝光,使用stouffer 21格曝光尺进行光敏性测试。

[0076] **【显影】**:显影所选择菲林片线宽/线距从10 μ m逐渐增加到100 μ m;显影液为1%wt碳酸钠水溶液,显影温度为30℃,显影压力为1.8 bar,显影速度为1.5 m/min,显影机型号为远苏科技XY-430。将未曝光部分的抗蚀剂层完全溶解需要的最少时间作为最小显影时间。

[0077] **【分辨率评价】**

[0078] 利用加热压辊在铜板上进行层叠感光树脂组合物。在此,利用具有曝光部分和未曝光部分的宽度为1:1(10~100 μ m)的布线图案的掩模进行曝光,用显影去除时间的1.5倍显影后,利用放大镜进行观察抗蚀剂图案,通过能完全除去未曝光部分,并且线条不出现扭曲、缺损而残留的线宽的最小值来评价分辨率,该数值越小,则表示分辨率越好。

[0079] **【密合性的评价】**

[0080] 利用Line/Space=n/400 μ m(n范围从15到51,每次递增3)的等线距、不同线宽布线图案的光掩模进行曝光显影,水洗烘干后,利用放大镜进行观察抗蚀剂图案,通过能完全除去未曝光部分,并且线条不出现扭曲、缺损而残留的线宽的最小值来评价密合性,该数值越小,则表示密合性越好。

[0081] **【掩孔能力评价】**

[0082] 在除去所制造的感光干膜抗蚀剂的PE膜后,利用加热压辊在直径6mm的三连孔(16 \times 6mm)、四连孔(21 \times 6mm)的多孔板上进行层叠干膜。在此,利用具有较孔径宽0.2mm的掩模进行曝光,用最小显影时间的2倍显影后,测试干膜的掩孔性能,每次测试100个孔,统计破孔率。

[0083] **【抗电镀评价】**

[0084] 40℃条件下,将显影后的基板放置在10%酸性除油液中浸泡10 min后,水洗5min,经过过硫酸钠微蚀后,利用10%硫酸水溶液室温下浸泡2 min。再将基板浸入预先配置好的镀铜液中,电流密度2 ASD,电镀70 min;再在10%硫酸水溶液室温下浸泡2 min,将基板浸入预先配置好的镀锡液中,电流密度1ASD,电镀10min。水洗后用3%wt NaOH退膜液除固化的抗蚀剂,烘干后利用400倍高分辨率扫描电镜观察电镀线路,有无渗镀情况发生;

[0085] 明显渗镀:C;

[0086] 轻微渗镀:B;

[0087] 无渗镀:A;

[0088] **【评价结果】**

[0089] 实施例与比较例的评价结果如表3所示。

[0090] 表3:实施例与比较例评价结果表

[0091]

评价项目		实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5
分辨率/ μm		35	45	40	40	35
密合性/ μm		39	39	36	36	36
掩孔性	三联孔破孔率%	1	0	0	0	0
	四联孔破孔率%	2	1	0	1	2
最小显影时间/s		20	23	22	2	20
抗电镀性能		A	A	A	A	A
评价项目		比较例1	比较例2	比较例3	比较例4	比较例5
分辨率/ μm		50	60	50	65	70
密合性/ μm		45	55	45	70	65
掩孔性	三联孔破孔率%	3	8	3	30	20
	四联孔破孔率%	5	10	6	40	25
最小显影时间/s		25	27	25	20	35
抗电镀性能		C	C	B	C	C

[0092] 如表3所示,实施例1-5,使用本发明方案的感光树脂组合物所制备的干膜光致抗蚀剂具有良好的分辨率、密合性之外,在掩孔性能、抗电镀性能与显影速度方面更显优势,获得了良好的综合性能。其中,比较例1中不含不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸,其掩孔性能与抗电镀性能偏差,且显影时间偏长;比较例2中,仅仅含有不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸作为光聚合单体其综合性能也较差。比较例3中,虽然含有不饱和三聚氰胺(甲基)丙烯酸组分,但其含量过低,无法起到提升掩孔与抗镀性能。合适的树脂含量对抗蚀剂性能展现起着促进作用,而比较例4和5,由于树脂含量极低和极高,对抗蚀剂的整体效果呈现产生了负面效果。

[0093] 综上,使用本发明方案的感光性树脂组合物及干膜光致抗蚀剂,对于提高印刷电路板制造的产品良率和生产效率是有利的,具有很好的工业利用性。