



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114815508 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 29

(21) 申请号 202210757464.1

(22) 申请日 2022.06.30

(71) 申请人 杭州福斯特应用材料股份有限公司  
地址 311300 浙江省杭州市临安区锦北街  
道福斯特街8号

(72) 发明人 朱薛妍 李伟杰 韩传龙 傅明  
陈涛

(74) 专利代理机构 杭州钤韬知识产权代理事务  
所(普通合伙) 33329  
专利代理师 安佳伟 赵杰香

(51) Int. Cl.  
G03F 7/09 (2006.01)  
H05K 3/06 (2006.01)

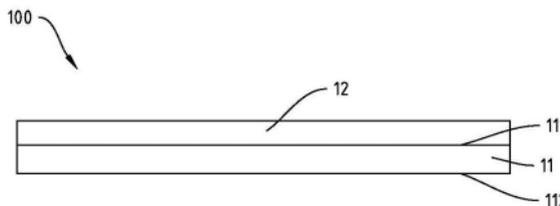
权利要求书1页 说明书12页 附图2页

(54) 发明名称

感光干膜抗蚀剂层压体和线路板

(57) 摘要

本发明属于电子材料技术领域。本发明公开了一种感光干膜抗蚀剂层压体,其包括:支撑层,包括第一面和第二面;抗蚀剂层,设于支撑层的第一面,抗蚀剂层包括抗蚀剂;第一面与抗蚀剂层之间具有第一剥离强度,第二面与抗蚀剂层之间具有第二剥离强度,第一剥离强度大于第二剥离强度;支撑层满足,第二面与抗蚀剂层剥离后,第二面上抗蚀剂的残留量小于等于0.01wt%。本发明采用不包含保护层的感光干膜抗蚀剂层压体,解决了保护层缺陷引起的抗蚀剂层质量问题,并且可以降低成本,缩减覆盖保护层工艺;本发明对支撑层远离抗蚀剂层的一面进行改性,使感光干膜抗蚀剂层压体进行收卷时抗蚀剂层不会发生粘连损坏,轻易地将抗蚀剂层从卷中释放开进行贴膜。



1. 一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于,包括:  
支撑层,包括第一面和第二面;  
抗蚀剂层,设于所述支撑层的所述第一面,所述抗蚀剂层包括抗蚀剂;  
所述第一面与所述抗蚀剂层之间具有第一剥离强度,所述第二面与所述抗蚀剂层之间具有第二剥离强度,所述第一剥离强度大于所述第二剥离强度;  
所述支撑层满足以下条件:  
取两个尺寸为 $1\text{m}\times 0.8\text{m}$ 的所述支撑层记为支撑层A和支撑层B,所述支撑层A的所述第一面上以 $250\text{cm}/\text{min}$ 的涂布速度均匀涂布所述抗蚀剂,所述抗蚀剂烘干后形成 $38\mu\text{m}$ 厚的所述抗蚀剂层;所述支撑层B的第二面与所述抗蚀剂层相对并在 $65^\circ\text{C}$ 温度和 $0.4\text{mPa}$ 压力下贴合形成“支撑层A+抗蚀剂层+支撑层B”的组合物,将所述组合物在温度 $23^\circ\text{C}$ 相对湿度55%的无尘室中静置1h;在温度为 $23^\circ\text{C}$ 、剥离角度为 $180^\circ$ 和剥离速度为 $1.0\text{m}/\text{min}$ 的条件下将所述支撑层B剥离,所述支撑层B的所述第二面上的所述抗蚀剂的残留量小于等于 $0.01\text{wt}\%$ ;其中,所述抗蚀剂的残留量由以下公式计算而得,残留量 $=w1/w2\times 100\%$ ,w1为完全剥离后支撑层B第二面上残留的抗蚀剂的质量,w2为烘干后抗蚀剂的总质量。
2. 根据权利要求1所述的一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于:  
所述第一剥离强度与所述第二剥离强度之间的比值为大于等于1.5且小于等于22。
3. 根据权利要求1所述的一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于:  
所述第一剥离强度为大于等于 $30\text{mN}/\text{cm}$ 且小于等于 $170\text{mN}/\text{cm}$ ,所述第二剥离强度为大于等于 $5\text{mN}/\text{cm}$ 且小于等于 $60\text{mN}/\text{cm}$ 。
4. 根据权利要求1所述的一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于:  
所述第一面具有第一水接触角,所述第二面具有第二水接触角;所述第一水接触角小于等于所述第二水接触角。
5. 根据权利要求4所述的一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于:  
所述第二水接触角为大于等于 $90^\circ$ 且小于等于 $130^\circ$ 。
6. 根据权利要求1所述的一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于:  
所述第二面包括疏水改性化合物,所述疏水改性化合物包括硅酮系脱模剂或醇酸树脂系脱模剂中的至少一种,所述硅酮系脱模剂包括硅油型离型剂、聚乙烯醇接枝聚硅氧烷聚合物或二氧化硅溶胶中的至少一种。
7. 根据权利要求6所述的一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于:  
在所述第二面上设置所述疏水改性化合物前,所述第二面为等离子体处理面。
8. 根据权利要求1所述的一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于:  
所述支撑层的透光率大于等于80%。
9. 根据权利要求1所述的一种感光干膜抗蚀剂层压体,其特征在于:  
所述支撑层包括PET膜、PC膜或PAR膜中的一种。
10. 一种线路板,其特征在于:  
所述线路板制备过程中使用了如权利要求1至9任一所述的感光干膜抗蚀剂层压体。

## 感光干膜抗蚀剂层压体和线路板

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电子材料技术领域,尤其是涉及一种感光干膜抗蚀剂层压体和线路板。

### 背景技术

[0002] 在印刷线路板的生产过程中,必不可少地需要使用到感光干膜抗蚀剂。传统感光干膜抗蚀剂的结构可由下而上分为三层,分别为支撑层、抗蚀剂层和保护层。

[0003] 保护层与抗蚀剂层的结合力充分小于支撑层与抗蚀剂层的结合力,从而可以确保保护层可以容易地剥离,同时支撑层和抗蚀剂层粘结良好、保护层表面基本不含抗蚀剂层残留物,因此商品化感光干膜抗蚀剂一般优选使用聚乙烯或者聚丙烯薄膜作为保护层。

[0004] 但本申请发明人在实现本申请实施例中发明技术方案的过程中,发现上述技术至少存在如下技术问题:

在使用聚乙烯作为保护层时,聚乙烯薄膜表面存在被称为鱼眼的缺陷,这些有时会通过干膜卷层间压力转印到中间层抗蚀剂层上。当鱼眼转印到抗蚀剂层上时,有时在层压时卷入空气而形成空隙,引起抗蚀图案的缺损。同样可以作为保护膜的聚丙烯PP薄膜虽然表面较为平滑,但是具有使有机物透过的性质,因此在光致抗蚀剂成卷保存的时候,有中间层感光树脂组合物透过聚丙烯PP薄膜附着在与PP膜接触的支撑层上,使用时有污染设备的风险。

### 发明内容

[0005] 本申请实施例通过提供一种感光干膜抗蚀剂层压体,解决了现有技术中感光干膜抗蚀剂中使用聚乙烯作为保护层时存在引起抗蚀图案缺损的问题,避免保护层缺陷引起的抗蚀剂层质量问题。

[0006] 本申请的一方面提供了一种感光干膜抗蚀剂层压体,包括:

支撑层,包括第一面和第二面;

抗蚀剂层,设于支撑层的第一面,抗蚀剂层包括抗蚀剂;

第一面与抗蚀剂层之间具有第一剥离强度,第二面与抗蚀剂层之间具有第二剥离强度,第一剥离强度大于第二剥离强度;

支撑层满足以下条件:

取两个尺寸为 $1\text{m} \times 0.8\text{m}$ 的支撑层记为支撑层A和支撑层B,支撑层A的第一面上以 $250\text{cm}/\text{min}$ 的涂布速度均匀涂布抗蚀剂,抗蚀剂烘干后形成 $38\mu\text{m}$ 厚的抗蚀剂层;支撑层B的第二面与抗蚀剂层相对并在 $65^\circ\text{C}$ 温度和 $0.4\text{mPa}$ 压力下贴合形成“支撑层A+抗蚀剂层+支撑层B”的组合物,将组合物在温度 $23^\circ\text{C}$ 相对湿度55%的无尘室中静置1h;在温度为 $23^\circ\text{C}$ 、剥离角度为 $180^\circ$ 和剥离速度为 $1.0\text{m}/\text{min}$ 的条件下将支撑层B剥离,支撑层B的第二面上的抗蚀剂的残留量小于等于 $0.01\text{wt}\%$ ;其中,抗蚀剂的残留量由以下公式计算而得,残留量 $=w_1/w_2 \times 100\%$ , $w_1$ 为完全剥离后支撑层B第二面上残留的抗蚀剂的质量, $w_2$ 为烘干后抗蚀剂的总质

量。

[0007] 进一步地,第一剥离强度与第二剥离强度之间的比值为大于等于1.5且小于等于22。

[0008] 进一步地,第一剥离强度为大于等于30mN/cm且小于等于170mN/cm,第二剥离强度为大于等于5mN/cm且小于等于60mN/cm。

[0009] 进一步地,第一面具有第一水接触角,第二面具有第二水接触角;第一水接触角小于等于第二水接触角。

[0010] 进一步地,第二水接触角为大于等于90°且小于等于130°。

[0011] 进一步地,第二面包括疏水改性化合物,疏水改性化合物包括硅酮系脱模剂或醇酸树脂系脱模剂中的至少一种,硅酮系脱模剂包括硅油型离型剂、聚乙烯醇接枝聚硅氧烷聚合物或二氧化硅溶胶中的至少一种。

[0012] 进一步地,在第二面上设置疏水改性化合物前,第二面为等离子体处理面。

[0013] 进一步地,支撑层的透光率大于等于80%。

[0014] 进一步地,支撑层包括PET膜、PC膜或PAR膜中的一种。

[0015] 本申请的另一方面还提供了一种线路板,线路板制备过程中使用了前述的感光干膜抗蚀剂层压体。

[0016] 本申请实施例中提供的技术方案,至少具有以下技术效果:

(1)由于采用了不包含保护层的感光干膜抗蚀剂层压体,解决了保护层缺陷引起的抗蚀剂层质量问题,并且可以降低成本,缩减覆盖及剥离保护层工艺;

(2)由于对支撑层远离抗蚀剂层的一面进行改性,使感光干膜抗蚀剂层压体进行收卷时抗蚀剂不会发生粘连损坏,轻易地将抗蚀剂层从卷中释放开进行贴膜。

## 附图说明

[0017] 图1为本申请一种实现方式中感光干膜抗蚀剂层压体的结构示意图;

图2为本申请一种实现方式中感光干膜抗蚀剂层压体收卷时的结构示意图;

图3为对比例2中感光干膜抗蚀剂层压体的结构示意图。

[0018] 图中:感光干膜抗蚀剂层压体100,支撑层11,第一面111,第二面112,抗蚀剂层12,保护层13。

## 具体实施方式

[0019] 为了使本领域的人员更好地理解本发明方案,下面将结合本发明实施方式中的附图,对本发明具体实施方式中的技术方案进行清楚、完整地描述。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申请。

[0020] 本申请实施例为解决现有技术感光干膜抗蚀剂层压体中保护层引起抗蚀图案缺损的问题,进而引起的抗蚀剂层质量问题,通过省略感光干膜抗蚀剂层压体中的保护层,同时对支撑层远离抗蚀剂层的一面进行改性处理,使感光干膜抗蚀剂层压体进行收卷时抗蚀剂不会发生粘连损坏,轻易地将抗蚀剂层从卷中释放开进行贴膜。现有技术中的感光干膜抗蚀剂层压体中,为确保在收卷过程中抗蚀剂层不与保护层发生粘连,通常采用聚乙烯或

聚丙烯材料作为保护层。在使用聚乙烯作为保护层时,保护层表面存在被称为鱼眼的凝胶,这些有时会通过干膜卷层间压力转印到中间层抗蚀剂层上。当鱼眼转印到抗蚀剂层上时,有时在层压时卷入空气而形成空隙,引起抗蚀图案的缺损。而在使用聚丙烯作为保护层时,保护层具有允许有机物透过的性质,在光致抗蚀剂成卷保存的时候,中间层感光树脂组合物透过聚丙烯薄膜附着在与聚丙烯膜接触的支撑层上,使用时有污染设备的风险。

[0021] 本申请的一种实现方式中提供了如图1所示的感光干膜抗蚀剂层压体100,其包括支撑层11,支撑层11包括第一面111和第二面112;抗蚀剂层12,设于支撑层11的第一面111,抗蚀剂层12包括抗蚀剂。第一面111与抗蚀剂层12之间具有第一剥离强度,第二面112与抗蚀剂层12之间具有第二剥离强度,第一剥离强度大于第二剥离强度;支撑层11满足以下条件:取两个尺寸为 $1\text{m}\times 0.8\text{m}$ 的支撑层11记为支撑层A和支撑层B,支撑层A的第一面111上以 $250\text{cm}/\text{min}$ 的涂布速度均匀涂布抗蚀剂,抗蚀剂烘干后形成 $38\mu\text{m}$ 厚的抗蚀剂层12;支撑层B的第二面112与抗蚀剂层12相对并在 $65^\circ\text{C}$ 温度和 $0.4\text{mPa}$ 压力下贴合形成“支撑层A+抗蚀剂层+支撑层B”的组合物,将组合物在温度 $23^\circ\text{C}$ 相对湿度55%的无尘室中静置1h;在温度为 $23^\circ\text{C}$ 、剥离角度为 $180^\circ$ 和剥离速度为 $1.0\text{m}/\text{min}$ 的条件下将支撑层B剥离,支撑层B的第二面112上的抗蚀剂的残留量小于等于 $0.01\text{wt}\%$ ;其中,抗蚀剂的残留量由以下公式计算而得,残留量 $=w_1/w_2\times 100\%$ , $w_1$ 为完全剥离后支撑层B第二面112上残留的抗蚀剂的质量, $w_2$ 为烘干后抗蚀剂的总质量。本申请实现方式中,感光干膜抗蚀剂层压体100包括支撑层11和抗蚀剂层12,而不包括现有技术感光干膜抗蚀剂层压体中包括的保护层。本申请实现方式中,支撑层11包括第一面111和第二面112,抗蚀剂层12的一侧为支撑层11的第一面111相互粘合在一起,在收卷前抗蚀剂层12的另一侧则不与其他任何结构接触,在感光干膜抗蚀剂层压体100收卷过程中,抗蚀剂层12与支撑层11的第二面112相互接触(如图2所示)。支撑层11的第二面112经过改性处理,第二面112与抗蚀层之间的粘结能力弱于第一面111与抗蚀剂层12之间的粘结能力。感光干膜抗蚀剂层压体100在收卷后,虽然抗蚀剂层12也会与第二面112在一定程度上发生粘连,但是由于第二面112与抗蚀剂层12的粘结能力较弱,在感光干膜抗蚀剂层压体100展开时,第二面112与抗蚀剂层12之间能够轻松剥离,并且不会对抗蚀剂层12产生损坏,能够保证剥离后抗蚀剂层12的完整性。感光干膜抗蚀剂层压体100在收卷状态时(如图2所示),抗蚀剂层12既与支撑层11的第一面111接触,抗蚀剂层12还与支撑层11的第二面112接触。在使用时,感光干膜抗蚀剂层压体100需要从收卷状态展开,第一剥离强度大于第二剥离强度时,即支撑层11的第二面112与抗蚀剂层12的剥离强度低于支撑层11的第一面111与抗蚀剂层12的剥离强度,展开时第二面112能够比第一面111更好的分离,保证展开过程的顺利。第一剥离强度大于第二剥离强度,保证支撑层11的第一面111与抗蚀剂层12不会发生脱落,同时保证支撑层11的第二面112与抗蚀剂层12能够完全剥离,保证感光干膜抗蚀剂层压体100在使用时的完好性,保证感光干膜抗蚀剂层压体100具有良好的使用效果。

[0022] 作为一种实现方式,第一剥离强度与第二剥离强度之间的比值为大于等于1.5且小于等于22。能够保证支撑层11的第一面111和支撑层11的第二面112具有较大的表面差异,保证支撑层11的第一面111能够与抗蚀剂层12具有更好的粘连效果,不会在感光干膜抗蚀剂层压体100展开过程中发生剥离,同时保证支撑层11的第二面112与抗蚀层之间的粘连效果较差,基本不会发生粘连,在感光干膜抗蚀剂层压体100展开过程中完整的剥离,保证

感光干膜抗蚀剂层压体100展开后具有更好的完整性,也保证感光干膜抗蚀剂层压体100的使用效果。

[0023] 作为一种实现方式,第一剥离强度为大于等于30mN/cm且小于等于170mN/cm,第二剥离强度为大于等于5mN/cm且小于等于60mN/cm。

[0024] 作为一种实现方式,第一面111具有第一水接触角,第二面112具有第二水接触角;第一水接触角小于等于第二水接触角。本申请的实现方式中,也可以对第二面112进行疏水性改性,使得第二面112相对于第一面111具有更好的疏水性,即第二面112的水接触角大于第一面111的水接触角。提升第二面112的疏水性能可以有效降低第二面112的表面能,能够削弱第二面112与抗蚀剂层12的结合能力。

[0025] 作为一种实现方式,第二水接触角为大于等于90°且小于等于130°。常规情况下,采用PET薄膜作为支撑层11的主体材料,PET薄膜的水接触角一般在40°-43°左右,而第二面112经过疏水改性后其水接触角在90°-130°之间为最优。若水接触角小于90°,抗蚀剂层12与第二面112的粘结能力过强,仍存在感光干膜抗蚀剂层压体100在展开过程中抗蚀剂层12与第二面112剥离不顺利且与第一面111发生剥离的情况。若水接触角大于130°,则疏水化程度过高,对支撑层11的透光度有一定影响,会导致感光干膜抗蚀剂层压体100使用过程中曝光不良,影响印刷电路板的质量。

[0026] 作为一种实现方式,第二面112包括疏水改性化合物,疏水改性化合物包括硅酮系脱模剂或醇酸树脂系脱模剂中的至少一种,硅酮系脱模剂包括硅油型离型剂、聚乙烯醇接枝聚硅氧烷聚合物或二氧化硅溶胶中的至少一种。支撑层11的第二面112疏水改性的主要方法是在第二面112上设置具有疏水功能的性能层,可以通过涂布、浸渍等物理涂敷方法第二面112上设置具有疏水功能的性能层,也可以通过化学接枝等化学改性方法在第二面112上设置具有疏水功能的性能层。具体地,疏水改性化合物可以是硅酮系脱模剂或醇酸树脂系脱模剂中的至少一种,硅酮系脱模剂可以为硅油型离型剂、聚乙烯醇接枝聚硅氧烷聚合物或二氧化硅溶胶中的至少一种。

[0027] 作为一种实现方式,在第二面112上设置疏水改性化合物前,第二面112为等离子体处理面。疏水改性时,需要具有疏水性能的材料附着至第二面112上,未经过处理的支撑层11表面与疏水材料之间也具有一定的附着性能,但是其附着能力相对还不是很好,在疏水材料附着至第二面112之前,预先对第二面112进行表面处理以增强第二面112与疏水材料之间的附着能力。具体的可以对第二面112进行等离子体处理,增强第二面112粗糙度,增强疏水材料在第二面112上的附着能力。特别是对于二氧化硅溶胶,对第二面112进行等离子体处理后,能够显著增加二氧化硅溶胶在第二面112上的附着能力。

[0028] 作为一种实现方式,支撑层11的透光率大于等于80%。本申请实现方式中,支撑层11的透光率大于等于80%。印刷线路板的生产刻蚀过程中,感光干膜抗蚀剂层压体100需要进行曝光处理,将相应的线路图刻蚀到覆铜板上。具体而言,感光干膜抗蚀剂一般可分为正性和负性,在曝光后,抗蚀层曝光部分可以溶解于显影液的为正性干膜抗蚀剂,反之,曝光部分发生聚合反应不溶解于显影液的为负性干膜抗蚀剂。在使用负性干膜抗蚀剂时,将抗蚀剂层12面对处理好的覆铜板,连同支撑层11一起利用热压辊热压于覆铜板上,然后将线路图的菲林底片或者图像覆盖于支撑层11上,利用紫外或者镭射激光对其进行曝光,从而使中间抗蚀剂层12发生光聚合反应。支撑层11的透光率大于等于80%,能够保证曝光处理的

顺利进行,同时保证曝光时支撑层11具有足够的曝光程度,确保所生产的印刷线路板具有较高的合格率。

[0029] 作为一种实现方式,支撑层11包括包括PET膜、PC膜或PAR膜中的一种。选择合适的支撑层11材料,使其自身对于抗蚀剂层12具有较好的粘结能力,同时经过处理后也能够保证支撑层11与抗蚀剂层12之间的粘结能力呈现较大的下降,也即能够实现支撑层11两侧对抗蚀剂层12的粘结能力具有较大的差异。其中,PET膜、PC膜或PAR膜中的一种能够实现上述目的。

[0030] 作为一种实现方式,抗蚀剂层12的厚度范围为10-60 $\mu\text{m}$ ,支撑层11的厚度范围为10-25 $\mu\text{m}$ 。支撑层11太厚透光率差,影响感光干膜抗蚀剂层压体100的解析度;支撑层11太薄,涂布抗蚀剂时会出现起皱现象。

[0031] 作为一种实现方式,抗蚀剂层12的组分包括碱溶性高分子粘结剂、光引发剂、光聚合性不饱和单体和添加剂。其中碱溶性高分子粘结剂占抗蚀剂总重的40-70wt%,光引发剂占抗蚀剂总重的0.1-10wt%,光聚合性不饱和单体占抗蚀剂总重的5-45wt%,添加剂占抗蚀剂的0.1-5wt%。

[0032] 作为一种实现方式,碱溶性高分子粘结剂至少由两种单体合成。第一类单体为具有至少含有3到15个碳原子的 $\alpha,\beta$ -不饱和的含有羧基的单体,可以是肉桂酸、巴豆酸、山梨酸、丙烯酸或甲基丙烯酸,其中以丙烯酸及甲基丙烯酸为较好。第二类单体为第一种单体所对应的酸酯。其中酯基部分可以是 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 的烷基,该烷基可以是直链或支链的含有羟基的 $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ 的烷基,该烷基可以是直链或支链的含有 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 烷基取代的苯基,该 $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ 的烷基可以是直链或支链的,该苯基可以是烷基单取代或多取代的。使用一种或者一种以上的第一类单体以及一种或者一种以上第二类单体合成碱溶性高分子粘结剂。通常地,在碱溶性高分子粘结剂中添加含有长侧链的单体可降低树脂Tg点,从而进一步提升干膜抗蚀剂的柔韧性。而添加含有苯环结构的单体可有效提升干膜粘结性能。碱溶性高分子粘结剂可以通过常规的自由基溶液聚合或者乳液聚合获得。为了使得溶液聚合有较好的传质和传热,避免局部爆聚产生凝胶,一般在碱溶性高分子粘结剂合成时,控制最终得到的树脂其固体含量份在30-50wt%之间。溶液聚合中可选择以下常见溶剂,包含但不限于丙酮、丁酮、乙醇、甲醇、正丁醇、异丙醇、环己烷、苯、甲苯或乙酸乙酯。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。碱溶性高分子粘结剂的重均分子量在30000-180000之间,更优地,选择45000-110000之间。该分子量可以由凝胶色谱仪(GPC)测定,使用标准的聚甲基丙烯酸甲酯PMMA作为校正标准物。通常地,选择低分子量的粘结剂树脂可一定程度地改善感光干膜抗蚀剂的显影速度、去膜速度以及解析度。选择较高分子量的粘结剂可一定程度提升附着性、掩孔性。

[0033] 作为一种实现方式,光引发剂可以是安息香醚化合物、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、噻吨酮系列化合物或六芳基双咪唑系列化合物中的一种或多种混合组成。安息香醚化合物选自安息香甲醚、安息香乙醚或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-叔丁基蒽醌或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)咪唑二聚物或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。

[0034] 作为一种实现方式,光聚合性不饱和单体可以是含有双酚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)丙烯酸酯或烷氧基化苯氧基乙基(甲基)丙烯酸酯中的一种或多种。

[0035] 作为一种实现方式,添加剂由染色剂、显色剂、增塑剂、消泡剂、阻聚剂或抗氧化剂中的一种或者多种混合组成。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或甲基橙中的一种或多种组成。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、戊基碘或六氯乙烷中的一种或多种。增塑剂选自邻苯二甲酸系化合物或磺酰胺系化合物。进一步地,增塑剂选自邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二苯基酯或对甲苯磺酰胺中的一种或多种。阻聚剂选自对甲氧基苯酚、氢醌、连苯三酚、叔丁基邻苯二酚或N-亚硝基苯羟胺铝盐中的一种或多种。

[0036] 作为一种实现方式,将碱可溶性高分子粘结剂、光引发剂、光聚合性不饱和单体和添加剂都溶解到有机溶剂中分散均一,形成固含量为35-50wt%的混合物,溶剂为乙醇和丁酮、丙酮中的一种或者多种混合组成。上述抗蚀剂层12的组合物粘度在25℃时为1000-8000mPa·s其生产涂布效果最佳。

[0037] 本申请的一种实现方式还提供了一种线路板,线路板的制备过程中使用了上述感光干膜抗蚀剂层压体。

[0038] 为了更好的理解上述技术方案,下面将结合具体的实施例对上述技术方案进行详细的说明。

[0039] 以下实施例与对比例中,抗蚀剂层胶液由以下配比和方法制得,

1. 抗蚀剂层配比如下表1所示。

[0040] 表1 抗蚀剂层配比

组分	质量/g
碱溶性高分子粘结剂	55
乙氧化双酚 A 甲基丙烯酸酯 (美国沙多玛)	20
聚乙二醇 (600) 二甲基丙烯酸酯 (美国沙多玛)	10
乙氧化三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (美国沙多玛)	7.55
2-苯氧基乙基甲基丙烯酸酯 (美国沙多玛)	4
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)	3
孔雀石绿(上海梯希爱化工)	0.04
三溴甲基苯基砒(上海梯希爱化工)	0.3
对甲苯磺酰胺(上海梯希爱化工)	0.01
对苯二酚(百灵威化学)	0.1

其中,碱可溶性高分子粘结剂由以下方法制得:

将23g甲基丙烯酸MAA,45g甲基丙烯酸甲酯MMA,27g丙烯酸丁酯BA,5g苯乙烯ST混合均匀,加入引发剂0.4gAIBN与100g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35wt%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35g,两次间隔为1h,滴加完毕后保温搅拌3h,结束反应,得到固含量为37wt%的碱溶性高分子粘结剂。用气相色谱法测试其单体转化率为99.2%,用GPC测试其中均分子量为95000。

[0041] 2. 配制抗蚀剂层胶液,按照表1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,配制成固含量为37wt%的抗蚀剂层胶液。

[0042] 实施例及对比例

实施例1-8及对比例1-2中感光干膜抗蚀剂层压体的具体结构和组成如下表2所示。

[0043] 表2 实施例及对比例中感光干膜抗蚀剂层压体的结构与组成

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 例 1	对比 例 2
支撑层类型	PET	PET	PET	PET	PET	PET	PC	PAR	PET	PET
支撑层厚度 ( $\mu\text{m}$ )	16	16	16	16	10	25	16	16	16	16
抗蚀剂层厚度 ( $\mu\text{m}$ )	38	38	38	38	60	10	38	38	38	38
保护层类型	/	/	/	/	/	/	/	/	/	PE
支撑层第二面 改性处理	涂覆 硅油	涂覆 聚乙 烯接 枝聚 硅氧 烷聚 合物	涂覆 二氧化 硅溶 胶	醇酸 树脂	醇酸 树脂	醇酸 树脂	醇酸 树脂	醇酸 树脂	/	/

上述实施例1-8中,感光干膜抗蚀剂层压体100如图1所示,包括支撑层11,支撑层11包括第一面111和第二面112,支撑层11的第二面112经过改性处理,抗蚀剂层12设于支撑层11的第一面111。

[0044] 其中支撑层11第二面112改性处理具体如下:

硅油改性:在支撑层11的第二面112涂敷一层硅油烘干后得到改性后的支撑层11,改性后支撑层11的厚度为 $16\mu\text{m}$ 。抗蚀剂层12设于支撑层11的第一面111。

[0045] 聚乙烯接枝聚硅氧烷聚合物改性:在支撑层11的第二面112涂敷一层聚乙烯醇接枝聚硅氧烷聚合物并烘干后得到改性后的支撑层11,改性后支撑层11的厚度为 $16\mu\text{m}$ 。

[0046] 二氧化硅溶胶改性:将支撑层11的第二面112在空气氛围中,以200W功率等离子体处理60s,采用浸渍提拉发镀膜方式将等离子体处理过的支撑层浸渍在质量分数为1wt%的二氧化硅 $\text{SiO}_2$ 溶胶(该溶液使用正硅酸乙酯TEOS为前驱体制备)中以 $1.0\text{mm/s}$ 速度提拉,再用清水清洗第一面111,最后烘干得到第二面疏水改性过的支撑层11。改性后支撑层11的厚度为 $16\mu\text{m}$ 。

[0047] 醇酸树脂改性:在支撑层11的第二面112涂敷一层醇酸树脂烘干后得到改性后的支撑层11。

[0048] 在感光干膜抗蚀剂层压体100制备过程中,抗蚀剂层12由上述抗蚀剂层胶液涂敷在支撑层11的第一面111制得并烘干,冷却后使用热橡胶压辊热卷合,得到感光干膜抗蚀剂层压体100。热卷合后的感光干膜抗蚀剂层压体100,如图2所示,第一面111朝内第二面112朝向外,第二面112与第一面111上的抗蚀剂层12的部分相互接触。

[0049] 对比例1

对比例1中采用如图1所示的采用两层结构的感光干膜抗蚀剂层压体100,其包括支撑层11和抗蚀剂层12,其中支撑层11不进行表面改性。

[0050] 对比例2

对比例2中采用如图3所示的现有技术中的三层结构的感光干膜抗蚀剂层压体

100,其依次包括支撑层11、抗蚀剂层12和保护层13,抗蚀剂层12由上述抗蚀剂胶液涂覆在支撑层11上烘干,冷却后使用热橡胶辊热贴合保护膜,得到感光干膜抗蚀剂层压体100。

[0051] 性能评估

样品制备:

【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1.5m/min,标准压力下热贴合。

[0052] 【曝光】:使用志圣科技M-522型曝光机进行曝光,使用stouffer 41格曝光尺进行光敏性测试。

[0053] 【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1wt%碳酸钠水溶液,显影温度为30℃,显影压力为1.8bar,显影速度为1.5m/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。

[0054] 【蚀刻】:酸性蚀刻,蚀刻液为CuCl<sub>2</sub>-盐酸-氯酸钠体系,铜离子浓度140g/L,比重1.3g/mL,酸度2N,蚀刻温度50℃,压力2.0kg/cm<sup>2</sup>,蚀刻速度为1.0m/min,蚀刻后水洗、烘干。

[0055] 【去膜】:碱性去膜,去膜液为NaOH,去膜温度50℃,压力1.5kg/cm<sup>2</sup>,去膜液浓度3-5wt%,去膜时间为最小去膜时间的1.5-2.0倍,去膜后水洗、烘干。

[0056] 样品性能评价:

按照上述样品制备方法,将实施例与对比例的感光干膜抗蚀剂层压体评价综合性能。

[0057] 【溶剂残留评价】

将裁剪好的感光干膜抗蚀剂层压体样品分别剥离支撑层和/或保护膜,投入到样品瓶中,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶解,利用福立气相色谱仪测试干膜溶剂残留,每个样品平行测试三次,取平均值。

[0058] 【分辨率评价】

利用加热压辊在铜板上进行层叠感光干膜抗蚀剂层压体。在此,利用具有曝光部分和未曝光部分的宽度为1:1(10-100μm)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。

[0059] 【密合性的评价】

利用Line/Space=n/400μm(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。

[0060] 【耐蚀刻性能】

★:无咬蚀;

\*:轻微咬蚀;

✱:严重咬蚀。

[0061] 【剥离强度的评价】

将抗蚀剂层胶液均匀地涂布于待测支撑层样品的表面,将样品放置于95°烘箱中烘干8min后获得38μm厚度抗蚀剂层的样品,对其进行裁剪将膜通过贴膜机贴在处理好的覆

铜板上,放置在无尘室中静置1h,温度23℃相对湿度55%,用美工刀裁成2.5cm宽、15cm长的长条,然后对2.5 cm宽的支撑层进行180°剥离,利用深圳三思纵横万能拉力机测试剥离强度,每个样品平行测试三次,取平均值。

**[0062] 【抗蚀剂残留量测试评价】**

取两个尺寸为1m×0.8m的支撑层记为支撑层A和支撑层B,支撑层A的第一面上以250cm/min的涂布速度均匀涂布抗蚀剂,抗蚀剂烘干后形成38μm厚的抗蚀剂层;支撑层B的第二面与抗蚀剂层相对并在65℃温度和0.4mPa压力下贴合形成“支撑层A+抗蚀剂层+支撑层B”的组合物,将组合物在温度23℃相对湿度55%的无尘室中静置1h;在温度为23℃、剥离角度为180°和剥离速度为1.0m/min的条件下将支撑层B剥离;其中,抗蚀剂的残留量由以下公式计算而得,残留量= $w_1/w_2 \times 100\%$ , $w_1$ 为完全剥离后支撑层B第二面上残留的抗蚀剂的质量, $w_2$ 为烘干后抗蚀剂的总质量。

**[0063] 【抗蚀剂层鱼眼缺陷评价】**

利用二次元观察每平方米抗蚀剂层平整度,将每平方米出现鱼眼等外观缺陷的频率进行计数。

- [0064] ⊕:每平米出现0-2次;  
○:每平米出现2-10次;  
※:每平米出现10次以上。

**[0065] 【水接触角评价】**

利用上海梭伦信息科技有限公司SL200B型接触角仪测试静态水接触角,将设备打开完成相应设置,吸取2μL纯水,顺时针旋转旋钮将针头向下移动,当液体接触到支撑层表面后,立即逆时针旋转旋钮将针头乡下移动,液体由于表面张力原因残留在支撑层表面,调整水平线位置,软件自动进行测试及数据分析,获得静态水接触角。

**[0066] 【支撑层第二面改性层稳定性评价】**

将改性后的支撑层第二面和未改性的支撑层第一面按照15cm×15cm大小面对面相互重叠,插在相同大小的两块覆铜板之间,并且在上面放置85kg的砝码增加接触压力,保持负荷压力2天,环境温度23℃,环境湿度55%。

[0067] 利用表面接触角测试仪器对未改性的支撑层第一面进行水(纯水)接触角测试。

- [0068] 水接触角变化值 $<5^\circ$ 则为优记作[√];  
水接触角变化值大 $\geq 5^\circ$ 且 $\leq 7^\circ$ 则为良记作[○];  
水接触角变化值 $>7^\circ$ 则为差记作[×]。

**[0069] 【透光率评价】**

利用Cary5000紫外分光光度计对支撑层透光率进行测试。在样品室装上带积分球的固体样品架,将固定阀扣上(下部),打开软件,建立透光率测试方法,将积分球外侧窗口用透光率用白板封住,样品窗空白,进行Baseline空白基线扫描,将固体薄膜贴在积分球样品窗(里侧)上,可用夹子固定住;点击START,选择保存路径、文件名字后开始测试,获得支撑层透光率数据。

**[0070] 【评价结果】**

实施例与对比例的评价结果如表3所示。所有的分辨率、密合性均在曝光格数为23格的条件下测得。

[0071] 表3 实施例1-8 及对比例1-2中感光干膜抗蚀剂层压体的性能

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 例 1	对比 例 2
支撑层透光率 (%)	82	90	85	86	92	80	90	90	88	88
溶剂残留 (wt%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.45	0.02	0.1	0.1	0.1	0.1
第二面剥离强度 (mN/cm)	10	15	13	12	8	18	12	12	45	/
第一面剥离强度 (mN/cm)	45	45	45	45	170	30	45	45	45	45
剥离强度比	4.5	3.0	3.5	3.8	21.3	1.7	3.8	3.8	1.0	/
第一面水接触角 (°)	42	42	42	42	42	42	42	42	42	42
第二面水接触角 (°)	100	95	125	115	115	115	115	115	42	42
抗蚀剂残留量 (wt%)	0.007	0.01	0.003	0.005	0.004	0.005	0.005	0.005	0.20	0.21
鱼眼缺陷	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	⊕	/	⊙
支撑层第二面改性 层稳定性评价	○	√	√	√	√	√	√	√	/	/
能量 (mJ)	35	30	33	30	40	20	30	30	30	30
分辨率 ( $\mu\text{m}$ )	40	40	40	40	50	30	40	40	40	40
密合性 ( $\mu\text{m}$ )	35	35	35	35	40	35	35	35	35	35
蚀刻性	★	★	★	★	★	★	★	★	●	★

如表3所示,通过比较实施例1-8和对比例1-2,通过对支撑层一侧进行疏水改性,降低其表面能,改性后在第一面涂布抗蚀剂胶液,随后进行自收卷,其剥离性能良好,即可达到与常规保护膜保护的干膜卷一样的剥离效果,并且获得无缺陷的抗蚀剂层进行后续工序。而对比例1,可明显看出,未对支撑层进行疏水改性后直接进行自收卷后,由于中间抗蚀剂层与两侧结合力相同,无法顺利地从一侧剥离,剥离性能差,随机粘合在两侧,导致抗蚀

剂层破损,无法得到完整的抗蚀剂图案。从实施例1-8见,支撑层第二面改性后其透光度变化不大从而保证了曝光速度。实施例5和6可知,不同溶剂残存条件下,抗蚀剂层对第一面剥离度不同,即使实施例6在0.05wt%溶剂残存条件下,第一面剥离强度为30mN/cm下,通过第二面改性也可达到相应剥离性能,且不改变抗蚀剂本身解析附着和耐蚀刻性。从表中实施例2-8可知,通过相应的疏水改性手段,其改性面稳定性较佳,不易脱落,不易与抗蚀剂结合从而影响抗蚀剂性能。此外,从鱼眼缺陷出现频率角度,通过疏水改性支撑层,可有效避免使用了PE膜鱼眼缺陷。与对比例2相比,实施例1-8无需使用保护膜,大大节省了覆盖和剥离保护膜的工序,且降低了成本。

[0072] 综上,使用本发明方案的双层结构干膜抗蚀剂,对于一定程度降低干膜抗蚀剂成本,缩减收卷时覆盖保护膜工序,降低保护膜带来鱼眼缺陷风险,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。

[0073] 应当理解的是,对于本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,而所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

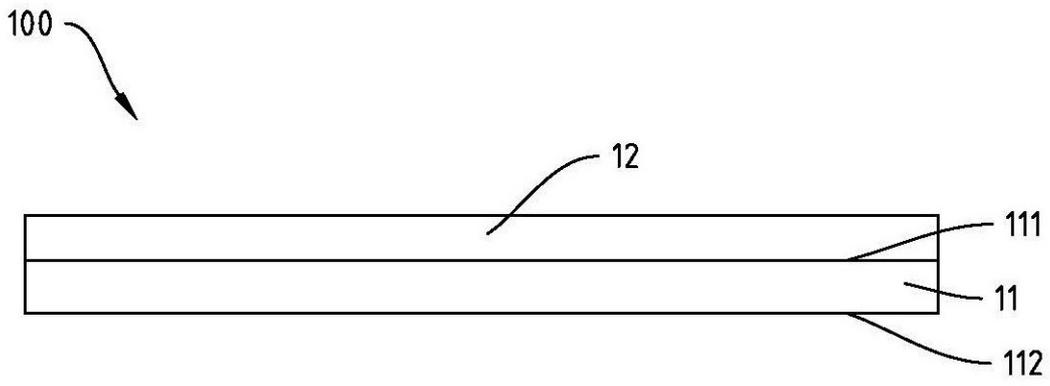


图1

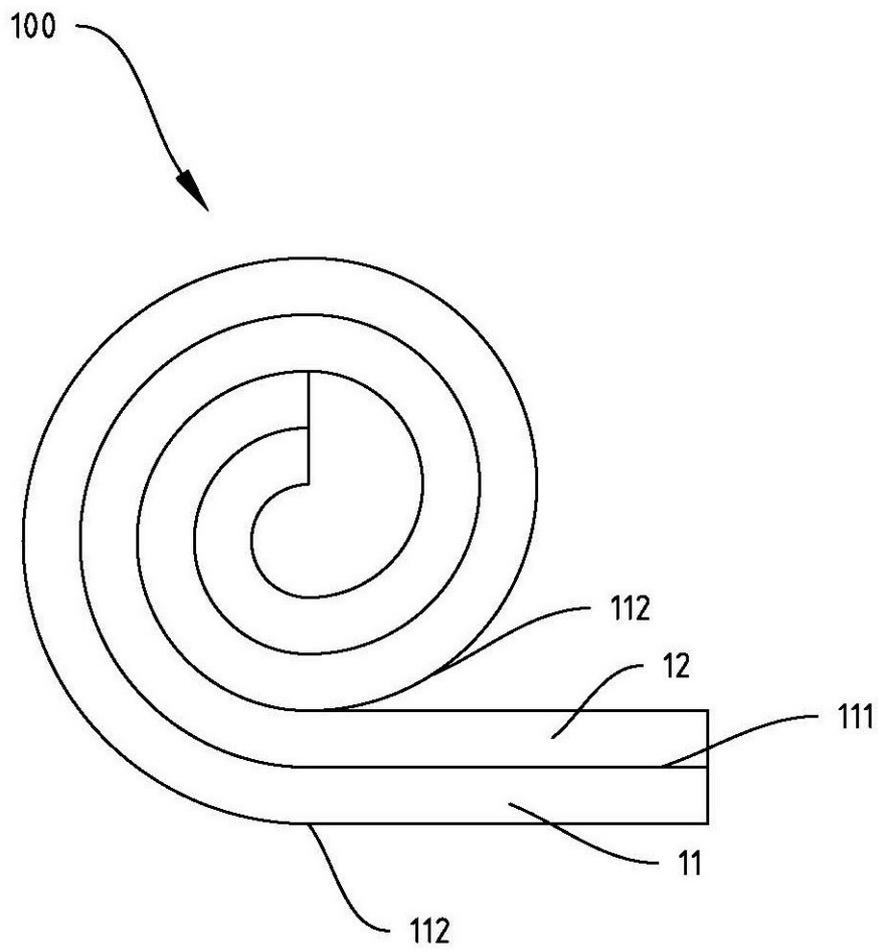


图2

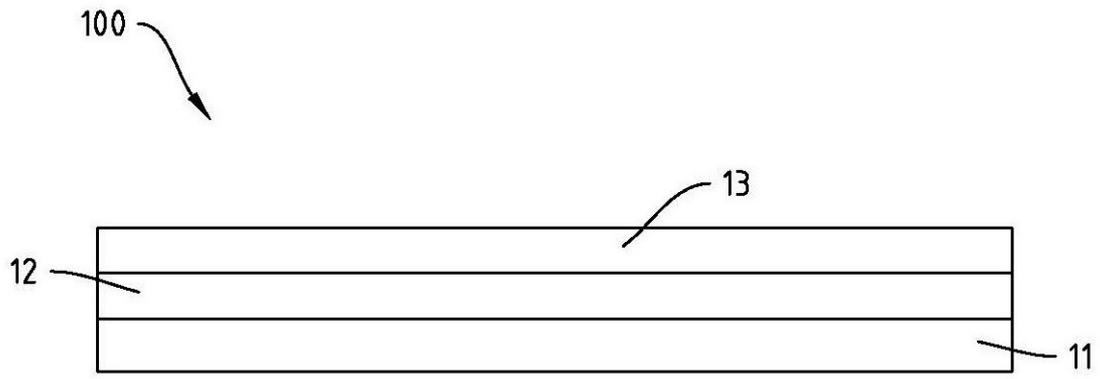


图3