

PCB 水性光阻劑的研究 A Study of Waterborne Photoresists for Use in Manufacture of Printed Circuit Boards

高振育 孫長春 陳積德 蕭琿琿

J. Y. Kau, Chang Chun Sun, Chi-Teh Chen, Cheng Cheng Hsiao

黎明技術學院數位多媒體系

Department of Digital Multimedia Technology, Lee-Ming Institute of Technology

摘 要

以往所使用的光阻劑大都為溶劑型的光阻劑，在使用的過程中，溶劑會逸散或是揮發而造成環境污染。本研究開發 PCB 用水性液態負型光阻劑，以沉澱共聚合之方式合成 NVP (N-vinyl- pyrrolidone)、與 MAA (Methacrylic acid) 共聚合之樹脂，利用具有環氧乙烷基之 GMA (Glycidyl methacrylate) 與樹脂反應而導入雙鍵成為感光基，以此親水性感光樹脂與感光液做配方評估，以 0% 至 0.1% Na_2CO_3 水溶液顯影後，經由配方評估測試：具有優良水分散性及儲存安定性，合成之感光高分子完全以水為溶劑，曝光能量僅需 $120\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，解析度可達 2mil，利於印刷電路板之應用製作，具有產業上利用價值。

關鍵詞：水性光阻劑、水溶性樹脂、印刷電路板、黃光製程

Abstract

The earliest photoresists were solvent-borne and solvent developable. The aqueous developable resists represented an advance in reducing solvent emissions in the printed circuit board manufacturing plant and the environment in general. The present study is directed to negative-acting photoimageable compositions such as those used as photoresists used to form printed circuit boards. The photoimageable compositions utilize a binder polymer which is synthesized with NVP (N-vinyl- pyrrolidone) and MAA (Methacrylic acid) by precipitation copolymerization. Poly(N-vinyl pyrrolidone -co-methacrylic acid) is reacted with GMA (Glycidyl methacrylate) to increase the photo-sensitive ability. The ratio of the photo co-initiator and reactive monomers were adjusted to produce the optimally available resist recipes. The waterborne photoresist has a fine line and space pattern 2mil under less than 0.1 wt% Na_2CO_3 developing condition. It is



concluded that the photoimageable composition exhibits high-sensitivity, high-resolution, excellent water dispersibility and good storage stability. In environmental concerns, our works have developed waterborne photoresist in the manufacture of printed circuit boards successfully.

Key Words: Waterborne Photoresist, Watersoluble Polymer, PCB,
Photolithography



1. 前言

印刷電路板(Printed Circuit Boards)隨著電子元件系統產品及電子構裝技術不斷進步及技術要求下，朝向高密度配線、薄形化、高電氣特性、尺寸安定性、細線化及低價格化等方向發展。其中為達到高解析線路的要求，光阻劑特性是重要的因素之一。為了符合未來細線路的需求，傳統的網印方式來製造線路的製程，已無法滿足要求，而乾膜光阻則有低成本與細線路之間有密接不良的缺點。而液態型光阻則以液態方式塗佈在印刷基材上，其優點為可完全密著於線路間，具有高解析度，且成本較乾膜型光阻低，因此濕膜光阻劑應該是目前最佳的考慮材料。近幾年來的環保意識高漲，限制有機溶劑的使用以避免對人體或是環境造成危害。以往所使用的光阻劑大都為溶劑型的光阻劑，亦即光阻劑中含有大多數的 VOC (volatile organic compound) 為溶劑，在使用的過程中，溶劑會逸散或是揮發，造成環境污染且極易危害操作人員的生命及健康。因此，對於水性液態光阻劑的研究開發，取代以往的含 VOC 光阻劑的鹼液顯像型光阻劑(alkali-developable)，勢必成為未來的新趨勢。

1.1 水性光阻原理介紹

利用水性感光高分子與光起始劑光敏劑和反應性單體混合均勻後配製成印刷電路板用水性光阻劑。一般感光製程步驟為(1)光阻塗佈(2)預熱乾燥(3)曝光(4)顯影(5)蝕刻(6)去光阻等步驟。曝光區域經由光起始聚合反應後將樹脂硬化而成像，未曝光區部份則由顯影劑溶解除去如圖 1 所示。

1.2 感光反應機制

負型光阻是一種光硬化型的感光性高

分子組成物，在曝光時對光產生變化的成份有二種。一為光起始劑(photo-initiator)、另一為不飽和單體，其反應機構如圖 2 所示。光起始劑在接受光子的能量之後，受到激發而產生自由基(free radical)，此自由基再與不飽和單體反應成交聯網狀結構，此結構對顯影液不溶，但未曝光部分被顯影液溶解，這種對曝光產生硬化後而有溶解度差異的光阻系統稱之為負型光阻劑。

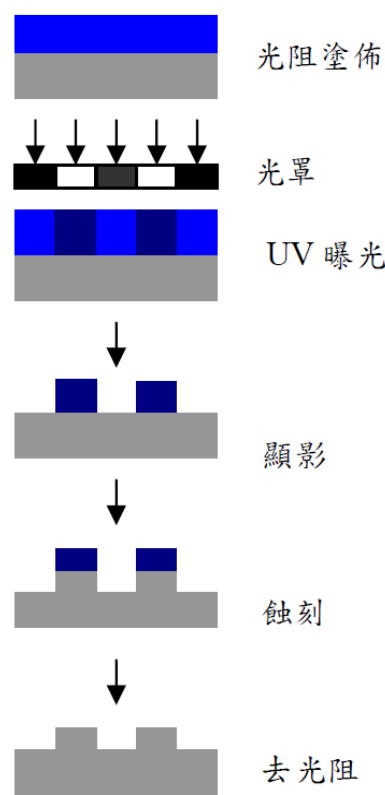


圖 1 負型光阻製程

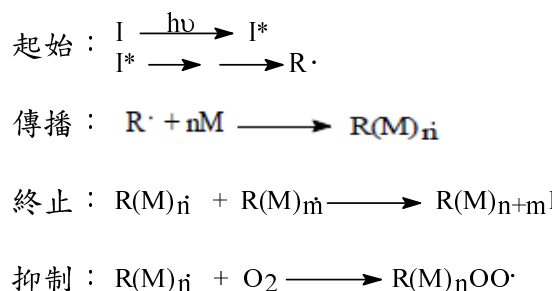
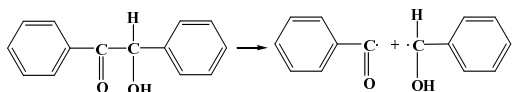


圖 2 光聚合反應機構



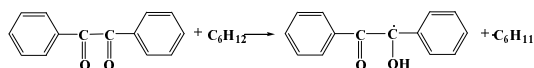
一般光起劑的反應行為大概分為下列幾個方式：

(1)開裂型 Fragmentation reaction :



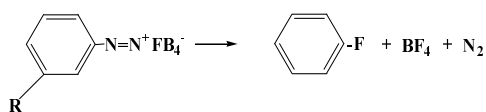
benzoin 在接受 UV 照射會分裂兩個自由基，此兩個自由基可以引發光聚合性之雙鍵而產生聚合反應(Norrish type I 反應)。

(2)奪取氫型 Hydrogen abstraction



分子吸光後，處在激態時再由 monomers 或其他 UV resin (RH)吸收一個 H 原子後形成 R. 自由基的反應，例如 benzil 在接受 UV 照射時，奪取其他化合物之氫原子而產生自由基，此兩自由基亦可以引發光聚合性之雙鍵而產生聚合反應。

(3)離子反應型 Ionic initiation



Allyldiazonium 之氟硼酸鹽在接受 UV 照射分解後可產生三氟化硼，這類三氟化硼對於環氧化物會產生陽離子聚合反應。

2. 實驗過程

光阻劑的組成物主要有(1)感光樹脂、(2)光起始劑、(3)反應性單體、(4)染料、(5)filler、(6)其他添加劑(平坦劑、消泡劑...等等)，一般負型光阻劑之基本組成測試

配方如表 1 所列。

光阻劑組成中的感光樹脂選用以共聚合之方式所合成之水性感光高分子 (VP-MA)-GMA，其中以 MA (Malic anhydride)，VP(N-vinyl-2pyrroldione)，為單體進行共聚合。利用具有環氧乙烷基之 GMA (Glycidyl methacrylate)與樹脂反應而導入雙鍵成為感光基，以此親水性感光樹脂與感光液(反應性單體 SR-454、光起始劑 907、光敏感劑 ITX、Acetone)做配方評估，測試配方如表 1 所示。

表 1 測試配方

光阻劑組成	Wt%
Resin	22.6
Reactive monomer	13.7
Irgacure907	4.5
2-Isopropylthioxanthone	1.6
Acetone	5.6
H ₂ O	52.0

3. 結果與討論

表 2 合成 VP-MAA-GMA 樹脂

樹脂編號	VM0120	VM0110	VM0105
(VP/MAA) mole ratio	1/20	1/10	1/5
Conversion (%)	98.8	94.1	93.5
Tg (°C)	112.2	106.5	93.8
Mw	1.0 x 10 ⁵	1.6 x 10 ⁵	--
GMA 反應程度%	38	32	24



合成親水性感光樹脂 VP-MAA -GMA 之檢驗測試性質如表 2 所示。測試配方利用塗佈棒塗佈於銅箔基板上，置入 70°C 之烘箱中烘乾 10 分鐘之後，在紫外線光源照射後，於 30°C 0-1wt % Na₂CO₃ 水溶液中顯影 60 秒後，利用 Stouffer 21 step guide 中觀察整體光阻劑的感光度及解析度。評估結果如表 3 所示：

表 3 曝光顯影評估結果

(VP/MAA) mole ratio	1/20			1/10			1/5		
顯影液 Na ₂ CO ₃ (wt%)	0	0.05	0.1	0	0.05	0.1	0	0.05	0.1
顯影結果 (21Step)	--	8	7	--	7	5	6	3	2

表 3 為不同(VP-MAA)mole 組成比合成之(VP-MAA) -GMA 樹脂分別在不同顯影液 Na₂CO₃ 濃度範圍 0-0.1 wt % 曝光顯影結果，其結果顯示：相同的(VP-MAA)mole 組成比，隨著顯影液 Na₂CO₃(aq.) 濃度升高顯影階數相對降低，感光樹脂中 VP 組成含量增高時，顯影階數相對降低，愈接近純水顯影。

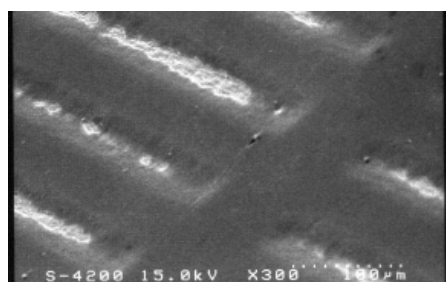


圖 2-1 SEM 測試 2mil 線路圖
(VM0120) 0.05wt% Na₂CO₃ 顯影

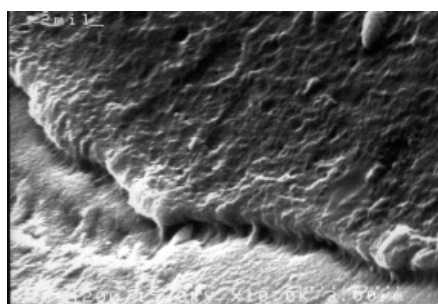


圖 2-2 SEM 測試線型結構圖
(VM0120) 0.05wt% Na₂CO₃ 顯影

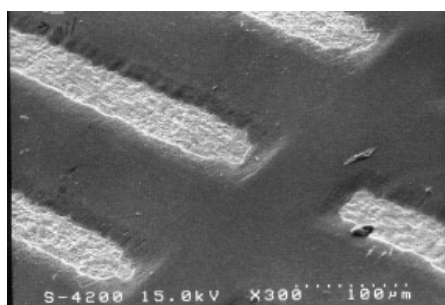


圖 3-1 SEM 測試 2mil 線路圖
(VM0120) 0.1wt% Na₂CO₃ 顯影

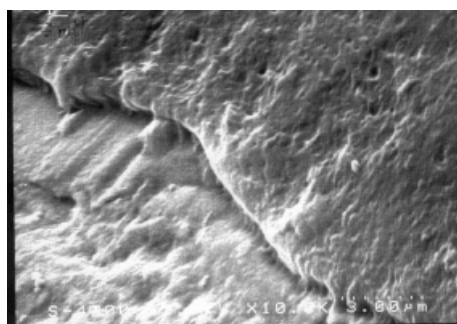


圖 3-2 SEM 測試線型結構圖
(VM0120) 0.1wt% Na₂CO₃ 顯影

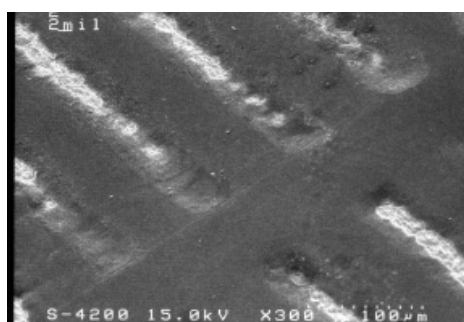


圖 4-1 SEM 測試 2mil 線路圖
(VM0110) 0.05wt% Na₂CO₃ 顯影



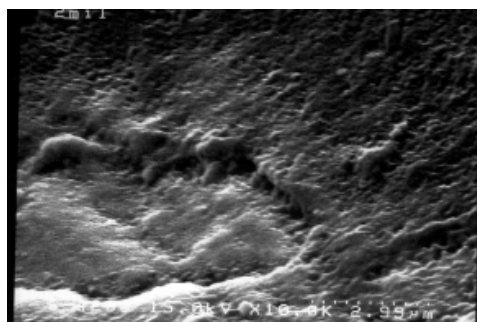


圖 4-2 SEM 測試線型結構圖
(VM0110) 0.05wt% Na₂CO₃ 顯影

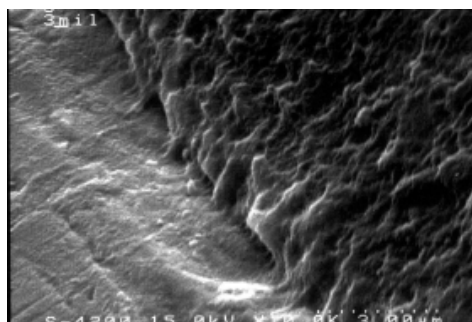


圖 6-2 SEM 測試線型結構圖
(VM0105) 0wt% Na₂CO₃ 顯影

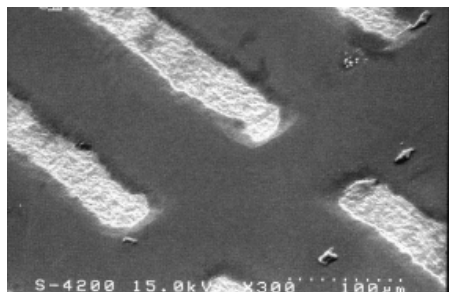


圖 5-1 SEM 測試 2mil 線路圖
(VM0110) 0.1wt% Na₂CO₃ 顯影

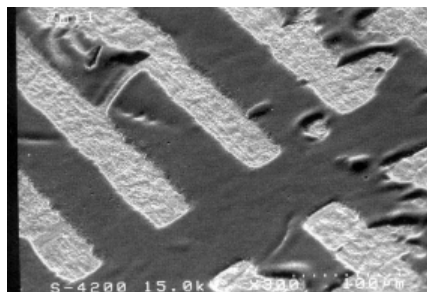


圖 7-1 SEM 測試 2mil 線路圖
(VM0105) 0.05wt% Na₂CO₃ 顯影

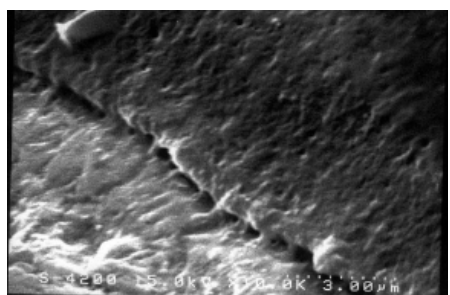


圖 5-2 SEM 測試線型結構圖
(VM0110) 0.1wt% Na₂CO₃ 顯影

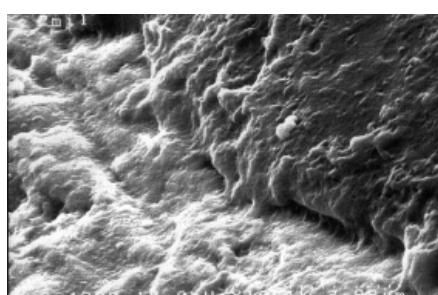


圖 7-2 SEM 測試線型結構圖
(VM0105) 0.05wt% Na₂CO₃ 顯影

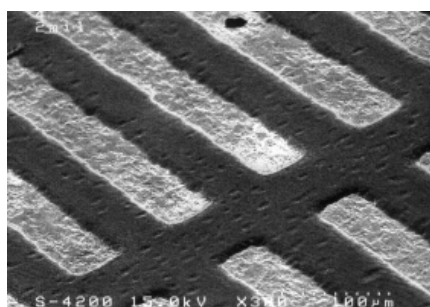


圖 6-1 SEM 測試 2mil 線路圖
(VM0105) 0wt% Na₂CO₃ 顯影

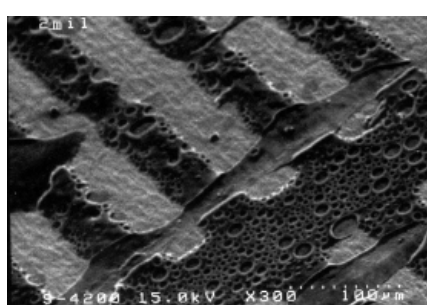


圖 8-1 SEM 測試 2mil 線路圖
(VM0105) 0.1wt% Na₂CO₃ 顯影



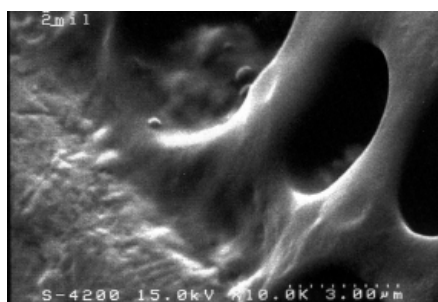


圖 8-2 SEM 測試線型結構圖
(VM0105) 0.1wt% Na₂CO₃ 顯影

圖 2 至圖 8 分別為不同組成比的 (VP-MAA)-GMA 樹脂經測試配方調製與 UV 曝光後，以 0-0.1wt % Na₂CO₃ 水溶液顯影，所產生 2mil 線路 (x300 倍) 與線型結構(x10000 倍)之掃描式電子顯微鏡 (SEM)比較圖。測試結果得知感光樹脂中 VP 含量增高時，UV 曝光顯影後的解析度仍可以達到 2mil，但成膜性結構較差。綜觀以上測試結果得知：(1)感光樹脂評估中，VP 組成含量增高時，感光樹脂中 VP 組成含量增高時，顯影階數相對降低，愈接近純水顯影。(2)光阻劑的解析度可達 2mil。(3)感光樹脂可以藉由調高水溶性 VP 組成含而達到以純水顯影的目標。

4. 結論

本研究合成水性感光樹脂以及水性感光液具有以下的優點：(1)完全以水為溶劑，不需額外加入新的溶劑，可減少溶劑使用的成本。(2)高分子的交聯速度快。與基材的附著力佳，可提高後段製程的良率。(3)所調配的感光液配方在低能量下有很好的解析度以及曝光能力以及較佳的塗佈效果。

目前光阻劑仍以鹼溶性水溶液顯影，水性感光樹脂以及水性光阻劑以 0-0.1 wt% Na₂CO₃ 水溶液顯影，已經非常接近純水顯影。未來預計發展以純水為顯影

劑，在樹脂合成方面以選擇水性單體來合成水性感光高分子，而不透過氨水鹼溶，如此可降低氨水製程的缺點(如臭味等)，可取代以往含有機溶劑之樹脂成為綠色材料。

參考文獻

1. C. T. Son, S. T. Yang, T. I. Kau and J. H. Chiu, Proceedings of the 1999 CICHE Annual Meeting AND Conferences, Specialty Chemicals Technology and Applications, 109-112(1999).
2. A. Reiser, "Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists" John Wiley & Sons (1989).
3. W. Y. Chiang, H. T. Kuo, European Polymer Journal 38 (2002) 1761-1768.
4. J. S. Lee, S. Il Hong, European polymer Journal 38 (2002) 387-392.
5. 白蓉生,感光濕膜之理論與實務,電子與材料,2000,期5。
6. Norman S. Allen, J. Photochemistry and photobiology A: Chemistry 100(1996) 101-107.
7. A. Wrzyszczyński, H. Janota and J.F.Rabek, Polym. Bull.,28 (1992).
8. US Patent 7635552, Photoresist composition with antibacterial agent.
9. US Patent 7,323,290, Dry film photoresist.
10. US Patent 6207346, Waterborne photoresists made from urethane acrylates.
11. Patent EP0664488A1 Waterborne photoresists having binders neutralized with amino acrylates.



12. US Patent 6444378. Waterborne photoresists for use in manufacture of printed circuit boards.
13. US Patent 5389495, Water-borne photo-resists having non-ionic fluorocarbon surfactants.
14. US Patent 5393643, Waterborne photoresists having binders neutralized with amino acrylates.
15. US Patent 5501942, Photosensitive composition containing water as solvent or dispersant.
16. US Patent 5468784, Photo polymerizable resin composition.
17. US Patent 5045435, Water-borne alkali-developable photo-resist coating composition and their preparation.
18. US Patent 5393643, Waterborne photo-resists having binders neutralized with amino acrylates.
19. US Patent 5411837, Waterborne photoresists having binders containing sulfonic acid functionality.

