

碱溶性感光树脂的结构与性能的研究

宋广杰 吴 慧 金养智

(北京化工大学材料科学与工程学院 北京 100029)

摘要 合成了 3 种类型、4 种配比、5 种不同结构的碱溶性感光树脂,研究了碱溶性和光固化速度。随着树脂与马来酸酐配比增大,树脂的碱溶性变好,光固化速度变快,当配比大于 1:0.7 时,树脂具有良好的碱显影性能。用酚醛环氧丙烯酸型碱溶性树脂制备光成像抗蚀油墨,具有较佳的碱显影性能。

关键词 环氧丙烯酸树脂,碱溶性,光成像,抗蚀剂,UV 固化材料

碱溶性感光树脂是近期获得迅速发展的一类感光性树脂。利用其碱溶性,已经研制开发出多种光成像型的 UV 固化材料,并在电子和印刷等行业的生产上获得应用。如液态感光阻焊剂、液态感光抗蚀剂、阴图 PS 版和柔性版等。碱溶性感光树脂在结构上除了含有感光基团外,还含有羧基、磺酸基等碱溶性基团。通常将带有羟基的感光树脂与酸酐反应就可引入羧基,从而制得碱溶性感光树脂。由于环氧丙烯酸树脂是 UV 固化材料中一种重要的齐聚物,具有光固化速度快、硬度大、耐热性好、耐化学药品性优异、绝缘性较好、对极性材料附着力好等优点;此外环氧丙烯酸树脂的生产,原材料来源广、成本低、设备简单,使得它成为目前应用最广,用量最大的感光性树脂。现在只需与酸酐进一步反应制得碱溶性感光树脂,经 UV 曝光,再用碱水显影就成为光成像材料,从而拓宽了它的应用范围。由于碱显影型光成像材料不用溶剂,减少了环境污染,又安全无毒,因此越来越引起人们的重视。本文介绍了 3 种类型、4 种配比、5 种结构的碱溶性感光树脂的合成,研究了它们的结构与光固化性能和碱溶性的关系。

1 材 料 和 方 法

1.1 实验材料

催化剂(试剂品,进口)、E-51 环氧树脂(工业品,无锡树脂厂)、F-51 环氧树脂(工业品,无锡树脂厂)、丙烯酸(工业品,北京东方化工厂)、顺丁烯二酸酐(CP,北京化工厂)、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(工业品,北京东方化工厂)、安息香双甲醚(工业品,浙江缙云感光助剂厂)、D-1173(工业品,瑞士汽巴精化公司)、甲苯 2,4-二异氰酸酯(CP,上海化学试剂化工厂)。

1.2 碱溶性感光树脂的合成

利用文献[1]中的合成方法,合成了 3 种类型、4 种配比、5 种不同结构的碱溶性感光树脂。它们是:丙烯酸羟乙酯与马来酸酐反应生成的碱溶性树脂(HM)、配比不同的环氧丙烯酸树脂与马来酸酐反应生成的碱溶性树脂(E-51 型和 F-51 型)以及部分羧酸化的环氧丙烯酸树

脂与丙烯酸羟乙酯和甲苯二异氰酸酯反应所合成的碱溶性树脂 (EATH 和 FATH)。这里 E 为双酚 A 型环氧树脂, F 为酚醛型环氧树脂。

1.3 性能测试

1.3.1 碱溶性 将试样涂于 PVC 板上, 厚 20 μ m 左右, 贴上底片, UV 曝光, 再将试样于 50 $^{\circ}$ C、1% Na₂CO₃ 溶液中显影 2min, 观察未曝光部分溶解性好坏。

1.3.2 脱膜性 将显影后试样置于 50 $^{\circ}$ C、1% NaOH 溶液中浸泡 1~2min, 观察曝光部分脱膜好坏, 膜全脱为合格。

1.3.3 光固化速度 指干法 (压痕法)。

1.3.4 最低固化光量^[2] $E = I_0 \times T_n \times t$, 式中 E 为最低固化光量 (mJ/cm²), I_0 为照射光强度 (mW/cm²), t 为曝光时间 (s), T_n 为显影后留膜级数 n 所对应的灰梯度尺的透光率。

2 结果与讨论

2.1 碱溶性树脂的性能

2.1.1 碱溶性 碱溶性是碱溶性环氧丙烯酸树脂的一个重要性能指标, 它的好坏关系到涂膜在曝光后, 未曝光部分的显影情况, 以及曝光部分的去膜情况。为了寻找一较好的碱溶性树脂, 本实验考察了不同配比和不同种类的碱溶性树脂在曝光固化后的显影情况 (见表 1)。

Tab.1 Alkali developable of alkali resin with different ratio

Ratio	1:0	1:0.3	1:0.7	1:1
E-51	Insolubilize	Film coating	Dissolve	Dissolve
F-51	Insolubize	Little film coating	Dissolve	Dissolve
EATH			Dissolve	
FATH			Dissolve	
HM				Dissolve

表 1 结果表明: 随着反应配比增大, 即马来酸酐反应量增多, 涂膜的碱溶性变好。当反应配比大于或等于 0.7 时, 该树脂即具有良好的碱溶性; 配比同样为 1:0.7 的带异氰酸根基团的碱溶性树脂也具有良好的碱溶性。这是因为反应配比增大后, 接到环氧丙烯酸树脂分子链上的 COOH 基团数目增多, 因而具有良好的碱溶性。

2.2 光固化速度

光固化速度可以从两个方面考察: 一是留膜级数与曝光时间的关系; 另一个是最低固化光量。

2.2.1 曝光时间与留膜级数之间的关系 不同配比的碱溶性树脂在紫外光的照射下, 其光固化速度是有差距的, 这是因为不同配比树脂分子链中含有的 C=C 双键数目不一样。通过留膜级数的测定, 可以看出碱溶性树脂的光固化速度 (见图 1)。

从图 1 可以看出, 在相同的曝光时间下, 随着配比增大, 留膜级数升高, 即配比为 1:1 时的留膜级数最大, 配比为 1:0.7 的次之, 配比为 1:0.3 的最低。这主要是有两个因素决定的: (1) 随着配比增加, 即马来酸酐的用量增加, 接到环氧丙烯酸树脂分子链上的 C=C 双键基团数增多, 因而参与固化的双键基团数也就增多, 加快了固化速度。因此在相同的曝光时间下, 配比大的留膜级数也就越高; (2) 随着反应配比增大, 碱溶性树脂的分子量增大, 树脂的极性增高, 粘度也增大, 这样也有利于固化速度。对于配比同样为 1:0.7 的碱溶性感光树脂, 带异

羧酸根基团的碱溶性树脂的留膜级数稍低于不带异羧酸根基团的碱溶性树脂。这是因为引入带异羧酸根基团的分子链后，尽管也增加了双键含量，但树脂的分子量增加更大。在相同重量的情况下，碱溶性树脂中所含的 C=C 双键基团数减少了，因而固化速度较配比为 1:0.7 的不带异羧酸根基团的碱溶性树脂慢，留膜级数减少。

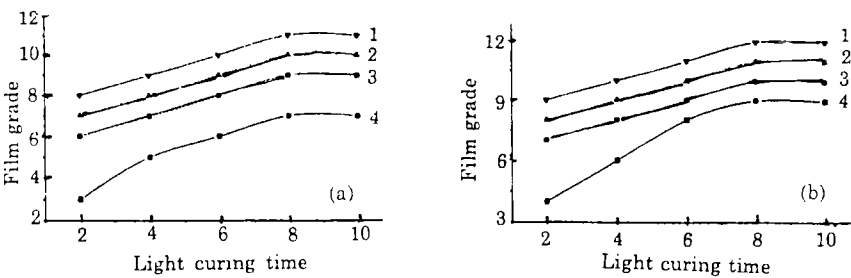


Fig.1 The relation between the light curing time and film grade of the alkali resin with different ratio
(a): 1 E-51(1:1), 2 E-51 (1:0.7), 3 EATH (1:0.7), 4 E-51 (1:0.3)
(b): 1 F-51(1:1), 2 F-51 (1:0.7), 3 FATH (1:0.7), 4 F-51(1:0.3)

对比图 1 (a) 和 (b), 对于相同配比的不同碱溶性树脂, 在相同的曝光时间下, 酚醛型碱溶性感光树脂的留膜级数高于双酚 A 型碱溶性感光树脂的。这主要是由于对于相同摩尔数的感光树脂, 酚醛型感光树脂的分子链上具有的 C=C 双键基团数多于双酚 A 型的感光树脂, 其光固化速度更快。当曝光时间相同时, 基团数多的留膜级数高。

2.2.2 最低固化光量 根据图 1 (a) 和 (b) 的曝光时间与留膜级数的关系, 可计算出最低固化光量 [2]。计算结果如表 2(其中 HM 未画成曲线)。

Tab.2 The least curing light of alkali resin with different ratio (mJ·cm⁻²)

Type	Ratio		
	1:1	1:0.7	1:0.3
E-51	0.36	0.51	1.02
F-51	0.26	0.36	0.72
EATH		0.72	
FATH		0.51	
HM	1.02		

由表 2 可以看出, 随着反应配比的增大, 碱溶性感光树脂的最低固化光量呈减少趋势, 即配比越大, 碱溶性感光树脂的固化速度也就越快; 在相同配比的情况下, 酚醛型感光树脂的固化速度快于双酚 A 型感光树脂的。带异羧酸根基团的碱溶性感光树脂 (EATH, FATH) 的最低固化光量比相同配比不带异羧酸根基团 [E-51(1:0.7), F-51(1:0.7)] 的碱溶性感光树脂的大。HM 的最低固化光量最大, 这是因为 HM 是单官能度, 而其它均为双官能度和多官能度感光性树脂; 其次, HM 的分子量最小, 粘度最小, 因而其固化速度最慢。碱溶性酚醛型环氧丙烯酸树脂的最低固化光量最小, 为 0.26mJ/cm², 故光固化速度最快。

3 碱溶性感光树脂的应用性能

碱溶性树脂组成的光成像抗蚀油墨经丝网印刷涂布于覆铜板上，使其需保护部分经紫外光照射，形成体型的网状结构；不需保护部分不受紫外光照射，仍然以线型结构的分子形式存在，经弱碱溶液（如 1% 的 Na_2CO_3 溶液）显影后，暴露出需要蚀刻的线路图部分，通过观察所得线路图形的清晰程度（即分辨率）来确定碱溶性树脂所组成的抗蚀油墨光成像性能的好坏。影响光成像抗蚀油墨性能的主要因素：一是涂膜表面干燥性，另一个是碱溶性。

3.1 涂膜表面干燥性

由于光成像抗蚀油墨在曝光时，需与带有一定图形的光楔密合方能获得图形。因此，涂膜表面干燥性的好坏将直接影响到光楔与涂膜的密合程度，以及所获得的图形清晰与否。涂膜表面干燥性除了受到溶剂的影响外，还与碱溶性树脂的分子结构和碱溶性树脂在油墨中的含量有关。涂膜表面干燥性与树脂种类和用量的关系见表 3。

Tab.3 The relationship of surface drying with type and consume of alkali resin

Weight con./%	E-51	F-51	EATH	FATH
20	-	-	-	-
25	-	-	-	-
30	-	+	-	+
35	-	+	-	+
40	-	+	-	+

Notes: The result comes from the resin that its ratio is 1:0.7, “-” stands for surface drying is bad, “+” stands for surface drying is good

3.2.1 图形的清晰度 这一性能主要与光成像抗蚀油墨中碱溶性树脂的含量和涂膜表面干燥性有关。根据叙述的涂膜表面干燥性的好坏^[1]，本实验主要考察了 4 种类型的碱溶性感光树脂组成的光成像抗蚀油墨的图形清晰度，其结果见表 4。

Tab.4 The relationship of alkali resin of different type and consume with the definition of image

	Type			
	E-51	F-51	EATH	FATH
Formula weight	673.37	977.36	730.26	1095.78
Softening point/ °C	16	26	20	28
Tg	192.46	263.2	243.3	252.24
30%	bad	bad	bad	bad
35%	bad	40~60μm	bad	60~100μm
40%	bad	40~60μm	bad	40~60μm
45%	bad	-	60~100μm	40~60μm

Note: The ratio of alkali resin is 1:0.7

从表 4 可以看出，酚醛型的图形清晰度明显好于双酚 A 型。这是因为酚醛型树脂的光固化速度快，加之分子量大，软化点高，形成的抗蚀油墨的涂膜表面干燥性好，因而曝光效果

从表 3 可以看出，随着碱溶性树脂在光成像抗油墨中含量增大，涂膜的表面干燥性变好。F-51 型和 FATH 型树脂的表面干燥性好于 E-51 型和 EATH 型树脂的表面干燥性。对于 F-51 型和 FATH 型，当树脂用量超过 30% 以后，抗蚀油墨的涂膜表面干燥性就非常好，这是因为 F-51 型和 FATH 型碱溶性树脂分子量大，树脂的软化点较高。

3.2 碱溶性

光成像抗蚀油墨碱溶性的好坏主要影响到图形的清晰度和固化膜的脱模效果。因此碱溶性是光成像抗油墨的最重要性能。

好; 另外, 酚醛型树脂分子中含有的 $-\text{COOH}$ 基团数均高于相同数量的双酚 A 型的, 因而在弱碱溶液中的显影效果也要好于双酚 A 型。

表 4 数据还表明, 碱溶性感光树脂在抗蚀油墨中的含量越高, 图形的清晰度越好。当含量超过 35% 以后, 图形的清晰度较好。这主要是以下两个原因: (1) 随着碱溶性树脂含量的增加, 涂层表面的干燥性能越好, 与光楔的密合程度愈高, 因而曝光效果越好; (2) 碱溶性树脂的含量增大后, 光固化速度加快, 同时树脂中的 $-\text{COOH}$ 基团数增多, 未曝光部分在弱碱溶液中显影效果越好, 形成的图形的清晰度越高。

3.2.2 脱膜效果 将上述固化膜在 1% 的 NaOH 溶液中脱膜, 观察其脱膜情况 (见表 5), 也可以反映出它的碱溶性好坏。

Tab.5 The influence on film dope effect in terms of type and consume of a lakali resin

Content%	E-51/min	F-51/min	EATH/min	FATH/min
30	1~2	~1	~3	1~2
35	1	1	1~2	1
40	1	1	1	1

从表 5 可以看出, 碱溶性树脂的含量超过 30% 以后, 所形成的固化膜均能在较短的时间内被脱去。因而它们具有较优的脱膜效果。

综合上述碱溶性的测试, 酚醛型树脂所组成的光成像抗蚀油墨在其含量超过 35% 以后, 即具有较高的图形清晰度和较好的脱膜效果。这类碱溶性感光树脂较适合于制造光成像体系的油墨。

4 结 论

(1) 对 5 种碱溶性感光树脂进行光固化性能测定表明, 随着树脂中羧基含量增加, 光固化速度也增加。碱溶性酚醛型环氧丙烯酸树脂光固化速度最快, 最小固化光量为 $0.26\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

(2) 当环氧丙烯酸树脂与马来酸酐的配比超过 1:0.7 时, 树脂即具有良好的碱溶性。随着树脂中羧基含量增加, 碱溶性变好。

(3) 用碱溶性酚醛型环氧丙烯酸树脂和碱溶性酚醛环氧丙烯酸聚氨脂树脂配制成光成像抗蚀油墨, 具有较快的光固化速度和较好的碱水显影性及脱膜性。

参 考 文 献

- 1 宋广杰, 金养智. 碱溶性丙烯酸树脂的合成和性能的研究. 中国感光学会第五次全国感光科学大会暨第三届青年学术交流会论文摘要集. 1997. 163~165
- 2 余尚先, 王 晶, 顾江楠等. 感光材料, 1986, 2:38

STUDY ON THE STRUCTURE AND PROPERTY FOR ALKALI DEVELOPABLE PHOTSENSITIVE RESINS

SONG Guangjie WU Hui JIN Yangzhi

*(Institute of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology,
Beijing 100029)*

ABSTRACT Five different forms, four ratios and three kinds of alkali developable photosensitive resins were synthesized. Especially this paper studied their alkali developable as well as the light curing speed. Along with adding the ratio between photosensitive resin and maleic anhydride, alkali developable was better and the light curing speed was faster. When the ratio was more than 1:0.7, the resin had better alkali developable. Photoimage etching ink made up by alkali developable novolak epoxy acrylic resin had better alkali developable.

KEYWORDS Epoxy acrylic resin, Alkali developable, Photoimage, Etching, UV curing material