

文章编号: 2096-3424(2023)01-0038-05

DOI: 10.3969/j.issn.2096-3424.2023.01.005

感光干膜相关技术研究进展

江叔福, 吴雅, 郑伟

(浙江铭天电子新材料有限公司, 浙江 湖州 313000)

摘要: 感光干膜又称光致抗蚀干膜, 是一种固态负性光刻胶, 作为生产印制电路板 (printed circuit board, PCB) 的重要原材料之一, 市场规模巨大。随着电子产品精密和微型化需求的日益增长, 传统的 PCB 生产技术, 图形转移技术无法满足生产需求; 激光直接成像 (laser direct imaging, LDI) 技术具有高精度特点, 被广泛应用于感光干膜生产中。从感光干膜的性能和特征、感光干膜行业的技术壁垒及感光感膜的发展现状和应用领域等方面综述了感光干膜相关技术的研究进展, 为相关行业工作者提供理论参考。

关键词: 感光干膜; 光刻胶; 激光直接成像技术; 负性光刻胶

中图分类号: TQ571 **文献标志码:** A

Research progress of photosensitive dry film related technologies

JIANG Shufu, WU Ya, ZHENG Wei

(Zhejiang Mingtian Electronic New Materials Co., Ltd., Huzhou 313000, Zhejiang, China)

Abstract: Photosensitive dry film, also known as dry film photoresist, is a solid negative photoresist, which serves as an important raw material for the production of printed circuit board (PCB), and has huge market potential. With the increasing demand for precision and miniaturization of electronic products, the traditional pattern transfer technology for the production of PCB cannot meet the production demand; Laser direct imaging (LDI) finds its wide application in the production of photosensitive dry film due to its high precision. The research progress of photosensitive dry film related technologies was reviewed in terms of its performance, characteristics, the technical barriers, development status and application field, etc., so as to provide theoretical reference for workers in related industries.

Key words: photosensitive dry film; photoresist; laser direct imaging technology; negative photoresist

随着科技的快速发展, 5G 通信设备、智能辅助设备和新能源汽车等产业为人们的生产生活带来了诸多便利, 同时也带来了新一轮的技术革新。我国对印制电路板 (printed circuit board, PCB) 的需求不断扩大, 作为 PCB 生产的重要原材料, 感光

干膜的生产需求量也在不断增长。根据 Prismark 的市场分析报告, 2026 年全球 PCB 产值可达 1 015 亿美元, 中国市场产值将超过 540 亿美元, 产业规模庞大, 市场需求旺盛^[1]。感光干膜是光刻胶的一种, 广泛应用于 PCB 生产等领域^[2]。我国对感光干

收稿日期: 2022-12-05

作者简介: 江叔福(1974-), 男, 硕士, 主要研究方向为电子级功能胶膜材料。E-mail: jsf6996@163.com

吴雅(1984-), 女, 硕士, 主要研究方向为辐射固化技术在新型材料制备中的应用。E-mail: 304130589@qq.com

引文格式: 江叔福, 吴雅, 郑伟. 感光干膜相关技术研究进展 [J]. 应用技术学报, 2023, 23(1): 38-42.

Citation: JIANG Shufu, WU Ya, ZHENG Wei. Research progress of photosensitive dry film related technologies[J]. Journal of Technology, 2023, 23(1): 38-42.



膜的需求量较大,但由于技术水平的落后,我国使用的感光干膜仍较大程度地依赖进口。日立化成、杜邦等企业占据了目前国内大部分感光干膜市场份额,而且由于感光干膜生产的技术含量较高,存在较大的市场壁垒,国内厂家仍需长期努力,不断提升技术水平,以打破被外资垄断的局面^[3]。近年来,国内感光干膜自主品牌取得一定进步,国家也出台了一些政策支持感光干膜产业发展,但在行业高端领域,仍与国际顶尖水平有较大差距,感光干膜在国内的发展任重而道远。本文综述了感光干膜的性能和特征、行业的技术壁垒以及发展现状和应用情况,希望有助于感光干膜相关生产技术的发展 and 提升。

1 感光干膜发展现状

1.1 感光干膜及分类

感光干膜又称光致抗蚀干膜,是一种固态负性光刻胶,技术壁垒较高。与液态光刻胶不同,感光干膜无需匀胶工序,其厚度较为均匀^[4]。图 1 所示为其结构,包括 3 个部分:①聚酯薄膜层,具有一定的硬度,起到保护作用并作为感光层载体;②感光层/抗蚀层,作为感光干膜的主要部分,主要作用是抗蚀刻、耐电镀和掩孔;③聚乙烯膜层,主要起保护膜的作用,用来隔绝尘土、避免机械划伤或卷膜导致的感光胶层损伤^[5]。其中,感光层主要由高分子粘合剂、光可聚化合物和光引发剂组成。高分子粘合剂(碱溶性树脂)的主要成分是丙烯酸树脂,由甲基丙烯酸、丙烯丁酯、丙烯酸乙酯等调配而成;光可聚化合物的主要成分是甘油丙氧基化物、三丙烯酸酯、乙氧基化双酚 A 二甲基丙烯酸酯及乙氧基壬基苯酚丙烯酸酯等;光引发剂的主要成分是六芳基双咪唑、四乙基米氏酮以及 N-苯基甘氨酸等^[6]。

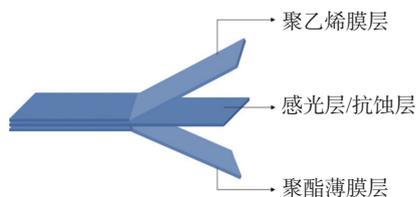


图 1 干膜结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of dry membrane structure

按照干膜的显影及去膜方法的不同,感光干膜可分为 3 类:溶剂型干膜、水溶性干膜和剥离型干膜。生产溶剂型干膜需要使用有机溶剂作为显影剂和去膜剂,此过程消耗大量的有机溶剂,成本较高且部分有机溶剂有毒,因此目前大量生产溶剂型干膜的厂商较少。水溶性干膜包括半水溶性干膜

和全水溶性干膜。半水溶性干膜的显影剂和剥离剂都是水,全水溶性干膜的显影剂和剥离剂主要是高锰酸钾的碱性溶液。水溶性干膜成本较低,且不使用毒性溶剂,应用较广。剥离型干膜并不需要使用显影溶剂,而是将未曝光的干膜剥离下来^[3]。

按照干膜的用途,可将其分为抗蚀干膜、掩孔干膜和阻焊干膜。抗蚀和掩孔干膜主要用于制造器件;阻焊干膜用于保护、防潮等。但阻焊干膜生产成本较高,近年来被液体感光阻焊剂取代^[3]。

根据光刻胶的性质差别,可以将感光干膜分为正性感光干膜和负性感光干膜。使用正性光刻胶制作的正性感光干膜在显影时分分辨率较高,且薄膜不会溶胀,但成本较高。故使用负性光刻胶制作的负性感光干膜应用较为广泛^[3]。

1.2 感光干膜特性

感光干膜的主要技术测定指标包括分辨率、附着力、耐蚀刻性、耐电镀性、去膜性、光敏性、显影性和耐显影性、Mark 点识别等^[7]。这里主要介绍光敏性、显影性和耐显影性、耐蚀刻性以及耐电镀性。

通常用感度来衡量感光干膜的光敏性。感度是指基质和光引发剂接触后不发生溶解的最低曝光量,受聚合物基质、光引发剂的影响较大。感光干膜的光反应是在相对黏度较大的聚合物基质中发生的,此反应程度与环境温度及活性物质的扩散情况有关^[5]。

显影性和耐显影性对使用感光干膜的 PCB 制作工艺的解析过程十分重要。在显影过程中,与显影液相接的曝光区域可能膨胀,使未曝光的空间缩小;曝光区域漏光会使曝光不完全并且影响解析。因此抑制曝光区域膨胀、导入疏水性聚合物均可提高显影性,优化解析过程^[5]。

耐蚀刻性和耐电镀性主要体现干膜物理强度以及干膜在 PCB 制作过程中的质量可靠性。其中耐蚀刻性是指干膜在使用时耐三氯化铁蚀刻液、过硫酸铵蚀刻液、过氧化氢蚀刻液侵蚀的物理稳定性;提高干膜的强度常使用光固化和热固化联用的方式,但需考虑二者使用时的兼容性^[5]。耐电镀性则是指电路工艺加工后电路板的线路完整性,着重于是否存在渗透现象。

1.3 感光干膜生产技术

由于按照传统方法生产感光干膜所使用的“底片接触式”“点光源发射罩曝光”等图形转移技术,已无法满足用户不断提高的产品精密度需求,激光直接成像(laser direct imaging, LDI)技术应运而生。表 1 所示为 3 种不同图形转移技术的优缺点。

表 1 3 种图形转移技术的优缺点

Tab. 1 Advantages and disadvantages of the three graphics transfer techniques

技术名称	方法	优点	缺点
底片接触式技术	将掩膜与待加工基片的光胶层直接接触进行曝光	设备简单、造价便宜,掩膜与光胶层接触紧密,分辨率高	掩膜与基片接触较紧密,易损坏掩膜与光胶层
点光源发射罩曝光技术	掩膜与基片之间不直接接触,以类似投影方式进行图形转移	掩膜与基片不直接接触,不易损坏	装置价格昂贵,杂光可能使图像分辨率不足
LDI技术	高能激光束扫描系统,将基本图案直接转移	图形位置偏差小,可满足高密度需求,不损坏底片,缩短印刷周期,降低成本	设备价格昂贵

LDI 技术在曝光过程中不使用底片,利用高能激光束直接扫描的方法,将图形直接转移到涂有光致成像剂的覆铜板上^[8]。LDI 技术具有以下优点:①激光定位,图形位置偏差小;②不使用曝光底片,可以达到较高密度需求;③不使用曝光底片装置及

其损耗材料,大大降低生产成本;④缩短印制板制作周期,提高生产效率^[9]。LDI 目前已逐步替代传统的曝光技术应用于干膜生产中,主流干膜生产厂家的 LDI 干膜产品及特性如表 2 所示。

表 2 主流厂家 LDI 干膜代表性产品及特性^[9]Tab. 2 Representative products and characteristics of LDI dry film from mainstream manufacturers^[9]

生产企业	干膜型号	产品特性
日立化成工业有限公司	RD(RD-2015)、DL(DL-9530)、SL(SL-1329)	高感光性、优良的解析度和紧密附着特性
杜邦集团	LDI7500、LDI7200M、LDI8000	盖孔能力强、高解像度、附着力强
长兴材料工业股份有限公司	APR400、LDF、UDF	抗酸性蚀刻、曝光能量低
福斯特应用材料股份有限公司	FD-1700、FD-2700	高感光性、高解析度、高强度、高产量和良品率
鸿瑞新材料股份有限公司	HD30、HD40	高感光性、优异的流动填充性、超快显影和高分辨力
长春化工有限公司	DI-2200A	优良的解析度和紧密附着特性

当前大多数的 LDI 设备生产商已经开始采用紫外发光二极管 (ultraviolet light-emitting diode, UV LED) 光源。UV LED 光源的曝光光谱较宽,可与 PCB 生产全过程兼容,达到全部工序的自由涨缩,提高产量和良品率。但其也有一定的缺点,其作为光源的宽光谱和大光发散角特性使其产品的镜头分辨率等参数,相较于使用激光光源的仍存在较大差距。未来 UV LED 设备有望与激光光源设备联用,以达到产量高、成本低且精密度高的目标^[10]。

2 感光干膜应用领域

感光干膜的应用领域逐步扩展,现已包括印制电路板、图案制造、微电子机械系统的微纳模具以及微流体通道等领域^[3-11]。

2.1 应用领域

2.1.1 印刷电路板

在印刷电路板领域,感光干膜的功能主要包括印刷、图形电镀和掩蔽。李伟杰等^[12-15]开发了一系列 PCB 用高黏附力感光干膜。与常规产品相比,该团队合成的感光干膜分辨率高,热稳定性显著提高,而且具有较好的解析度和掩孔性能^[12-13];该团队

在 2016 年开发的几种感光干膜还兼具了显影垃圾较少^[14]以及更易剥离^[15]的优点,从而有效地避免电镀夹膜现象,提高生产效率^[15]。

2.1.2 微电子机械系统的微纳模具

微纳模具是保证塑性成形精度的关键,常用的微纳模具加工方法包括微细电火花法、微电铸法等^[16]。朱昊枢等^[17]对干膜光刻的各过程进行优化,采用热压(100 °C)和慢压(0.6 m/min)等措施消除了辊压贴膜方式下出现的张力回弹现象,并采用多次曝光的方式解决了曝光剂量不足时胶膜脱胶甚至脱落的问题,从而成功获得较高的微纳制造精度,并将干膜光刻工艺应用于深槽刻蚀。Koukharenko 等^[18]研究了 4 种不同光刻胶的性能,提出在酸性电镀液中电镀约 100 μm 深的模具或在碱性溶液中电镀 50 μm 深的模具的方法。

2.1.3 干膜掩膜及图案制造

干膜掩膜及图案制造是指在曝光成像后,在被加工件的金属表面制备一层具备特殊不同图案的掩蔽层,然后借助电化学工程和工艺去除未受保护的加工部分所需的材料,最后加工出所选用的不同图案的过程^[3]。蔡伟伟^[19]成功制造了均匀的微坑阵列及“人”字形的异形凹坑阵列。琚金星^[20]成功制

备最小尺寸为 1.33 mm×1.17 mm 的脉冲电解刻字汉字图形。Leech 等^[21]将双层抗蚀剂和透明掩模用于生成液滴图案的原型装置,成功制造了分辨率为 50 μm 的特征图案,且最小特征尺寸随着掩模分辨率的增加和抗蚀剂厚度的减小而减小。

2.1.4 微流体通道

微流体通道主要用于微流控芯片领域。微流控芯片通常由几个相互连接的储液器和微通道网络组成,能够进一步减少样品处理时间并精确控制液体流动,使试剂耗材获得最大使用率,并在微芯片上集成实验室功能^[22]。秦健等^[23]制作了径向尺寸为 50 μm×80 μm,侧壁陡直的微流体通道。李华伟等^[24]使用二氧化碳激光束烧蚀感光干膜及聚合物基板,成功制作出微流体通道,并在背面贴合玻璃盖板得到微流控芯片。

2.2 应用领域扩展

2.2.1 微流体网络

微流体网络是将数量庞大的微流体通道按照特定的空间结构连结,从而形成实现特定功能的空间网络结构。Stephan 等^[25]使用干膜制造了软光刻母版,生产速率较传统微加工方法提高了近 2 倍,可以在溶液中制备梯度微流体网络。Vulto 等^[26]研究了用于混合芯片生产和原型制作的微流体网络制作,方法为将图案化的感光干膜置于 2 个衬底之间制成微流体网络。由于感光干膜拥有较好的低温双重黏合性、分辨率、生物相容性和流体密封性,此微流体网络能较好应用于介电泳的电池分离系统和带有微柱的燃料电池反应室系统等。Tsai 等^[27]使用光刻和热辊层压技术的组合,使用干膜光刻胶制成了 1 种成本较低的一次性微流体设备,可以应用于设计和制造微芯片等领域。

2.2.2 生物分析

纳米通道可用于 DNA 分子的研究和分析。纳米通道制作时需要在附近设置很多微孔,完成后对微孔进行密封。传统的微孔密封过程需要高温(>100 °C)以及真空干燥等条件;而使用感光干膜进行湿法微孔封装,在低温下进行并且无需干燥。Smejkal 等^[28]设计制造了与生物分析仪兼容的内部具备大量纳米通道的新型芯片。与早期标准芯片相比,配置此新型芯片后分析仪的灵敏度提高了 20 倍左右,1 min 内分离人血清中乳酸的能力提高了 4 倍左右。Shen 等^[29]将干膜用于低温封装湿法刻蚀纳米通道技术,产品可应用于 DNA 分析领域。Leigh 等^[30]提出了 1 种具有干膜光刻胶的荧光显微镜配合可编程平台的无掩模微图案化系统,该系统

即使在没有专用微制造设备的情况下,仍然可以灵活地进行内部无掩模光刻;其也可应用于微流体通道原型的快速制作、蛋白质/细胞图案化支架模板的快速制作以及生物医学领域的细胞封装等。李远等^[31]使用感光干膜作为导电玻璃绝缘层,制成了一系列基于感光干膜-铜锡氧化物电极的简易细胞阻抗生物传感器并进行相关试验,该传感器有望应用于生物医疗和药物分析领域。

3 结 语

虽然目前普通精度的商用感光干膜的市场占有率更高,但随着科技和电子行业的高速发展,高精度感光干膜的需求量必将大幅增长。而国内新型感光干膜产品不论是生产设备还是产品性能,还与龙头企业的高端产品有着较大差距。为了满足市场的需求,感光干膜生产者必须从感光性等性能方面和产量等成本方面的双重角度,继续深度开发生产技术,并在此两方面兼顾的基础上,在商业生产环节上不断迭代更新。研究者们也致力于感光干膜的应用领域拓展,在小分子分析、生物医药等领域,其应用前景十分广阔。

参考文献:

- [1] Prismark. PCB sustainability report [EB/OL]. <https://www.prismark.com/>. [2022-04-22]
- [2] 雷晶. 感光干膜中高效光敏剂的合成、光敏机理和应用研究 [D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [3] 丁艳花, 辛阳阳, 邹应全. 感光干膜及其应用研究 [C] //中国感光学会辐射固化专业委员会2020第二十一届辐射固化年会论文报告集. 西安: 中国感光学会辐射固化专业委员会, 2020.
- [4] 董岩. 光致抗蚀干膜的制备及性能研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- [5] 梁权. 感光干膜特性及感度的研究 [J]. 山东化工, 2022, 51 (13): 80-82.
- [6] 罗小阳, 周虎, 唐甲林, 等. PCB用干膜的市场, 生产和技术发展综述 [J]. 印制电路信息, 2014 (3): 9-12.
- [7] 刘德清. 印制电路技术 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1984.
- [8] 王俊峰. LDI光致抗蚀剂的进展 [J]. 印制电路信息, 2017 (4): 10-12.
- [9] 丁艳花, 邹应全. PCB用LDI感光干膜的研究进展 [C] //第十五届亚洲辐射固化国际会议暨展览会、中国感光学会辐射固化专业委员会2019第二十届辐射固化年会论文报告集. 杭州: 中国感光学会辐射固化专业委员会, 2019.
- [10] 曲鲁杰, 杜卫冲. 用于PCB行业的LDI设备发展状况

- [J]. 印制电路信息, 2015, 23 (11): 41-43.
- [11] 王海霞. 国内外感光干膜市场初探 [J]. 精细与专用化学品, 2018, 26 (9): 1-2.
- [12] 李伟杰, 严晓慧, 周光大, 等. 一种PCB用高粘附力感光干膜: 中国, CN104007618B [P]. [2017-09-29].
- [13] 李伟杰, 李志强, 严晓慧, 等. 一种具有高分辨率和优异掩孔性能的感光干膜: 中国, CN104834182B [P]. [2019-05-03].
- [14] 李志强, 李伟杰, 严晓慧, 等. 一种感光性树脂组合物: 中国, CN105974737B [P]. [2019-07-02].
- [15] 李伟杰, 严晓慧, 周光大. 一种感光树脂组合物: 中国, CN106324992B [P]. [2019-09-13].
- [16] 中国机械工程学会. 2012—2013机械工程学科发展报告 (特种加工与微纳制造) [R]. 北京: 中国科学技术出版社, 2014.
- [17] 朱昊枢, 胡进, 朱新生. 用于微电子机械系统的干膜光刻工艺研究 [J]. 苏州大学学报 (自然科学版), 2011, 27 (4): 53-56.
- [18] KOUKHARENKO E, KRAFT M, ENSELL G, *et al.* A comparative study of different thick photoresists for MEMS applications [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2005, 16 (11-12): 741-747.
- [19] 蔡伟伟. 基于干膜掩模的电解加工微小凹坑阵列试验研究 [D]. 南京: 南京航空航天大学, 2015.
- [20] 琚金星. 阳极掩膜微细电解加工微小群凹坑试验研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [21] LEECH P, WU N, ZHU Y. Application of dry film resist in the fabrication of microfluidic chips for droplet generation [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19 (6): 065019.
- [22] 廖晓玲, 徐文峰, 徐紫宸. 智造创想与应用开发研究 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.
- [23] 秦健, 刘泽文, 钟艳, 等. 丙烯酸酯干膜光刻胶曝光特性及其应用 [J]. 微纳电子技术, 2011, 48 (7): 454-459.
- [24] 李华伟, 孔德键, 朱佳伟, 等. 一种基于感光干膜的微流控芯片及其制备方法: 中国, CN107971052A [P]. [2018-05-01].
- [25] STEPHAN K, PITTET P, RENAUD L, *et al.* Fast prototyping using a dry film photoresist: microfabrication of soft-lithography masters for microfluidic structures [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2007, 17 (10): 69-74.
- [26] VULTO P, GLADE N, ALTOMARE L, *et al.* Microfluidic channel fabrication in dry film resist for production and prototyping of hybrid chips [J]. *Lab on a Chip*, 2005, 5 (2): 158-162.
- [27] TSAI Y C, JEN H P, LIN K W, *et al.* Fabrication of microfluidic devices using dry film photoresist for microchip capillary electrophoresis [J]. *Journal of Chromatography*, 2006, 1111 (2): 267-271.
- [28] SMEJKAL P, BREADMORE M, GUIJT R, *et al.* Analytical isotachopheresis of lactate in human serum using dry film photoresist microfluidic chips compatible with a commercially available field-deployable instrument platform [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013 (803): 135-142.
- [29] SHEN C, MOKKAPATI V, SANTAGATA F, *et al.* Low temperature encapsulation of nanochannels with water inside [C] //IEEE, Sarro, Solid-state Sensors, Actuators and Microsystems Conference. [S.l.]: [s.n.], 2011.
- [30] LEIGH S, TATTU A, MITCHELL J, *et al.* M^{3+} : microscope-based maskless micropatterning with dry film photoresist [J]. *Biomedical Microdevices*, 2011, 13 (2): 375-381.
- [31] 李远, 胡帆, 廖娟, 等. 一种基于感光干膜-铜锡氧化物电极的简易细胞阻抗传感器实现细胞形态学和阻抗信息同时检测 [J]. 传感技术学报, 2015, 28 (6): 779-786.

(编辑 张永博)