

• 综述 •

线性酚醛树脂在集成电路领域的应用与研究进展

陈炯材, 蔡铭威, 吴嘉豪, 王知, 张诗洋*, 闵永刚*

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510006)

摘要:在集成电路领域中, 线性酚醛树脂作为基础树脂, 是关键的功能材料。然而, 传统的酚醛树脂存在稳定性差、感光速度慢、透明度、分辨率和机械强度低等问题, 增加了应用成本和技术难度, 降低了酚醛树脂在集成电路领域的经济效益。因此, 需要对传统线性酚醛树脂进行改性以更好地应用于集成电路领域。本文综述了近年来线性酚醛树脂在芯片光刻胶、电子封装及覆铜板应用的研究现状, 总结了目前改性线性酚醛树脂的主要方法, 并展望了线性酚醛树脂的发展趋势, 为未来高性能集成电路应用材料的研发提供参考。

关键词:线性酚醛树脂; 芯片光刻胶; 电子封装; 覆铜板

Application and Research Progress of Solid Linear Phenolic Resin in the Field of Integrated Circuits

CHEN Jiong-cai, CAI Ming-wei, WU Jia-hao, WANG Zhi, ZHANG Shi-yang*, MIN Yong-gang*

(College of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Linear phenolic resin is the key functional material as the base resin due to excellent heat tolerance, reliability and electrical insulation in the field of integrated circuits. However, traditional phenolic resin has some problems such as poor stability, slow photosensitive speed, low transparency, resolution and mechanical strength, which increase the application cost and technical difficulty, and reduce the economic benefits of phenolic resin in the field of integrated circuits. Therefore, the traditional linear phenolic needs to be modified to resin for better application in the field of integrated circuits. In this review, the recent research status of linear phenolic resin in chip photoresist, electronic packaging and copper-coated plate was reviewed, the main methods of modifying linear phenolic resin were summarized and the development trend of linear phenolic resin was prospected, providing a reference for the research and development of high-performance integrated circuit application materials in the future.

Keywords: Linear phenolic resin; Chip photoresist; Electronic packaging; Copper-coated plate

集成电路产业作为国民经济和社会发展的战略性新兴产业, 是培育战略性新兴产业与发展信息经济的重要支持, 关乎国家核心竞争力和国家安全, 习近平总书记强调, 推动集成电路产业健康发展,

是最终实现核心技术自主可控的必由之路。其中, 线性酚醛树脂具有良好的耐热性、耐水性、耐腐蚀性、力学性能与电绝缘性, 广泛应用于集成电路领域。

收稿: 2023-02-16; 修回: 2023-03-06

基金项目:国家自然科学基金联合基金项目(U20A20340), 国家重点研发计划(2020YFB0408100), 广东引进创新创业团队计划(2016ZT06C412), 佛山市科技创新团队项目(1920001000108), 广州市红棉计划(HMJH-2020-0012)

作者简介:陈炯材(1998-), 男, 硕士研究生, 研究方向为光敏聚酰亚胺光刻胶。E-mail: 1264045022@qq.com

* **通讯联系人:**张诗洋(1991-), 博士后, 研究方向为高性能聚酰亚胺的合成和应用。E-mail: syz131139@163.com;

闵永刚(1963-), 教授, 研究方向为高性能聚合物材料合成和应用、半导体材料等。E-mail: ygmin@gdut.edu.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.09.006

线性酚醛树脂是在酸性条件下,由一定比例的甲醛和二/三官能度的酚缩聚而成的树脂,通常为淡黄色固体,并需要加入固化剂才能交联成三维网络结构^[1]。目前,6寸和8寸的晶圆片市场需求很大,线性酚醛树脂因优异的光刻性能,仍然是i-线光刻胶最广泛使用的成膜树脂;采用线性酚醛树脂固化环氧树脂可以得到导热、耐热、电绝缘、介电等性能良好的材料,因此线性酚醛树脂是电子封装与覆铜板应用的最佳原料之一^[2~7]。但传统的线性酚醛树脂也有缺陷,存在稳定性差、感光速度慢、透明度、耐热性、分辨率和机械强度低等问题,很大程度上增加了应用成本和技术难度,降低了酚醛树脂在集成电路领域的经济效益。因此,亟需进一步提高酚醛树脂的综合性能,以满足先进集成电路领域日益迫切的发展要求,可以通过改性提高耐热性、可靠性与分辨率,通过优化树脂结构增强光刻性能,改进制备工艺亦能够获得性能更均衡的酚醛树脂。本文详细介绍了国内外线性酚醛树脂在芯片光刻胶、电子封装及覆铜板应用的改性方法与研究进展。

1 光刻胶用酚醛树脂

光刻胶(photoresist),又称光致抗蚀剂,是指通过紫外光、准分子激光、电子束、离子束、X射线等光源的照射或辐射后溶解度发生变化的耐蚀刻薄膜材料,通常由成膜树脂、感光剂、溶剂和添加剂组成^[2,3,8,9]。其中,以线性酚醛树脂为成膜树脂的紫外正性光刻胶根据曝光波长可分为g-线(436 nm)和i-线(365 nm)正胶,因分辨率不同,g-线光刻胶应用于0.5 μm以上集成电路的制作,i-线胶则适用于0.3~0.5 μm集成电路^[6]。

1.1 高邻位结构酚醛树脂光刻胶

正性光刻胶的成膜树脂一般为间甲酚、对甲酚与甲醛的缩合物,对甲酚有两个相同的甲叉键,与醛缩合得到的聚合物是邻-邻'(o-o')相连型^[2]。

经过大量研究表明,酚醛树脂的邻位结构对分辨率有重要的影响。邻-邻'相连程度的提高,会显著提高聚合物链的刚性和规整性,同时增强树脂与感光剂的氢键作用,强化树脂在显影液中的抑制溶解作用,进而提高分辨率^[6]。

传统一步法制得的酚醛树脂分子量分布较广,中间分子量成分占比高,分辨率较低,因此传统树脂需经过分级转变成分子量分布较窄的树脂(Tandem型)以优化性能。Tandem型树脂的分辨率、耐热性与灵敏度随分子量分布的减小而提高,然而其性能仍不能满足电子产品高集成化和小型化的需求,分散性与重复性较差,产率低,污染大^[6,10~14]。为了提高酚醛树脂光刻胶的分辨率和产率,研究者将传统的一步法改进为两步法合成高邻位结构树脂,即第一步在甲醛过量条件下合成2,6-双羟甲基对甲酚(BHMPC)替代部分对甲酚,第二步在无甲醛条件下合成树脂。由此可合成结构交替、分子量分布窄的高邻位结构酚醛树脂,产率高达97%^[15]。张福生^[16]采用两步法合成了高邻位结构线性酚醛树脂,如图1所示。相比于一步法合成的酚醛树脂,由两步法合成的高邻位结构线性酚醛树脂制备的光刻胶具有耐热性能好、分辨率高的特点,分辨率可达0.32 μm,符合i-线光刻胶的要求。Sharma等^[17]用两步法合成高邻位结构的间/对甲酚半交替型(MS-6)和交替型(MS-8)线性酚醛树脂光刻胶。MS-8的成膜效果更好,显影后的膜厚在1 μm左右,分辨率最高为0.14 μm。这归因于MS-8的微观结构多掺入了0.1 mol的对甲酚,而在特定的树脂中掺入对甲酚能提高光刻性能。

研究表明,增加树脂的o-o'键数量可以显著提高光刻性能,而使用BHMPC来引入o-o'键是一种十分有效的方法。Jeffries等^[18]用两步法合成高邻位结构树脂,克服了对甲酚反应性降低的问题,使对甲酚分布更均匀,并促进了o-o'键的形

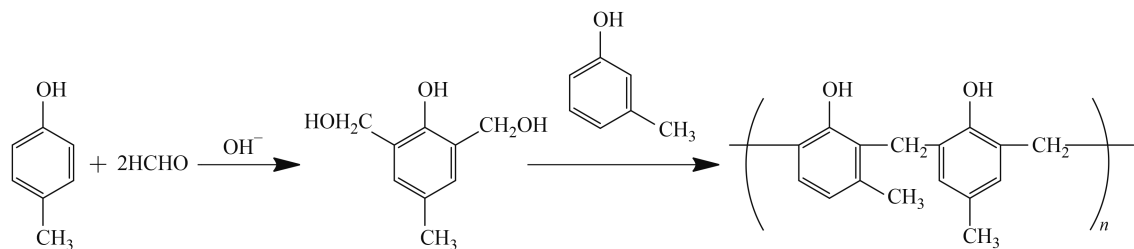


图1 两步法合成高邻-邻'相连的线性酚醛树脂^[16]

Figure 1 Two-step synthesis of the high ortho linear phenolic resin^[16]

成,增强了树脂与 DNQ 的氢键作用,最终得到的光刻胶分辨率最高为 0.33 μm 。除了通过两步法用 BHMPc 替代部分对甲酚可以提高树脂的邻-邻'相连程度,在聚合物中添加二甲酚端基也可以获得高邻位结构的酚醛树脂。Xu 等^[19]在合成树脂中加入 2,4-二甲酚、2,6-二甲酚、3,4-二甲酚等端基,得到疏水性能更好且 *o-o'* 键含量高的树脂,进一步优化了酚醛树脂的分子量分布及光刻性能,分辨率可达 0.25 μm 。

1.2 其他酚醛树脂光刻胶

除了提高酚醛树脂的邻-邻'相连程度,研究者也探索了其他改善光刻胶分辨率的方法。向文胜等^[20]制备了具有 2,5-二甲基苯酚和 3,5-二甲基苯酚结构单元的酚醛树脂光刻胶,分辨率高于 0.45 μm ,如图 2 所示。这归因于 2,5-二甲基苯酚和 3,5-二甲基苯酚更好地发挥各官能团的作用,并提高光敏剂对紫外光的吸收率。

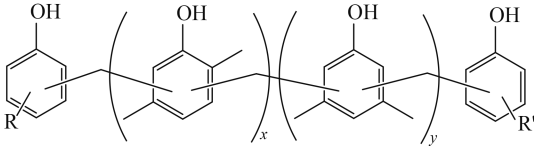


图 2 含 2,5-二甲基苯酚和 3,5-二甲基苯酚的酚醛树脂结构^[20]
Figure 2 Phenolic resin structure containing 2,5-dimethylphenol and 3,5-dimethylphenol^[20]

Miyamoto 等^[21]通过控制膜上、中、下三部分的溶解速率,并加入低分子量酚类添加剂得到分辨率为 0.35 μm 的酚醛树脂光刻胶。这归因于膜上下部分的溶速极小,能得到较大的分离聚焦深度(depth of focus, DOF),且低分子量酚类添加剂与显影剂形成氢键和不溶物,从而提高了光刻胶的光刻性能。Mizuno 等^[22]将酚醛树脂与对叔丁基苯乙烯聚合得到含柔性单元的新型酚醛树脂光刻胶。实验表明,含 50 mol% 柔性单元的光刻胶具有最佳性能。在 200 $^{\circ}\text{C}$ 固化温度下,残余应力仅有 17 MPa,弹性模量为 1.8 GPa,曝光后轮廓清晰,分辨率最高为 0.3 μm ,同时附着力大,耐化学性能良好。曹昕^[23]用分子量差异较大的两种线性酚醛树脂制备了分辨率高的混合树脂,这种混合树脂与一种具有三个酯化度的重氮萘醌型光敏剂(PAC)可配制得到性能优良的 i-线光刻胶,这归因于树脂的分子量呈两极分布,增大了在曝光区和非曝光区溶解速率的差值。Uchino 等^[24]利

用芳香叠氮化物(4,4'-二氨基-3,3'-二甲氧基联苯)和酚醛树脂制备了可满足 i-线的光刻胶,分辨率较高,可以构建 0.3 μm 的空间图案、0.35 μm 的线以及 0.13 μm 的沟槽图形。

线性酚醛树脂在光刻胶的应用比较成熟,目前提高光刻胶的分辨率主要通过制备有高邻位结构的树脂,同时缩小其分子量及分子量分布。然而当分子量过小,树脂在显影液的溶解速率过高,导致残膜率过低,损坏图案的形貌;而分子量分布过窄时,树脂的灵敏度也会大打折扣。因此,开发高分辨率、高灵敏度、高耐热性的酚醛树脂光刻胶仍然是研究重点,有望进一步提升光刻性能。

表 1 线性酚醛树脂光刻胶的分子量分布与分辨率
Table 1 Molecular weight distribution and resolution of linear phenolic resin photoresists

光刻胶类型	分子量分布 (M_w/M_n)	分辨率 (μm)
传统光刻胶	2.7~15.6	> 1.2
Tandem 型	—	0.8~1.2
高邻位结构型 ^[15]	3.16~4.68	—
高邻位结构型 ^[16]	<3	0.32
高邻位交替型 MS-8 ^[17]	2.65	0.14
高邻位结构型 ^[18]	2.8	0.33
高邻位结构型(二甲酚封端) ^[19]	1.85~3.34	0.25
含 2,5-二甲基苯酚和 3,5-二甲基苯酚结构型 ^[20]	—	0.45
具有大 DOF 型 ^[21]	—	0.35
含 50 mol% 柔性单元新型光刻胶 ^[22]	—	0.3
分子量两极分布混合型 ^[23]	1.45	—
光敏芳香叠氮化物型 ^[24]	—	0.3

2 线性酚醛树脂在电子封装的应用

环氧塑封料(EMC)是以环氧树脂作为主体树脂,再加入固化剂、固化促进剂、偶联剂和脱模剂等组成,具有可靠性高、成本低、生产工艺简单等特点,是应用最广泛的集成电路封装材料。由于酚醛树脂与环氧树脂可以形成具有柔性醚键的交联固化结构和稳定致密的三维结构,赋予材料较好的韧性、耐热性、耐化学性能、低吸水率和低介电常数等优点^[25~31],因此,以酚醛树脂为固化剂的线性环氧酚醛树脂体系一直是研究热点。下文整理了工艺上降低环氧酚醛树脂的水解氯和通过

改性提高耐热性的研究进展。

2.1 低水解氯环氧酚醛树脂

由于水洗不完全和副反应的发生,环氧酚醛树脂残留的可水解氯在高温高压的条件下,会释放出盐酸,导致 EMC 受腐蚀,因此解决树脂水解氯含量高的问题尤为重要。喻林等^[32]用邻甲酚醛树脂和环氧氯丙烷得到线性邻甲酚醛环氧树脂。树脂环氧值大于 0.50 eq/100 g,氯离子含量小于 150 mg/L,且在潮湿或高温的环境下仍具有较好的电绝缘性。魏胜兵等^[33]将线性酚醛树脂与环氧氯丙烷混合,在 30~50 °C 下精制得到环氧当量低、可水解氯低于 50 mg/L 的超高纯酚醛环氧树脂。这归因于反应温度低,抑制了副反应的发生,显著降低了树脂的残余氯含量。周江明等^[34]用邻甲酚醛树脂、环氧氯丙烷和碱 A 预反应后与含有冠醚和碱 B 的混合液进行催化闭环反应,合成了氯含量低的环氧酚醛树脂,可水解氯低于 65 mg/L,总氯含量小于 600 mg/L,可满足高端 EMC 的需求。张杰等^[35]利用环氧氯丙烷溶解邻甲酚醛树脂,通过醚化反应得到环氧值高、易皂化氯含量低的线性酚醛环氧树脂。

2.2 高耐热环氧酚醛树脂

为了得到性能更好的 EMC,开发耐热环氧酚醛树脂一直是重要的研究方向。Jaswal 等^[36]先制得松香改性的邻甲酚甲醛环氧酚醛树脂(AOCN),后催化合成松香改性邻甲酚醛环氧树脂基乙烯基酯树脂(AVEOCN)。相比于未改性的树脂,AVEOCN 具有低温固化和良好的耐热、耐化学性能。这可能归因于 AVEOCN 的交联度很大,从而增强了树脂的反应性。Thakur 等^[37]用亚胺固化后的环氧酚醛树脂具有优异的热性能,玻璃化转变温度(T_g)最高为 375 °C,热分解温度大于 310 °C,比商用树脂高 25%~30%。这归因于树脂形成了良好的交联网络结构,且亚胺存在的平面脂环族菲与刚性芳香环使树脂具有高度有序的堆积结构。吕树芳等^[38]制备了邻甲苯酚醛树

脂/邻甲酚醛环氧树脂/氧化石墨烯复合材料。相比于原始树脂,氧化石墨烯能显著提高耐热性能,氧化石墨烯含量为 1.2% 时,起始分解温度提高了 91 °C,含量为 2.0% 时, T_g 提高 19 °C。Espinosa 等^[39]用异丁基双(缩水甘油基丙基醚)氧化磷作为改性剂,合成了具有高热稳定性和化学稳定性的含磷环氧酚醛树脂体系。这归因于磷酸化的二甘醚与氧化磷酸基的结合产生了能提高 T_g 和吸水性的网络,改善了粘附性和热性能。此外,热分解消耗的磷基团形成绝缘保护层,显著提高了树脂的高温稳定性与阻燃能力。郝立成等^[40]用纳米纤维膜改性环氧酚醛树脂后,树脂在热稳定性及力学性能方面得到显著提高。相比于未改性树脂,冲击强度提高 23.2%,拉伸强度提高 74%,这归因于均匀分散的纳米纤维膜具有较大的长径比、比表面积以及桥联增强的特性,能够分散应力,达到增韧效果。

2.3 其他环氧酚醛树脂

提高环氧酚醛树脂的性能,除了降低可水解氯含量和耐热改性,还需要降低黏度,提高韧性、耐化学性和环保性等。杨继红等^[41]将多聚甲醛和邻甲酚混合,以热媒蒸馏的方式将溶剂蒸出,得到黏度低、内应力小的邻甲酚醛环氧树脂,显著提高了封装材料的填充性与可靠性。陈立新等^[42]采用新型工艺合成环保型的环氧酚醛树脂体系(SPN),如图 3 所示。与商业环氧酚醛树脂相比,SPN 反应活性得到较大提升并解决含酚废水污染的问题。Zeng 等^[43]以 2,2'-(1,4-亚苯基)-双[4-硫醇-1,3,2-二氧杂硼烷](BDB)为固化剂,与邻甲酚甲醛环氧树脂(*o*-CFER)制备了一种具有共价适应性网络的环氧酚醛树脂(*C-o*-CFER),如图 4 所示。经过 BDB 固化后的树脂表现出优异的热稳定性和良好的韧性,抗拉强度最大为 3.99 MPa。随着 BDB 的增加,断裂应变和抗拉强度增加,这归因于 BDB 的增加使网络更受限并限制了链迁移。

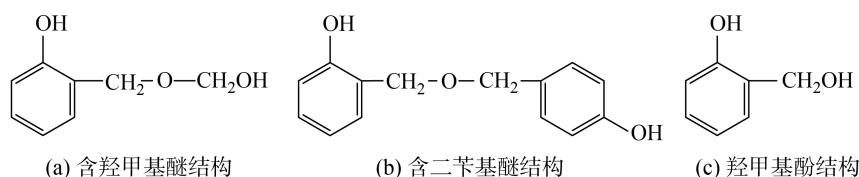


图 3 SPN 含有的三种小分子结构^[42]

Figure 3 Three small molecular structures of SPN^[42]

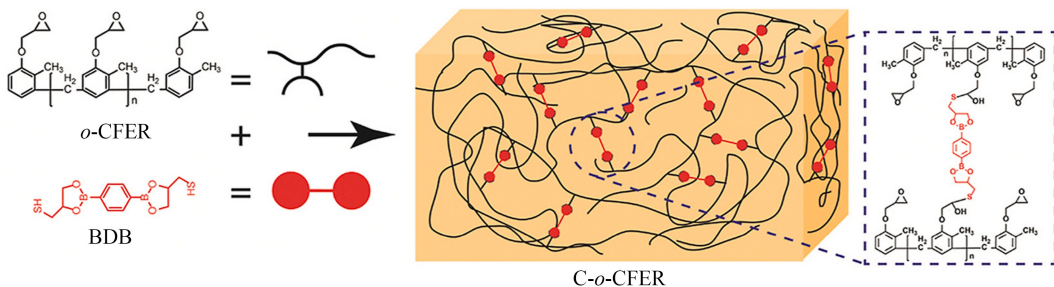


图 4 C-o-CFER 交联网络的合成^[43] (Copyright 2020 Elsevier 版权许可)

Figure 4 Synthesis of C-o-CFER cross-linking network (Reprinted with permission from Ref. [43]; Copyright 2020 Elsevier)

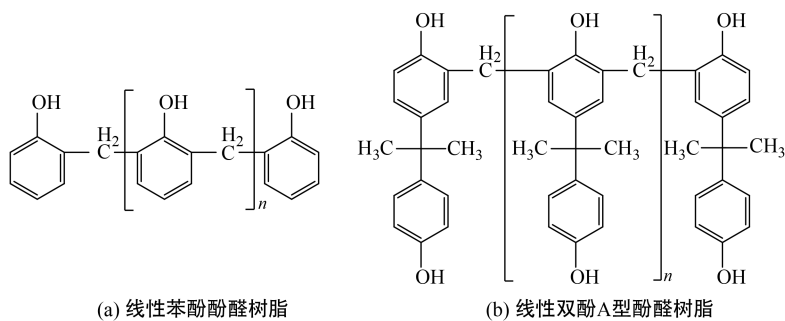


图 5 覆铜板用线性酚醛树脂结构式

Figure 5 Linear phenolic resin structure for copper clad laminate

3 线性酚醛树脂在覆铜板的应用

覆铜板(CCL)是集成电路的最主要载体,是将增强材料浸以树脂,添加填料,干燥后在一面或两面覆以铜箔,经过热压而成的板状材料。覆铜板主要由基板、铜板及粘合剂三大组分构成,其中基板由树脂、增强材料与填料组成的绝缘层压板^[44]。目前,线性酚醛树脂主要是作为制备原料或固化剂应用在覆铜板中,包括线性苯酚酚醛树脂(PN)和线性双酚 A 型酚醛树脂(BPAN)等(图 5)。

3.1 苯酚/双酚 A 线性酚醛树脂

PN 是最早应用于覆铜板领域的树脂,由苯酚与甲醛缩合而成,在覆铜板中常用 PN 作为固化剂或者合成含氮酚醛树脂,以提高板材的耐热性、电绝缘性、玻璃化转变温度与尺寸稳定性,解决传统双氰胺固化体系耐热性差等难题^[45~47]。姜晓亮等^[48]用苯酚与多聚甲醛合成低分子线性酚醛树脂,与低分子含氮酚醛树脂制得可应用于无卤覆铜板的含氮酚醛树脂。由此制备的覆铜板具有较好的耐热性,288 °C 热分层时间超过 10 min ($T_{288} > 10$ min)、玻璃化温度较高 ($T_g > 180$ °C),吸水性为 0.08%,热分解温度 $T_d > 380$ °C,同时兼有较好的介电性能。秦伟峰等^[49]用苯酚与糠醛合成

了低分子线性酚醛树脂,并与低分子含氮酚醛树脂反应,获得耐热性更强 ($T_{288} > 120$ min)、热稳定性更好 ($T_d > 400$ °C) 的覆铜板用酚醛树脂,同时降低了成本,打破了国外技术的限制。刘耀等^[45]通过实验发现,PN 与 BNE 环氧树脂体系制成的压板综合性能最佳,树脂的初始反应温度低,耐热性良好 ($T_{288} > 60$ min),热稳定性高 ($T_d > 410$ °C)。PN 在覆铜板中展现了良好的特性,原料易得且成本较低,但其储存稳定性较差。于是,研究者将视线投向了以线性双酚 A 型酚醛树脂为固化剂的环氧树脂体系,用于解决颜色稳定性等问题。

BPAN 是以双酚 A 与甲醛为原料,在酸催化剂下反应而成的酚醛树脂。由于 BPAN 存在异丙基,其颜色稳定性和韧性较好,很好地解决了双氰胺固化体系存在的茶色斑点及 PN 体系加热变色的问题^[45];同时,BPAN 能为覆铜板提供与 PN 相当的高耐热性、尺寸稳定性以及介电性^[50,51]。赵蕾^[52]将双酚 A 型酚醛环氧树脂(BPANE)与硼酸改性 BPAN 在 60 °C 下均匀混合,固化后得到 BPANE/BPAN 固化物。结果表明,固化物具有较高的 T_g (165 °C)、良好的热稳定性及高的残炭率 ($W_{800} = 19.28\%$)。这归因于硼酸改性 BPAN 的分子链中存在硼酸酯键,限制了分子热运动,从

表 2 覆铜板用线性酚醛树脂的性能

Table 2 Properties of linear phenolic resins for copper clad laminates

覆铜板用树脂	T_{288}	T_g (°C)	T_d (°C)	$W_{800\text{ }^{\circ}\text{C}}$
含氮酚醛树脂 ^[48]	>10 min	>180	>380	—
含氮酚醛树脂 ^[49]	>120 min	>180	>400	—
PN/BNE 混合树脂 ^[45]	>60 min	—	>410	—
BPANE/BPAN 混合树脂 ^[52]	—	165	—	19.28%
BPANE ^[53]	—	>180	>340	—
低游离 BPAN ^[44]	—	248	>390	—
BPFN ^[44]	—	130	—	—
BBPSFR/BPFER 混合树脂 ^[54]	—	—	304	12.9%

而提高了 T_g , 苯羟基与硼酸形成了硼酯键, 抑制了醚键的形成, 因此提高了耐热性。而在失重后期, 碳化硼的生成使树脂具有较高的残炭率。葛成利等^[53] 用 BPAN 与环氧氯丙烷精制得到 BPANE, 所制备的覆铜板 $T_g>180\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热稳定性较好 ($T_d>340\text{ }^{\circ}\text{C}$), 热膨胀系数与吸水率低。此外, 通过双酚 A 与甲醛反应合成低游离 BPAN, 制备的覆铜板耐热性能更优 ($T_d>390\text{ }^{\circ}\text{C}$), T_g 最高达到 $248\text{ }^{\circ}\text{C}$, 可靠性更高, 更适合应用于多层覆铜板。

3.2 其他类型的线性酚醛树脂

除了 PN 和 BPAN, 研究者还对其他线性酚醛树脂进行了设计与研究。缪桦^[44] 将 PN、BPAN、BPFN(线性双酚 F 型酚醛树脂)应用于 CEM-3 覆铜板, 实验表明, BPFN 体系的综合力学性能最优, 介电性能最好, 耐热性能较好 ($T_g=130\text{ }^{\circ}\text{C}$), 吸水率小, 稳定保持在 0.09% , 由于游离酚含量极少, BPFN 体系在经过铜箔刻蚀后, 颜色变化不明显。此外, BPFN 的黏度和相对分子质量很低, 拓宽了 BPAN 的应用范围。王晓雯等^[54] 用硼酸改性线性酚醛树脂制得硼酚醛树脂(BBPSFR), 与双酚 F 型环氧树脂(BPFER)得到性能优良的树脂体系。BPFER/BBPSFR 体系在高温下仍能保持较好的耐热性 ($T_{dmax}=304\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{d50\%max}=420\text{ }^{\circ}\text{C}$) 与较高的残炭率 ($W_{800\text{ }^{\circ}\text{C}max}=12.9\%$)。这归因于树脂中的苯环提高了聚合物的刚性与耐热性, 同时硼元素增大了交联程度并形成硼酸酯键, 在苯环碳化过程中形成碳化硼。近年来, 为解决线性酚醛树脂固化后脆性大的问题, 增韧型线性酚醛树脂受到广泛关注, 增韧改性方式主要有两种, 一是非反应型增韧, 即通过共混的方式, 形成高分子合金或 IPN 网络互穿结构; 二是反应型增韧, 主要通

过接枝柔性分子改性, 如壬基酚改性和桐油改性等^[55]。增韧型线性酚醛树脂不仅保持较好的阻燃性、稳定性、环保性, 而且改善了覆铜板的韧性, 有效避免加工问题。

4 结论

本文介绍了线性酚醛树脂在芯片光刻胶、电子封装和覆铜板中的应用研究进展。在光刻胶方面, 分子量分布对树脂性能的影响非常关键, 提高树脂的邻-邻'相连程度, 降低中间分子量成分, 引入酚羟基、柔性单体和芳香叠氮化物都显著提升了光刻胶的分辨率; 在电子封装方面, 优化制备工艺、降低反应温度可以降低树脂残余氯含量, 利用松香、氧化石墨烯与纳米纤维膜等进行改性都能极大地提高环氧塑封料的耐热性与力学性能; 在覆铜板领域, 利用低分子线性酚醛树脂与含氮酚醛树脂能够制备热性能优异的板材, 合成低游离双酚 A 酚醛树脂、开发新型双酚 F 型酚醛树脂、采用增韧处理等措施可以得到可靠性更优的覆铜板。然而, 线性酚醛树脂在集成电路高端领域中难以突破瓶颈, 所制备的 g/i-线光刻胶分辨率无法满足纳米级芯片的需求, 此外线性酚醛树脂作为固化剂时, 固化物性能仍不够理想。但目前酚醛树脂在市场上还是占主导地位, 因此开发具有综合性能更优异的线性酚醛树脂依然是行业的研究热点。

在此后的研究工作中, 可以从以下方面进行思考: (1)改进树脂的制备工艺: 采用高温前烘, 使线性酚醛树脂与交联剂在前烘时交联, 降低溶胀作用, 提高分辨率; 控制反应过程从而调整酚醛树脂的核体比例, 寻求性能更均衡的树脂。(2)优化树脂结构: 通过增强聚合物链的刚性与规律性提

高分辨率;提高聚合度和软化点,进而提高覆铜板的玻璃化温度和耐热性,也能增强光刻性能。(3)开发新的线性酚醛环氧树脂单体,利用功能化单体来控制分子量和溶解性能,形成疏水性强、*o-o'*键多及耐热性强的树脂。(4)树脂改性处理:通过内接刚性基团(磷基团、芳基硼等)、无机元素(B、P、Si)或引入金属元素(Ti、Mo、Zr)对酚醛树脂改性,提高耐热性、残炭率与阻燃能力。

参考文献:

- [1] 邹广建. 双酚 A 环氧/线型酚醛树脂交联网络、固化行为及性能研究. 北京: 北京化工大学, **2014**.
- [2] 顾雪松, 李小欧, 刘亚栋, 季生象. g-线/i-线光刻胶研究进展. *应用化学*, **2021**, 38(9), 1091-1104.
- [3] Yasushi, A. Phenolic resin for photoresist. *J. Network Polym., Japan*, **2000**, 21(3), 126-135.
- [4] 朱宇波, 黄嘉晔. 国内外光刻胶产业分析及发展建议. *功能材料与器件学报*, **2020**, 26, 382-386.
- [5] 王龙兴. 中国半导体材料业的状况分析. *集成电路应用*, **2018**, 35(1), 51-55.
- [6] 郑金红. I-Line 光刻胶材料的研究进展. *影像科学与光化学*, **2012**, 30(2), 81-90.
- [7] 魏玮, 刘敬成, 李虎, 穆启道, 刘晓亚. 微电子光致抗蚀剂的发展及应用. *化学进展*, **2014**, 26(11), 1867-1888.
- [8] 李艳丽, 刘显和, 伍强. 先进光刻技术的发展历程与最新进展. *激光与光电子学进展*, **2022**, 59(9), 0922006.
- [9] 管西旗, 姜平. 芯片光刻胶涂覆技术专利分析. *中国科技信息*, **2022**, (19), 28-31.
- [10] Hanabata, M.; Furuta, A. Influence of molecular weight and cresol isomer ratio in novolak resins on the performance of positive photoresist. *Kobunshi Ronbunshu*, **1989**, 46(1), 15-19.
- [11] Hanabata, M.; Furuta, A. Influence of molecular weight distribution of Novolak resins on the performance of a positive photoresist. *Kobunshi Ronbunshu*, **1989**, 46, 745-751.
- [12] Hanabata, M.; Uetani, Y.; Furuta, A. Novolak design for high resolution positive photoresists(II): stone wall model for positive photoresist development. *Proc. SPIE*, **1988**, 920, 349-354.
- [13] Hanabata, M. Novolac-based resists. *Adv. Mater. Opt. Electron.*, **1994**, 4, 75-82.
- [14] Hanabata, M.; Oi, F.; Furuta, A. Novolak design for high-resolution positive photoresists (IV): tandem-type novolak resin for high-performance positive photoresists. In: Ito, H. *Proc. SPIE* 1466. *Advances in Resist Technology and Processing VIII*, San Jose, CA, USA, **1991**, 1466, 132-140.
- [15] 宛盼盼, 余亚萍, 吕兴军, 余湘平, 熊莉娜. 两步法合成正性光致抗蚀剂用酚醛树脂的研究. *化工技术与开发*, **2008**, 37(6), 4-7.
- [16] 张福生. I-线正性光刻胶用成膜线性酚醛树脂的合成及性能影响. *化工中间体*, **2014**, (5), 24-29.
- [17] Sharma, M.; Naik, A. A.; Gaur, M.; Raghunathan, P.; Eswaran, S. V. Azido-*m*-meconine-‘high ortho’ Novolak resin-based negative photoresists for deep UV lithography. *J. Chem. Sci.*, **2009**, 121(4), 503-508.
- [18] Brzozowy, D. J.; Greene, N. N.; Kokubo, T.; Tan, S. Novel novolac resins produced from 2, 6-bishydroxymethyl-p-cresol, p-cresol, and m-cresol: a method to more evenly distribute p-cresol units throughout a novolac resin. In: Hinsberg, W. D. *SPIE' S 1993 Symposium on Microlithography. Proc. SPIE* 1925. *Advances in Resist Technology and Processing X*, San Jose, CA, USA, **1993**, 1925, 235-245.
- [19] Xu, C. B.; Zampini, A.; Sandford, H. F.; Lachowski, J.; Carmody, J. Sub-0.25 μm i-line photoresist: the role of advanced resin technology. *Proc. SPIE*, **1999**, 3678, 39-50.
- [20] 卞玉桂, 杨彦, 姚国强, 向文胜, 赵建龙, 张兵, 谢立洋, 朱坤, 陆兰, 顾群艳. 一种光刻胶组合物及其应用, CN112034687B. 2021-08-10.
- [21] Miyamoto, H.; Nakamura, T.; Inomata, K.; Ota, T.; Tsuji, A. Study for the design of high-resolution novolak-DNQ photoresist: the effects of low-molecular-weight phenolic compounds on resist systems. *Proc. SPIE* 2438. In: Allen, R. D. *Advances in Resist Technology and Processing XII*, Santa Clara, CA, USA, **1995**, 2438, 223-234.
- [22] Mizuno, H.; Sakurai, T.; Okamoto, K.; Inomata, K. Low temperature curable photo-sensitive insulator. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2014**, 27, 199-205.
- [23] 曹听. 高分辨率 I-line 正性光刻胶的制备及应用性能研究. *广州化学*, **2015**, 40(2), 1-6.
- [24] Uchino, S.; Tanaka, T.; Ueno, T.; Iwayanagi, T.; Hayashi, N. Azide-novolac resin negative photoresists for i-line phase-shifting lithography. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **1992**, 5(1), 93-99.
- [25] 李光, 杨明山, 张卓, 冯徐根, 金洪广. 固化促进剂种类对集成电路封装材料固化行为的影响. *中国塑料*, **2014**, 28(7), 22-26.
- [26] 韩江龙. 环氧塑封料现状及发展趋势. *电子工业专*

- 用设备, **2012**, 41(12), 6-9.
- [27] 李志生, 周佃香, 刘金刚, 张洪峰, 厉蕾, 颜悦. 环氧-酚醛树脂体系用固化促进剂的研究与发展. *绝缘材料*, **2016**, 49(1), 1-6.
- [28] 张未浩. 丁腈橡胶对环氧模塑料性能的影响. *中国集成电路*, **2019**, 28(8), 57-61.
- [29] Reghunadhan Nair, C. P. Advances in addition-cure phenolic resins. *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, 29(5), 401-498.
- [30] Tyberg, C. S.; Bergeron, K.; Sankarapandian, M.; Shih, P.; Loos, A. C.; Dillard, D. A.; McGrath, J. E.; Riffle, J. S.; Sorathia, U. Structure-property relationships of void-free phenolic-epoxy matrix materials. *Polymer*, **2000**, 41(13), 5053-5062.
- [31] 甘丽, 张德强. 酚醛环氧树脂专利申请现状及国内研发状态. *江西化工*, **2019**, (1), 34-36.
- [32] 张晖, 王新龙, 喻林, 吴际伟. 一种线型邻甲酚醛环氧树脂的制备方法. CN101121775A. 2008-02-13.
- [33] 唐光斌, 潘卫章, 魏胜兵, 江玲. 一种低温合成超高纯邻甲酚醛环氧树脂的方法. CN102827347A. 2012-12-19.
- [34] 肖雄, 任六波, 周江明, 杨鑫. 一种邻甲酚醛环氧树脂及其制备方法和应用. CN109776762B. 2021-12-10.
- [35] 刘守贵, 蒲建光, 谭周琴, 张杰, 王平, 宋尚林. 一种邻甲酚醛环氧树脂的合成方法. CN101220135A. 2008-07-16.
- [36] Jaswal, S.; Thakur, T.; Gaur, B. Rosin-modified o-cresol novolac based vinyl ester thermosets containing methacrylated lignin model compounds: synthesis, curing and thermo-mechanical analysis. *J. Polym. Res.*, **2021**, 28(4), 111.
- [37] Thakur, T.; Jaswal, S.; Gaur, B.; Singha, A. S. Thermo-mechanical properties of rosin-modified o-cresol novolac epoxy thermosets comprising rosin-based imidoamine curing agents. *Polym. Eng. Sci.*, **2021**, 61(1), 115-135.
- [38] 吕树芳, 陈世辉, 王元双, 高俊刚. 邻甲酚醛树脂/邻甲酚醛环氧/氧化石墨烯复合材料. *高分子材料科学与工程*, **2015**, 31(7), 174-177, 183.
- [39] Espinosa, M. A.; Galia, M.; Cadiz, V. Novel flame-retardant thermosets: phosphine oxide-containing diglycidylether as curing agent of phenolic novolac resins. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2004**, 42(14), 3516-3526.
- [40] 郝立成, 侯桂香, 刘东英, 张晓晓. 碳纳米管-聚酰胺纤维改性邻甲酚醛环氧树脂. *中国塑料*, **2015**, 29(1), 85-89.
- [41] 唐光斌, 任六波, 冯昌勇, 张立新, 杨继红. 一种低粘度邻甲酚醛树脂制备方法. CN103360556A. 2013-10-23.
- [42] 陈立新, 景晨丽, 王知伟, 陈伟伟, 宋家乐. 新工艺合成的线型苯酚甲醛型环氧树脂的研究. *材料科学与工艺*, **2009**, 17(4), 544-546.
- [43] Zeng, Y. N.; Liu, S. X.; Xu, X. M.; Chen, Y.; Zhang, F. A. Fabrication and curing properties of o-cresol formaldehyde epoxy resin with reversible cross-links by dynamic boronic ester bonds. *Polymer*, **2020**, 211, 123116.
- [44] 缪桦. 溴化环氧树脂/酚类固化剂的研究. 西安: 西北工业大学, **2006**.
- [45] 刘耀, 李枝芳, 刁兆银, 张淑娇. 线性苯酚甲醛树脂和双酚 A 甲酯树脂在覆铜板中的应用研究. 第十五届中国覆铜板技术·市场研讨会暨覆铜板产业协同创新国际论坛论文集. **2014**, 183-190.
- [46] 李枝芳, 刘耀, 张淑娇. 酚醛树脂对环氧树脂固化产物性能影响的研究. 第十七届中国覆铜板技术·市场研讨会论文集. **2016**, 73-89.
- [47] 任科秘, 唐卿卿, 湛香秀, 肖升高. 线型酚醛树脂软化点对覆铜板性能及工艺的影响. *覆铜板资讯*, **2010**, (6), 20-22.
- [48] 姜晓亮, 陈长浩, 刘政, 李凌云. 一种用于高 T_g 无卤覆铜板的含氮酚醛树脂的制备方法. *印制电路信息*, **2022**, 30(1), 10-12.
- [49] 秦伟峰, 陈长浩, 刘俊秀, 王丽亚. 一种含氮酚醛树脂的制备及其在无卤低损耗覆铜板的应用. *印制电路信息*, **2022**, 30(6), 7-11.
- [50] Wang, L.; Yang, J.; Cheng, W. H.; Zou, J. J.; Zhao, D. Progress on polymer composites with low dielectric constant and low dielectric loss for high-frequency signal transmission. *Front. Mater.*, **2021**, 8, 774843.
- [51] Devaraju, S.; Vengatesan, M. R.; Selvi, M.; Song, J. K.; Alagar, M. Hyperbranched polysiloxane-based diglycidyl ether of bisphenol a epoxy composite for low k dielectric application. *Polym. Compos.*, **2013**, 34(6), 904-911.
- [52] 赵蕾. 高耐热性酚醛环氧树脂的制备及其复合材料的性能研究. 太原: 中北大学, **2017**.
- [53] 葛成利, 李枝芳, 朱红军, 刘萌. 高性能双酚 A 酚醛环氧树脂及其在覆铜板中应用. 第十六届中国覆铜板技术·市场研讨会论文集. **2015**, 177-187.
- [54] 王晓雯, 彭永利. 双酚 F 环氧树脂共混体系制备与研究. *橡塑技术与装备*, **2022**, 48(4), 21-23.
- [55] 陈建国, 孟付良, 刘明钊. 增韧型线性酚醛树脂在覆铜板中的应用与研究. *新型工业化*, **2020**, 10(8), 135-137.