(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 1969231 B
(45)授权公告日 2011.06.01

(21)申请号 200580019167.1

(22)申请日 2005.05.10

(30)优先权数据
195034/2004 2004.06.30 JP

(85)PCT申请进入国家阶段日
2006.12.11

(86)PCT申请的申请数据
PCT/JP2005/008846 2005.05.10

(87)PCT申请的公布数据
WO2006/003757 EN 2006.01.12

(73)专利权人 东京应化工业株式会社
地址 日本神奈川县

(72)发明人 增田靖男 鹫尾泰史 斋藤宏二

(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
代理人 陈长会

(51)Int.Cl.
G03F 7/00(2006.01)
G03F 7/095(2006.01)
H01L 21/48(2006.01)
H05K 3/46(2006.01)

(56)对比文件
CN 1459050 A,2003.11.26, 说明书第9页-第10页的实施例1.
EP 0715490 A2,1996.06.05, 权利要求1-5.
DE 10058951 A1,2002.06.20, 说明书第0019段-0025段、权利要求1-5.
EP 0621509 A1,1994.10.26, 摘要、权利要求1-5.
JP 特开2000-206684 A,2000.07.28, 摘要.
US 2003/0064319 A1,2003.04.03, 说明书第009,0018,0019,0097段、权利要求1.
EP 0621508 A1,1994.10.26, 摘要、权利要求1-4.
JP 特开2000-164457 A,2000.06.16, 说明书第[0019]-[0032]段、附图1A-3C.
JP 特开平8-45116 A,1996.02.16, 摘要.

审查员 张文平

权利要求书 1 页 说明书 16 页 附图 1 页

(54)发明名称

采用负性光刻胶组合物形成电镀产品的方法

(57)摘要

一种方法,其提供能够形成具有大的电镀深度的多层次电镀产品。采用了一种负性光刻胶组合物,该组合物包含(a)碱溶树脂、(b)酸生成剂和(c)其它组分,并且通过如下步骤形成电镀产品:步骤(A),形成这种负性光刻胶组合物的层,然后在进行曝光之前进行加热或不加热;步骤(B),重复所述步骤(A),使所述步骤(A)进行总计为2次或更多次,以使所述负性光刻胶层叠加,然后将所有这些层同时显影,以形成多层抗蚀剂图案;以及步骤(C),在这种多层抗蚀剂图案内进行电镀处理。

CN 1969231 B

1. 一种形成电镀产品的方法，其包括：步骤 (A)，形成负性光刻胶组合物的层，加热并且然后曝光所述层，然后进行加热或不加热；步骤 (B)，重复所述步骤 (A)，以便所述步骤 (A) 进行总计为 2 次或更多次，以使所述负性光刻胶层叠加，然后将所有所述层同时显影，以形成多层抗蚀剂图案；以及步骤 (C)，在所述多层抗蚀剂图案内进行电镀处理，其中所述负性光刻胶组合物包含 (a) 碱溶树脂、(b) 酸生成剂、和 (c) 其它组分，其中离曝光光源更远的层相比于离所述曝光光源更近的层，其在所述步骤 (A) 中进行的所述曝光的曝光表面积更大；并且其中在形成所述电镀产品之后，将所述多层抗蚀剂图案除去。

2. 根据权利要求 1 的形成电镀产品的方法，其中所述在步骤 (A) 中的曝光是为在所有所述抗蚀剂层中形成图案而进行的曝光。

3. 根据权利要求 1 的形成电镀产品的方法，其中在所述步骤 (A) 中形成负性光刻胶组合物层之后的加热使用在烘箱内的热处理。

4. 根据权利要求 1 的形成电镀产品的方法，其中所述组分 (a) 是酚醛清漆树脂。

5. 负性光刻胶组合物用于根据权利要求 1 的形成电镀产品的方法的应用，所述负性光刻胶组合物包含 (a) 碱溶树脂、(b) 酸生成剂、和 (c) 其它组分。

6. 根据权利要求 5 的应用，其中所述组分 (a) 是酚醛清漆树脂。

7. 一种形成电镀产品的方法，其包括：步骤 (A)，采用薄片状负性光刻胶组合物形成负性光刻胶组合物层，曝光所述层，然后进行加热或不进行加热；步骤 (B)，重复所述步骤 (A)，以便所述步骤 (A) 进行总计为 2 次或更多次，以使所述负性光刻胶层叠加，然后将所有所述层同时显影，以形成多层抗蚀剂图案；以及步骤 (C)，在所述多层抗蚀剂图案内进行电镀处理，其中所述负性光刻胶组合物包含 (a) 碱溶树脂、(b) 酸生成剂、和 (c) 其它组分，其中离曝光光源更远的层相比于离所述曝光光源更近的层，其在所述步骤 (A) 中进行的所述曝光的曝光表面积更大；并且其中在形成所述电镀产品之后，将所述多层抗蚀剂图案除去。

8. 负性光刻胶组合物用于根据权利要求 7 的形成电镀产品的方法的应用，所述负性光刻胶组合物包含 (a) 碱溶树脂、(b) 酸生成剂、和 (c) 其它组分。

采用负性光刻胶组合物形成电镀产品的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用负性光刻胶组合物形成多层次(multiple level)电镀产品的方法以及在这种方法中使用的光敏组合物,更具体而言,涉及通过采用厚膜多层抗蚀剂图案进行电镀处理,形成具有高长宽比的电镀产品或具有复杂形状的多层次电镀产品的方法,以及在这种方法中使用的光敏组合物。

[0002] 要求2004年6月30日在日本提交的日本专利申请2004-195034的优先权,并且该申请通过引用结合到此。

[0003] 背景技术

[0004] 最近几年,在用于形成微观结构和以MEMS(微机电系统)代表的微观元件的方法中,组合使用厚膜光刻法与电镀法的形成方法受到了广泛关注。

[0005] 然而,采用常规方法,形成厚膜的问题难以解决,并且已经被证实制备其中形状在整个厚度方向上变化的高精确度三维形状比如形成不同直径的齿轮是尤其困难的。

[0006] 这些形成方法的实例包括在专利参考文献1中公开的加工光刻胶的方法,其中在光刻胶层上进行采用不同掩模图案以及不同曝光量并且包含重叠曝光区域的复杂曝光操作,然后,该光刻胶层显影,在光刻胶层内形成阶梯状凹部。

[0007] 此外,专利参考文献2公开一种在基底内形成开口的方法,该方法包括:正性光刻胶在基底上形成第一层的步骤;用大量的光化学活性辐 射曝光第一层的步骤,其中所述光化学活性辐射足以部分分解在正性光刻胶内的活化剂,但不足以导致溶解在显影溶液中;在第一层的顶上涂敷第二层正性光刻胶的步骤;采用足够量的光化学活性辐射对第一和第二层进行图案曝光,以使第一和第二正性光刻胶都溶解在显影溶液内的步骤;以及将第一和第二层显影形成穿过第一和第二层的开口的步骤。

[0008] [专利参考文献1]

[0009] 日本未审查专利申请,第一次公开号2003-29415

[0010] [专利参考文献2]

[0011] 日本未审查专利申请,第一次公开号Hei9-199663

发明内容

[0012] 然而,在专利参考文献1的方法中,由于抗蚀剂层是单层,并且在这层中的阶梯是通过改变曝光量而形成的,因此精确地再现阶梯形状需要高精确度控制贯穿抗蚀剂的膜厚度方向的曝光。此外,如果采用厚膜,则向下到底层的曝光是令人不满意的。

[0013] 在专利参考文献2中,必需将曝光量设定在不足以导致溶解在显影溶液内的程度,并且需要以与专利参考文献1类似的方式高精确度控制贯穿抗蚀剂的膜厚度方向的曝光量。此外,并且与专利参考文献1类似,如果采用厚膜,则向下曝光底层倾向于变得令人不满意。而且,专利参考文献2的方法只公开了2-层的抗蚀剂图案。

[0014] 在形成多层抗蚀剂图案的其它方法中,即将各个层曝光并显影,然后在上面形成另一个抗蚀剂图案,随后曝光并显影的方法中,已经证实难于实现令人满意的膜平面性和

分辨率。此外，在形成多层抗蚀剂图案的方法中，即在涂敷抗蚀剂组合物之后，随后根据需要加热，上面再涂敷抗蚀剂组合物的方法中，已经证实不可能形成复杂的形状。

[0015] 本发明考虑了上述常规的情况，目的在于提供一种采用厚膜多层抗蚀剂图案形成厚的、高精确度的电镀产品的方法，该方法在经过膜厚度的方向上不需要精确的曝光控制，该电镀产品包含 2 个或多于 2 个的 层，而且已经被向下充分曝光底层；也在于提供能够在电镀产品内形成复杂阶梯形状的方法。

[0016] 作为旨在实现上述目的的深入研究结果，本发明的发明人发现，通过采用使用特定的负性光刻胶组合物的特定步骤可以解决上述问题，因此他们能够得以完成本发明。

[0017] 本发明是基于上述发现的，并且根据本发明形成电镀产品的方法包括：步骤 (A)，形成负性光刻胶组合物层，加热并且然后曝光该组合物，再加热或不加热；步骤 (B)，重复步骤 (A)，使其进行总计为 2 次或更多次，以使负性光刻胶层叠加，然后将所有的层同时显影，从而形成多层抗蚀剂图案；以及步骤 (C)，在多层抗蚀剂图案内进行电镀处理，其中所述负性光刻胶组合物包含 (a) 碱溶树脂、(b) 酸生成剂和 (c) 其它组分。

[0018] 在步骤 (A) 中使用的曝光优选能够在所有的抗蚀剂层中形成图案。此外，对于距离曝光光源更远的层比对于离曝光光源更近的层，在步骤 (A) 中所进行曝光的曝光表面积大。在步骤 (A) 中抗蚀剂层形成之后的加热可以采用在烘箱内的热处理。

[0019] 根据本发明的负性光刻胶组合物包含 (a) 碱溶树脂、(b) 酸生成剂和 (c) 其它组分。在本发明的组合物中，可以采用酚醛清漆树脂作为组分 (a)。

[0020] 上述步骤 (A) 还可以采用这样的步骤：使用薄片状负性光刻胶组合物形成负性光刻胶层，然后，这一层进行曝光，并且根据需要进行加热。

[0021] 根据在本发明中采用负性光刻胶组合物形成电镀产品的方法，以及在这种方法中使用的光敏组合物，可以使用厚膜多层抗蚀剂图案以产生厚的、高精确度的电镀产品，该方法不需要在经过膜厚度方向上的精确曝光控制，该电镀产品包含 2 个或多个层，并且已经被向下充分曝光底层。此外，还可以在电镀产品内形成复杂阶梯形状。

[0022] 附图简述

[0023] 图 1 是采用在本发明方法中使用的多层抗蚀剂图案形成步骤所形成的多层抗蚀剂图案和基底的透视图。

[0024] 实施本发明的最佳方式

[0025] 如下是本发明实施方案的描述。

[0026] 本发明形成电镀产品的方法包括下面所述的方法。即，(A)，形成负性光刻胶组合物层，然后加热并曝光该组合物的步骤（以下称作步骤 (A)）；(B)，重复步骤 (A)，使其进行总计为 2 次或更多次，以使负性光刻胶层叠加，然后将所有的层同时显影，以形成多层抗蚀剂图案的步骤（以下称作步骤 (B)）；以及 (C)，在多层抗蚀剂图案内进行电镀处理的步骤（以下称作步骤 (C)）。

[0027] 本发明的负性光刻胶组合物包含 (a) 碱溶树脂、(b) 酸生成剂和 (c) 其它组分。在本发明中所使用的负性光刻胶组合物的合适实例包括在日本未审查专利申请、第一次公开号 2003-114531 中公开的厚膜化学放大负性光刻胶组合物这一类。以下是根据本发明的负性光刻胶组合物中各个结构元素的描述。

[0028] (a) 碱溶树脂

[0029] 对碱溶树脂（以下称作组分 (a)）并没有特殊的限制，它可以采用在常规负性化学放大光刻胶内通常用作碱性树脂的任意碱溶树脂，并且该树脂通常根据用于曝光的光源从已知树脂中选择。酚醛清漆树脂、丙烯酸树脂或其中主要组分为含羟基苯乙烯结构单元的共聚物的树脂提供比如抗蚀剂形状和分辨率的优异特性，因而它们被广泛使用。

[0030] 尤其优选酚醛清漆树脂作为组分 (a)。采用酚醛清漆树脂作为主要组分，可以实现有利的剥离特性以及优异的耐电镀性。

[0031] - 酚醛清漆树脂

[0032] 例如，在酸催化剂的存在下，通过带酚羟基的芳族化合物（下文中，简称作酚）与醛的加成缩合，获得酚醛清漆树脂。

[0033] 所使用的酚的实例包括苯酚、邻 - 甲酚、间 - 甲酚、对 - 甲酚、邻 - 乙基苯酚、间 - 乙基苯酚、对 - 乙基苯酚、邻 - 丁基苯酚、间 - 丁基苯酚、对 - 丁基苯酚、2,3- 二甲酚、2,4- 二甲酚、2,5- 二甲酚、2,6- 二甲酚、3,4- 二甲酚、3,5- 二甲酚、2,3,5- 三甲基苯酚、3,4,5- 三甲基苯酚、对 - 苯基苯酚、间苯二 酚、氢醌、氢醌单甲基醚、连苯三酚、间苯三酚、羟基联苯、双酚 A、没食子酸、没食子酸酯、α - 萘酚和 β - 萘酚。

[0034] 此外，醛的实例包括甲醛、糠醛、苯甲醛、硝基苯甲醛和乙醛。

[0035] 在加成缩合反应中使用的催化剂并没有特殊的限制，合适的酸催化剂包括盐酸、硝酸、硫酸、甲酸、草酸和乙酸。

[0036] 在这些酚醛清漆树脂中，特别优选由甲酚、二甲酚和三甲基苯酚形成的酚醛清漆树脂。由间 - 甲酚和醛缩合制备的间 - 甲酚酚醛清漆树脂表现出特别有利的显影轮廓，因而是特别理想的。

[0037] 酚醛清漆树脂的重均分子量通常在 3,000 ～ 50,000、优选在 5,000 ～ 30,000 的范围内。如果重均分子量小于 3,000，则膜固化部分的厚度在显影时倾向于降低（变薄），而如果重均分子量超过 50,000，则在显影之后会倾向于留下不希望有的残余。

[0038] - 丙烯酸树脂

[0039] 在本发明中使用的丙烯酸树脂包含 (a1) 衍生自带醚键的可聚合化合物的结构单元以及 (a2) 衍生自含羧基的可聚合化合物的结构单元。

[0040] (a1) 含醚键的可聚合化合物的实例包括同时含醚键和酯键的（甲基）丙烯酸衍生物，比如（甲基）丙烯酸 2- 甲氧乙基酯、（甲基）丙烯酸甲氧基三甘醇酯、（甲基）丙烯酸 3- 甲氧丁基酯、（甲基）丙烯酸乙基卡必醇酯、（甲基）丙烯酸苯氧基聚乙二醇酯、（甲基）丙烯酸甲氧基聚丙二醇酯和（甲基）丙烯酸四氢化糠基酯，并且在这些实例中，优选（甲基）丙烯酸 2- 甲氧乙基酯和（甲基）丙烯酸甲氧基三甘醇酯。这些化合物可以单独使用，或者两种或更多种不同化合物结合使用。

[0041] (a2) 含羧基的可聚合化合物的实例包括单羧酸，比如丙烯酸、甲基丙烯酸和丁烯酸；二羧酸，比如马来酸、富马酸和衣康酸；以及同时含羧基和酯键的化合物，比如 2- 甲基丙烯酰基氧乙基琥珀酸、2- 甲基丙烯酰基氧乙基马来酸、2- 甲基丙烯酰基氧乙基邻苯二甲酸和 2- 甲基丙烯酰基氧乙基六氢邻苯二甲酸。其中，优选丙烯酸和甲基丙烯酸。这些化合物可以单独使用，或者两种或更多种不同化合物结合使用。

[0042] 衍生自含醚键的可聚合化合物的结构单元 (a1) 在丙烯酸树脂内的量优选在 30 ～ 90 重量%、还更优选在 40 ～ 80 重量%范围内。如果这个量超过 90 重量%，则树脂在树脂

溶剂中的共溶性趋向变差，并且在预烘焙过程中得到均匀的抗蚀剂膜将变得更难，而如果这个量小于 30 重量%，则在电镀过程中，裂纹倾向于发展。

[0043] 此外，在衍生自含羧基的可聚合化合物的结构单元 (a2) 的丙烯酸树脂量优选在 2 ～ 50 重量%、还更优选在 5 ～ 40 重量%范围内。如果这个量小于 2 重量%，则丙烯酸树脂的碱溶性退化，意味着不可能实现满意的显影性。而且，剥离特性也退化，导致残余抗蚀剂留在基底上。如果这个量超过 50 重量%，则显影之后的残留膜比率降低，并且耐电镀性倾向于退化。

[0044] - 含羟基苯乙烯结构单元的聚合物

[0045] 含羟基苯乙烯结构单元的聚合物的实例包括只由含羟基苯乙烯结构单元的羟基苯乙烯形成的自由基或离子共聚物，所述羟基苯乙烯比如有对 - 羟基苯乙烯或 α - 烷羟基苯乙烯，比如 α - 甲基羟基苯乙烯和 α - 乙基羟基苯乙烯；以及由羟基苯乙烯结构单元和其它不同结构单元形成的共聚物。在这些聚合物或共聚物内的羟基苯乙烯结构单元的比例优选至少为 1 重量%，还更优选在 10 ～ 30 重量%的范围内。这种要求的原因是，如果羟基苯乙烯结构单元的比例小于 10 重量%，则显影性和分辨率倾向于退化。

[0046] 含羟基苯乙烯结构单元的共聚物的重均分子量优选不大于 5,000，还更优选在 2,000 ～ 4,000 范围内。原因是如果重均分子量超过 5,000，则分辨率倾向于退化。

[0047] 用于形成不是羟基苯乙烯结构单元的结构单元的优选单体的实例包括其中羟基苯乙烯结构单元的羟基被另一种基团取代的单体以及含 α，β - 不饱和双键的单体。作为上述用于取代羟基苯乙烯结构单元的羟基的其它基团，可以使用在酸作用下不会解离的碱解离抑制基团 (alkali dissolutioninhibiting groups)。这种在酸作用下不会解离的碱解离抑制基团的实例包括取代或未取代的苯磺酰基氧基、取代或未取代的萘磺酰基氧基、取代 或未取代的苯羰基氧基、和取代或未取代的萘羰基氧基。优选的取代或未取代的苯磺酰基氧基的具体实例包括苯磺酰基氧基、氯苯磺酰基氧基、甲基苯磺酰基氧基、乙基苯磺酰基氧基、丙基苯磺酰基氧基、甲氧基苯磺酰基氧基、乙氧基苯磺酰基氧基、丙氧基苯磺酰基氧基和乙酰氨基苯磺酰基氧基，而优选的取代或未取代的萘磺酰基氧基的具体实例包括萘磺酰基氧基、氯萘磺酰基氧基、甲基萘磺酰基氧基、乙基萘磺酰基氧基、丙基萘磺酰基氧基、甲氧基萘磺酰基氧基、乙氧基萘磺酰基氧基、丙氧基萘磺酰基氧基和乙酰氨基萘磺酰基氧基。取代或未取代的苯羰基氧基和取代或未取代的萘羰基氧基的实例包括其中磺酰基氧基已经被羰基氧基取代的上述取代或未取代的磺酰基氧基。在上述基团中，特别优选乙酰氨基苯磺酰基氧基和乙酰氨基萘磺酰基氧基。

[0048] 此外，含 α，β - 不饱和双键的单体的具体实例包括苯乙烯基单体，比如苯乙烯、氯苯乙烯、氯甲基苯乙烯、乙烯基甲苯和 α - 甲基苯乙烯；丙烯酸酯单体，比如丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲酯和甲基丙烯酸苯酯；以及诸如乙酸乙烯酯和苯甲酸乙烯酯的单体，在这些单体中，优选苯乙烯。

[0049] 在含羟基苯乙烯结构单元的各种共聚物中，由羟基苯乙烯和苯乙烯形成的这些共聚物比如聚 (4- 羟基苯乙烯 - 苯乙烯) 共聚物和聚 (4- 羟基苯乙烯 - 甲基苯乙烯) 共聚物表现出高的分辨率和优异的耐热性，并且因此而被优选。

[0050] 组分 (a) 的树脂或共聚物可以单独使用，或者以两种或更多种不同材料的混合物使用。

[0051] 在组分 (a) 是含酚醛清漆树脂和 / 或丙烯酸树脂与含羟基苯乙烯结构单元的共聚物的混合树脂的情况下，如果这两种成分的组合重量被视为 100 重量份，则酚醛清漆树脂和 / 或丙烯酸树脂的量通常在 50 ～ 98 重量份、优选在 55 ～ 95 重量份范围内，含羟基苯乙烯结构单元的共聚物的量在 50 ～ 2 重量份、优选在 45 ～ 5 重量份的范围内。采用这种掺合比可改善显影性和分辨率，因而被优选。

[0052] 在将组分 (a) 到 (c) 的固体分数相加得到的每 100 重量份中，上述组分 (a) 通常占 30 ～ 99 重量份，并优选占 65 ～ 95 重量份。

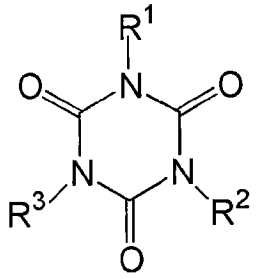
[0053] 如果组分 (a) 的量小于 50 重量份，则耐电镀性、电镀形状和剥离特性都可能会不理想地退化，而如果该量超过 99 重量份，则在显影过程中可能出现不理想的显影缺陷。

[0054] (b) 酸生成剂

[0055] 在本发明中使用的酸生成剂 (以下称作组分 (b)) 没有特殊的限制，前提是它在被光辐射时可直接或间接地产生酸。合适酸生成剂的具体实例包括含卤素的三嗪化合物，比如，2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(2- 呋喃基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(5- 甲基 -2- 呋喃基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(5- 乙基 -2- 呋喃基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(5- 丙基 -2- 呋喃基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(3,5- 二甲氧苯基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(3,5- 二乙氧苯基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(3,5- 二丙氧苯基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(3- 甲氧基 -5- 乙氧苯基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(3- 甲氧基 -5- 丙氧苯基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-[2-(3,4- 亚甲二氧苯基) 乙烯基]-s- 三嗪、2,4- 二 (三氯甲基)-6-(3,4- 亚甲二氧苯基)-s- 三嗪、2,4- 二 - 三氯甲基 -6-(3- 溴 -4- 甲氧基) 苯基 -s- 三嗪、2,4- 二 - 三氯甲基 -6-(2- 溴 -4- 甲氧基) 苯基 -s- 三嗪、2,4- 二 - 三氯甲基 -6-(2- 溴 -4- 甲氧基) 苯乙烯基苯基 -s- 三嗪、2,4- 二 - 三氯甲基 -6-(3- 溴 -4- 甲氧基) 苯乙烯基苯基 -s- 三嗪、2-(4- 甲氧苯基)-4,6- 二 (三氯甲基)-1,3,5- 三嗪、2-(4- 甲氧萘基)-4,6- 二 (三氯甲基)-1,3,5- 三嗪、2-[2-(2- 呋喃基) 乙烯基]-4,6- 二 (三氯甲基)-1,3,5- 三嗪、2-[2-(5- 甲基 -2- 呋喃基) 乙烯基]-4,6- 二 (三氯甲基)-1,3,5- 三嗪、2-[2-(3,5- 二甲氧苯基) 乙烯基]-4,6- 二 (三氯甲基)-1,3,5- 三嗪、2-[2-(3,4- 二甲氧苯基) 乙烯基]-4,6- 二 (三氯甲基)-1,3,5- 三嗪、2-(3,4- 亚甲二氧苯基)-4,6- 二 (三氯甲基)-1,3,5- 三嗪、三 (1,3- 二溴丙基)-1,3,5- 三嗪 ;和三 (2,3- 二溴丙基)-1,3,5- 三嗪，以及由下列所示通式表示的含卤素的异氰脲酸酯化合物，比如三 (2,3- 二溴丙基) 异氰脲酸酯。

[0056] [化学式 1]

[0057]



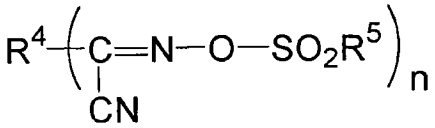
[0058] （其中，R^1 ～ R^3 可以相同或不同，并且各自表示卤代烷基）

[0059] 组分 (b) 的其它具体实例包括 α -(p- 甲苯磺酰基氧亚氨基)- 苯基乙腈、

[0060] α -(苯磺酰基氧亚氨基)-2,4- 二氯苯基乙腈、α -(苯磺酰基氧亚氨基)-2,6- 二氯苯基乙腈、α -(2- 氯苯磺酰基氧亚氨基)-4- 甲氧基苯基乙腈、α -(乙基磺酰基氧亚氨基)-1- 环戊烯基乙腈以及由下面所示同时表示的化合物。

[0061] [化学式 2]

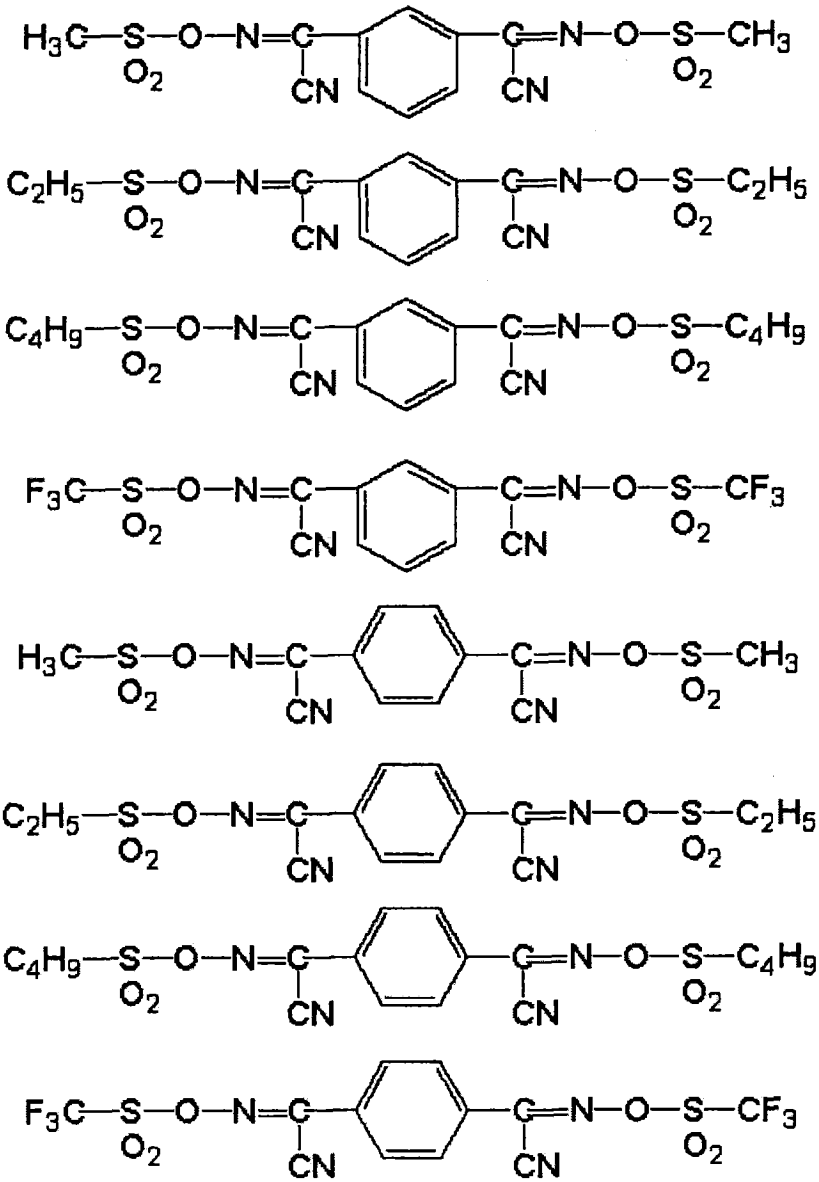
[0062]



[0063] （其中，R^4 表示单价或三价有机基团，R^5 表示取代或未取代的饱和烃基、不饱和烃基或芳族化合物基团，n 表示在 1 ～ 3 范围内的自然数。此处，术语 " 芳族化合物基团 " 指的是由表现芳族化合物的特征物理和化学性质的化合物形成的基团，其具体实例包括芳族烃基，比如苯基或萘基，以及杂环基，比如呋喃基或噻酚基。这些基团还可以包括在环上的合适取代基，包括一个或多个卤素原子、烷基、烷氧基或硝基。此外，作为基团 R^5，尤其优选具有 1 ～ 4 个碳原子的烷基，包括甲基、乙基、丙基和丁基。尤其优选其中 R^4 表示芳族化合物基并且 R^5 表示低级烷基的化合物。在 n ＝ 1 的情况下，上述通式所示酸生成剂的实例包括其中 R^4 为苯基、甲基苯基或甲氧苯基并且 R^5 为甲基的化合物，即，α -(甲基磺酰基氧亚氨基)-1- 苯基乙腈、α -(甲基磺酰基氧亚氨基)-1-(p- 甲基苯基) 乙腈和 α -(甲基磺酰基氧亚氨基)-1-(p- 甲氧基苯基) 乙腈。在 n ＝ 2 的情况下，由 上式所示酸生成剂的具体实例包括表示为下面所示的化学式的酸生成剂。

[0064] [化学式 3]

[0065]



[0066] 组分 (b) 的其它具体实例包括二磺酰基重氮甲烷比如，二 (p- 甲苯磺酰基) 重氮甲烷、二 (1,1- 二甲基乙基磺酰基) 重氮甲烷、二 (环己基磺酰基) 重氮甲烷和二 (2,4- 二甲基苯基磺酰基) 重氮甲烷；硝基苄基衍生物，比如对 - 甲苯磺酸 2- 硝基苄基酯、对 - 甲苯磺酸 2,6- 硝基苄基酯、甲苯磺酸硝基苄基酯、甲苯磺酸二硝基苄基酯、磺酸硝基苄基酯、碳酸硝基苄基酯和碳酸二硝基苄基酯；磺酸酯，比如三甲磺酸连苯三酚酯、三甲苯磺酸连苯三酚酯、甲苯磺酸苄基酯、磺酸苄基酯、N- 甲基磺酰基氧琥珀酰亚胺、N- 三氯甲基磺酰基氧琥珀酰亚胺、N- 苯基磺酰基氧马来酰亚胺和 N- 甲基磺酰基氧邻苯二甲酰亚胺；鎓盐，比如二苯基碘鎓六氟磷酸酯、(4- 甲氧苯基) 苯基碘鎓三氟甲烷磺酸酯、二 (p- 叔 - 丁基苯基) 碘鎓三氟甲烷磺酸酯、三苯基锍六氟磷酸酯、(4- 甲氧苯基) 二苯基锍三氟甲烷磺酸酯和 (p- 叔 - 丁基苯基) 二苯基锍三氟甲烷磺酸酯；苯偶姻甲苯磺酸酯比如，苯偶姻甲苯磺酸酯和 α - 甲基苯偶姻甲苯磺酸酯；以及其它二苯基碘鎓盐，三苯基锍盐、苯基二重氮盐和碳酸苄基酯。三嗪化合物作为在光辐射下的酸生成剂，表现出特别良好的性能，而且在使用溶剂的情况下还表现出有利的溶解性，因此优选三嗪化合物。在三嗪化合物中，理想的是使用含溴的三嗪化合物，并且尤其是 2,4- 二 - 三氯甲基 -6-(3- 溴 -4- 甲氧基) 苯基 -s- 三嗪、2,

4- 二 - 三氯甲基 -6-(3- 溴 -4- 甲氧基) 苯乙烯基苯基 -s- 三嗪和三 (2,3- 二溴丙基) 异氰脲酸酯。组分 (b) 的酸生成剂可以使用单一的化合物，或者两种或更多种化合物的混合物。

[0067] 在将组分 (a) 到 (c) 的固体分数相加得到的每 100 重量份中，组分 (b) 的量通常在 0.01 ～ 5 重量份、优选在 0.05 ～ 2 重量份、还更优选在 0.1 ～ 1 重量份的范围内。如果组分 (b) 的量小于 0.01 重量份，则交联固化在热和光的存在下不会满意地进行，意味着耐电镀性、耐化学性以及产品涂层膜的粘附性倾向于退化，并且电镀产品的形状将较差。相反，如果该量超过 5 重量份，则在显影过程中可能出现不理想的显影缺陷。

[0068] (c) 其它组分

[0069] 在本发明中使用的其它组分 (以下称作组分 (c)) 的实例是交联剂。作为交联剂，可以使用氨基化合物，比如三聚氰胺树脂、尿素树脂、三聚氰二胺树脂、甘脲 - 甲醛树脂、琥珀酰酰胺 - 甲醛树脂或亚乙基脲 - 甲醛树脂，但是特别理想的是烷氧甲基化氨基树脂，比如烷氧甲基化三聚氰胺 树脂或烷氧甲基化尿素树脂。通过三聚氰胺或尿素的沸腾水溶液与甲醛溶液反应产生缩合产物，然后用低级醇比如甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或异丙醇将这个缩合产物醚化，再冷却该反应混合物，使产物沉淀，从而可以制备出上述的烷氧甲基化氨基树脂。这些烷氧甲基化氨基树脂的具体实例包括甲氧基甲基化三聚氰胺树脂、乙氧基甲基化三聚氰胺树脂、丙氧基甲基化三聚氰胺树脂、丁氧基甲基化三聚氰胺树脂、甲氧基甲基化尿素树脂、乙氧基甲基化尿素树脂、丙氧基甲基化尿素树脂和丁氧基甲基化尿素树脂。这些烷氧甲基化氨基树脂可以单独使用，或者以两种或更多种不同材料的组合使用。由于烷氧甲基化三聚氰胺树脂表现出随着辐射曝光剂量的变化，其抗蚀剂图案尺寸变化最小，能够形成稳定的抗蚀剂图案，因此被特别优选。在这些树脂中，理想的是甲氧基甲基化三聚氰胺树脂、乙氧基甲基化三聚氰胺树脂、丙氧基甲基化三聚氰胺树脂和丁氧基甲基化三聚氰胺树脂。在将组分 (a) 到 (c) 的固体分数相加得到的每 100 重量份中，上述交联剂的量通常在 1 ～ 30 重量份、优选在 5 ～ 20 重量份的范围内。如果组分 (c) 的量小于 1 重量份，则耐镀性、耐化学性和产品涂层膜的粘附性倾向于退化，并且电镀产品的形状将较差。相反，如果该量超过 30 重量份，则在显影过程中可能产生不理想的显影缺陷。

[0070] 此外，为了调节粘性，本发明的负性光刻胶组合物还可以加入合适量的有机溶剂。合适量溶剂的具体实例包括乙二醇单甲醚、乙二醇单乙醚、乙二醇单丙醚、乙二醇单丁醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、乙二醇二丙醚、丙二醇单甲醚、丙二醇单乙醚、丙二醇单丙醚、丙二醇单丁醚、丙二醇二甲醚、丙二醇二乙醚、二甘醇单甲醚、二甘醇单乙醚、二甘醇单苯基醚、二甘醇二甲醚、二甘醇二乙醚、乙二醇单甲醚乙酸酯、乙二醇单乙醚乙酸酯、乙二醇单丙醚乙酸酯、乙二醇单丁醚乙酸酯、乙二醇单苯基醚乙酸酯、二甘醇单甲醚乙酸酯、二甘醇单乙醚乙酸酯、二甘醇单丙醚乙酸酯、二甘醇单丁醚乙酸酯、二甘醇单苯基醚乙酸酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、丙二醇单乙醚乙酸酯、丙二醇单丙醚乙酸酯、2- 甲氧丁基乙酸酯、3- 甲氧丁基乙酸酯、4- 甲氧丁基乙酸酯、2- 甲基 - 3- 甲氧丁基乙酸酯、3- 甲基 -3- 甲氧丁基乙酸酯、3- 乙基 -3- 甲氧丁基乙酸酯、2- 乙氧丁基乙酸酯、4- 乙氧丁基乙酸酯、4- 丙氧丁基乙酸酯、2- 甲氧戊基乙酸酯、3- 甲氧戊基乙酸酯、4- 甲氧戊基乙酸酯、2- 甲基 -3- 甲氧戊基乙酸酯、3- 甲基 -3- 甲氧戊基乙酸酯、3- 甲基 -4- 甲氧戊基乙酸酯、4- 甲基 -4- 甲氧戊基乙酸酯、丙酮、甲基乙基酮、二乙基酮、甲基异丁基酮、乙基异丁基酮、四氢呋喃、环己酮、

丙酸甲基酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸异丙酯、2-羟基丙酸甲酯、2-羟基丙酸乙基酯、2-羟基-2-甲基丙酸乙酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-甲氧基丙酸酯、乙基-3-乙氧基丙酸酯、乙基-3-丙氧基丙酸酯、丙基-3-甲氧基丙酸酯、异丙基-3-甲氧基丙酸酯、乙氧基乙酸乙酯、氧乙酸乙酯、甲基2-羟基-3-甲基丁酸酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、乙酸异丙酯、乙酸丁酯、乙酸异戊酯、碳酸甲酯、碳酸乙酯、碳酸丙酯、碳酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、丙酮酸丙酯、丙酮酸丁酯、乙酰乙酸甲酯、乙酰乙酸乙酯、苄基甲基醚、苄基乙基醚、二己基醚、乙酸苄酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、γ-丁内酯、苯、甲苯、二甲苯、环己酮、甲醇、乙醇、丙醇、丁醇、己醇、环己醇、乙二醇、二甘醇和甘油。这些溶剂可以单独使用，或者以两种或更多种溶剂的混合物使用。为了能够通过旋涂所得的负性光刻胶组合物而形成厚度为至少20μm的涂层膜，优选溶剂的量足以产生不大于65重量%的固体分数浓度。如果固体分数浓度超过65重量%，则组分的流动性显著退化，因而难于处理，并且难于通过旋涂获得均匀的抗蚀剂膜。

[0071] 必要时，除上述组分外，本发明的组合物可以进一步包含猝灭剂，比如三乙基胺、三丁基胺、二丁基胺、三乙醇胺以及其它仲或叔胺。

[0072] 本发明的组合物中还可以加入表面活性剂，以改善诸如涂布、脱泡和流平性之类的性能。合适表面活性剂的实例包括阴离子、阳离子和非离子表面活性剂。具体实例包括商购的含氟表面活性剂，这些含氟表面活性剂的商品名是BM-1000和BM-1100(BM Chemie GmbH生产)、Megafac F142D、Megafac F172、Megafac F173和Megafac F183(Dainippon Ink&Chemicals,Incorporated生产)、Fluorad FC-135、Fluorad FC-170C、Fluorad FC-430和Fluorad FC-431(Sumitomo3M Limited生产)、Surfron S-112、Surfron S-113、Surfron S-131、Surfron S-141和Surfron S-145(Asahi Glass Co.,Ltd.生产)以及SH-28PA、SH-190、SH-193、SZ-6032和SF-8428(Toray Silicone Co.,Ltd.生产)。以每100重量份的碱溶树脂(a)计，这些表面活性剂的用量优选为不大于5重量份。

[0073] 本发明的组合物还可以采用粘附助剂，以改善与基底的粘附性。作为粘附助剂，尤其有效的是功能化的硅烷偶合剂。此处使用的术语“功能化的硅烷偶合剂”指的是各自具有反应性取代基比如羧基、甲基丙烯酰基、异氰酸酯基或环氧基的硅烷偶合剂。具体实例包括三甲氧基甲硅烷基苯甲酸、γ-甲基丙烯酰基氧丙基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙酰氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、γ-缩水甘油氧丙基三甲氧基硅烷和β-(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷。在每100重量份的碱溶树脂(a)中，优选粘附助剂的掺合量不大于20重量份。

[0074] 为了精细地调节在碱显影溶液中的溶解性，本发明的组合物还可以包含被加入的单羧酸，比如乙酸、丙酸、正-丁酸、异-丁酸、正-戊酸、异-戊酸、苯甲酸和肉桂酸；羟基单羧酸，比如乳酸、2-羟基丁酸、3-羟基丁酸、水杨酸、间-羟基苯甲酸、对-羟基苯甲酸、2-羟基肉桂酸、3-羟基肉桂酸、4-羟基肉桂酸、5-羟基邻苯二甲酸和丁香酸；多元羧酸，比如草酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、马来酸、衣康酸、六氢邻苯二甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、1,2-环己烷二羧酸、1,2,4-环己烷三羧酸、偏苯三酸、均苯四酸、环戊烷四羧酸、丁烷四羧酸和1,2,5,8-萘四羧酸；或酸酐，比如，衣康酸酐、琥珀酸酐、柠康酸酐、十二碳烯琥珀酸酐、tricarbanilic anhydride、马来酸酐、六氢邻苯二甲酸酐、甲基四氢邻苯二甲酸酐、himic anhydride、1,2,3,4-丁烷四羧酸酐、环戊烷四羧酸二酐、邻苯二甲酸酐、均苯

四酸酐、偏苯三酸酐、二苯甲酮四羧酸酐、乙二醇二脱水偏苯三酸酯和甘油三脱水偏苯三酸酯。此外，组合物中还可以包含被加入的高沸点溶剂，比如 N- 甲基甲酰胺、N，N- 二甲基甲酰胺、N- 甲基甲酰苯胺、N- 甲基乙酰胺、N，N- 二甲基乙酰胺、N- 甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、苄基乙基醚、二己基醚、丙酮基丙酮、异氟乐酮、 己酸、辛酸、1- 辛醇、1- 壬醇、苄醇、乙酸苄基酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、马来酸二乙酯、γ - 丁内酯、碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯和苯基乙酸溶纤剂。这种被加入以精细调节组合物在碱显影溶液中的溶解性的化合物的用量可以根据比如所要的用途和所使用的涂布方法进行设定，并且尽管用量没有特殊的限定，但前提是混合物能够混合产生均匀的组合物，该量通常占产品组合物的不大于 60 重量％，并优选不大于 40 重量％。

[0075] 此外，根据需要，本发明的组合物中还可以加入其它添加剂，比如填料、着色剂和粘度调节剂。合适填料的实例包括硅胶、氧化铝、滑石、膨润土、硅酸锆和粉末化的玻璃。合适着色剂的实例包括体质颜料，比如矾土白、陶土、碳酸钡和硫酸钡；无机颜料，比如锌白、铅白、铬黄、铅丹、群青蓝、铁蓝、二氧化钛、铬酸锌、氧化铁红和炭黑；有机颜料，比如亮洋红 6B、永久红 6B、永久红 R、联苯胺黄、酞菁蓝和酞菁绿；碱性染料，比如品红和若丹明；直接染料，比如直接大红和直接橙；以及酸性染料，比如 rhocerin 和酸性间胺黄。此外，合适粘度调节剂的实例包括膨润土、硅胶和铝粉。这些添加剂可以以不损害组合物的必要特性的量加入，优选占产品组合物的量不大于 50 重量％。

[0076] 此外，必要时，还可以向本发明的组合物中加入消泡剂和其它添加剂。消泡剂的实例包括硅氧烷基和氟基消泡剂。上述组分 (c) 的其它组分可以单独使用，或者以两种或更多种不同材料的混合物使用。

[0077] 在将组分 (a) 到 (c) 的固体分数相加得到的每 100 重量份中，组分 (c) 的量通常为至少 1 重量份，优选至少 5 重量份，通常不大于 50 重量份，并且优选不大于 30 重量份。如果组分 (c) 的量小于 1 重量份，则产品涂层膜可能会不表现出满意的性能。

[0078] 如果组合物不包含加入的填料或颜料，则采用常规方法，简单地将这些组分混合在一起并搅拌，可以制备本发明的组合物。如果组合物包含要加入的填料或颜料，则组分可以通过采用分散装置比如溶解器、均化器或三辊磨机进行分散并混合。此外，必要时，则组合物还可以采用筛或膜过滤器进行过滤。

[0079] 本发明的组合物被用于下面所述的形成电镀产品的方法中。当本发明的组合物用于形成负性光刻胶膜时，单层的膜厚度通常在 10 ～ 2000 μm、优选在 20 ～ 1000 μm、还更优选在 50 ～ 500 μm 的范围内。

[0080] - 薄片状负性光刻胶组合物

[0081] 将本发明的负性光刻胶组合物涂敷在可释放支撑膜的表面上，并且干燥涂敷的涂层，形成负性光刻胶膜，从而制备出根据本发明的薄片状负性光刻胶组合物。可以在上述步骤 (A) 中使用本发明的薄片状负性光刻胶组合物，形成负性光刻胶组合物的层。本发明的薄片状负性光刻胶组合物可以用易于从负性光刻胶膜表面移出的可释放膜进行保护，易于储存、运输并处理，显示出高等级的膜平面性，并且便于在基底上形成涂层膜。

[0082] 用于制备本发明的薄片状负性光刻胶组合物的支撑膜没有特殊的限制，任何能够易于将涂布在支撑膜上的层移出并且能够将该层转移到玻璃基底上的可释放膜都可以使用。合适实例包括由膜厚度为 15 ～ 125 μm 的合成树脂膜形成的热塑性树脂挠性膜，包括

聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯和聚氯乙烯。必要时，支撑膜可以进行释放处理以进一步便于膜的转移。

[0083] 为了在支撑膜上形成负性光刻胶膜，制备本发明的负性光刻胶组合物，然后采用涂敷器、棒涂布器、丝棒涂布器 (wire bar coater)、辊涂布器或幕帘涂布器等将其涂敷在支撑膜的表面上。辊涂布器产生的膜厚度均匀性特别出众，并且能够有效形成厚膜，因而被优选。

[0084] 涂敷的涂层干燥之后，为了在使用之前稳定地保护负性光刻胶膜，优选在负性光刻胶膜的表面上粘附保护膜。这种保护膜的合适实例包括含有一层涂布或烘焙硅氧烷并且厚度为 15 ～ 125μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯膜、聚丙烯膜或聚乙烯膜。

[0085] 本发明形成电镀产品的方法以如下方式进行。

[0086] -步骤 (A)，形成负性光刻胶组合物的层，加热并曝光组合物，然后再根据需要进行进一步的加热

[0087] 以上述方式制备的负性光刻胶组合物的溶液，被涂敷到具有如上所述厚度的基底或抗蚀剂层的表面上，然后进行加热，以除去溶剂并形成所需的负性抗蚀剂层（负性光刻胶膜）。作为基底，可以采用常规的基底。基底的合适实例包括硅、金、铜、镍和钯的基底，以及其中在不同材料的基底上已形成有一层这些金属之一的基底。作为将组合物涂敷到基底或抗蚀剂层上的方法，可以应用旋涂、狭缝涂布 (slit coating)、辊涂、丝网印刷或涂覆器方法。

[0088] 用于本发明组合物的涂敷涂层的加热条件根据诸如组合物内的组分性质、掺合比和涂层的厚度之类的因素进行变化，但是通常是在 70 ～ 140℃、优选在 80 ～ 120℃范围内的温度下进行 2 ～ 60 分钟的时间。作为加热方法，可以使用热板法或烘箱法 (oven-based method)，但是优选烘箱法，原因是烘箱法可以同时从上面和下面进行加热，因而加热能够被更有效地应用。

[0089] 此外，在使用上述薄片状负性光刻胶组合物的情况下，首先将保护膜从薄片状负性光刻胶上移出，将曝光的负性光刻胶膜覆盖在基底或抗蚀剂层上，再采用已知的方法从支撑膜侧进行粘结或加压粘结。例如，可以采用热辊筒的运动，将负性光刻胶膜有效地热压粘结在基底的表面上。随后，除去支撑膜，因而使负性光刻胶膜表面曝光，并且完成了负性光刻胶层的形成。在支撑膜相对于曝光的光是透明的情况下，曝光处理可以在除去支撑膜之前进行。热压粘结通常包括将基底的表面加热到 80 ～ 140℃的温度以及再利用 1 ～ 5kg/cm^2 的辊压和 0.1 ～ 10.0m/ 分钟的运动速度。如果需要，基底还可以进行预加热，并且预加热的温度通常在 40 ～ 100℃的范围内选择。

[0090] 然后，采用比如波长为 300 ～ 500nm 的紫外光或可见光的辐射，使其穿过整个膜表面，或通过具有预定图案的掩模，照射涂层膜，从而使膜的整个表面或只有形成电镀产品所需要的那些图案部分曝光。作为用于辐照的光源，可以采用低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯或氩气激光等。在本说明书中，术语“辐射”指的是紫外射线、可见光、远紫外线、X- 射线和电子束等。辐射曝光量根据组合物内的各个 组分的性质、所使用的混合比以及涂层膜的厚度而变化，但是在使用超高压汞灯的情况下，典型的曝光量是在 100 ～ 3,000mJ/cm^2 的范围内。

[0091] 此外，曝光之后，必要时，还可以采用上述方法之一进行进一步的加热（曝光后的

烘焙）。优选烘箱式加热，原因是它可以同时从上面和下面进行加热，因而能够更有效地加热抗蚀剂层。

[0092] －步骤 (B)，重复步骤 (A)，并且将该步骤进行总计 2 次或更多次，以叠加负性光刻胶层，然后将所有的层同时进行显影，形成多层抗蚀剂图案

[0093] 将步骤 (A) 至少重复两次，以叠加负性光刻胶层。通过加热层形成之后的负性光刻胶组合物，抗蚀剂层的曝光表面硬化，因而能够将其它抗蚀剂层叠加在其上，而不扭曲底层。所得多层抗蚀剂至少具有 2 层，优选 2 ～ 20 层，还更优选 2 ～ 10 层。叠加抗蚀剂层的组合膜厚度通常为 20μm 或更大，并且优选在 40 ～ 1,000μm 范围内。

[0094] 在本发明中，在上述步骤 (A) 中进行的曝光优选是遍及所有抗蚀剂层进行的图案形成曝光处理。这样能够产生未结合不完全曝光层的多层负性抗蚀剂组合物。

[0095] 特别优选这样的结构：离曝光光源更远的那些层相比于离光源更近的那些层，其在步骤 (A) 中进行曝光的过程中的曝光表面积更大。这种结构能够改善多层抗蚀剂图案的图案形状的稳定性，因而有利于随后的电镀。

[0096] 此外，还可以是其中图案形状对于每一个抗蚀剂图案层都不同的结构。这意味着，能够形成其中形状在经过膜厚度方向上变化的三维形状，比如不同直径的齿轮，作为电镀产品。

[0097] 采用常规的方法，将所有这样获得的叠加多层负性抗蚀剂组合物的抗蚀剂层同时进行显影。这种辐射后显影的方法包括采用碱的水溶液作为显影溶液，以及溶解并除去非必要的未辐照部分。显影溶液的合适实例包括碱材料的水溶液，所述碱材料比如有氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠 (sodium metasilicate)、氨水、乙胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、氢 氧化四甲铵、氢氧化四乙铵、吡咯、哌啶、1,8- 二氮杂双环 [5,4,0]-7- 十一碳烯和 1,5- 二氮杂双环 [4,3,0]-5- 壬烷。通过将合适量的水溶有机溶剂比如甲醇或乙醇、或者表面活性剂加入到这些碱化合物中任意一种的水溶液中所制备的水溶液也可以被用作显影溶液。

[0098] 虽然显影时间根据组合物内的各种组分的性质、所使用的掺合比以及组合物的干膜厚度进行变化，但是通常在 1 ～ 30 分钟的范围之内。此外，用于显影工艺的合适方法包括旋涂法、浸涂法、搅拌法和喷雾显影法。显影之后，该结构在流动水下洗涤 30 ～ 90 秒，然后采用空气枪或烘箱等进行干燥。

[0099] －步骤 (C)，在多层抗蚀剂图案内进行电镀处理

[0100] 电镀方法没有特殊限制，任何常规电镀方法都可以应用。例如，作为用于在抗蚀剂被除去部分内进行电镀的方法，根据需要可以选择有电电镀或无电电镀。此外，作为电镀金属，可以根据需要选择金、铜、焊剂或镍等。这种电镀处理导致形成电镀产品。

[0101] 形成电镀产品之后，可以采用常规的除去方法将多层抗蚀剂图案除去。合适的除去方法包括抗蚀剂焚化并洗涤的方法，以及将抗蚀剂图案与常规剥离溶液组合物接触（浸渍）的方法。根据使用的简易程度以及对电镀产生损伤的限制，优选使用剥离溶液组合物的方法。而且，本发明的多层抗蚀剂图案在剥离溶液中显示出有利的剥离特性。当对多层抗蚀剂图案采用剥离溶液组合物时所使用的除去方法的具体实例包括浸泡、浸渍和喷淋法。在剥离过程中，还可以采用超声搅拌。一旦抗蚀剂图案从基底上除去，基底就采用常规方法洗涤，然后干燥。

[0102] 上述步骤能够形成高度超过基底至少 20μm 的有形状的多层次电镀产品。该方法甚至可以用于形成深度为 100μm 或更大的多层次电镀产品或可变直径电镀产品，而这样的产品是采用常规方法所不能得到的，因而该方法在生产 MEMS 所代表的超小电子设备或微观元件中是非常有用的。

[0103] 实施例

[0104] 下面描述本发明的实施例，但是这些实施例只是为有利于描述本发明而存在的，并不认为是限制本发明。除非另有说明，否则，“份”指的都是重量份，而％值指的都是重量％值。

[0105] （合成实施例 1）

[0106] 将甲醛溶液加入间－甲酚中，然后在采用草酸作为催化剂的常规条件下进行缩合，由此得到间－甲酚酚醛清漆树脂。将该树脂进行分馏，除去低分子量馏分，得到重均分子量为 6,000 的酚醛清漆树脂。

[0107] （合成实施例 2）

[0108] 采用常规方法，将 35 重量份的甲基丙烯酸二环戊基酯、10 重量份的甲基丙烯酸、25 重量份的甲基丙烯酸 2-羟乙基酯、25 重量份的苯乙烯和 5 重量份的 1,3-丁二烯进行自由基聚合，得到丙烯酸树脂。将该树脂进行分馏，得到重均分子量为 20,000 的丙烯酸树脂。

[0109] （实施例 1）

[0110] 将下表中所示的各种组分（单位是重量份）混合在一起，产生化学放大负性光刻胶组合物。金基底被用作涂敷抗蚀剂的基底。

[0111] 步骤 (A)：将足够量的这种负性光刻胶组合物涂敷在基底的上表面上，产生 100μm 的干膜厚度，然后将该涂敷涂层在 120℃的烘箱内加热 10 分钟。随后，采用曝光仪（商品名：Canon PLA501F Hardcontact，CanonInc. 生产），以 2000mJ/cm^2 的曝光，对试验图案内的抗蚀剂膜进行曝光，再将曝光的抗蚀剂在 120℃的烘箱中进一步热处理（曝光后烘焙）10 分钟。

[0112] 步骤 (B)：重复步骤 (A)，以叠加另外的抗蚀剂层，然后将该结构体在显影溶液（商品名：来自 PMER 系列显影溶液的 P-7G，Tokyo OhkaKogyo Co.，Ltd. 生产）中显影 15 分钟，由此形成多层抗蚀剂图案。这样获得的多层抗蚀剂图案在 SEM（扫描电子显微镜）下确定其形状。

[0113] 步骤 (C)：随后，采用含有 340g 的氨基磺酸镍、40g 的氯化镍、40g 的硼酸和 22ml 添加剂（商品名：Lectronic10-03S，Japan ElectroplatingEngineers Co.，Ltd. 生产）的 1 升电镀溶液，在电流密度为 2A/dm^2，50℃和电镀时间为 9 小时的条件下进行 Ni 电镀。再在 80℃的剥离溶液 (Stripper710，Tokyo Ohka Kogyo Co.，Ltd. 生产）中进行剥离 1 小时，从而形成电镀产品。由此形成的电镀产品的形状以及任何抗蚀剂剥离残留物的存在都在 SEM（扫描电子显微镜）进行确定。

[0114] （实施例 2）

[0115] 除了在步骤 (B) 中重复步骤 (A)2 次（总共 3 次重复）以及将用于显影的处理时间改变为 50 分钟，用于电镀的处理时间改变为 15 小时、用于剥离的处理时间改变为 1 小时又 30 分钟之外，以与实施例 1 相同的方式形成电镀产品。

[0116] （实施例 3）

[0117] 除了在步骤 (B) 中重复步骤 (A)3 次（总共 4 次重复）以及将用于显影的处理时间改变为 90 分钟，用于电镀的处理时间改变为 18 小时、用于剥离的处理时间改变为 2 小时之外，以与实施例 1 相同的方式形成电镀产品。

[0118] （实施例 4）

[0119] 除了涂敷足够量的抗蚀剂组合物产生 50μm 的干膜厚度、在 120℃下热处理涂敷涂层 10 分钟、采用 1000mJ/cm^2 的曝光对图案内的抗蚀剂膜进行曝光、在步骤 (A) 将抗蚀剂于 120℃下进一步热处理（曝光后烘焙）10 分钟、然后进行显影 10 分钟，电镀 4 小时又 30 分钟、以及剥离 30 分钟之外，以与实施例 1 相同的方式形成电镀产品。

[0120] （实施例 5）

[0121] 除了在步骤 (A) 中涂敷足够量的抗蚀剂组合物以产生 150μm 的干膜厚度、在 120℃下热处理涂敷涂层 10 分钟、采用 3000mJ/cm^2 的曝光对图案内的抗蚀剂膜进行曝光、将抗蚀剂在 120℃下进一步热处理（曝光后烘焙）10 分钟、然后进行显影 50 分钟，电镀 15 小时、以及剥离 1 小时又 30 分钟之外，以与实施例 1 相同的方式形成电镀产品。

[0122] （比较例 1）

[0123] 除了采用通过将如下组分混合制备的化学放大负性光刻胶组合物并且采用丙二醇单甲醚乙酸酯作为显影溶液之外，以与实施例 1 相同的方式形成电镀产品 :100 重量份的碱不溶环氧树脂（商品名 :Epikote157S70，Japan Epoxy Resins Co.，Ltd. 生产）、3 重量份的酸生成剂（商品名 :Adeka Optomer SP-170，Asahi Denka Co.，Ltd. 生产）和 50 重量份作为溶剂的 γ- 丁内酯。形成电镀产品之后，尝试以与上述类似的方式进行剥离，但是抗蚀剂不能被剥离。

[0124] 在本实施例中，使用了碱不溶树脂，因而不能得到有利的结果。

[0125] （比较例 2）

[0126] 采用与实施例 1 中所使用负性光刻胶组合物相同的化学放大负性光刻胶组合物，并且采用金基底作为其上涂敷抗蚀剂的基底。

[0127] 步骤 (A) :将足够量的这种负性光刻胶组合物涂敷在基底的上表面上，产生 100μm 的干膜厚度，然后将该涂敷涂层在 120℃的烘箱内加热 10 分钟。随后，采用曝光仪（商品名 :Canon PLA501F Hardcontact，CanonInc. 生产），以 2000mJ/cm^2 的曝光，对试验图案内的抗蚀剂膜进行曝光，再将曝光的抗蚀剂在 120℃的烘箱中进一步热处理（曝光后烘焙）10 分钟。然后将抗蚀剂在显影溶液（商品名 :来自 PMER 系列显影溶液的 P-7G，Tokyo Ohka Kogyo Co.，Ltd. 生产）中显影 10 分钟，由此形成抗蚀剂图案。

[0128] 步骤 (B) :重复步骤 (A)，以叠加另外的抗蚀剂层，由此形成多层抗蚀剂图案。这样获得的多层抗蚀剂图案在 SEM（扫描电子显微镜）下确定其形状。

[0129] 步骤 (C) :以与实施例 1 相同的方式形成电镀产品。由此形成的电镀产品的形状以及任何抗蚀剂剥离残留物的存在都在 SEM（扫描电子显微镜）进行确定。由此形成的多层抗蚀剂图案表现出差的膜平面性和令人不满意的分辨率，不能形成令人满意的电镀产品。

[0130] 在本实施例中，由于这些层不能同时显影，而是一次显影一层，因此不能获得令人满意的结果。

[0131] （比较例 3）

[0132] 除了采用含有如下组分的混合物的可光聚合负性光刻胶组合物作为负性光刻胶

组合物之外，以与实施例 1 相同的方式形成电镀产品：100 重量份的合成实施例 2 的丙烯酸树脂、作为光聚合引发剂的 8 重量份的 2,2- 二甲氧基 -1,2- 二苯基乙 -1- 酮和 4 重量份的 2-(o- 氯苯基)-4,5- 二苯基咪唑二聚体、以及 30 重量份的环氧乙烷改性的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯（商品名：Aronix M-350，Toagosei Co.，Ltd. 生产）、10 重量份的聚二丙烯酸乙二醇酯（商品名：NK ester A-200，Shin-Nakamura Chemical Co.，Ltd. 生产）、10 重量份的 N- 乙烯基吡咯烷酮（商品名：Aronix M-150，Toagosei Co.，Ltd. 生产），0.1 重量份的甲基氢醌、50 重量份的丙二醇单甲醚乙酸酯 (PGMEA) 和 50 重量份的甲基异丁基酮。所得多层抗蚀剂图案的分辨率令人不满意，并且形成的电镀产品的形状也差。

[0133] 在本实施例中，由于采用了可光聚合的负性光刻胶组合物，因而不能获得满意的结果。

[0134] 表 1

[0135] （除非另有列出，否则数字指的是重量份）

[0136]

	组分 *1	实施例					比较例		
		1	2	3	4	5	1 *2	2	3 *3
树脂	(a-1)	90	90	90	90	90	-	90	-
酸生成剂	(b-1)	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	-	0.5	-
交联剂	(c-1)	10	10	10	10	10	-	10	-
其它组分	(d-1)	150	150	150	150	150	-	150	-
	(d-2)	10	10	10	10	10	-	10	-
各个抗蚀剂层的膜厚度		100	100	100	50	150	100	100	100
在多层抗蚀剂内叠加程度的数量		2	3	4	2	2	2	2	2
第二层起的膜平面性		A	A	A	A	A	A	C	A
分辨率		A	A	A	A	A	A	C	B
电镀形状		A	A	A	A	A	A	-	C
剥离特性		A	A	A	A	A	C	A	A

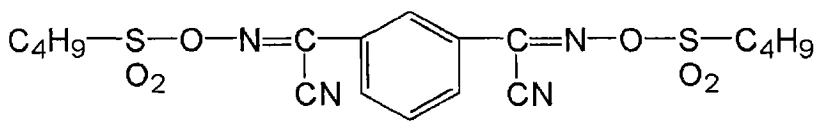
[0137] 注 *1：

[0138] (a-1)：碱溶树脂：合成实施例 1 的酚醛清漆树脂 (Mw = 6,000)

[0139] (b-1)：下面所示化学式表示的酸生成剂

[0140] [化学式 4]

[0141]



[0142] (c-1)：交联剂：六甲氧基甲基化三聚氰胺（商品名：Nikalac MW-100，Sanwa

Chemical Co.,Ltd. 生产）

[0143] (d-1)：溶剂：丙二醇单甲醚乙酸酯

[0144] (d-2)：单体：羟基苯乙烯单体(Mw＝2,500)(商品名：VP-2500,Nippon Soda Co.,Ltd. 生产）

[0145] 注*2：比较例 1 的掺合组分列出在比较例 1 的详细描述中。

[0146] 注*3：比较例 3 的掺合组分列出在比较例 3 的详细描述中。

[0147] 评价

[0148] 采用下列标准评价膜平面性、分辨率、电镀形状和剥离特性。结果在表 1 示出。

[0149] 为了分辨率的评价，形成并评价了各种不同大小（在 20 ～ 80μm 范围内，以及深度为 20μm) 的线和间隔图案。

[0150] 第二层起的膜平面性：

[0151] A：膜厚度误差在 ±10％之内

[0152] B：膜厚度误差超过 ±10％但在 ±20％之内

[0153] C：膜厚度误差超过 ±20％

[0154] 分辨率

[0155] A：步骤 (B) 之后，在所有层中都能分辨 40μm 的线及间隔图案

[0156] B：步骤 (B) 之后，在所有层中都能分辨 60μm 的线及间隔图案

[0157] C：至少一个层不能被分辨

[0158] 电镀形状：

[0159] A：各个层的界面与电镀组合物之间的接触角在 90° ±15° 之内

[0160] C：各个层的界面与电镀组合物之间的接触角没有落入在 90° ±15° 之内

[0161] 剥离特性：

[0162] A：抗蚀剂能够被剥离

[0163] B：残余一些剥离残留物

[0164] C：不能够剥离

[0165] 这些结果表明，本发明形成电镀产品的方法能够形成具有优异分辨率和剥离特性的多层抗蚀剂图案，并且所得电镀产品的形状也极好。

[0166] 工业可适用性

[0167] 如上所述，根据本发明采用负性光刻胶组合物形成多层次电镀产品的方法，以及在该方法中使用的光敏组合物都非常有利于形成具有多层次形状的厚膜电镀产品，并且尤其有利于制备用于以 MEMS 代表的超小电子器件或微观元件的电镀产品。

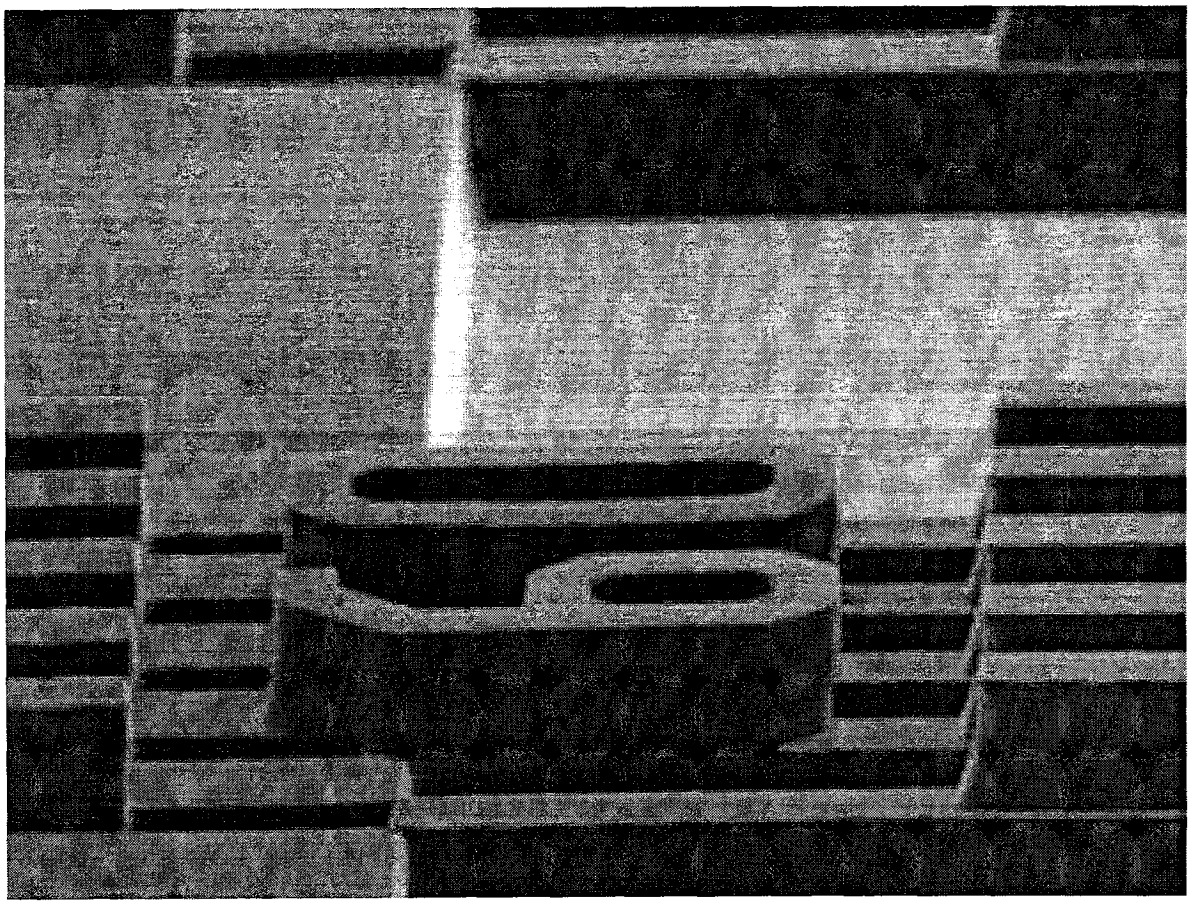


图 1