



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120202439 A

(43) 申请公布日 2025.06.24

(21) 申请号 202380037188.4

(22) 申请日 2023.08.30

(30) 优先权数据

PCT/JP2022/043813 2022.11.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.10.29

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/031634 2023.08.30

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/116513 JA 2024.06.06

(71) 申请人 株式会社力森诺科

地址 日本

(72) 发明人 贺口阳介 吉原谦介 户田夏木

小野博史

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

专利代理师 孔博 郭玫

(51) Int.Cl.

G03F 7/09 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书1页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法及印刷线路板的制造方法

(57) 摘要

本发明的一方式涉及一种感光性元件,其具备:支撑膜,含有润滑剂;及感光层,形成于该支撑膜的第1面上,所述支撑膜的所述第1面中所包含的粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的润滑剂的数量为每 0.0225mm^2 为10以下。



1. 一种感光性元件,其具备:支撑膜,含有润滑剂;及感光层,形成于该支撑膜的第1面上,

所述支撑膜的所述第1面中所包含的粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的润滑剂的数量为每 0.0225mm^2 为10以下。

2. 根据权利要求1所述的感光性元件,其中,

所述第1面中所包含的粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的润滑剂的数量为每 0.0225mm^2 为10~160。

3. 根据权利要求1所述的感光性元件,其中,

所述支撑膜在 $80\sim 115^\circ\text{C}$ 下的线膨胀系数为 $30\sim 170\text{ppm}/^\circ\text{C}$,在 $115\sim 130^\circ\text{C}$ 下的线膨胀系数为 $30\sim 170\text{ppm}/^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的感光性元件,其中,

所述支撑膜具有聚酯膜及配置于该聚酯膜的至少一个面的润滑剂层。

5. 根据权利要求4所述的感光性元件,其中,

所述支撑膜为3层结构的双轴取向聚酯膜。

6. 根据权利要求1所述的感光性元件,其中,

所述支撑膜不含粒径超过 $3.0\mu\text{m}$ 的润滑剂。

7. 一种抗蚀剂图案的形成方法,其包括:

层叠工序,将权利要求1至6中任一项所述的感光性元件按感光层、支撑膜的顺序层叠于基板上;

曝光工序,通过所述支撑膜对所述感光层的规定部分照射活性光线而形成光固化部;
及

显影工序,去除所述感光层中的除了所述光固化部以外的区域。

8. 一种印刷线路板的制造方法,其包括对具有通过权利要求7所述的抗蚀剂图案的形成方法形成的抗蚀剂图案的基板进行蚀刻处理或镀敷处理而形成导体图案的工序。

感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法及印刷线路板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法、及印刷线路板的制造方法。

背景技术

[0002] 在印刷线路板的制造领域中,作为在蚀刻处理或镀敷处理等中所使用的抗蚀剂材料,广泛使用具备使用感光性树脂组合物形成于支撑膜上的层(以下,也称为“感光层”)的感光性元件。

[0003] 关于印刷线路板,使用感光性元件,例如通过以下工序来制造。即,首先,将感光性元件的感光层层压在覆铜层叠板等电路形成用基板上。接着,隔着掩模膜等对感光层进行曝光,形成光固化部。此时,在曝光前或曝光后剥离支撑膜。然后,用显影液去除感光层的除了光固化部以外的区域,形成抗蚀剂图案。接着,将抗蚀剂图案作为抗蚀剂,实施蚀刻处理或镀敷处理而形成导体图案,最终剥离(去除)感光层的光固化部(抗蚀剂图案)。

[0004] 作为用于感光性元件的支撑膜,已知有具有特定的雾度值的支撑膜、具有特定的润滑剂粒子尺寸的支撑膜等(例如,参照专利文献1及2)。

[0005] 以往技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献1:日本特开2001-13681号公报

[0008] 专利文献2:日本特开2014-74764号公报

发明内容

[0009] 发明要解决的技术课题

[0010] 随着近年来的电路形成的高分辨率化,对其中使用的感光性元件及曝光装置所要求的分辨率变高,来自感光性元件的支撑膜的润滑剂或其凝聚物的抗蚀剂缺损(例如,抗蚀剂的破损等缺陷)的增加成为问题。

[0011] 本发明的目的为提供一种能够减少抗蚀剂缺损的产生的感光性元件、使用该感光性元件的抗蚀剂图案的形成方法、及印刷线路板的制造方法。

[0012] 用于解决技术课题的手段

[0013] 本发明的一方式涉及以下的感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法、及印刷线路板的制造方法。

[0014] [1]一种感光性元件,其具备:支撑膜,含有润滑剂;及感光层,形成于该支撑膜的第1面上,所述支撑膜的所述第1面中所包含的粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的润滑剂的数量为每 0.0225mm^2 为10以下。

[0015] [2]如上述[1]所述的感光性元件,其中,

[0016] 所述第1面中所包含的粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的润滑剂的数量为每 0.0225mm^2 为10~160。

[0017] [3]如上述[1]或[2]所述的感光性元件,其中,

[0018] 所述支撑膜在80~115℃下的线膨胀系数为30~170ppm/℃,在115~130℃下的线膨胀系数为30~170ppm/℃。

[0019] [4]如上述[1]至[3]中任一项所述的感光性元件,其中,

[0020] 所述支撑膜具有聚酯膜及配置于该聚酯膜的至少一个面的润滑剂层。

[0021] [5]如上述[4]所述的感光性元件,其中,

[0022] 所述支撑膜为3层结构的双轴取向聚酯膜。

[0023] [6]如上述[1]至[5]中任一项所述的感光性元件,其中,

[0024] 所述支撑膜不含粒径超过3.0μm的润滑剂。

[0025] [7]一种抗蚀剂图案的形成方法,其包括:层叠工序,将上述[1]至[6]中任一项所述的感光性元件按感光层、支撑膜的顺序层叠于基板上;曝光工序,通过所述支撑膜对所述感光层的规定部分照射活性光线而形成光固化部;及显影工序,去除所述感光层中的除了所述光固化部以外的区域。

[0026] [8]一种印刷线路板的制造方法,其包括对具有通过上述[7]所述的抗蚀剂图案的形成方法形成的抗蚀剂图案的基板进行蚀刻处理或镀敷处理而形成导体图案的工序。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,能够提供一种能够减少抗蚀剂缺损的产生的感光性元件、使用该感光性元件的抗蚀剂图案的形成方法、及印刷线路板的制造方法。

附图说明

[0029] 图1是表示感光性元件的一实施方式的示意剖视图。

[0030] 图2是表示支撑膜的表面的观察结果的图。

具体实施方式

[0031] 以下,对用于实施本发明的方式进行详细说明。但是,本发明并不限定于以下实施方式。

[0032] 在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围是表示将“~”前后记载的数值分别作为最小值和最大值而包含在内的范围。数值范围的“A以上”是指A及超过A的范围。数值范围的“A以下”是指A及小于A的范围。在本说明书中阶段性记载的数值范围内,某一阶段的数值范围的上限值或下限值能够与其他阶段的数值范围的上限值或下限值任意地组合。在本说明书中所记载的数值范围内,其数值范围的上限值或下限值可以替换为实施例所示的值。

[0033] 在本说明书中,“A或B”包括A及B中的任一个即可,也可以包括两者。只要没有特别说明,则本说明书中所例示的材料能够单独使用1种或组合使用2种以上。关于组合物中的各成分的含量,组合物中存在多种相当于各成分的物质,只要没有特别说明,则是指存在于组合物中的该多种物质的合计量。关于“层”及“膜”一词,当作为俯视图观察时,除形成于整个面上的形状的结构以外,也包含形成于一部分的形状的结构。“工序”一词不仅包含独立的工序,即便在无法与其他工序明确区分的情况下,只要实现该工序的预期作用,则也包含于本术语中。

[0034] 在本说明书中,“(甲基)丙烯酸酯”是指,丙烯酸酯及与其对应的甲基丙烯酸酯中的至少一者。在“(甲基)丙烯酸”等其他类似的表现中也相同。“EO”表示环氧乙烷,“EO改性”

的化合物是指具有氧亚乙基的化合物。“PO”表示环氧丙烷，“PO改性”的化合物是指具有氧亚丙基的化合物。“固体成分”表示感光性树脂组合物中所包含的去除水、溶剂等挥发物质的非挥发性成分且表示在使该树脂组合物干燥时不挥发而残留的成分,并且还包含在25°C左右的室温下为液状、糖状及蜡状的成分。

[0035] [感光性元件]

[0036] 本实施方式所涉及的的感光性元件具备含有润滑剂的支撑膜、及形成于该支撑膜的第1面上的感光层,支撑膜的第1面中所包含的粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的润滑剂的数量为每 0.0225mm^2 为10以下。

[0037] 为了提高润滑性,在感光性元件所使用的支撑膜中添加润滑剂。但是,若支撑膜中所包含的润滑剂的尺寸变大,则导致曝光时的光散射,容易成为抗蚀剂缺损的原因。相对于此,通过减少支撑膜的与感光层接触面中所包含的润滑剂内粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的尺寸的润滑剂,能够减少抗蚀剂缺陷数量。

[0038] 作为润滑剂,只要为不阻碍支撑膜的透光性且用于制作聚酯膜的成分,则并无特别限定,也可以为无机系润滑剂或有机系润滑剂。作为无机系润滑剂,例如可以举出包含二氧化硅、碳酸钙、氧化铝、硅酸铝、云母、粘土、滑石、硅灰石、高岭土、氧化锌、硫酸钡、磷酸钙、钙、镁、钡、锌、锰等作为无机成分的无机粒子。作为有机系润滑剂,例如可以举出聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚酰亚胺、聚烯烃、改性聚烯烃、硅酮树脂等交联高分子。

[0039] 图1是表示感光性元件的一实施方式的示意剖视图。如图1所示,本实施方式所涉及的的感光性元件1具备支撑膜10及感光层20。在支撑膜10的第1面10a上设置有感光层20。支撑膜10在与第1面10a相反的一侧具有第2面10b。

[0040] 从提高润滑性的观点考虑,本实施方式所涉及的的支撑膜包含润滑剂。从进一步减少抗蚀剂的缺损数量的观点考虑,支撑膜的第1面10a中所包含的粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的润滑剂的数量为每 0.0225mm^2 可以为8以下、6以下、5以下、4以下、或3以下。本实施方式所涉及的的润滑剂的数量是支撑膜的第1面10a的每单位面积 0.0225mm^2 ($0.150\text{mm} \times 0.150\text{mm}$) 的平均值。另外,粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的润滑剂也包含粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以下的润滑剂的凝聚物。

[0041] 本实施方式所涉及的的支撑膜可以包含粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的润滑剂。从进一步提高支撑膜的润滑性的观点考虑,第1面10a中所包含的粒径小于 $1.0\mu\text{m}$ 的润滑剂的数量为每 0.0225mm^2 可以为10~160,也可以为15~150、20~140、或25~130。

[0042] 从抑制抗蚀剂缺损的观点考虑,本实施方式所涉及的的支撑膜优选为不含粒径超过 $3.0\mu\text{m}$ 的润滑剂。因此,第1面10a中所包含的粒径 $1.0\mu\text{m}$ 以上的润滑剂的尺寸的上限值(润滑剂的最大粒径)可以为 $3.0\mu\text{m}$ 以下、 $2.5\mu\text{m}$ 以下、 $2.0\mu\text{m}$ 以下、 $1.5\mu\text{m}$ 以下、或 $1.3\mu\text{m}$ 以下。

[0043] 润滑剂的尺寸及数量能够使用共焦显微镜(confocal microscope)来测量。作为共焦显微镜,能够使用混合激光显微镜OPTELICS HYBRID(Lasertec Corporation、产品名)等。共焦显微镜的观察是通过受光部检测来自观察对象物的反射光的测定方法。当焦点对准观察对象物时(对焦时)可强烈地获得反射光,并且可强烈地观察光的强度(以白色观察的情况较多)。当焦点未对准观察对象物时(散焦时),观察到光的强度较弱(以黑色观察的情况较多)。

[0044] 从易于高精度且有效地观察的观点考虑,用于观察的物镜的开口数(Na)可以为0.8。当开口数为0.8时,与开口数超过0.8时相比,容易抑制透镜与观察对象物接触而使显

显微镜受到污染,并且可抑制过度成为高倍率,因此容易抑制视野的光量下降而检测水平降低。并且,当开口数(Na)为0.8时,与开口数小于0.8时相比,由于抑制分辨率降低而不易在观察对象物的尺寸检测中加入误差,因此容易进行高精度的测量。

[0045] 在共焦显微镜的观察中,测量倍率可以为50倍,软体上的数位变焦可以为2倍。当测定倍率为50倍时,与测定倍率超过50倍时相比,视野的光量下降得到抑制,从而容易抑制检测水平下降,与测定倍率小于50倍时相比,容易准确地测定缺陷的大小。当数位变焦为2倍时,与数位变焦为等倍(未设定)时相比,视野的光量下降得到抑制,从而容易抑制检测水平降低。

[0046] 作为支撑膜的构成材料,例如可以举出聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN)等聚酯;及聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃。从容易抑制抗蚀剂的缺损的产生的观点考虑,支撑膜可以具有聚酯膜,可以具有PET膜。支撑膜为透光性膜,可以为透明树脂膜。

[0047] 支撑膜可为单层,也可以为多层。支撑膜可以具有配置于内层部(例如,支撑膜的上述构成材料的膜)的至少一个面的润滑剂层。例如,支撑膜可以具有聚酯膜及配置于该聚酯膜的至少一个面的润滑剂层。润滑剂层能够使用辊涂机、流涂机、喷涂机、帘式流涂机、浸涂机、缝模涂布机等公知的方法来形成。作为支撑膜,优选使用3层结构的双轴取向聚酯膜,更优选使用3层结构的双轴取向PET膜。

[0048] 从抗蚀剂的追随性的观点考虑,支撑膜在80~115℃下的线膨胀系数(α_1)可以为30~170ppm/℃、40~150ppm/℃、45~125ppm/℃、60~125ppm/℃、或80~120ppm/℃。从抗蚀剂的追随性的观点考虑,支撑膜在115~130℃下的线膨胀系数(α_2)可以为30~170ppm/℃、40~150ppm/℃、45~125ppm/℃、50~110ppm/℃、或55~100ppm/℃。支撑膜的线膨胀系数是使用热机械分析装置在拉伸模式下测量支撑膜的TD(Transverse direction:横向)方向而得的值。

[0049] 从容易提高将感光性元件层叠于基板时的操作性、在支撑膜上形成感光层时的操作性等的观点考虑,支撑膜的雾度值可以为0.01%以上、0.05%以上、0.1%以上、0.3%以上、0.5%以上或0.7%以上。从容易获得良好的灵敏度及分辨率的观点考虑,支撑膜的雾度值可以为3.0%以下、1.5%以下、0.8%以下或0.7%以下。从这些观点考虑,支撑膜的雾度值可以为0.01~3.0%、0.01~1.5%、0.01~0.8%或0.01~0.7%。“雾度值”是指雾度。关于支撑膜的雾度值,能够遵照JISK7105中所规定的方法,使用市售的雾度计(浊度计。例如,NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,Ltd.制的产品名“NDH-5000”)进行测定。

[0050] 支撑膜的透光率(例如,波长380~780nm的整个范围的透光率)可以在下述范围内。支撑膜的透光率可以为80%以上、85%以上、87%以上、88%以上或89%以上。支撑膜的透光率可以为95%以下、93%以下、90%以下或89%以下。从这些观点考虑,支撑膜的透光率可以为80~95%。支撑膜的透光率能够使用市售的雾度计(例如,NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,Ltd.制的产品名“NDH-5000”)来测量。

[0051] 支撑膜的厚度或聚酯膜的厚度可以在下述范围内。从将支撑膜自感光性元件剥离时支撑膜不易破裂的观点考虑,厚度可以为5 μm 以上、10 μm 以上、11 μm 以上、12 μm 以上、15 μm 以上或16 μm 以上。从容易确保曝光时的焦点裕度的观点考虑,厚度可以为200 μm 以下、100 μm 以下、50 μm 以下、40 μm 以下、30 μm 以下、20 μm 以下或18 μm 以下。从这些观点考虑,厚度可以为5

~200 μm 、11~100 μm 、12~50 μm 或15~40 μm 。

[0052] 感光层20为由感光性树脂组合物形成的层。为了形成感光层20而使用的感光性树脂组合物可以含有(A)粘合剂聚合物((A)成分)、(B)光聚合性化合物((B)成分)、及(C)光聚合引发剂((C)成分)。

[0053] 作为(A)成分即粘合剂聚合物的构成材料,例如可以举出丙烯酸树脂、苯乙烯树脂、环氧树脂、酰胺树脂、酰胺环氧树脂、醇酸树脂、及酚醛树脂。从容易获得良好的碱显影性的观点考虑,(A)成分可以包含丙烯酸树脂。作为(A)成分,能够使用以往的感光性树脂组合物中所使用的粘合剂聚合物。

[0054] (A)成分例如能够通过使聚合性单体自由基聚合而制造。作为聚合性单体,例如可以举出苯乙烯或苯乙烯衍生物、二丙酮丙烯酰胺等丙烯酰胺、丙烯腈、乙烯基正丁基醚等乙烯醇的醚类、(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸羟烷基酯、(甲基)丙烯酸四氢呋喃甲基醚、(甲基)丙烯酸二甲氨基乙酯、(甲基)丙烯酸二乙氨基乙酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2,2,2-三氟乙基(甲基)丙烯酸酯、2,2,3,3-四氟丙基(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酸、 α -溴丙烯酸、 α -氯丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、 β -苯乙基(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸酐、马来酸单甲基、马来酸单乙基、马来酸单异丙基等马来酸单酯、富马酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂酸、衣康酸、巴豆酸及丙炔酸。聚合性单体能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0055] 从碱显影性的观点考虑,(A)成分可以具有羧基。关于具有羧基的(A)成分,例如能够通过使具有羧基的聚合性单体与其他聚合性单体进行自由基聚合来制造。作为具有羧基的聚合性单体,可以为(甲基)丙烯酸,也可以为甲基丙烯酸。

[0056] 从均衡地提高碱显影性和耐碱性的观点考虑,基于具有羧基的聚合性单体的结构单元的含量以(A)成分的总量为基准,可以为10~50质量%、15~40质量%、20~35质量%、或25~30质量%。在羧基含量为10质量%以上时,存在碱显影性提高的倾向,在羧基含量为50质量%以下时,存在耐碱性优异的倾向。

[0057] 从密接性及剥离特性的观点考虑,(A)成分可以具有基于苯乙烯或苯乙烯衍生物的结构单元。苯乙烯衍生物为乙烯基甲苯、 α -甲基苯乙烯等苯乙烯的 α 位或芳香环中的氢原子被取代的能够聚合的化合物。(A)成分中的基于苯乙烯或苯乙烯衍生物的结构单元的含量可以为10~60质量%、15~55质量%、35~52质量%或40~50质量%。若该含量为10质量%以上,则具有密接性提高的倾向,若为60质量%以下,则具有能够抑制在显影时剥离片变大,并可抑制剥离所需的时间的长时间化的倾向。

[0058] 从提高分辨率的观点考虑,(A)成分可以具有基于(甲基)丙烯酸苄酯的结构单元。(A)成分中的来自于(甲基)丙烯酸苄酯的结构单元的含量可以为10~40质量%、15~35质量%、18~30质量%、或20~30质量%。

[0059] 从提高塑性的观点考虑,(A)成分可以具有基于(甲基)丙烯酸烷基酯的结构单元。作为(甲基)丙烯酸烷基酯,例如可以举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯及(甲基)丙烯酸十二烷基酯。

[0060] 从进一步提高分辨率及密接性的观点考虑,(A)成分可以具有基于(甲基)丙烯酸

羟烷基酯的结构单元。(甲基)丙烯酸羟烷基酯例如可以为(甲基)丙烯酸羟基甲酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯、(甲基)丙烯酸羟基丙酯、(甲基)丙烯酸羟基丁酯、(甲基)丙烯酸羟基戊酯、(甲基)丙烯酸羟基己酯等。并且,(甲基)丙烯酸羟烷基酯单元中,烷基部分的碳原子数为3以上时,也可以具有分支结构。

[0061] 从抗蚀剂图案的密接性优异的观点考虑,(A)成分的重均分子量(Mw)可以为10000以上、15000以上、20000以上、25000以上、或30000以上,从能够适当地显影的观点考虑,可以为100000以下、80000以下、70000以下、60000以下、或50000以下。(A)成分的分散度(Mw/Mn)例如可以为1.0以上、1.5以上、或1.8以上,从密接性及分辨率进一步提高的观点考虑,可以为3.0以下、2.5以下、或2.0以下。

[0062] 本说明书中的重均分子量(Mw)及分散度(Mw/Mn)能够通过凝胶渗透色谱法(GPC)来测量,并通过使用标准聚苯乙烯的校准曲线进行换算而获得。

[0063] 从能够适当地显影的观点考虑,(A)成分的酸值(固体成分酸值)可以为60mgKOH/g以上、80mgKOH/g以上、90mgKOH/g以上、100mgKOH/g以上、120mgKOH/g以上、140mgKOH/g以上、或160mgKOH/g以上,从提高抗蚀剂图案的密接性(耐显影液性)的观点考虑,可以为250mgKOH/g以下、230mgKOH/g以下、210mgKOH/g以下、200mgKOH/g以下、或190mgKOH/g以下。(A)成分的酸值能够通过构成(A)成分的结构单元的含量(例如,源自(甲基)丙烯酸的结构单元)来调整。

[0064] (A)成分能够单独使用1种或组合使用2种以上。作为组合使用2种以上时的(A)成分,例如可以举出由不同的聚合性单体组成的2种以上的粘合剂聚合物、不同的Mw的2种以上的粘合剂聚合物及不同的分散度的2种以上的粘合剂聚合物。

[0065] (A)成分的含量相对于(A)成分及后述(B)成分的总量100质量份,可以为30~80质量份、40~75质量份、50~70质量份或50~60质量份。若(A)成分的含量在该范围内,则感光层的光固化部的强度变得更加良好。

[0066] 作为(B)成分即光聚合性化合物,能够使用在分子内具有至少1个烯属不饱和键的化合物。(B)成分能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0067] (B)成分所具有的烯属不饱和键只要能够光聚合,则并无特别限定。作为烯属不饱和键,例如可以举出(甲基)丙烯酰基等 α, β -不饱和羰基。作为具有 α, β -不饱和羰基的光聚合性化合物,例如可以举出多元醇的 α, β -不饱和羧酸酯、双酚型(甲基)丙烯酸酯、含缩水甘油基的化合物的 α, β -不饱和羧酸加成物、具有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯、壬基苯氧基聚乙烯氧基丙烯酸酯、具有邻苯二甲酸骨架的(甲基)丙烯酸酯及(甲基)丙烯酸烷基酯。

[0068] 作为多元醇的 α, β -不饱和羧酸酯,例如可以举出亚乙基的数量为2~14的聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚丙基的数量为2~14的聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、亚乙基的数量为2~14且亚丙基的数量为2~14的聚乙烯-聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、PO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、EO,PO改性三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷三(甲基)丙烯酸酯、四羟甲基甲烷四(甲基)丙烯酸酯及具有来自于季戊四醇或季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。“EO改性”是指具有环氧乙烷(EO)基的嵌段结构,“PO改性”是指具有环氧丙烷(PO)基的嵌段结构。

[0069] 从提高抗蚀剂图案的柔软性的观点考虑,(B)成分可以包含聚亚烷基二醇二(甲

基)丙烯酸酯。聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯可以具有EO基团及PO基团的至少一者,也可以具有EO基团及PO基团这两者。在具有EO基团及PO基团这两者的聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯中,EO基团及PO基团可以分别连续嵌段地存在,也可以无规存在。并且,PO基团可以为氧基正亚丙基或氧基异亚丙基中的任一个。另外,在(聚)氧基异亚丙基中,可以使亚丙基的仲碳与氧原子键合,也可以使伯碳与氧原子键合。

[0070] 作为聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯的市售品,例如可以举出FA-023M(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制)、FA-024M(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制)及NK酯 HEMA-9P(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)。

[0071] 从提高抗蚀剂图案的柔软性的观点考虑,(B)成分可以包含具有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯。作为具有氨基甲酸酯键的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出在 β 位上具有OH基的(甲基)丙烯酸类单体与二异氰酸酯(异佛酮二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯等)的加成反应物、三((甲基)丙烯酰氧基四乙二醇异氰酸酯)六亚甲基异氰脲酸酯、EO改性氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯及EO,PO改性氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯。

[0072] 作为EO改性氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯的市售品,例如可以举出“UA-11”及“UA-21EB”(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)。作为EO,PO改性氨基甲酸酯二(甲基)丙烯酸酯的市售品,例如可以举出“UA-13”(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)。

[0073] 从容易形成厚膜的抗蚀剂图案且均衡地提高分辨率及密接性的观点考虑,(B)成分可以包含具有来自于二季戊四醇或季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物。具有来自于二季戊四醇或季戊四醇的骨架的(甲基)丙烯酸酯化合物优选具有4个以上的(甲基)丙烯酰基,可以为二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯或二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯。

[0074] 作为(B)成分,可以含有使 α,β -不饱和羧酸与多元醇进行反应而获得的多官能(甲基)丙烯酸酯化合物。多官能(甲基)丙烯酸酯化合物可以具有EO基团及PO基团的至少一者,也可以具有EO基团及PO基团这两者。作为这种化合物,能够使用具有EO基团的二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯等。作为具有EO基团的二季戊四醇(甲基)丙烯酸酯的市售品,例如可以举出DPEA-12(Nippon Kayaku CO.,LTD.制)等。

[0075] 从提高分辨率及固化后的剥离特性的观点考虑,(B)成分可以包含双酚型(甲基)丙烯酸酯,也可以包含双酚型(甲基)丙烯酸酯中的双酚A型(甲基)丙烯酸酯。作为双酚A型(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚丙氧基)苯基)丙烷、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚丁氧基)苯基)丙烷及2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基)苯基)丙烷。

[0076] 作为在商业上能够获得的物质,例如2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基二乙氧基)苯基)丙烷可以举出BPE-200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制),2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基五乙氧基)苯基)丙烷可以举出BPE-500(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)、FA-321M(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制)等。

[0077] 作为壬基苯氧基聚乙烯氧基丙烯酸酯,例如可以举出壬基苯氧基四乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基五乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基六乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基七乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基八乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基九乙氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十乙氧基丙烯酸酯及壬基苯氧基十一乙氧基丙烯酸酯。

[0078] 作为具有邻苯二甲酸骨架的(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出 γ -氯- β -羟丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、 β -羟乙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯及 β -羟丙基- β' -(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯。 γ -氯- β -羟丙基- β' -甲基丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯作为FA-MECH(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制)在商业上能够获得。

[0079] 作为(C)成分即光聚合引发剂,只要能够使(B)成分聚合,则并无特别限制,能够从通常使用的光聚合引发剂中适当选择。(C)成分能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0080] 作为(C)成分,例如可以举出咪唑化合物、芳香族酮(相当于二苯甲酮化合物的化合物除外)、醌化合物、苯偶姻化合物、吡啶化合物、N-苯甘氨酸化合物、及苄基衍生物。

[0081] 作为咪唑化合物,例如可以举出2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基联咪唑、2,2',5-三-(邻氯苯基)-4-(3,4-二甲氧基苯基)-4',5'-二苯基联咪唑、2,4-双-(邻氯苯基)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-二苯基联咪唑、2,4,5-三-(邻氯苯基)-二苯基联咪唑、2-(邻氯苯基)-双-4,5-(3,4-二甲氧基苯基)-联咪唑、2,2'-双-(2-氟苯基)-4,4',5,5'-四-(3-甲氧基苯基)-联咪唑、2,2'-双-(2,3-二氟甲基苯基)-4,4',5,5'-四-(3-甲氧基苯基)-联咪唑、2,2'-双-(2,4-二氟苯基)-4,4',5,5'-四-(3-甲氧基苯基)-联咪唑及2,2'-双-(2,5-二氟苯基)-4,4',5,5'-四-(3-甲氧基苯基)-联咪唑。

[0082] 作为吡啶化合物,例如可以举出9-苯基吡啶、9-(对甲基苯基)吡啶、9-(间甲基苯基)吡啶、9-(对氯苯基)吡啶、9-(间氯苯基)吡啶、9-氨基吡啶、9-二甲基氨基吡啶、9-二乙基氨基吡啶、9-戊基氨基吡啶、1,2-双(9-吡啶基)乙烷、1,4-双(9-吡啶基)丁烷、1,6-双(9-吡啶基)己烷、1,8-双(9-吡啶基)辛烷、1,10-双(9-吡啶基)癸烷、1,12-双(9-吡啶基)十二烷、1,14-双(9-吡啶基)十四烷、1,16-双(9-吡啶基)十六烷、1,18-双(9-吡啶基)十八烷、1,20-双(9-吡啶基)二十烷等双(9-吡啶基)烷烃、1,3-双(9-吡啶基)-2-氧杂丙烷、1,3-双(9-吡啶基)-2-噻丙烷及1,5-双(9-吡啶基)-3-噻戊烷。

[0083] 作为N-苯基甘氨酸化合物,例如可以举出N-苯基甘氨酸、N-甲基-N-苯基甘氨酸及N-乙基-N-苯基甘氨酸。作为芳香族酮,例如可以举出2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)-丁酮-1、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-吗啉-丙酮-1。作为醌化合物,例如可以举出烷基蒽醌。作为苯偶姻化合物,例如可以举出苯偶姻、烷基苯偶姻、及苯偶姻醚化合物(苯偶姻烷基醚等)。作为苄基衍生物,例如可以举出苄基二甲基缩酮。

[0084] (C)成分的含量相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,可以为0.1~10质量份、1~5质量份或2~4.5质量份。在(C)成分的含量为0.1质量份以上时,存在光灵敏度、分辨率及密接性提高的倾向,在(C)成分的含量为10质量份以下时,存在抗蚀剂图案形成性更加优异的倾向。

[0085] 本实施方式所涉及的感光性树脂组合物还可以含有光敏剂作为(D)成分。通过含有(D)成分,能够有效利用用于曝光的活性光线的吸收波长。(D)成分能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0086] 作为(D)成分,例如可以举出吡啶啉化合物、二苯甲酮化合物、蒽化合物、香豆素化合物、咕吨酮化合物、噻吨酮化合物、噻唑化合物、苯并噻唑化合物、噻唑化合物、苯并噻唑化合物、三唑化合物、二苯乙烯化合物、三嗪化合物、噻吩化合物、萘二甲酰亚胺化合物、三芳基胺化合物、及氨基吡啶化合物。从容易抑制抗蚀剂的缺损的产生的观点、容易缩短最少

显影时间的观点、以及容易获得良好的灵敏度、分辨率及密接性的观点考虑,增感剂可以包含选自由吡唑啉化合物、二苯甲酮化合物、蒽化合物及香豆素化合物组成的组中的至少一种。

[0087] 作为吡唑啉化合物,例如可以举出1-(4-甲氧基苯基)-3-苯乙烯-5-苯基-吡唑啉、1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯)-5-(4-甲氧基苯基)-吡唑啉、1,5-双-(4-甲氧基苯基)-3-(4-甲氧基苯乙烯)-吡唑啉、1-(4-异丙基苯基)-3-苯乙烯-5-苯基-吡唑啉、1-苯基-3-(4-异丙基苯乙烯)-5-(4-异丙基苯基)-吡唑啉、1,5-双-(4-异丙基苯基)-3-(4-异丙基苯乙烯)-吡唑啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(4-叔丁基-苯乙烯)-5-(4-叔丁基-苯基)-吡唑啉、1-(4-叔丁基-苯基)-3-(4-甲氧基苯乙烯)-5-(4-甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-异丙基-苯基)-3-(4-叔丁基-苯乙烯)-5-(4-叔丁基-苯基)-吡唑啉、1-(4-叔丁基-苯基)-3-(4-异丙基-苯乙烯)-5-(4-异丙基-苯基)-吡唑啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(4-异丙基苯乙烯)-5-(4-异丙基苯基)-吡唑啉、1-(4-异丙基-苯基)-3-(4-甲氧基苯乙烯)-5-(4-甲氧基苯基)-吡唑啉、1-苯基-3-(3,5-二甲氧基苯乙烯)-5-(3,5-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-苯基-3-(3,4-二甲氧基苯乙烯)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-苯基-3-(2,6-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,6-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-苯基-3-(2,5-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,5-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-苯基-3-(2,3-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,3-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-苯基-3-(2,4-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,4-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(3,5-二甲氧基苯乙烯)-5-(3,5-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯乙烯)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(2,6-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,6-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(2,5-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,5-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(2,3-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,3-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-甲氧基苯基)-3-(2,4-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,4-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-叔丁基-苯基)-3-(3,5-二甲氧基苯乙烯)-5-(3,5-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-叔丁基-苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯乙烯)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-叔丁基-苯基)-3-(2,6-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,6-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-叔丁基-苯基)-3-(2,5-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,5-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-叔丁基-苯基)-3-(2,3-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,3-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-叔丁基-苯基)-3-(2,4-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,4-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-异丙基-苯基)-3-(3,5-二甲氧基苯乙烯)-5-(3,5-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-异丙基-苯基)-3-(3,4-二甲氧基苯乙烯)-5-(3,4-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-异丙基-苯基)-3-(2,6-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,6-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-异丙基-苯基)-3-(2,5-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,5-二甲氧基苯基)-吡唑啉、1-(4-异丙基-苯基)-3-(2,3-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,3-二甲氧基苯基)-吡唑啉、及1-(4-异丙基-苯基)-3-(2,4-二甲氧基苯乙烯)-5-(2,4-二甲氧基苯基)-吡唑啉。从容易获得良好的分辨率及密接性的观点考虑,增感剂可以包含1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯基)-5-(4-甲氧基苯基)-吡唑啉。

[0088] 作为二苯甲酮化合物,例如可以举出二苯甲酮;N,N,N',N'-四甲基-4,4'-二氨基二苯甲酮(别名:米氏酮)、N,N,N',N'-四乙基-4,4'-二氨基二苯甲酮等N,N,N',N'-四烷基-4,4'-二氨基二苯甲酮;及4-甲氧基-4'-二甲氨基二苯甲酮等二烷基氨基二苯甲酮。从容易获得良好的分辨率及密接性的观点考虑,增感剂可以包含N,N,N',N'-四烷基-4,4'-二氨

基二苯甲酮。

[0089] 作为蒽化合物,例如可以举出9,10-二甲氧基蒽、9,10-二乙氧基蒽、9,10-二丙氧基蒽、9,10-二丁氧基蒽、及9,10-二戊氧基蒽等。从容易获得良好的灵敏度的观点考虑,增感剂可以包含9,10-二烷氧基蒽。

[0090] 作为香豆素化合物,例如可以举出7-氨基-4-甲基香豆素、7-二甲基氨基-4-甲基香豆素、7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、7-甲基氨基-4-甲基香豆素、7-乙基氨基-4-甲基香豆素、7-氨基环戊[c]香豆素、7-二甲基氨基环戊[c]香豆素、7-二乙基氨基环戊[c]香豆素、4,6-二甲基-7-二甲基氨基香豆素、4,6-二甲基-7-乙基氨基香豆素、4,6-二甲基-7-二乙基氨基香豆素、4,6-二乙基-7-二甲基氨基香豆素、4,6-二乙基-7-乙基氨基香豆素、4,6-二乙基-7-二甲基氨基香豆素、3-苯甲酰基-7-二乙基氨基香豆素、3,3'-羰基双(7-二乙基氨基香豆素)、及2,3,6,7-四氢-9-甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-ij]喹啉-11-酮。从容易获得良好的灵敏度的观点考虑,增感剂可以包含2,3,6,7-四氢-9-甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-ij]喹啉-11-酮。

[0091] 从提高光灵敏度及分辨率的观点考虑,(D)成分的含量相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,可以为0.01~5质量份、0.01~1质量份或0.01~0.2质量份。

[0092] 在本实施方式所涉及的感光性树脂组合物中,根据需要,可以进一步含有染料、光致显色剂(photochromic agent)、热致显色抑制剂、增塑剂、颜料、填充剂、消泡剂、阻燃剂、密接性赋予剂、流平剂、剥离促进剂、抗氧化剂、香料、显影剂、热交联剂、阻聚剂等添加剂。这些添加剂能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0093] 作为染料,例如可以举出孔雀石绿、维多利亚纯蓝、亮绿及甲基紫。作为光致显色剂,例如可以举出三溴苯基砷、无色结晶紫、二苯基胺、苄胺、三苯基胺、二乙基苯胺及邻氯苯胺。作为增塑剂,例如可以举出对甲苯磺酰胺。

[0094] 根据需要,感光性树脂组合物溶解于甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲溶纤剂、乙溶纤剂、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇单甲醚等溶剂或这些混合溶剂中,从而能够制备成固体成分为30~60质量%左右的溶液。

[0095] 感光层20的厚度可以为1~200 μm 、5~100 μm 、10~50 μm 或10~30 μm 。

[0096] 本实施方式所涉及的感光性元件可以在感光层20的与支撑膜10相反的一侧具备保护膜(未图示)。作为保护膜,优选使用如感光层20与保护膜之间的胶接力小于感光层20与支撑膜10之间的胶接力的膜。作为保护膜,能够使用聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃膜。保护膜可以为聚乙烯膜。

[0097] 保护膜的厚度可以为5~100 μm 、5~70 μm 、10~60 μm 、10~50 μm 、15~40 μm 或15~30 μm 。

[0098] 本实施方式的感光性元件可以在支撑膜与感光层之间具备中间层(未图示)。支撑膜与中间层的胶接力可以小于中间层与感光层的胶接力。中间层可以具有水溶性,也可以具有在显影液中的溶解性。中间层为使用后述中间层形成用树脂组合物而形成的层。

[0099] 中间层形成用树脂组合物可以包含水溶性树脂。通过包含水溶性树脂,所形成的中间层的溶解性有提高的倾向。并且,由于容易长时间持续保持所形成的中间层与感光层的层分离,因此存在稳定性提高的倾向。作为水溶性树脂,例如可以举出聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮等。从氧透过系数低且能够进一步抑制通过用于曝光的活性光线而产生的自由基

的失活观点考虑,中间层形成用树脂组合物可以包含聚乙烯醇。关于聚乙烯醇,例如能够将使乙酸乙烯酯聚合而获得的聚乙酸乙烯酯皂化而获得。在本实施方式中所使用的聚乙烯醇的皂化度可以为50摩尔%以上、70摩尔%以上或80摩尔%以上。通过使用皂化度为50摩尔%以上的聚乙烯醇,存在如下倾向:能够进一步提高中间层的阻气性,从而能够进一步提高所形成的抗蚀剂图案的分辨率。另外,本说明书中的“皂化度”是指根据日本工业标准中所规定的JIS K 6726 (1994) (聚乙烯醇的试验方法)进行测量的值。并且,该皂化度的上限值可以为100摩尔%。

[0100] 聚乙烯醇的平均聚合度可以为300~3500、300~2500或300~1000。并且,聚乙烯吡咯烷酮的平均聚合度可以为10000~100000或10000~50000。上述聚乙烯醇可以并用皂化度、粘度、聚合度、改性种等不同的2种以上的聚乙烯醇。

[0101] 中间层形成用树脂组合物可以包含具有在显影液中的溶解性的树脂。作为具有在显影液中的溶解性的树脂,例如可以包含在感光性树脂组合物中所使用的(A)成分,也可以包含(B)成分。通过包含具有在显影液中的溶解性的树脂,存在所形成的中间层与感光层的密接性提高的倾向,并且存在容易在所形成的中间层上形成感光层的倾向。

[0102] 为了提高树脂组合物的处理性,或者调节粘度及保存稳定性,根据需要,中间层形成用树脂组合物能够包含至少1种溶剂。作为溶剂,例如可以举出水、有机溶剂等。作为有机溶剂,例如可以举出甲醇、丙酮、甲苯或这些混合溶剂等。从提高在形成中间层时的干燥效率的观点考虑,可以包含甲醇。并且,在中间层形成用树脂组合物含有水溶性树脂、水及甲醇的情况下,从在水溶性树脂中的溶解性的观点考虑,甲醇的含量相对于水100质量份,可以为1~100质量份、10~80质量份或20~60质量份。水溶性树脂的含量相对于水100质量份,可以为1~50质量份、5~40质量份、或10~30质量份。

[0103] 中间层形成用树脂组合物可以调配表面活性剂、增塑剂、流平剂等公知的添加剂。作为流平剂,例如可以举出硅酮系流平剂等。作为硅酮系流平剂的市售品,例如可以举出Polyflow KL-401 (KYOEISHA CHEMICAL Co., LTD. 制)等。在含有流平剂的情况下,从中间层的形成容易度的观点考虑,流平剂的含量相对于中间层形成用树脂组合物100质量份,可以为0.01~2.0质量份、0.03~1.5质量份、或0.05~1.0质量份。

[0104] 在提高与支撑膜的剥离性的观点而言,作为表面活性剂,能够包含硅酮系表面活性剂或氟系表面活性剂。这些表面活性剂能够单独使用1种或组合使用2种以上。在含有表面活性剂的情况下,从中间层的形成容易度的观点考虑,表面活性剂的含量相对于中间层形成用树脂组合物100质量份,可以为0.01~1.0质量份、0.05~0.5质量份或0.1~0.3质量份。

[0105] 例如在提高中间层的形成容易度的观点而言,作为增塑剂,能够包含多元醇化合物。作为增塑剂,例如可以举出甘油、双甘油、三甘油等甘油类;乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、聚乙二醇、丙二醇、二丙二醇、聚丙二醇等(聚)亚烷基二醇类;及三羟甲基丙烷。这些增塑剂能够单独使用1种或组合使用2种以上。

[0106] 中间层的厚度并无特别限定,但是从显影性的观点考虑,可以为12 μm 以下、10 μm 以下或8 μm 以下。并且,从中间层的形成容易度及分辨率的观点考虑,中间层的厚度可以为1.0 μm 以上、1.5 μm 以上或2.0 μm 以上。

[0107] [抗蚀剂图案的形成方法]

[0108] 本实施方式所涉及的抗蚀剂图案的形成方法具备：层叠工序，将感光性元件1的感光层20按感光层、支撑膜的顺序层叠于基板上；曝光工序，通过支撑膜10将活性光线照射到感光层20的规定部分而形成光固化部；及显影工序，去除感光层20中的除了光固化部以外的区域。

[0109] 在层叠工序中，例如，将感光性元件的感光层及支撑膜依次层叠于基板上。在层叠工序中，作为将感光层20层叠于基板上的方法，例如可以举出如下方法：在感光层20上存在保护膜的情况下，在去除保护膜之后，将感光层20加热至70~130℃左右，并且以0.1~1MPa左右的压力压接在基板上，从而进行层叠。在层叠工序中，也能够减压下进行层叠。另外，基板上的层叠有感光层20的表面通常为金属面，但是并无特别限制。并且，为了进一步提高层叠性，可以进行基板的预热处理。

[0110] 接着，在曝光工序中，例如，通过支撑膜10将活性光线照射到感光层20的规定部分，从而在感光层20上形成光固化部。作为曝光方法，可以举出经由称为原图的负或正的掩模图案将活性光线以图像状照射的方法（掩模曝光法）、通过投影曝光法将活性光线以图像状照射的方法、通过LDI (Laser Direct Imaging: 激光直接成像) 曝光法、DLP (Digital Light Processing: 数位光处理) 曝光法等直接描绘曝光法将活性光线以图像状照射的方法。

[0111] 作为活性光线的光源，能够使用公知的光源，例如可以使用碳弧灯、水银蒸气弧灯、高压汞灯、氙灯、氦气激光等气体激光、YAG激光等固体激光、半导体激光等有效放射紫外线、可见光的光源。

[0112] 从提高密接性的观点考虑，可以在曝光之后且在显影之前，进行曝光后加热 (PEB: Post exposure bake: 曝光后烘烤)。进行PEB时的温度可以为50~100℃。作为加热机，可以使用加热板、箱型干燥机、加热辊等。

[0113] 在显影工序中，通过从基板上去除上述感光层的除了光固化部以外的至少一部分，在基板上形成抗蚀剂图案。

[0114] 在显影工序中，在从感光层20剥离去除支撑膜10之后，去除感光层中的除了上述光固化部以外的区域。在显影工序中，例如通过基于碱性水溶液、水系显影液、有机溶剂等显影液的湿式显影、干式显影等去除感光层20的未曝光部（未光固化部）并显影，从而能够制造抗蚀剂图案。

[0115] 作为碱性水溶液，例如可以举出0.1~5质量%碳酸钠溶液、0.1~5质量%碳酸钾溶液及0.1~5质量%氢氧化钠溶液。碱性水溶液的pH优选在9~11的范围内。关于碱性水溶液的温度，根据感光层20的显影性进行调节。并且，碱性水溶液可以含有表面活性剂、消泡剂、有机溶剂等。作为显影方法，例如可以举出浸渍方式、喷射方式、刷洗及洗涤。

[0116] 作为显影工序后的处理，根据需要，可以通过进行60~250℃左右的加热或0.2~10J/cm²左右的曝光来进一步固化抗蚀剂图案。

[0117] [印刷线路板的制造方法]

[0118] 本实施方式所涉及的印刷线路板的制造方法具备对具有通过上述抗蚀剂图案的形成方法而形成的抗蚀剂图案的基板进行蚀刻处理或镀敷处理而形成导体图案的工序。其中，关于基板的蚀刻或镀敷，能够将抗蚀剂图案用作掩模，并通过公知的方法对基板的表面进行蚀刻或镀敷来进行。

[0119] 作为用于蚀刻的蚀刻液,例如可以举出氯化铜溶液、氯化铁溶液、及碱蚀刻溶液。作为镀敷,例如可以举出镀铜、焊料电镀、镀镍及镀金。

[0120] 在进行蚀刻或镀敷之后,抗蚀剂图案例如能够用比用于显影的碱性水溶液更强碱性的水溶液进行剥离。作为该强碱性的水溶液,例如可以使用1~10质量%氢氧化钠水溶液及1~10质量%氢氧化钾水溶液。并且,作为剥离方法,例如可以举出浸渍方式及喷射方式。另外,形成有抗蚀剂图案的印刷线路板可以为多层印刷线路板,也可以具有小直径的通孔。

[0121] 在对具备绝缘层和形成于绝缘层上的导体层的基板进行镀敷的情况下,需要去除了抗蚀剂图案以外的导体层。作为该去除方法,例如可以举出在剥离抗蚀剂图案之后轻微进行蚀刻的方法;通过在接着所述镀敷进行焊料电镀等之后剥离抗蚀剂图案来用焊料对配线部分进行掩模,接着使用能够仅对未用焊料进行掩模的部分的导体层进行蚀刻的蚀刻液进行处理的方法。

[0122] 实施例

[0123] 以下,使用实施例及比较例进一步详细说明本发明的内容,但是本发明并不限于实施例。

[0124] [感光性树脂组合物]

[0125] 将表1所示的调配量(质量份)的各成分进行混合,从而制备了感光性树脂组合物。表1所示的各成分的详细内容如下。

[0126] (粘合剂聚合物)

[0127] A-1:甲基丙烯酸/甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯/甲基丙烯酸苄酯的共聚物(质量比:27/5/45/23、Mw:45000、酸值:180mgKOH/g)的乙二醇单甲醚/甲苯溶液(固体成分:49质量%)

[0128] A-2:甲基丙烯酸/苯乙烯/甲基丙烯酸苄酯/甲基丙烯酸2-羟乙酯的共聚物(质量比:27/50/20/3、Mw:35000、酸值:176mgKOH/g)的乙二醇单甲醚/甲苯溶液(固体成分:49质量%)

[0129] 粘合剂聚合物的Mw通过下述条件的凝胶渗透色谱法(GPC)来测量,并且使用标准聚苯乙烯的校准曲线进行换算而计算。

[0130] 泵:L-2130型(Hitachi High-Tech Corporation制)

[0131] 检测器:L-2490型RI(Hitachi High-Tech Corporation制)

[0132] 管柱烘箱:L-2350(Hitachi High-Tech Corporation制)

[0133] 管柱:Gelpack GL-R440+Gelpack GL-R450+Gelpack GL-R400M(共计3个)(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制)

[0134] 管柱尺寸:10.7mmI.D×300mm

[0135] 洗脱液:四氢呋喃

[0136] 试样浓度:10mg/2mL

[0137] 注入量:200μL

[0138] 流量:2.05mL/分钟

[0139] 测量温度:25℃

[0140] 粘合剂聚合物的酸值通过以下步骤来测量。首先,在三角烧瓶中称量了粘合剂聚合物。接着,添加混合溶剂(质量比:甲苯/甲醇=70/30)并溶解粘合剂聚合物之后,作为指

示药添加了酚酞溶液。然后,使用0.1mol/L (N/10) 氢氧化钾溶液(乙醇溶液)进行滴定而获得了酸值。

[0141] (光聚合性化合物)

[0142] FA-321M:EO改性双酚A二甲基丙烯酸酯(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制、EO基的数量:10(平均值))

[0143] FA-024M:聚亚烷基二醇二甲基丙烯酸酯(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制、EO基的数量:12(平均值)、PO基的数量:4(平均值))

[0144] BPE-200:2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基二乙氧基)苯基)丙烷(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制)

[0145] BP-2EM:2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基二乙氧基)苯基)丙烷(KYOEISHA CHEMICAL Co.,LTD.制)

[0146] (光聚合引发剂)

[0147] B-CIM:2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基联咪唑(Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制)

[0148] (增感剂)

[0149] EAB:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制)

[0150] PZ-501D:1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯)-5-(4-甲氧基苯基)-吡啶啉(Nippon Chemical Industry Co.,Ltd.制)

[0151] Coumarin 102:2,3,6,7-四氢-9-甲基-1H,5H,11H-[1]苯并吡喃[6,7,8-ij]喹啉-11-酮(Tokyo Chemical Industry Co.,Ltd.制)

[0152] (阻聚剂)

[0153] TBC:4-叔丁基儿茶酚(DIC Corporation制)

[0154] LA-7RD:4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基(ADEKA CORPORATION制)

[0155] (染料)

[0156] MKG:孔雀石绿(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.制)

[0157] (发色剂)

[0158] LCV:无色结晶紫(YAMADA CHEMICAL CO.,LTD.制)

[0159] [表1]

感光性树脂组合物		P1	P2	P3
粘合剂聚合物	A-1	116	-	116
	A-2	-	116	-
光聚合性化合物	FA-321M	28	35	28
	FA-024M	5	2	5
	BPE-200	10	-	10
	BP-2EM	-	6	-
光聚合引发剂	B-CIM	2.9	5.5	2.9
增感剂	EAB	0.08	-	-
	PZ-501D	-	0.027	-
	Cumarin 102	-	-	0.08
阻聚剂	TBC	0.02	0.04	0.02
	LA-7RD	-	0.01	-
染料	MKG	0.05	0.05	0.05
发色剂	LCV	0.3	0.77	0.3
溶剂	甲醇	5	6	5
	丙酮	5	16	9
	甲苯	9	10	5

[0161] [支撑膜]

[0162] 作为感光性元件的支撑膜,准备了以下PET膜。

[0163] S1:3层结构的双轴取向PET膜(厚度:16 μ m)

[0164] S2:3层结构的双轴取向PET膜(厚度:16 μ m)

[0165] S3:3层结构的双轴取向PET膜(Toray Industries, Inc.制、产品名“FB-40”、厚度:16 μ m)

[0166] S4:3层结构的双轴取向PET膜(Toray Industries, Inc.制、产品名“FS-31”、厚度:16 μ m)

[0167] S5:3层结构的双轴取向PET膜(Toray Industries, Inc.制、产品名“QS-63”、厚度:16 μ m)

[0168] 使用共焦显微镜(Lasertec Corporation制、产品名“混合激光显微镜OPTELICS HYBRID”),测量了支撑膜的第1面上的0.0225mm²(0.150mm \times 0.150mm)的区域中所包含的润滑剂数量。在镜头开口数(Na)0.8、倍率50倍、数位变焦2倍、及下述表2的条件下获取图像,根据图像中的像素计算出润滑剂的大小及数量。将结果示于表3中。

[0169] 将观察实施例1的支撑膜(S1)的表面的图像(倍率:600倍)示于图2(a),将观察比较例1的支撑膜(S3)的表面的图像(倍率:600倍)示于图2(b)。图2(a)及图2(b)的图像中的缩尺彼此相同。

[0170] [表2]

	名称	项目	设定
	物镜	TU Apo50x	开
	诺马斯基棱镜	MBH 63200	开
	表面观察模式	微分干涉模式	开
	自动聚焦	Ref位置的设定	检测
[0171]	图像获取条件设定	共焦	开
		CCD模式	绿色
		扫描速率/图像尺寸	标准/1024×1024
		HDR	闭
		变焦	200%
		亮度	700 (调整项目)
		曝光时间	4
[0171]	表面形状	UP位置	3
		LOW位置	-3
		扫描时间	10秒
		扫描分辨率	0.17
		演算法	最大峰值
[0171]	图像处理	对象图像	亮度
		样条曲线 (高通)	X:140 Y:140 μm
		亮度	2
		对比度	2
[0171]	形状特征	2个图像的制作方法	将亮度图像二值化
		临界值设定	自动
		自动临界值演算法	直方图峰值法
		有效区域	以上
		显示形式	灰度值
		直方图峰值设定	以上 30

[0172] 以支撑膜的TD(Transverse direction:横向)方向成为长边方向的方式,将支撑膜切成4mm×25mm尺寸而获得了试验片。将试验片在热机械分析装置(Hitachi High-Tech Science Corporation.制、产品名“TMA7100型”)按夹头间距10mm设置,在拉伸模式、温度范围20°C~200°C、升温速度5°C/分的条件下测量了试验片的线膨胀系数。由测量结果读取了80~115°C下的CTE(α_1)和115~130°C下的CTE(α_2)。将结果示于表3中。

[0173] [表3]

		S1	S2	S3	S4	S5
	润滑剂的最大粒径 (μm)	0.9	1.2	1.8	1.5	1.5
[0174]	1.0 μm 以上的润滑剂数量	0	3	43	14	13
	小于1.0 μm 的润滑剂数量	30	127	408	79	65
	α_1 (ppm/°C)	117	105	105	112	113
	α_2 (ppm/°C)	93	62	-65	-7	-2

[0175] [感光性元件]

[0176] 使用缺角轮涂布机,将感光性树脂组合物的溶液均匀地涂布于支撑膜的第1层上。接着,用100°C的热风对流式干燥机干燥2分钟,从而形成了厚度15 μm 的感光层。接着,在感光层上作为保护膜层压PE膜(TAMAPOLY CO.,LTD.制、产品名“NF-15A”、厚度:28 μm),制作了感光性元件。

[0177] [评价]

[0178] (层叠体的制作)

[0179] 对层间绝缘材(Ajinomoto Fine-Techno Co.,Inc.制、产品名“GX-T31”)的两面实施无电解镀敷形成了铜层(无电解铜、厚度:500nm)之后,对铜层的表面进行酸洗、水洗及干燥(空气流),由此获得了基板a。在将该基板a加温至80°C之后,剥离上述感光性元件的保护膜并且以感光层与铜层接触的方式对感光性元件进行了层压。由此,获得了在层叠方向上依次具备基板a、感光层及支撑膜的层叠体。使用110°C的热辊并以压接压力0.4MPa及辊速度1.5m/分钟进行了层压。

[0180] (密接性及分辨率)

[0181] 使用具有41级阶梯表的光具、作为密接性评价用底片具有线宽/空间宽度为2/6~20/90(单位:μm)的配线图案的玻璃铬型光具、作为分辨率评价用底片具有线宽/空间宽度为2/2~20/20(单位:μm)的配线图案的玻璃铬型光具及具有高压汞灯的高分辨率投影式曝光机(USHIO INC.制、产品名“UX-2240”),以41级阶梯表的显影后的剩余阶梯级数成为11级的照射能量进行了所述层叠体的感光层的曝光。接着,剥离支撑膜,在30°C下使用1质量%碳酸钠水溶液以最少显影时间2倍的时间进行喷雾显影,去除了未曝光部。在此,通过能够通过显影处理整齐地形成的线宽的最小的值(单位:μm)评价了密接性。通过能够通过显影处理整齐地去除未曝光部的线部之间的空间宽度的最小的值(单位:μm)评价了分辨率。将结果示于表4中。

[0182] (抗蚀剂的缺损数量)

[0183] 使用扫描型电子显微镜(Hitachi,Ltd.制、产品名“SU-1500”),随机观察(倍率:500倍)10处在上述分辨率的评价中使用的层叠体的抗蚀剂线(L/S=10/10μm),评价了0.5μm以上的抗蚀剂缺损的数量。将对缺损的数量的平均值换算成每81cm²的数量而得的换算值示于表4中。

[0184] [表4]

	实施例				比较例		
	1	2	3	4	1	2	3
支撑膜	S1	S1	S1	S2	S3	S4	S5
[0185] 感光层	P1	P2	P3	P1	P1	P1	P1
密接性(μm)	6	4.5	8	6	6	6	6
分辨率(μm)	6	5	8	6	7	6	6
抗蚀剂的缺陷数量	1	1	1	1	15	7	6

[0186] 符号说明

[0187] 1-感光性元件,10-支撑膜,10a-第1面,10b-第2面,20-感光层。

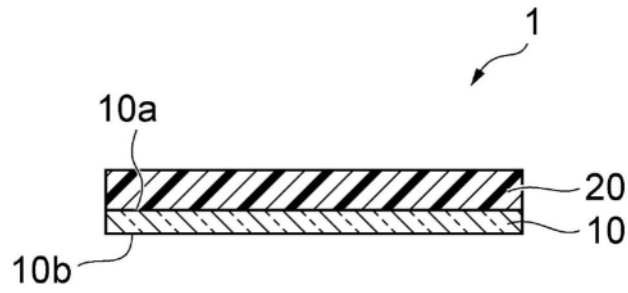
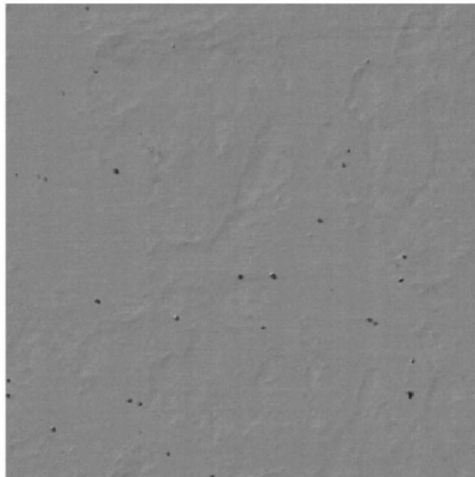


图1

(a)



(b)

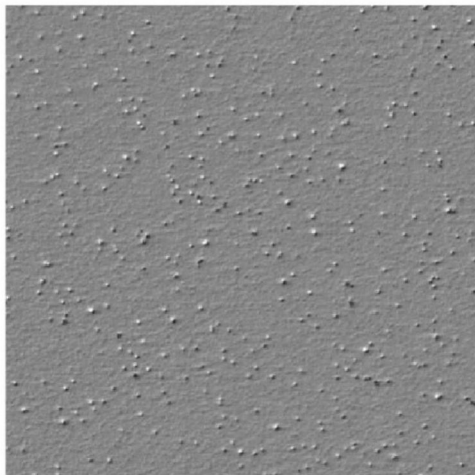


图2