



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0036456
(43) 공개일자 2024년03월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G03F 7/004 (2006.01) G03F 7/028 (2006.01)
G03F 7/032 (2006.01) G03F 7/038 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/028 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0106736
(22) 출원일자 2023년08월16일
심사청구일자 없음

(30) 우선권주장
JP-P-2022-144622 2022년09월12일 일본(JP)

(71) 출원인
디아이씨 가부시끼가이샤
일본국 도쿄 174-8520 이타바시구 사카시타 3초메 35-58

(72) 발명자
나가타 히로히토
일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간 도리 12디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내

이베 다케시
일본국 2908585 지바켄 이치하라시 야와타-가이간 도리 12디아이씨 가부시끼가이샤 지바 공장 내

(74) 대리인
문두현

전체 청구항 수 : 총 6 항

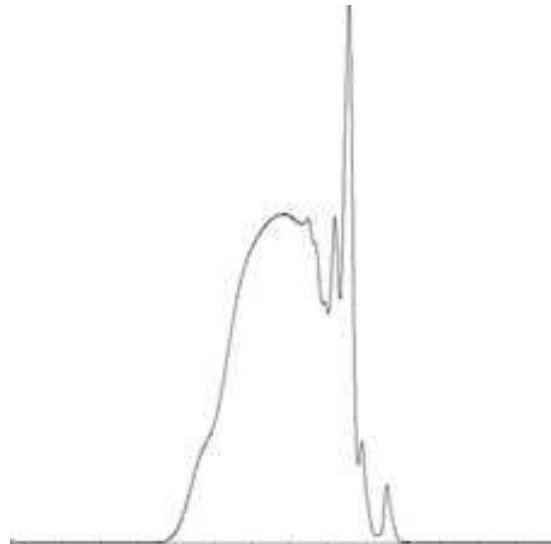
(54) 발명의 명칭 네거티브형 감광성 수지 조성물 및 드라이 필름 레지스트

(57) 요약

[과제] 노광 전의 레지스트층은 알칼리 용해성을 갖고, 제막성 및 밀착성이 우수하고, 또한, 노광 후의 레지스트 경화물은 내약품성이 우수한 드라이 필름 레지스트 및 네거티브형 감광성 수지 조성물을 제공한다.

[해결 수단] 하기의 성분(A)~(C)을 함유하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물. (A) m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3)의 몰비[(a1):(a2):(a3)]가, 1.0:0.3~0.8:0.3~0.8인 노볼락형 페놀 수지 / (B) 라디칼 중합성 화합물 / (C) 광중합 개시제

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G03F 7/032 (2013.01)

G03F 7/0382 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 성분(A)~(C)을 함유하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

(A) m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3)의 몰비[(a1):(a2):(a3)]가, 1.0:0.3~0.8:0.3~0.8인 노블락형 페놀 수지

(B) 라디칼 중합성 화합물

(C) 광중합개시제

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 성분(A)이, m-크레졸, 벤즈알데히드, 및 살리실알데히드를, 유기 용매 중, 몰비로 m-크레졸:벤즈알데히드:살리실알데히드=1.0:0.3~0.8:0.3~0.8의 범위에 있어서, 산 촉매로 중축합시켜서 얻어지는 노블락형 페놀 수지인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 성분(A)에 있어서의, m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3)의 함유량의 합계가 30질량% 이상인, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

추가로 용제를 함유하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물.

청구항 5

기재 필름과, 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 기재된 네거티브형 감광성 수지 조성물을 포함하는 레지스트층을 포함하는, 드라이 필름 레지스트.

청구항 6

제5항에 기재된 레지스트층의 경화물.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은, 네거티브형 감광성 수지 조성물 및 드라이 필름 레지스트에 관한 것이다.

배경 기술

근래, 전자 기기의 소형화에 수반해서, 반도체 패키지의 고밀도화가 진행되고 있다. 반도체 패키지의 제조 프로세스에 있어서는, 필름, 시트, 금속 기판, 세라믹스 기판 등의 지지체 상에, 레지스트 재료를 사용해서 레지스트막을 형성하지만, 고밀도화에 의한 회로의 미세화에 수반해서, 지지체 표면의 단차도 미세화가 진행되고 있다. 이와 같은 단차가 있는 지지체 표면에 액상의 레지스트 재료를 도포한 경우, 균일한 두께로 레지스트막을 얻는 것은 곤란한 데다가, 단차 부근에서의 보이드 등의 결함 발생이 문제가 되고 있다. 그래서, 균일한 두께, 또한, 단차 부근의 결함이 없는 레지스트막 제작을 위해서, 네거티브형 감광성 드라이 필름 레지스트에 주목이

[0001]

[0002]

집중되고 있다.

- [0003] 종래, 네거티브형 감광성 드라이 필름 레지스트는 유기 용제를 사용한 용제 현상형이 주류였다. 그러나, 용제 현상에서는, 현상시에 용제 흡수에 의한 레지스트 수지의 팽윤 현상이 발생하기 때문에, 미세 패턴의 묘화(描畵)에는 부적합했다.
- [0004] 그래서, 용제 현상이 아니라, 알칼리 용해성 성분을 도입한 알칼리 현상형의 네거티브형 감광성 드라이 필름 레지스트에 의한 미세 패턴 묘화가 검토되어 있다(예를 들면, 특허문헌 1). 그러나, 특허문헌 1의 패턴 형성에서는, 알칼리 용해 성분으로서, 파라히드록시스티렌 골격이나 카르복시기 등의 관능기를 사용하고 있기 때문에, 알칼리 용해 속도의 제어가 곤란하고, 노광 부분의 현상 후 잔사(殘渣)나, 미노광부의 막 감소가 발생해서, 십수 μm 이하의 미세 패턴의 형성은 곤란하고, 또한, 내약품성이 충분하지 않았다.
- [0005] 그래서, 알칼리 용해 속도의 제어를 목적으로 페놀노블락 수지를 첨가한 네거티브형 드라이 필름 레지스트의 개발도 검토되어 있다(예를 들면, 특허문헌 2). 그러나, 특허문헌 2의 패턴 형성에서는, 페놀노블락 수지의 알칼리 현상 속도가 충분하지 않기 때문에, 여전히 노광 부분의 현상 후 잔사의 과제는 해결되지 않고 있다. 또한, 십수 μm 이하의 미세 패턴 묘화가 곤란한 데다가, 필름 상에 레지스트막을 제작했을 때의 제막 불량, 반도체 패키지의 지지체와의 밀착성이 문제가 되고 있다.
- [0006] 이상과 같이, 반도체 패키지의 고밀도화에 수반해서, 보다 미세한 패턴을, 잔사를 발생시키지 않고 묘화할 수 있고, 또한, 기재 필름 상에 제막 불량없이 도막을 형성할 수 있고, 또한, 내용제성 및 기재 밀착성을 갖는 네거티브형 감광성 드라이 필름 레지스트의 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 일본국 특개2018-151489호 공보
(특허문헌 0002) 일본국 특개2019-128438호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명의 목적은, 노광 전의 레지스트층은 알칼리 용해성을 갖고, 제막성 및 밀착성이 우수하고, 또한, 노광 후의 레지스트 경화물은 내약품성이 우수한 드라이 필름 레지스트 및 네거티브형 감광성 수지 조성물을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명자들은, 상기 과제를 해결하기 위해 예의 검토한 결과, 특정의 구조 단위를 갖는 노블락형 페놀 수지 조성물과, 라디칼 중합성 화합물과, 광중합개시제를, 조합시켜서 사용한 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용함으로써, 노광 전의 레지스트층의 알칼리 용해성을 향상할 수 있고, 제막성 및 밀착성도 우수하고, 또한, 레지스트 경화물의 내약품성이 우수한, 드라이 필름 레지스트가 얻어지는 것을 알아내서, 본 발명을 완성시켰다.
- [0010] 즉, 본 발명은 하기의 성분(A)~(C)을 함유하는, 네거티브형 감광성 수지 조성물에 관한 것이다.
- [0011] (A) m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3)의 몰비[(a1):(a2):(a3)]가, 1.0:0.3~0.8:0.3~0.8인 노블락형 페놀 수지
- [0012] (B) 라디칼 중합성 화합물
- [0013] (C) 광중합개시제
- [0014] 본 발명은 또한, 기재 필름과, 상기 네거티브형 감광성 수지 조성물을 포함하는 레지스트층을 포함하는, 드라이 필름 레지스트에 관한 것이다.
- [0015] 본 발명은 또한, 상기 레지스트층의 경화물에 관한 것이다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 의하면, 노광 전의 레지스트층이 알칼리 용해성을 갖고, 제막성 및 밀착성이 우수하고, 또한, 레지스트 경화물은 내약품성이 우수한 드라이 필름 레지스트 및 네거티브형 감광성 수지 조성물을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 합성에 1에서 얻은 노블락형 페놀 수지의 GPC 차트이다.
 도 2는 합성에 2에서 얻은 노블락형 페놀 수지의 GPC 차트이다.
 도 3은 합성에 3에서 얻은 노블락형 페놀 수지의 GPC 차트이다.
 도 4는 합성에 4에서 얻은 노블락형 페놀 수지의 GPC 차트이다.
 도 5는 합성에 5에서 얻은 노블락형 페놀 수지의 GPC 차트이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에 발명을 실시하기 위한 형태에 대해서 설명한다.

[0019] 또, 본 명세서에 있어서, 「x~y」는 「x 이상, y 이하」의 수치 범위를 나타내는 것으로 한다. 수치 범위에 관해 기재된 상한값 및 하한값은 임의로 조합할 수 있다.

[0020] 또한, 이하에 기재되는 본 발명의 개개의 형태를 둘 이상 조합한 형태도 또한, 본 발명의 형태이다.

[0021] [네거티브형 감광성 수지 조성물]

[0022] 본 발명의 일 실시형태에 따른 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 하기의 성분(A)~(C)을 함유한다.

[0023] (A) m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3)의 몰비[(a1):(a2):(a3)]가, 1.0:0.3~0.8:0.3~0.8인 노블락형 페놀 수지

[0024] (B) 라디칼 중합성 화합물

[0025] (C) 광중합개시제

[0026] 본 실시형태에서는, 상기 (A)의 노블락형 페놀 수지를 사용함으로써, 기재 필름 상에서의 제막 불량 발생을 억제할 수 있다. 또한, 비노광부의 알칼리 용해성이 높고, 밀착성이 우수한 레지스트가 얻어진다. 또한, 레지스트 경화물의 내약품성이 향상한다.

[0027] 이하, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 구성 성분에 대해서 설명한다.

[0028] · 성분(A)

[0029] 성분(A)인 노블락형 페놀 수지는, m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3)의 몰비[(a1):(a2):(a3)]가, 1.0:0.3~0.8:0.3~0.8이다.

[0030] 성분(A)이 갖는 m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3)의 몰비[(a1):(a2):(a3)]는, 고감도에 더해져 저온 경화에 의해 내약품성을 갖는 경화막을 얻는 관점에서, 바람직하게는 1.0:0.5~0.7:0.3~0.5이고, 보다 바람직하게는 1.0:0.55~0.65:0.35~0.45이다.

[0031] 성분(A)은, m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3) 이외의 구조 단위를 포함하고 있어도 된다. (a1)~(a3) 이외의 구조 단위로서는, m-크레졸, 벤즈알데히드, 및 살리실알데히드 이외의 페놀류나 알데히드류로부터 유도되는 구조 단위를 들 수 있다.

[0032] 상기 페놀류로서는, 페놀, o-크레졸, p-크레졸, 2,3-자일레놀, 2,5-자일레놀, 3,4-자일레놀, 3,5-자일레놀, 2,3,5-트리메틸페놀, 3,4,5-트리메틸페놀 등을 들 수 있다.

[0033] 상기 알데히드류로서는, 포르말린, 파라포름알데히드, 아세트알데히드, 클로로아세트알데히드, 4-히드록시벤즈

알데히드, 3-히드록시벤즈알데히드 등을 들 수 있다.

- [0034] 성분(A)에 있어서의, 상기 구조 단위(a1), (a2) 및 (a3)의 함유량의 합계는, 고감도에 더해서 저온 경화에 의해 내약품성을 갖는 경화막을 얻는 관점에서, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 50질량% 이상, 더 바람직하게는 90질량% 이상이다.
- [0035] 상기 구조 단위(a1), (a2) 및 (a3)의 함유량의 합계는, 실질적으로 100질량%여도 된다. 또, 실질적으로 100질량%란, 상기 구조 단위(a1), (a2) 및 (a3) 이외의 구조 단위가 불가피적으로 포함되는 경우를 의미한다.
- [0036] 성분(A)인 노불락형 페놀 수지의 중량 평균 분자량은, 바람직하게는 1000 이상, 보다 바람직하게는 1,500 이상이다. 또한, 바람직하게는 7,000 이하, 보다 바람직하게는 6,000 이하, 더 바람직하게는 5,000 이하이다. 중량 평균 분자량이 1000 이상이면, 고내열이기 때문에 바람직하다. 한편, 중량 평균 분자량이 7,000 이하이면, 고감도이기 때문에 바람직하다. 또, 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량은 실시예에 기재하는 조건에 따라서 측정한다.
- [0037] 성분(A)은, m-크레졸, 벤즈알데히드, 및 살리실알데히드를, 유기 용매 중, 몰비(m-크레졸:벤즈알데히드:살리실알데히드)가 1.0:0.3~0.8:0.3~0.8인 범위에서, 산 촉매를 사용해서 중축합시킴으로써 얻어진다.
- [0038] 반응 용매 중의, m-크레졸, 벤즈알데히드, 및 살리실알데히드의 몰비(m-크레졸:벤즈알데히드:살리실알데히드)는, 고감도에 더해서 저온 경화에 의해 내약품성을 갖는 경화막을 얻는 관점에서, 바람직하게는 1.0:0.5~0.7:0.3~0.5, 보다 바람직하게는 1.0:0.55~0.65:0.35~0.45의 범위이다.
- [0039] 벤즈알데히드의 몰비는 살리실알데히드의 몰비보다도 작은 것이 바람직하다. 즉, 벤즈알데히드<살리실알데히드(몰비)를 만족시키면 바람직하다.
- [0040] m-크레졸, 벤즈알데히드, 및 살리실알데히드를 유기 용매 중에서 중축합시켜서 성분(A)인 노불락형 페놀 수지를 얻을 때, 상술한 바와 같이, m-크레졸, 벤즈알데히드, 및 살리실알데히드 이외의 페놀류 및 알데히드류가 유기 용매에 포함되어 있어도 된다.
- [0041] 반응 용매 중의, 성분(A)의 구성하는 구조 단위가 될 수 있는 모든 출발 원료의 합계 질량에 대한, m-크레졸, 벤즈알데히드, 및 살리실알데히드의 합계 질량의 비율은, 고감도에 더해서 저온 경화에 의해 내약품성을 갖는 경화막을 얻는 관점에서, 바람직하게는 30질량% 이상, 보다 바람직하게는 50질량% 이상, 더 바람직하게는 실질적으로 100질량%이다.
- [0042] 성분(A)의 제조시에 사용하는 반응 용매로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 부탄올, 헥산올, 에틸렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 톨루엔 등을 들 수 있다. 이들 중에서도, 바람직하게는 에탄올, 1-프로판올, 및 2-프로판올에서 선택되는 1종 이상이고, 보다 바람직하게는 에탄올이다.
- [0043] 상기 반응 용매의 사용량으로서, 반응의 균일성의 관점에서, 성분(A)의 구성하는 구조 단위를 유도하기 위한 원료 100질량부에 대해서, 바람직하게는 20질량부 이상, 보다 바람직하게는 50질량부 이상이다. 또한, 바람직하게는 500질량부 이하, 보다 바람직하게는 300질량부 이하이다.
- [0044] 성분(A)의 제조시에 사용하는 산 촉매로서는, 염산, 황산, 인산, 붕산 등의 무기산류; 옥살산, 아세트산, 파라톨루엔설폰산 등의 유기산류 등을 예시할 수 있다. 이들 중에서도, 보다 반응을 촉진하기 위해서, 무기산류, 파라톨루엔설폰산이 바람직하고, 파라톨루엔설폰산이 보다 바람직하다.
- [0045] 산 촉매의 첨가량은, 특히 제한되지 않지만, 성분(A)의 구성하는 구조 단위를 유도하기 위한 원료 100질량부에 대해서, 바람직하게는 5질량부 이상, 보다 바람직하게는 20질량부 이상이다. 또한, 바람직하게는 150질량부 이하, 보다 바람직하게는 100질량부 이하이다.
- [0046] 성분(A)의 원료를 중축합시킬 때의 반응 온도는, 반응을 촉진하면서, 또한, 효율 좋게 고분자량화할 수 있는 점에서, 바람직하게는 30℃ 이상, 보다 바람직하게는 40℃ 이상이다. 또한, 바람직하게는 100℃ 이하, 보다 바람직하게는 80℃ 이하이다.
- [0047] 반응 시간은, 바람직하게는 4시간 이상, 보다 바람직하게는 12시간 이상이다. 또한, 바람직하게는 32시간 이하, 보다 바람직하게는 24시간 이하이다.
- [0048] · 성분(B)

- [0049] 성분(B)인 라디칼 중합성 화합물이란, 분자 중에 복수의 에틸렌성 불포화기를 갖는 화합물을 말한다. 라디칼 중합성 화합물을 함유시킴으로써, 노광부의 경화가 촉진되어서, 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 더해서, 열경화 후의 가교 밀도가 향상해서, 레지스트의 경도를 향상시킬 수 있다.
- [0050] 라디칼 중합성 화합물로서는, 라디칼 중합이 진행하기 쉬운, (메타)아크릴기를 갖는 화합물이 바람직하다.
- [0051] 노광시의 감도 향상 및 경화막의 경도 향상의 관점에서, (메타)아크릴기를 분자 내에 둘 이상 갖는 화합물이 보다 바람직하다.
- [0052] 라디칼 중합성 화합물로서는, 예를 들면, 디에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 테트라에틸렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 프로필렌글리콜디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화트리메틸올프로판디(메타)아크릴레이트, 에톡시화트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판트리(메타)아크릴레이트, 디트리메틸올프로판테트라(메타)아크릴레이트, 1,3-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 네오펜틸글리콜디(메타)아크릴레이트, 1,4-부탄디올디(메타)아크릴레이트, 1,6-헥산디올디(메타)아크릴레이트, 1,9-노난디올디(메타)아크릴레이트, 1,10-데칸디올디(메타)아크릴레이트, 디메틸올-트리시클로데칸디(메타)아크릴레이트, 에톡시화글리세린트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 에톡시화펜타에리트리톨트리(메타)아크릴레이트, 에톡시화펜타에리트리톨테트라(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨펜타(메타)아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨헵타(메타)아크릴레이트, 트리펜타에리트리톨옥타(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨노나(메타)아크릴레이트, 테트라펜타에리트리톨데카(메타)아크릴레이트, 펜타펜타에리트리톨운데카(메타)아크릴레이트, 펜타펜타에리트리톨도데카(메타)아크릴레이트, 에톡시화비스페놀A디(메타)아크릴레이트, 2,2-비스[4-(3-(메타)아크릴록시-2-히드록시프로폭시)페닐]프로판, 1,3,5-트리스((메타)아크릴록시에틸)이소시아누르산, 1,3-비스((메타)아크릴록시에틸)이소시아누르산, 9,9-비스[4-(2-(메타)아크릴록시에톡시)페닐]플루오렌, 9,9-비스[4-(3-(메타)아크릴록시프로폭시)페닐]플루오렌 혹은 9,9-비스(4-(메타)아크릴록시페닐)플루오렌 또는 그들의 산 변성체, 에틸렌옥시드 변성체 혹은 프로필렌옥시드 변성체를 들 수 있다.
- [0053] 일 실시형태에 있어서, 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 라디칼 중합성 화합물로서, 에틸렌성 불포화기 함유 폴리이미드, 에틸렌성 불포화기 함유 폴리이미드 전구체, 에틸렌성 불포화기 함유 폴리벤즈옥사졸 및 에틸렌성 불포화기 함유 폴리벤즈옥사졸 전구체에서 선택되는 1종 이상의 수지 또는 화합물을 포함하지 않는다.
- [0054] 또한, 일 실시형태에 있어서, 네거티브형 감광성 수지 조성물은 드라이 필름 레지스트용이다.
- [0055] 라디칼 중합성 화합물의 배합량은, 성분(A) 100질량부에 대해서, 0.1질량부 이상이 바람직하고, 0.5질량부 이상이 보다 바람직하고, 1질량부 이상이 더 바람직하고, 5질량부 이상이 특히 바람직하다. 함유량이 상기 범위 내이면, 노광시의 감도를 향상시킬 수 있다. 한편, 라디칼 중합성 화합물의 함유량은, 100질량부 이하가 바람직하고, 90질량부 이하가 보다 바람직하고, 80질량부 이하가 더 바람직하고, 70질량부 이하가 특히 바람직하다.
- [0056] · 성분(C)
- [0057] 성분(C)인 광중합개시제란, 노광에 의해서 결합 개열(開裂) 및/또는 반응해서 라디칼을 발생하는 화합물을 말한다. 광중합개시제를 함유시킴으로써, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 막의 노광부가 알칼리 현상액에 대해서 불용화함으로써, 네거티브형의 패턴을 형성할 수 있다. 또한, 노광부의 경화가 촉진되어서, 감도를 향상시킬 수 있다.
- [0058] 광중합개시제는 특히 한정되지 않고, 공지의 광중합개시제를 사용할 수 있다. 광중합개시제로서, 예를 들면, 벤질케탈계 광중합개시제, α-히드록시케톤계 광중합개시제, α-아미노케톤계 광중합개시제, 아실포스핀옥시드계 광중합개시제, 옥시메스테르계 광중합개시제, 아크리딘계 광중합개시제, 티타노계 광중합개시제, 벤조페논계 광중합개시제, 아세토펜계 광중합개시제, 방향족 케토에스테르계 광중합개시제 또는 벤조산에스테르계 광중합개시제, α-아미노알킬페논계 광중합개시제 등을 들 수 있다.
- [0059] 광중합개시제는, 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0060] 광중합개시제의 배합량은, 양호한 감도가 얻어지고, 원하는 패턴이 얻어지는 점에서, 성분(A) 100질량부에 대해서, 바람직하게는 0.1질량부 이상이고, 보다 바람직하게는 5질량부 이상이다. 또한, 바람직하게는 30질량부 이하이고, 보다 바람직하게는 20질량부 이하이다.

- [0061] · 용제
- [0062] 본 실시형태에서는, 상술한 성분(A)~(C) 외에, 용제를 사용해도 된다.
- [0063] 용제로서는, N-메틸-2-피롤리돈, γ -부티로락톤, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드, 디메틸설폭사이드 등의 극성의 비(非)프로톤성 용매, 테트라히드로퓨란, 디옥산, 프로필렌글리콜모노메틸에테르, 프로필렌글리콜모노에틸에테르 등의 에테르류, 아세톤, 메틸에틸케톤, 디이소부틸케톤 등의 케톤류, 아세트산에틸, 아세트산부틸, 아세트산이소부틸, 아세트산프로필, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트, 3-메틸-3-메톡시부틸아세테이트 등의 에스테르류, 젯산에틸, 젯산메틸, 디아세톤알코올, 3-메틸-3-메톡시부탄올 등의 알코올류, 톨루엔, 자일렌 등의 방향족 탄화수소류 등을 들 수 있다. 이들 용제는 1종 단독으로 사용해도 되고, 또한, 2종 이상을 병용해도 된다.
- [0064] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물에 있어서의 용제의 배합량은, 조성물의 유동성을 스펀 코팅법 등의 도포법에 의해서 균일한 도막이 얻어지는 점에서, 당해 조성물 중의 고형분 농도가, 바람직하게는 5질량% 이상이 되는 양이다. 또한, 바람직하게는 65질량% 이하가 되는 양이다.
- [0065] · 기타
- [0066] 일 실시형태에 있어서, 네거티브형 감광성 수지 조성물에는, 상술한 성분(A)~(C) 및 용제 외에, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서 각종 첨가제를 배합해도 된다. 첨가제로서는, 충전재, 안료, 레벨링제 등의 계면활성제, 밀착성 향상제, 용해 촉진제 등을 들 수 있다.
- [0067] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 상술한 성분(A)~(C), 및 필요에 따라서 용제 및 각종 첨가제를, 통상의 방법에 의해, 교반 혼합해서 균일한 액으로 함으로써 조제할 수 있다.
- [0068] 당해 조성물에 충전재, 안료 등의 고형의 것을 배합할 때에는, 디졸버, 호모지나이저, 3개를 밀 등의 분산 장치를 사용해서 분산, 혼합시키는 것이 바람직하다. 또한, 조립(粗粒)이나 불순물을 제거하기 위해, 메시 필터, 멤브레인 필터 등을 사용해서 당해 조성물을 여과할 수도 있다.
- [0069] 본 실시형태의 네거티브형 감광성 수지 조성물은, 드라이 필름 레지스트 용도에 호적하게 사용할 수 있다.
- [0070] [드라이 필름 레지스트]
- [0071] 본 발명의 일 실시형태에 따른 드라이 필름 레지스트는, 기재 필름과, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 포함하는 레지스트층(이하, 레지스트층 또는 레지스트막이라고 하는 경우가 있다)을 갖는다.
- [0072] 기재 필름으로서, 단일의 중합체 필름으로 이루어지는 단층 필름 또는 복수의 중합체 필름을 적층한 다층 필름을 사용할 수 있다. 구체적으로는, 나일론 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리페닐렌설파이드(PPS) 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리메틸렌텐(TPX) 필름, 폴리카보네이트 필름, 불소 함유 필름, 특수 폴리비닐알코올(PVA) 필름, 이형 처리를 실시한 폴리에스테르 필름 등의 플라스틱 필름 등을 들 수 있다. 그 중에서도 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름이 바람직하다.
- [0073] 레지스트층은, 예를 들면, 기재 필름 상에, 애플리케이션, 바 코터, 와이어 바 코터, 롤 코터, 커튼 플로우 코터 등을 사용해서, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 성막함으로써 얻어진다.
- [0074] 일 실시형태의 드라이 필름 레지스트에서는, 상술한 기재 필름 및 레지스트층 외에, 레지스트층을 보호하는 필름 등의 공지의 층을 적층해도 된다.
- [0075] 보호 필름으로서, 레지스트층의 형태를 손상시키지 않고 박리할 수 있는 것이면 특히 한정되지 않는다. 구체적으로는, 나일론 필름, 폴리에틸렌(PE) 필름, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름, 폴리에틸렌나프탈레이트 필름, 폴리페닐렌설파이드(PPS) 필름, 폴리프로필렌(PP) 필름, 폴리스티렌 필름, 폴리메틸렌텐(TPX) 필름, 폴리카보네이트 필름, 불소 함유 필름, 특수 폴리비닐알코올(PVA) 필름, 이형 처리를 실시한 폴리에스테르 필름 등의 플라스틱 필름을 들 수 있다.
- [0076] 본 실시형태의 드라이 필름 레지스트를, 진공 라미네이터, 롤 라미네이터 등의 각종 라미네이터를 사용해서, 반도체 기관, 반도체 패키지 등의 대상물에 접부하고, 기재 필름을 박리함으로써, 레지스트층을 대상물에 전사할 수 있다.
- [0077] 반도체 기관, 반도체 패키지 등은, 단차 구조를 갖고 있어도, 또한, 갖고 있지 않아도 된다. 단차의 높이에 따

라서, 레지스트층의 두께를 적절하게 조정함으로써, 단차 내에 레지스트층을 메워넣는 것이 가능해진다. 본 실시형태의 드라이 필름 레지스트는, 단차를 갖는 반도체 기판, 반도체 패키지 등에 대해서, 효과적으로 사용할 수 있다.

- [0078] 전사 후, 필요에 따라서 가열 처리한다. 가열 처리는, 예를 들면, 핫플레이트 상 또는 오븐 안에서 60~150℃, 1~30분간, 바람직하게는 80~130℃, 1~10분간으로 할 수 있다.
- [0079] 전사한 레지스트층에, 소정의 형상의 패턴을 형성할 수 있는 네거티브형의 마스크를 개재해서, 활성 광선 또는 방사선을 조사(노광)함으로써 레지스트 경화물이 얻어진다. 방사선의 선원으로서는, 저압 수은등, 고압 수은등, 초고압 수은등, 메탈할라이드 램프, 아르곤 가스 레이저 등을 사용할 수 있다. 또한, 방사선에는, 마이크로파, 적외선, 가시광선, 자외선, X선, γ선, 전자선, 양자선, 중성자선, 이온선 등이 포함된다. 이들 광원 중에서도, 자외광이 바람직하고, 고압 수은등의 g선(파장 436nm), i선(파장 365nm)이 효과적이다. 방사선 조사량은, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 조성이나 감광층의 막두께 등에 따라서도 상이하지만, 예를 들면, 100~1000mJ/cm²정도가 바람직하다.
- [0080] 노광 후, 공지의 방법에 따라서, 현상해서 불필요한 부분을 용해, 제거함으로써, 소정의 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.
- [0081] 본 실시형태에서는, 노광 전의 레지스트층이 높은 알칼리 용해성을 갖기 때문에, 노광부와의 알칼리 용해성의 차이가 큰 점에서, 고해상도로 패턴닝이 가능해진다.
- [0082] 현상액은, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 조성에 따라서 적의 선택된다. 현상액으로서는, 수산화나트륨, 수산화칼륨, 탄산나트륨, 규산나트륨, 메타규산나트륨, 암모니아수 등의 무기 알칼리성 물질; 에틸아민, n-프로필아민 등의 1급 아민; 디에틸아민, 디-n-부틸아민 등의 2급 아민; 트리에틸아민, 메틸디에틸아민 등의 3급 아민류; 디메틸에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알코올아민; 테트라메틸암모늄히드록시드, 테트라에틸암모늄히드록시드 등의 4급 암모늄염; 피롤, 피페리딘 등의 환상 아민 등의 알칼리성 수용액을 들 수 있다.
- [0083] 알칼리 현상액에는, 필요에 따라서 알코올, 계면활성제 등을 적의 첨가해서 사용할 수도 있다. 알칼리 현상액의 알칼리 농도는, 통상 2~5질량%의 범위가 바람직하고, 2.38질량% 테트라메틸암모늄히드록시드 수용액이 일반적으로는 바람직하게 사용된다.
- [0084] 현상 시간은, 네거티브형 감광성 수지 조성물의 조성이나 네거티브형 감광성 수지 조성물을 포함하는 층의 막두께 등에 따라서도 상이하지만, 통상 1~30분간이다. 현상 방법은, 액성법(液盛法), 딥핑법, 패들법, 스프레이 현상법 등 중 어느 것이어도 된다. 현상은, 현상액을 교환하면서, 복수회로 나눠서 행해져도 된다.
- [0085] 알칼리 현상액에 의한 현상 후, 예를 들면, 유수(流水) 세정을 30~90초간 행하고, 필요에 따라서 추가로 50℃ 이상 200℃ 이하의 온도에서 가열함으로써 레지스트 패턴 경화물이 얻어진다.
- [0086] 본 실시형태의 드라이 필름 레지스트를 사용해서 형성한 레지스트 경화물은, 내약품성이 우수하다.
- [0087] [실시예]
- [0088] 이하, 구체적인 예를 들어, 본 발명을 더 상세하게 설명한다. 또, 합성한 수지의 중량 평균 분자량(Mw)은, 하기의 GPC의 측정 조건에 의해 측정했다.
- [0089] [GPC의 측정 조건]
- [0090] 측정 장치: 도소가부시키가이샤제 「HLC-8220 GPC」
- [0091] 칼럼: 쇼와덴코가부시키가이샤제 「Shodex KF802」: 8.0mmΦ×300mm
- [0092] +쇼와덴코가부시키가이샤제 「Shodex KF802」: 8.0mmΦ×300mm
- [0093] +쇼와덴코가부시키가이샤제 「Shodex KF803」: 8.0mmΦ×300mm
- [0094] +쇼와덴코가부시키가이샤제 「Shodex KF804」: 8.0mmΦ×300mm
- [0095] 칼럼 온도: 40℃
- [0096] 검출기: RI(시차굴절계)
- [0097] 데이터 처리: 도소가부시키가이샤제 「GPC-8020 모델II 버전4.30」

- [0098] 전개 용매: 테트라히드로퓨란
- [0099] 유속: 1.0mL/분
- [0100] 시료: 수지 고휘분 환산으로 0.5질량%의 테트라히드로퓨란 용액을 마이크로필터로 여과한 것
- [0101] 주입량: 0.1mL
- [0102] 표준 시료: 하기 단분산 폴리스티렌
- [0103] (표준 시료: 단분산 폴리스티렌)
- [0104] 도소가부시키가이샤제 「A-500」
- [0105] 도소가부시키가이샤제 「A-2500」
- [0106] 도소가부시키가이샤제 「A-5000」
- [0107] 도소가부시키가이샤제 「F-1」
- [0108] 도소가부시키가이샤제 「F-2」
- [0109] 도소가부시키가이샤제 「F-4」
- [0110] 도소가부시키가이샤제 「F-10」
- [0111] 도소가부시키가이샤제 「F-20」
- [0112] 합성예 1(노불락형 페놀 수지(A-1)의 합성)
- [0113] 냉각관을 설치한 용량이 2000mL인 4구 플라스크에, m-크레졸 164g(1.52mol), 벤즈알데히드 103g(0.97mol), 살리실알데히드 74g(0.61mol), 파라톨루엔설포산 8g을 투입하고, 반응 용매로서 에탄올 300g에 용해시켰다. 그 후, 맨틀히터로 80℃로 가열하고, 환류 하에서 16시간 교반하며 반응시켰다. 반응 후, 아세트산에틸과 물을 첨가해서 5회 분액 세정했다. 남은 수지 용액으로부터 용매를 감압 증류 제거한 후, 진공 건조해서, 담적색 분말의 노불락형 페놀 수지(A1)의 분말 281g을 얻었다.
- [0114] 노불락형 페놀 수지(A-1)의 Mw은 3,100이었다. 노불락형 페놀 수지(A-1)의 GPC 차트를 도 1에 나타낸다.
- [0115] 합성예 2(노불락형 페놀 수지(A-2)의 합성)
- [0116] 출발 원료의 투입량을, m-크레졸 164g(1.52mol), 벤즈알데히드 80g(0.75mol), 및 살리실알데히드 92g(0.75mol)으로 한 이외는, 합성예 1과 마찬가지로 해서, 노불락형 페놀 수지(A-2)의 분말 280g을 얻었다. 노불락형 페놀 수지(A-2)의 Mw은 2,370이었다.
- [0117] 노불락형 페놀 수지(A-2)의 GPC 차트를 도 2에 나타낸다.
- [0118] 합성예 3(노불락형 페놀 수지(A-3)의 합성)
- [0119] 출발 원료의 투입량을, m-크레졸 164g(1.52mol), 벤즈알데히드 117g(1.10mol), 및 살리실알데히드 58g(0.47mol)으로 한 이외는, 합성예 1과 마찬가지로 해서, 노불락형 페놀 수지(A-3)의 분말 279g을 얻었다. 노불락형 페놀 수지(A-3)의 Mw은 2,700이었다.
- [0120] 노불락형 페놀 수지(A-3)의 GPC 차트를 도 3에 나타낸다.
- [0121] 합성예 4(노불락형 페놀 수지(A-4)의 합성)
- [0122] 출발 원료의 투입량을, m-크레졸 164g(1.52mol), 벤즈알데히드 67g(0.63mol), 및 살리실알데히드 115g(0.94mol)으로 한 이외는, 합성예 1과 마찬가지로 해서, 노불락형 페놀 수지(A-4)의 분말 282g을 얻었다. 노불락형 페놀 수지(A-4)의 Mw은 2,900이었다.
- [0123] 노불락형 페놀 수지(A-4)의 GPC 차트를 도 4에 나타낸다.
- [0124] 합성예 5(노불락형 페놀 수지(A-5)의 합성)
- [0125] 반응 용매를 에탄올 250g, 1-프로판올 30g 및 2-프로판올 15g으로 한 이외는, 합성예 1과 마찬가지로 해서, 노불락형 페놀 수지(A-5)의 분말 282g을 얻었다. 노불락형 페놀 수지(A-5)의 Mw은 3,200이었다.

- [0126] 노볼락형 페놀 수지(A-5)의 GPC 차트를 도 5에 나타낸다.
- [0127] 비교합성예 1(노볼락형 페놀 수지(A-6)의 합성)
- [0128] 건조 질소 기류 하, 냉각관을 설치한 2000mL의 3구 플라스크에 m-크레졸 140g(1.30mol), p-크레졸 76g(0.7몰), 37중량% 포름알데히드 수용액 151g(포름알데히드 1.86몰), 옥살산이수화물 1g(0.01몰)을 투입하고, 메틸이소부틸케톤(MIBK) 528g에 용해시킨 후, 맨틀히터로, 반응액을 환류시키면서 4시간 교반 반응시켰다. 반응 후, 물을 첨가하고, 5회 분액 세정을 행했다. 이베이퍼레이터로 메틸이소부틸케톤을 60℃에서 감압 증류 제거시킨 후, 진공 건조를 행해서, 담적색 분말의 페놀노볼락 수지(A-6) 212g을 얻었다. 페놀노볼락 수지(A-6)의 GPC는, 중량 평균 분자량(Mw)=3,500이었다.

[0129] [네거티브형 감광성 수지 조성물]

[0130] 실시예 1

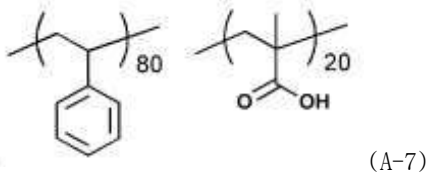
[0131] 합성예 1에서 얻은 페놀노볼락 수지(A-1) 분말 10.0g, 라디칼 중합성 화합물(B)(니혼가야쿠 가부시키가이샤제; 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트)을 6.0g, 광중합개시제(C) 분말(시그마-알드리치 주식회사제: Irgacure369)을 1.2g, 프로필렌글리콜모노메틸에테르아세테이트 25.8g에 용해시켜서 네거티브형 감광성 수지 조성물(E-1)을 얻었다.

[0132] 실시예 2~5, 비교예 1

[0133] 실시예 2~5 및 비교예 1에 있어서는, 성분(A)으로서 표 1에 나타내는 페놀노볼락 수지(A-2)~(A-6) 분말을 사용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 네거티브형 감광성 수지 조성물(E-2)~(E-6)을 얻었다.

[0134] 비교예 2

[0135] 성분(A)으로서, 페놀노볼락 수지 대신에 하기 식으로 표시되는 수지(A-7)를 사용한 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 네거티브형 감광성 수지 조성물(E-7)을 얻었다. 알칼리 가용성 수지의 구조를 나타내는 하기 식에 있어서, 괄호의 오른쪽 아래의 수치는, 수지에 있어서의 괄호 내의 단위의 함유량(질량%)이다.



[0136]

[0137] 비교예 3

[0138] 성분(A)을 사용하지 않은 것 이외는, 실시예 1과 마찬가지로 해서, 네거티브형 감광성 수지 조성물(E-8)을 얻었다.

[0139] [평가]

[0140] 실시예 및 비교예에서 조제한 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용해서 드라이 필름 레지스트를 제작하고, 기재 필름 상에서의 제막성, 노광 전의 레지스트막의 알칼리 용해성 및 밀착성, 노광 후의 레지스트 경화막의 내약품성을 평가했다.

[0141] (1) 제막성

[0142] 네거티브형 감광성 수지 조성물을, 바 코터(다이이치리카 가부시키가이샤제: no. 02)를 사용해서, PET 필름 상에 약 5 μ m의 두께가 되도록 도포한 후, 도포막을 100℃에서 60초간 건조해서, 감광성막을 형성한 PET 필름을 얻었다. 광학 현미경을 사용해서 PET 필름 표면에 형성한 감광성막을 관찰하고, 제막시의 시싱(cissing) 및 불균일을 평가했다.

[0143] 시싱 및 불균일이 없는 것을 제막성 양호(○)로 하고, 시싱 및 불균일의 발생한 것을 제막성 불충분(×)으로 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0144] (2) 알칼리 용해성

[0145] 네거티브형 감광성 수지 조성물을, 바 코터(다이이치리카 가부시키가이샤제: no. 02)를 사용해서, PET 필름 상에 약 5 μ m의 두께가 되도록 도포한 후, 도포막을 100℃에서 60초간 건조해서, 감광성막을 형성한 PET 필름을 얻

었다. 얻어진 PET 필름을, 현상액(2.38% 수산화테트라메틸암모늄 수용액) 250mL를 부은 바트에 10초간, 침지하고, 그 후, 추출한 PET 필름을 순수로 10초간 린스 처리하고, PET 필름 상의 잔사(殘渣)를 평가했다.

[0146] 잔사가 없는 것을 양호(○)로 하고, 잔사가 있는 것을 불충분(×)으로 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0147] (3) 밀착성

[0148] 네거티브형 감광성 수지 조성물을, 바 코터(다이치리카 가부시키가이샤제: no. 02)를 사용해서, 동판(주식회사 스탠더드테스트피스사제: C1020) 상에 약 5 μ m의 두께가 되도록 도포한 후, 도포막을 100℃에서 60초간 건조해서, 감광성막을 형성한 동판을 얻었다. 얻어진 감광성막을 커터 나이프로 2mm 간격의 25눈금의 격자 패턴으로 분할했다. 셀로판 테이프를 감광성막의 격자 패턴부에 단단히 붙이고, 5분 이내에 1초 이내로 셀로판 테이프를 박리하고, 격자 패턴부의 박리를 관찰했다(JIS 5400 기반목 시험 준거).

[0149] 감광성막의 박리가 없는 것을 양호(○)로 하고, 박리가 발생한 것을 불충분(×)으로 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0150] (4) 경화막의 내약품성

[0151] 네거티브형 감광성 수지 조성물을, 바 코터(다이치리카 가부시키가이샤제: no. 02)를 사용해서 직경 5인치의 실리콘 웨이퍼 상에 약 5 μ m의 두께가 되도록 도포 후, 100℃에서 60초간 건조했다. 그 후, UV 조사 장치(가부시키가이샤 산에이텐키샤제: UVE-1001SD)를 사용해서 200mJ/cm²의 광을 조사한 후, 130℃에서 180초간 베이킹해서, 경화막을 형성한 웨이퍼를 얻었다.

[0152] 얻어진 웨이퍼의 막두께를 측정 후, 둘로 분할했다. 분할한 한쪽을 50중량% 황산수(도금액을 상징)에, 다른 쪽을 2.38중량% TMAH수의 용액에, 각각 15분 침지했다. 용액으로부터 추출한 웨이퍼를 순수로 세정한 후, 다시 막두께를 측정했다.

[0153] 용제에의 침지 전후의 막두께 변화율로, 내약품성을 평가했다. 변화율이 2% 미만인 것을 양호(○), 2% 이상의 것을 불충분(×)으로 했다. 평가 결과를 표 1에 나타낸다.

[0154]

[표 1]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1	비교예 2	비교예 3
성분(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	-
성분(A)의 구조 단위의 몰비 (a1)/(a2)/(a3)	1/0.61/0.4	1/0.49/0.49	1/0.73/0.31	1/0.41/0.62	1/0.64/0.4	-	-	-
성분(A)의 반응 용제	에탄올	에탄올	에탄올	에탄올	에탄올/ 1-프로판올/ 2-프로판올	MBK	-	-
제막성	○	○	○	○	○	×	○	○
알칼리 용해성	○	○	○	○	○	×	×	×
밀착성	○	○	○	○	○	×	○	○
경화막의 내약품성	○	○	○	○	○	○	×	○

[0155]

[0156]

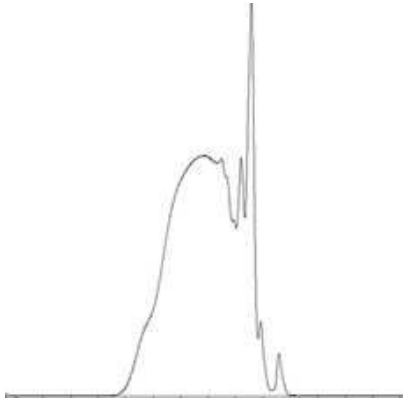
표 1에 있어서, 성분(A)의 구조 단위의 몰비 「(a1)/(a2)/(a3)」는, m-크레졸로부터 유도되는 구조 단위(a1), 벤즈알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a2), 및 살리실알데히드로부터 유도되는 구조 단위(a3)의 몰비이다.

[0157]

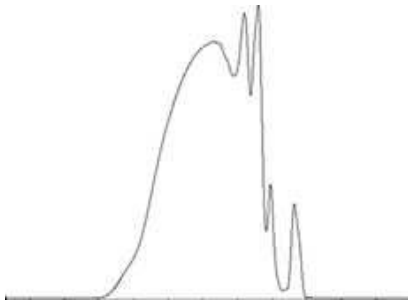
표 1로부터, 본 발명의 네거티브형 감광성 수지 조성물을 사용한 드라이 필름 레지스트는, 제막 불량 발생이 없는 것을 확인할 수 있다. 또한, 레지스트막은 알칼리 용해성을 갖고, 밀착성도 높은 것을 확인할 수 있다. 또한, 레지스트 경화막은 내약품성이 우수한 것을 확인할 수 있다.

도면

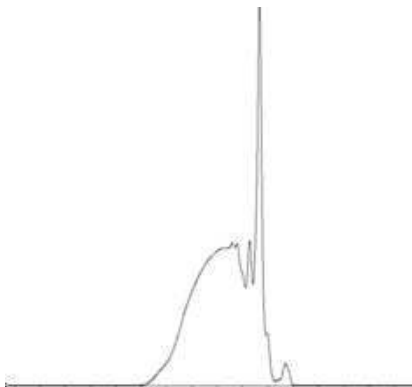
도면1



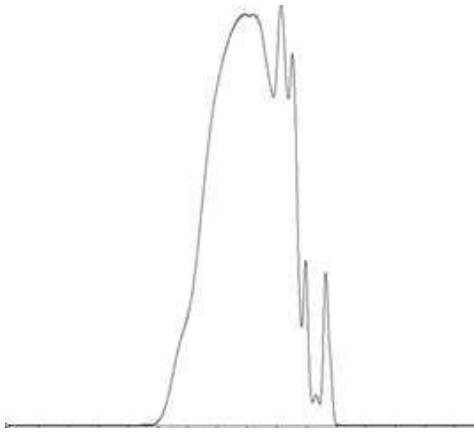
도면2



도면3



도면4



도면5

