



(21) 申请号 202311167780.4

(22) 申请日 2023.09.12

(30) 优先权数据

2022-144622 2022.09.12 JP

(71) 申请人 DIC株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 长田裕仁 伊部武史

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int. Cl.

G03F 7/038 (2006.01)

G03F 7/004 (2006.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

负型感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂

(57) 摘要

一种负型感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂。本发明的课题是提供一种负型感光性树脂组合物和曝光前的抗蚀层具有碱溶解性,制膜性和密合性优异,且曝光后的抗蚀剂固化物的耐化学药品性优异的干膜抗蚀剂。本发明的解决手段在于提供一种负型感光性树脂组合物,其含有下述成分(A)~(C)。(A)由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)的摩尔比[(a1):(a2):(a3)]为1.0:0.3~0.8:0.3~0.8的酚醛清漆型酚醛树脂/(B)自由基聚合性化合物/(C)光聚合引发剂。

1. 一种负型感光性树脂组合物,其含有下述成分(A)~(C),
(A)由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)的摩尔比[(a1):(a2):(a3)]为1.0:0.3~0.8:0.3~0.8的酚醛清漆型酚醛树脂;
(B)自由基聚合性化合物;
(C)光聚合引发剂。
2. 根据权利要求1所述的负型感光性树脂组合物,其中,所述成分(A)是在有机溶剂中在以摩尔比计间甲酚:苯甲醛:水杨醛=1.0:0.3~0.8:0.3~0.8的范围利用酸催化剂使间甲酚、苯甲醛和水杨醛进行缩聚而得到的酚醛清漆型酚醛树脂。
3. 根据权利要求1或2所述的负型感光性树脂组合物,其中,所述成分(A)中的由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)的总含量为30质量%以上。
4. 根据权利要求1~3中任一项所述的负型感光性树脂组合物,其还含有溶剂。
5. 一种干膜抗蚀剂,其包含基材薄膜和抗蚀层,所述抗蚀层包含权利要求1~4中任一项所述的负型感光性树脂组合物。
6. 一种固化物,其为权利要求5所述的抗蚀层的固化物。

负型感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂

技术领域

[0001] 本发明涉及负型感光性树脂组合物和干膜抗蚀剂。

背景技术

[0002] 近年来,随着电子设备的小型化,半导体封装体逐渐高密度化。在半导体封装体的制造工艺中,使用抗蚀材料在薄膜、片材、金属基板、陶瓷基板等支承体上形成抗蚀膜,但随着由高密度化导致的电路微细化,支承体表面的高低差也逐渐微细化。在这种具有高低差的支承体表面涂布液态的抗蚀材料时,难以以均匀的厚度得到抗蚀膜,且在高低差附近的孔隙等缺陷的发生成为问题。因而,为了制作厚度均匀且在高低差附近没有缺陷的抗蚀膜,负型感光性干膜抗蚀剂备受关注。

[0003] 以往,负型感光性干膜抗蚀剂的主流是使用有机溶剂的溶剂显影型。然而,在溶剂显影中,在显影时发生由溶剂吸收导致的抗蚀剂树脂的溶胀现象,因此,不适合绘制微细图案。

[0004] 因而,研究了不利用溶剂显影,而利用含有碱溶解性成分的碱显影型的负型感光性干膜抗蚀剂的微细图案绘制(例如专利文献1)。然而,在专利文献1的图案形成中,使用对羟基苯乙烯骨架、羧基等官能团来作为碱溶解成分,因此,难以控制碱溶解速度,产生曝光部分的显影后残渣、未曝光部的膜减量,难以形成十几 μm 以下的微细图案,另外,耐化学药品性不充分。

[0005] 因而,出于控制碱溶解速度的目的,还研究了开发添加有苯酚酚醛清漆树脂的负型干膜抗蚀剂(例如专利文献2)。然而,在专利文献2的图案形成中,苯酚酚醛清漆树脂的碱显影速度不充分,因此,依然没有解决曝光部分的显影后残渣的课题。另外,难以绘制十几 μm 以下的微细图案,并且,在薄膜上制作抗蚀膜时的制膜不良、与半导体封装体内的支承体的密合性成为问题。

[0006] 如上那样,随着半导体封装体的高密度化,寻求开发出能够绘制更微细的图案而不产生残渣、且能够在基材薄膜上形成涂膜而不发生制膜不良、且具有耐溶剂性和基材密合性的负型感光性干膜抗蚀剂。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2018-151489号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2019-128438号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 本发明的目的在于,提供负型感光性树脂组合物和曝光前的抗蚀层具有碱溶解性、制膜性和密合性优异且曝光后的抗蚀剂固化物的耐化学药品性优异的干膜抗蚀剂。

[0013] 用于解决问题的方案

[0014] 本发明人等为了解决上述课题而进行了深入研究,结果发现:通过使用组合使用具有特定结构单元的酚醛清漆型酚醛树脂组合物、自由基聚合性化合物和光聚合引发剂而得到的负型感光性树脂组合物,从而可得到能够提高曝光前的抗蚀层的碱溶解性、制膜性和密合性也优异、且抗蚀剂固化物的耐化学药品性优异的干膜抗蚀剂,由此完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及一种负型感光性树脂组合物,其含有下述成分(A)~(C)。

[0016] (A)由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)的摩尔比[(a1):(a2):(a3)]为1.0:0.3~0.8:0.3~0.8的酚醛清漆型酚醛树脂;

[0017] (B)自由基聚合性化合物;

[0018] (C)光聚合引发剂。

[0019] 本发明还涉及一种干膜抗蚀剂,其包含基材薄膜和抗蚀层,所述抗蚀层包含前述负型感光性树脂组合物。

[0020] 本发明还涉及一种固化物,其为前述抗蚀层的固化物。

[0021] 发明的效果

[0022] 根据本发明,可提供负型感光性树脂组合物和曝光前的抗蚀层具有碱溶解性、制膜性和密合性优异且抗蚀剂固化物的耐化学药品性优异的干膜抗蚀剂。

附图说明

[0023] 图1是合成例1中得到的酚醛清漆型酚醛树脂的GPC谱图。

[0024] 图2是合成例2中得到的酚醛清漆型酚醛树脂的GPC谱图。

[0025] 图3是合成例3中得到的酚醛清漆型酚醛树脂的GPC谱图。

[0026] 图4是合成例4中得到的酚醛清漆型酚醛树脂的GPC谱图。

[0027] 图5是合成例5中得到的酚醛清漆型酚醛树脂的GPC谱图。

具体实施方式

[0028] 以下,针对用于实施发明的方式进行说明。

[0029] 需要说明的是,在本说明书中,“x~y”表示“x以上且y以下”的数值范围。针对数值范围而记载的上限值和下限值可以任意组合。

[0030] 另外,将以下记载的本发明的各个方式组合两个以上而得到的方式也是本发明的方式。

[0031] [负型感光性树脂组合物]

[0032] 本发明的一个实施方式所述的负型感光性树脂组合物含有下述成分(A)~(C)。

[0033] (A)由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)的摩尔比[(a1):(a2):(a3)]为1.0:0.3~0.8:0.3~0.8的酚醛清漆型酚醛树脂;

[0034] (B)自由基聚合性化合物;

[0035] (C)光聚合引发剂。

[0036] 本实施方式中,通过使用上述(A)的酚醛清漆型酚醛树脂,从而能够抑制基材薄膜上的制膜不良的发生。另外,能够得到非曝光部的碱溶解性高、密合性优异的抗蚀剂。另外,

抗蚀剂固化物的耐化学药品性提高。

[0037] 以下,针对负型感光性树脂组合物的构成成分进行说明。

[0038] • 成分(A)

[0039] 作为成分(A)的酚醛清漆型酚醛树脂中的由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)的摩尔比[(a1):(a2):(a3)]为1.0:0.3~0.8:0.3~0.8。

[0040] 从高灵敏度且通过低温固化而得到具有耐化学药品性的固化膜的观点出发,成分(A)所具有的由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)的摩尔比[(a1):(a2):(a3)]优选为1.0:0.5~0.7:0.3~0.5,更优选为1.0:0.55~0.65:0.35~0.45。

[0041] 成分(A)可以包含除由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)之外的结构单元。作为除(a1)~(a3)之外的结构单元,可列举出由除间甲酚、苯甲醛和水杨醛之外的酚类、醛类衍生的结构单元。

[0042] 作为上述酚类,可列举出苯酚、邻甲酚、对甲酚、2,3-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚等。

[0043] 作为上述醛类,可列举出福尔马林、多聚甲醛、乙醛、氯乙醛、4-羟基苯甲醛、3-羟基苯甲醛等。

[0044] 从高灵敏度且通过低温固化而得到具有耐化学药品性的固化膜的观点出发,成分(A)中的上述结构单元(a1)、(a2)和(a3)的总含量优选为30质量%以上、更优选为50质量%以上、进一步优选为90质量%以上。

[0045] 上述结构单元(a1)、(a2)和(a3)的总含量实质可以为100质量%。需要说明的是,实质为100质量%是指不可避免地包含除上述结构单元(a1)、(a2)和(a3)之外的结构单元的情况。

[0046] 作为成分(A)的酚醛清漆型酚醛树脂的重均分子量优选为1000以上、更优选为1,500以上。另外,优选为7,000以下、更优选为6,000以下、进一步优选为5,000以下。若重均分子量为1000以上,则为高耐热,故而优选。另一方面,若重均分子量为7,000以下,则为高灵敏度,故而优选。需要说明的是,在本说明书中,重均分子量按照实施例记载的条件进行测定。

[0047] 成分(A)是通过在有机溶剂中在摩尔比(间甲酚:苯甲醛:水杨醛)为1.0:0.3~0.8:0.3~0.8的范围使用酸催化剂使间甲酚、苯甲醛和水杨醛进行缩聚而得到的。

[0048] 从高灵敏度且通过低温固化而得到具有耐化学药品性的固化膜的观点出发,反应溶剂中的间甲酚、苯甲醛和水杨醛的摩尔比(间甲酚:苯甲醛:水杨醛)优选为1.0:0.5~0.7:0.3~0.5、更优选为1.0:0.55~0.65:0.35~0.45的范围。

[0049] 苯甲醛的摩尔比优选小于水杨醛的摩尔比。即,优选满足苯甲醛<水杨醛(摩尔比)。

[0050] 使间甲酚、苯甲醛和水杨醛在有机溶剂中进行缩聚而得到作为成分(A)的酚醛清漆型酚醛树脂时,如上所述那样,可以在有机溶剂中包含除间甲酚、苯甲醛和水杨醛之外的酚类和醛类。

[0051] 从高灵敏度且通过低温固化而得到具有耐化学药品性的固化膜的观点出发,反应

溶剂中的间甲酚、苯甲醛和水杨醛的总质量相对于可成为构成成分(A)的结构单元的全部起始原料的总质量的比例优选为30质量%以上、更优选为50质量%以上、进一步优选实质为100质量%。

[0052] 作为在制造成分(A)时使用的反应溶剂,可列举出例如甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、己醇、乙二醇、乙二醇单甲醚、丙二醇单甲醚、甲乙酮、甲基异丁基酮、甲苯等,这些之中,优选为选自乙醇、1-丙醇和2-丙醇中的1种以上,更优选为乙醇。

[0053] 作为上述反应溶剂的用量,从反应均匀性的观点出发,相对于用于衍生出构成成分(A)的结构单元的原料100质量份,优选为20质量份以上、更优选为50质量份以上。另外,优选为500质量份以下、更优选为300质量份以下。

[0054] 作为在制造成分(A)时使用的酸催化剂,可例示出盐酸、硫酸、磷酸、硼酸等无机酸类;草酸、乙酸、对甲苯磺酸等有机酸类等。这些之中,为了进一步促进反应,优选无机酸类、对甲苯磺酸,更优选对甲苯磺酸。

[0055] 酸催化剂的添加量没有特别限定,相对于用于衍生出构成成分(A)的结构单元的原料100质量份,优选为5质量份以上、更优选为20质量份以上。另外,优选为150质量份以下、更优选为100质量份以下。

[0056] 从能够促进反应且高效地进行高分子量化的方面出发,使成分(A)的原料进行缩聚时的反应温度优选为30℃以上、更优选为40℃以上。另外,优选为100℃以下、更优选为80℃以下。

[0057] 反应时间优选为4小时以上、更优选为12小时以上。另外,优选为32小时以下、更优选为24小时以下。

[0058] • 成分(B)

[0059] 作为成分(B)的自由基聚合性化合物是指在分子中具有多个烯属不饱和基团的化合物。通过含有自由基聚合性化合物,从而能够促进曝光部的固化,提高曝光时的灵敏度。并且,热固化后的交联密度提高,能够提高抗蚀剂的硬度。

[0060] 作为自由基聚合性化合物,优选为容易进行自由基聚合的具有(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0061] 从提高曝光时的灵敏度和提高固化膜的硬度的观点出发,更优选为在分子内具有两个以上(甲基)丙烯酰基的化合物。

[0062] 作为自由基聚合性化合物,可列举出例如二乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、三乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、四乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、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、乙氧基化三羟甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、双三羟甲基丙烷四(甲基)丙烯酸酯、1,3-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、新戊二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-丁二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,9-壬二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,10-癸二醇二(甲基)丙烯酸酯、二羟甲基-三环癸烷二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三季戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇九(甲基)丙烯酸酯、四季戊四醇十(甲基)丙烯酸酯、五季戊

四醇十一(甲基)丙烯酸酯、五季戊四醇十二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化双酚A二(甲基)丙烯酸酯、2,2-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基-2-羟基丙氧基)苯基]丙烷、1,3,5-三((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸、1,3-双((甲基)丙烯酰氧基乙基)异氰脲酸、9,9-双[4-(2-(甲基)丙烯酰氧基乙氧基)苯基]芴、9,9-双[4-(3-(甲基)丙烯酰氧基丙氧基)苯基]芴或9,9-双(4-(甲基)丙烯酰氧基苯基)芴或它们的酸改性体、环氧乙烷改性体或环氧丙烷改性体。

[0063] 在一个实施方式中,负型感光性树脂组合物中,作为自由基聚合性化合物,不含:选自含有烯属不饱和基团的聚酰亚胺、含有烯属不饱和基团的聚酰亚胺前体、含有烯属不饱和基团的聚苯并噁唑和含有烯属不饱和基团的聚苯并噁唑前体中的1种以上的树脂或化合物。

[0064] 另外,在一个实施方式中,负型感光性树脂组合物用于干膜抗蚀剂。

[0065] 自由基聚合性化合物的配混量相对于成分(A)100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为0.5质量份以上,进一步优选为1质量份以上,特别优选为5质量份以上。若含量在上述范围内,则能够提高曝光时的灵敏度。另一方面,自由基聚合性化合物的含量优选为100质量份以下,更优选为90质量份以下,进一步优选为80质量份以下,特别优选为70质量份以下。

[0066] • 成分(C)

[0067] 作为成分(C)的光聚合引发剂是指通过曝光发生键合开裂和/或反应而产生自由基的化合物。通过含有光聚合引发剂,从而使得负型感光性树脂组合物的膜的曝光部相对于碱显影液为不溶化,由此能够形成负型图案。另外,曝光部的固化得以促进,能够提高灵敏度。

[0068] 光聚合引发剂没有特别限定,可以使用公知的光聚合引发剂。作为光聚合引发剂,可列举出例如苯偶酰缩酮系光聚合引发剂、 α -羟基酮系光聚合引发剂、 α -氨基酮系光聚合引发剂、酰基氧化膦系光聚合引发剂、肟酯系光聚合引发剂、吡啶系光聚合引发剂、二茂钛系光聚合引发剂、二苯甲酮系光聚合引发剂、苯乙酮系光聚合引发剂、芳香族酮酯系光聚合引发剂或苯甲酸酯系光聚合引发剂、 α -氨基烷基苯酮系光聚合引发剂等。

[0069] 光聚合引发剂可以单独使用1种,另外,也可以组合使用2种以上。

[0070] 从得到良好灵敏度、得到期望图案的方面出发,光聚合引发剂的配混量相对于成分(A)100质量份优选为0.1质量份以上,更优选为5质量份以上。另外,优选为30质量份以下,更优选为20质量份以下。

[0071] • 溶剂

[0072] 本实施方式中,除了使用上述成分(A)~(C)之外,也可以使用溶剂。

[0073] 作为溶剂,可列举出N-甲基-2-吡咯烷酮、 γ -丁内酯、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲基亚砷等极性的非质子性溶剂;四氢呋喃、二噁烷、丙二醇单甲基醚、丙二醇单乙醚等醚类;丙酮、甲乙酮、二异丁基酮等酮类;乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸丙酯、丙二醇单甲醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等酯类;乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇等醇类;甲苯、二甲苯等芳香族烃类等。这些溶剂可以单独使用1种,另外,也可以组合使用2种以上。

[0074] 从组合物的流动性、通过旋涂法等涂布法而得到均匀涂膜的方面出发,本实施方式的负型感光性树脂组合物中的溶剂的配混量为该组合物中的固体成分浓度优选成为5质

量%以上的量。另外,优选为该组合物中的固体成分浓度成为65质量%以下的量。

[0075] • 其它

[0076] 在一个实施方式中,负型感光性树脂组合物中,除了配混上述成分(A)~(C)和溶剂之外,也可以在不阻碍本发明效果的范围内配混各种添加剂。作为添加剂,可列举出填充材料、颜料、流平剂等表面活性剂、密合性改进剂、溶解促进剂等。

[0077] 本实施方式的负型感光性树脂组合物可通过利用通常的方法对上述成分(A)~(C)和根据需要的溶剂和各种添加剂进行搅拌混合、制成均匀的液体来制备。

[0078] 在该组合物中配混填充材料、颜料等固体物质时,优选使用溶解器、均化器、三辊磨等分散装置进行分散、混合。另外,为了将粗粒、杂质去除,也可以使用网过滤器、膜过滤器等对该组合物进行过滤。

[0079] 本实施方式的负型感光性树脂组合物可适合地用于干膜抗蚀剂用途。

[0080] [干膜抗蚀剂]

[0081] 本发明的一个实施方式所述的干膜抗蚀剂具有基材薄膜和包含本发明的负型感光性树脂组合物的抗蚀层(以下有时称为抗蚀层或抗蚀膜)。

[0082] 作为基材薄膜,可以使用由一个聚合物薄膜形成的单层薄膜或层叠多个聚合物薄膜而成的多层薄膜。具体而言,可列举出尼龙薄膜、聚乙烯(PE)薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜、聚苯硫醚(PPS)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚甲基戊烯(TPX)薄膜、聚碳酸酯薄膜、含氟薄膜、特殊聚乙烯醇(PVA)薄膜、实施了脱模处理的聚酯薄膜等塑料薄膜等。其中,优选聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜。

[0083] 抗蚀层例如通过在基材薄膜上使用涂抹器、棒涂机、线棒涂布机、辊涂机、帘流涂布机等将本发明的负型感光性树脂组合物成膜来获得。

[0084] 一个实施方式的干膜抗蚀剂中,除了层叠上述基材薄膜和抗蚀层之外,也可以层叠保护抗蚀层的薄膜等公知的层。

[0085] 作为保护薄膜,只要能够剥离而不损害抗蚀层的形态就没有特别限定。具体而言,可列举出尼龙薄膜、聚乙烯(PE)薄膜、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜、聚萘二甲酸乙二醇酯薄膜、聚苯硫醚(PPS)薄膜、聚丙烯(PP)薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚甲基戊烯(TPX)薄膜、聚碳酸酯薄膜、含氟薄膜、特殊聚乙烯醇(PVA)薄膜、实施了脱模处理的聚酯薄膜等塑料薄膜。

[0086] 通过使用真空层压机、辊层压机等各种层压机,将本实施方式的干膜抗蚀剂粘贴于半导体基板、半导体封装体等对象物,并剥离基材薄膜,从而能够将抗蚀层转印至对象物。

[0087] 半导体基板、半导体封装体等可以具有高低差结构,也可以不具有。通过根据高低差的高度来适当调整抗蚀层的厚度,从而能够将抗蚀层填埋在高低差内。本实施方式的干膜抗蚀剂可适合地用于具有高低差的半导体基板、半导体封装体等。

[0088] 在转印后,根据需要进行加热处理。加热处理可以设为例如在加热板上或烘箱中以60~150℃进行1~30分钟,优选设为以80~130℃进行1~10分钟。

[0089] 通过隔着能够形成规定形状的图案的负型掩膜,对已转印的抗蚀层照射(曝光)活性光线或辐射线,从而得到抗蚀剂固化物。作为辐射线的射线源,可以使用低压汞灯、高压汞灯、超高压汞灯、金属卤化物灯、氩气激光等。另外,辐射线包括微波、红外线、可见光线、紫外线、X射线、 γ 射线、电子射线、质子射线、中子射线、离子射线等。这些光源之中,优选紫

外光,适合为高压汞灯的g射线(波长436nm)、i射线(波长365nm)。辐射线照射量还因负型感光性树脂组合物的组成、感光性层的膜厚等而异,例如优选为 $100 \sim 1000 \text{mJ}/\text{cm}^2$ 左右。

[0090] 在曝光后,通过按照公知方法进行显影,将无用的部分溶解、去除,从而能够形成规定的抗蚀图案。

[0091] 本实施方式中,曝光前的抗蚀层具有高的碱溶解性,因此,与曝光部的碱溶解性之差大,因而能够以高分辨率进行图案化。

[0092] 显影液根据负型感光性树脂组合物的组成来适当选择。作为显影液,可列举出氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸钠、硅酸钠、偏硅酸钠、氨水等无机碱性物质;乙胺、正丙胺等伯胺;二乙基胺、二正丁基胺等仲胺;三乙基胺、甲基二乙基胺等叔胺类;二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺;四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵等季铵盐;吡咯、哌啶等环状胺等的碱性水溶液。

[0093] 碱显影液也可以根据需要适当添加醇、表面活性剂等来使用。碱显影液的碱浓度通常优选为2~5质量%的范围,通常优选使用2.38质量%的四甲基氢氧化铵水溶液。

[0094] 显影时间还因负型感光性树脂组合物的组成、包含负型感光性树脂组合物的层的膜厚等而异,通常为1~30分钟。显影方法可以为盛液法、浸渍法、桨法、喷雾显影法等中的任一者。显影可通过更换显影液而分多次来进行。

[0095] 在利用碱显影液进行显影后,例如进行30~90秒钟的流水清洗,根据需要进一步在 50°C 以上且 200°C 以下那样的温度下进行加热,从而得到抗蚀图案固化物。

[0096] 使用本实施方式的干膜抗蚀剂而形成的抗蚀剂固化物的耐化学药品性优异。

[0097] 实施例

[0098] 以下,列举出具体例,更详细地说明本发明。需要说明的是,所合成的树脂的重均分子量(Mw)是利用下述GPC的测定条件进行测定的。

[0099] [GPC的测定条件]

[0100] 测定装置:东曹公司制的“HLC-8220GPC”

[0101] 柱:昭和电工公司制的“Shodex KF802”: $8.0\text{mm}\Phi \times 300\text{mm}$

[0102] +昭和电工公司制的“Shodex KF802”: $8.0\text{mm}\Phi \times 300\text{mm}$

[0103] +昭和电工公司制的“Shodex KF803”: $8.0\text{mm}\Phi \times 300\text{mm}$

[0104] +昭和电工公司制的“Shodex KF804”: $8.0\text{mm}\Phi \times 300\text{mm}$

[0105] 柱温度: 40°C

[0106] 检测器:RI(差示折射计)

[0107] 数据处理:东曹公司制的“GPC-8020型号II版本4.30”

[0108] 展开溶剂:四氢呋喃

[0109] 流速: $1.0\text{mL}/\text{分钟}$

[0110] 试样:将按照树脂固体成分换算为0.5质量%的四氢呋喃溶液用微型过滤器进行过滤而得到的试样

[0111] 注入量: 0.1mL

[0112] 标准试样:下述单分散聚苯乙烯

[0113] (标准试样:单分散聚苯乙烯)

[0114] 东曹公司制的“A-500”

[0115] 东曹公司制的“A-2500”

- [0116] 东曹公司制的“A-5000”
- [0117] 东曹公司制的“F-1”
- [0118] 东曹公司制的“F-2”
- [0119] 东曹公司制的“F-4”
- [0120] 东曹公司制的“F-10”
- [0121] 东曹公司制的“F-20”
- [0122] 合成例1(酚醛清漆型酚醛树脂(A-1)的合成)
- [0123] 向设置有冷凝管的容量为2000mL的四口烧瓶中投入间甲酚164g(1.52mol)、苯甲醛103g(0.97mol)、水杨醛74g(0.61mol)、对甲苯磺酸8g,使其溶解于作为反应溶剂的乙醇300g中。其后,利用盖罩加热器加热至80℃,在回流下搅拌16小时而使其反应。在反应后,添加乙酸乙酯和水,进行5次分液清洗。从残留的树脂溶液中减压馏去溶剂后,进行真空干燥,得到淡红色粉末的酚醛清漆型酚醛树脂(A1)的粉末281g。
- [0124] 酚醛清漆型酚醛树脂(A-1)的M_w为3,100。将酚醛清漆型酚醛树脂(A-1)的GPC谱图示于图1。
- [0125] 合成例2(酚醛清漆型酚醛树脂(A-2)的合成)
- [0126] 将起始原料的投料量设为间甲酚164g(1.52mol)、苯甲醛80g(0.75mol)和水杨醛92g(0.75mol),除此之外,与合成例1同样操作,得到酚醛清漆型酚醛树脂(A-2)的粉末280g。酚醛清漆型酚醛树脂(A-2)的M_w为2,370。
- [0127] 将酚醛清漆型酚醛树脂(A-2)的GPC谱图示于图2。
- [0128] 合成例3(酚醛清漆型酚醛树脂(A-3)的合成)
- [0129] 将起始原料的投料量设为间甲酚164g(1.52mol)、苯甲醛117g(1.10mol)和水杨醛58g(0.47mol),除此之外,与合成例1同样操作,得到酚醛清漆型酚醛树脂(A-3)的粉末279g。酚醛清漆型酚醛树脂(A-3)的M_w为2,700。
- [0130] 将酚醛清漆型酚醛树脂(A-3)的GPC谱图示于图3。
- [0131] 合成例4(酚醛清漆型酚醛树脂(A-4)的合成)
- [0132] 将起始原料的投料量设为间甲酚164g(1.52mol)、苯甲醛67g(0.63mol)和水杨醛115g(0.94mol),除此之外,与合成例1同样操作,得到酚醛清漆型酚醛树脂(A-4)的粉末282g。酚醛清漆型酚醛树脂(A-4)的M_w为2,900。
- [0133] 将酚醛清漆型酚醛树脂(A-4)的GPC谱图示于图4。
- [0134] 合成例5(酚醛清漆型酚醛树脂(A-5)的合成)
- [0135] 将反应溶剂设为乙醇250g、1-丙醇30g和2-丙醇15g,除此之外,与合成例1同样操作,得到酚醛清漆型酚醛树脂(A-5)的粉末282g。酚醛清漆型酚醛树脂(A-5)的M_w为3,200。
- [0136] 将酚醛清漆型酚醛树脂(A-5)的GPC谱图示于图5。
- [0137] 比较合成例1(酚醛清漆型酚醛树脂(A-6)的合成)
- [0138] 在干燥氮气气流下,向设置有冷凝管的2000mL的三口烧瓶中投入间甲酚140g(1.30mol)、对甲酚76g(0.7摩尔)、37重量%甲醛水溶液151g(甲醛1.86摩尔)、草酸二水合物1g(0.01摩尔),使其溶解于甲基异丁基酮(MIBK)528g后,利用盖罩加热器,边使反应液回流边搅拌反应4小时。在反应后,添加水,进行5次分液清洗。利用蒸发器以60℃减压馏去甲基异丁基酮后,进行真空干燥,得到淡红色粉末的苯酚酚醛清漆树脂(A-6)212g。苯酚酚醛

清漆树脂 (A-6) 的GPC的重均分子量 (M_w) = 3,500。

[0139] [负型感光性树脂组合物]

[0140] 实施例1

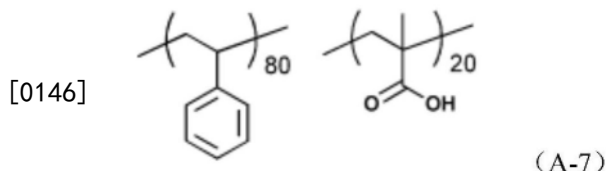
[0141] 使合成例1中得到的苯酚酚醛清漆树脂 (A-1) 粉末10.0g、自由基聚合性化合物 (B) (日本化药公司制; 二季戊四醇六丙烯酸酯) 6.0g、光聚合引发剂 (C) 粉末 (Sigma Aldrich公司制: Irgacure369) 1.2g溶解于丙二醇单甲基醚乙酸酯25.8g中, 得到负型感光性树脂组合物 (E-1)。

[0142] 实施例2~5、比较例1

[0143] 在实施例2~5和比较例1中, 作为成分 (A), 使用表1中示出的苯酚酚醛清漆树脂 (A-2) ~ (A-6) 粉末, 除此之外, 与实施例1同样操作, 得到负型感光性树脂组合物 (E-2) ~ (E-6)。

[0144] 比较例2

[0145] 作为成分 (A), 使用下述式所示的树脂 (A-7) 来代替苯酚酚醛清漆树脂, 除此之外, 与实施例1同样操作, 得到负型感光性树脂组合物 (E-7)。在表示碱溶性树脂的结构的下述式中, 括弧的右下的数值是树脂中的括弧内的单元的含量 (质量%)。



[0147] 比较例3

[0148] 除了不使用成分 (A) 之外, 与实施例1同样操作, 得到负型感光性树脂组合物 (E-8)。

[0149] [评价]

[0150] 使用实施例和比较例中制备的负型感光性树脂组合物, 制作干膜抗蚀剂, 评价在基材薄膜上的制膜性、曝光前的抗蚀膜的碱溶解性和密合性、曝光后的抗蚀剂固化膜的耐化学药品性。

[0151] (1) 制膜性

[0152] 使用棒涂机 (第一理化公司制: no.02), 将负型感光性树脂组合物以厚度成为约5 μ m的方式涂布在PET薄膜上, 然后将涂布膜以100 $^{\circ}$ C干燥60秒, 得到形成有感光性膜的PET薄膜。使用光学显微镜, 观察在PET薄膜表面形成的感光性膜, 评价制膜时的排斥和不均。

[0153] 将没有排斥和不均的情况设为制膜性良好 (O), 将发生排斥和不均的情况设为制膜性不充分 (X)。将评价结果示于表1。

[0154] (2) 碱溶解性

[0155] 使用棒涂机 (第一理化公司制: no.02), 将负型感光性树脂组合物以厚度成为约5 μ m的方式涂布在PET薄膜上, 然后将涂布膜以100 $^{\circ}$ C干燥60秒, 得到形成有感光性膜的PET薄膜。将所得的PET薄膜在装有显影液 (2.38%的四甲基氢氧化铵水溶液) 250mL的桶中浸渍10秒, 其后, 将取出的PET薄膜用纯水进行10秒的润洗处理, 评价PET薄膜上的残渣。

[0156] 将没有残渣的情况设为良好 (O), 将有残渣的情况设为不充分 (X)。将评价结果示于表1。

[0157] (3) 密合性

[0158] 使用棒涂机(第一理化公司制:no.02),将负型感光性树脂组合物以厚度成为约5 μ m的方式涂布在铜板(Standard Testpiece公司制:C1020)上,然后将涂布膜以100 $^{\circ}$ C干燥60秒,得到形成有感光性膜的铜板。将所得感光性膜用切割刀分割成2mm间隔的25格的格子图案。将透明胶带牢牢粘贴于感光性膜的格子图案部,在5分钟以内用1秒以内的时间剥离透明胶带,观察格子图案部的剥离(基于JIS5400棋盘格试验)。

[0159] 将感光性膜未剥离的情况设为良好(O),将发生剥离的情况设为不充分(\times)。将评价结果示于表1。

[0160] (4) 固化膜的耐化学药品性

[0161] 使用棒涂机(第一理化公司制:no.02),将负型感光性树脂组合物以厚度成为约5 μ m的方式涂布在直径5英寸的硅晶片上,然后以100 $^{\circ}$ C干燥60秒。其后,使用UV照射装置(三永电机公司制:UVE-1001SD),照射200mJ/cm²的光后,以130 $^{\circ}$ C烘烤180秒,得到形成有固化膜的晶片。

[0162] 在测定所得晶片的膜厚后,分割成两份。分别将分割出的一份浸渍于50重量%硫酸水溶液(假定为镀液)中15分钟,将另一份浸渍于2.38重量%TMAH的水溶液中15分钟。将从溶液中取出的晶片用纯水清洗后,再次测定膜厚。

[0163] 根据在溶剂中浸渍前后的膜厚变化率来评价耐化学药品性。将变化率小于2%的情况设为良好(O),将2%以上的情况设为不充分(\times)。将评价结果示于表1。

[0164] [表1]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	比较例1	比较例2	比较例3
成分(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	-
成分(A)的结构单元的摩尔比(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	-	-	-
成分(A)的反应溶剂	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇/ 1-丙醇/ 2-丙醇	MIBK	-	-
制膜性	○	○	○	○	○	\times	○	○
碱溶解性	○	○	○	○	○	\times	\times	\times
密合性	○	○	○	○	○	\times	○	○
固化膜的耐化学药品性	○	○	○	○	○	○	\times	○

[0165] 在表1中,成分(A)的结构单元的摩尔比“(a1)/(a2)/(a3)”为由间甲酚衍生的结构单元(a1)、由苯甲醛衍生的结构单元(a2)和由水杨醛衍生的结构单元(a3)的摩尔比。

[0167] 根据表1可确认:使用本发明的负型感光性树脂组合物得到的干膜抗蚀剂未发生制膜不良。另外可确认:抗蚀膜具有碱溶解性,密合性也高。进而可确认:抗蚀剂固化膜的耐化学药品性优异。

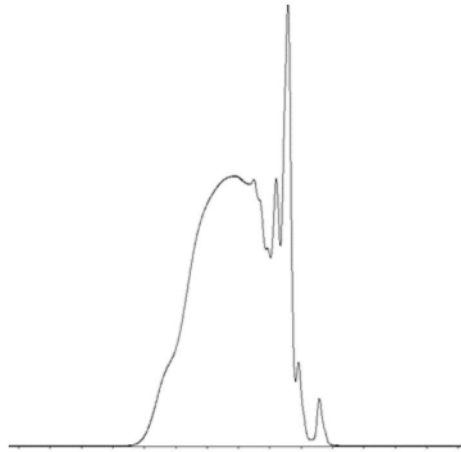


图1

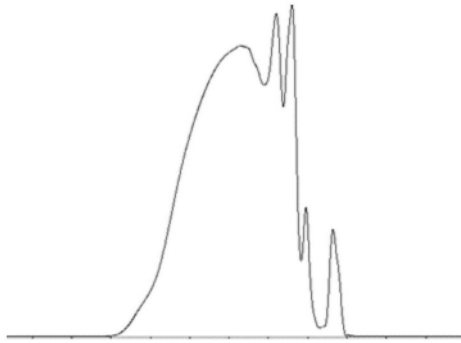


图2

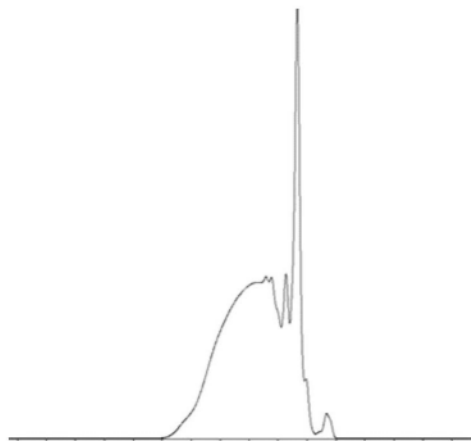


图3

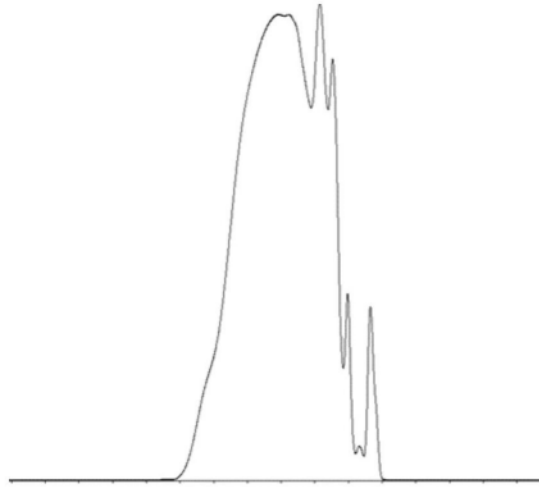


图4

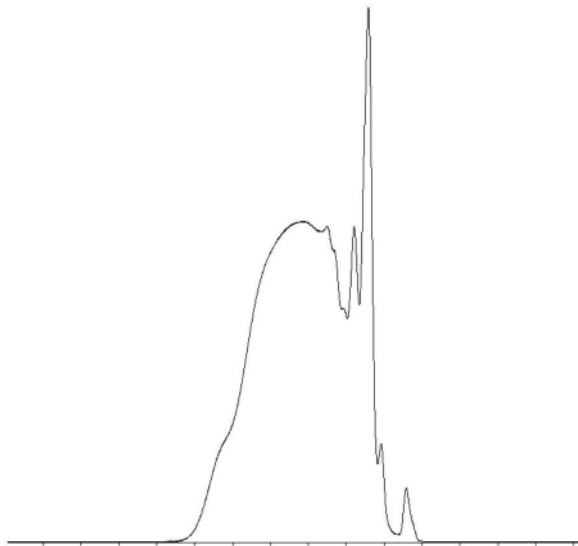


图5