(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0084015
(43) 공개일자 2022년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08F 2/50* (2006.01)
C08F 220/34 (2006.01) *G03F 7/004* (2006.01)
G03F 7/031 (2006.01) *G03F 7/42* (2006.01)
H05K 3/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08J 5/18 (2021.05)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7008154
(22) 출원일자(국제) 2019년10월16일
심사청구일자 2022년05월26일
(85) 번역문제출일자 2022년03월11일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2019/040754
(87) 국제공개번호 WO 2021/075005
국제공개일자 2021년04월22일

(71) 출원인
쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 9반 2고
(72) 발명자
아라이 다츠히코
일본 100-6606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2 쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤 나이
히라야마 후우카
일본 100-6606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2 쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤 나이
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김진희, 김태홍

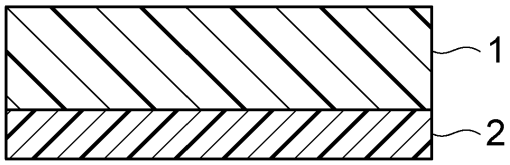
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **감광성 수지 필름, 레지스트 패턴의 형성 방법, 및 배선 패턴의 형성 방법**

(57) 요 약

본 개시는, 바인더 폴리머, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 및 중합 금지제를 함유하고, 두께가 35~300㎛인 감광성 수지 필름에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08F 220/343 (2020.02)
C08F 290/062 (2013.01)
G03F 7/004 (2013.01)
G03F 7/0045 (2013.01)
G03F 7/031 (2013.01)
G03F 7/20 (2013.01)
G03F 7/42 (2013.01)
H05K 3/064 (2013.01)
(72) 발명자
오노 게이시
일본 100-6606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2 쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤 나이
나리타 마오
일본 100-6606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2 쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤 나이
후카야 다카히로
일본 100-6606 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1-9-2 쇼와덴코머티리얼즈가부시끼가이샤 나이

명 세 서

청구범위

청구항 1

바인더 폴리머, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 및 중합 금지제를 함유하고, 두께가 35~300㎛인, 감광성 수지 필름.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 중합 금지제가, 카테콜 화합물을 포함하는, 감광성 수지 필름.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,

상기 중합 금지제의 함유량이, 상기 바인더 폴리머 및 상기 광중합성 화합물의 총량 100질량부에 대하여, 0.01~0.3질량부인, 감광성 수지 필름.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 한 항에 있어서,

광증감제로서 피라졸린 화합물을 더 함유하는, 감광성 수지 필름.

청구항 5

청구항 1 내지 청구항 4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광중합성 화합물이, 유레테인 결합을 갖는 (메트)아크릴레이트를 포함하는, 감광성 수지 필름.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항에 있어서,

상기 광중합성 화합물이, 폴리알킬렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트를 포함하는, 감광성 수지 필름.

청구항 7

기판 상에, 청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 기재된 감광성 수지 필름을 이용하여 감광층을 마련하는 공정과,

상기 감광층의 적어도 일부에 활성광선을 조사하여, 광경화부를 형성하는 공정과,

상기 감광층의 광경화부 이외의 적어도 일부를 제거하여, 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비하는, 레지스트 패턴의 형성 방법.

청구항 8

청구항 7에 기재된 레지스트 패턴의 형성 방법에 의하여 레지스트 패턴이 형성된 기판을 도금 처리하여 도체 패턴을 형성하는 공정을 갖는, 배선 패턴의 형성 방법.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 도금 처리 후에, 상기 광경화부를 제거하는 공정을 더 구비하는, 배선 패턴의 형성 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는, 감광성 수지 필름, 레지스트 패턴의 형성 방법, 및 배선 패턴의 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 반도체 집적회로(LSI) 또는 배선판의 제조 분야에 있어서, 도체 패턴을 제작하기 위한 레지스트로서, 감광성 재료가 이용되고 있다. 예를 들면, 배선판의 제조에 있어서, 감광성 수지 조성물을 이용하여 레지스트를 형성하고, 이어서, 도금 처리에 의하여, 도체 패턴, 메탈 포스트 등을 형성하고 있다. 보다 구체적으로는, 기판 상에, 감광성 수지 조성물 등을 이용하여 감광층을 형성하고, 상기 감광층을 소정의 마스크 패턴을 통하여 노광하며, 이어서, 도체 패턴, 메탈 포스트 등을 형성하는 부분을 선택적으로 제거(박리)할 수 있도록 현상 처리함으로써, 레지스트 패턴(레지스트)을 형성한다. 이어서, 이 제거된 부분에, 구리 등의 도체를 도금 처리에 의하여 형성한 후, 레지스트 패턴을 제거함으로써, 도체 패턴, 메탈 포스트 등을 구비하는 배선판을 제조할 수 있다(예를 들면, 특허문헌 1 및 2 참조).

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 일본 공개특허공보 2000-356852호

(특허문헌 0002) 특허문헌 2: 국제 공개공보 제2008/064803호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 최근, 인덕터 등의 전자 부품에서는, 도체층의 두께를 두껍게 하여, 애스펙트비가 높은 배선 패턴을 형성하는 것이 검토되고 있다. 그러나, 종래의 후막용 감광성 레지스트에서는, 감광층의 바닥부까지 광이 통과하기 어려워, 패턴 형상이 악화되는 경우가 있다. 그 때문에, 후막이어도 우수한 패턴 형성성을 갖는 감광성 수지 필름이 요구되고 있다.

[0005] 본 개시는, 이상의 사정을 감안하여 이루어진 것이며, 우수한 패턴 형성성을 갖는 감광성 수지 필름, 이것을 이용한 레지스트 패턴의 형성 방법, 및 배선 패턴의 형성 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시에 관한 감광성 수지 필름은, 바인더 폴리머, 광중합성 화합물, 광중합 개시제, 및 중합 금지제를 함유하고, 두께가 35~300㎛이다.

[0007] 상기 중합 금지제는, 카테콜 화합물을 포함해도 된다. 중합 금지제의 함유량은, 바인더 폴리머 및 광중합성 화합물의 총량 100질량부에 대하여, 0.01~0.3질량부여도 된다.

[0008] 상기 감광성 수지 필름은, 광증감제로서 피라졸린 화합물을 더 함유해도 된다.

[0009] 상기 광중합성 화합물은, 유레테인 결합을 갖는 (메트)아크릴레이트를 포함해도 되고, 폴리알킬렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트를 포함해도 된다.

[0010] 본 개시에 관한 레지스트 패턴의 형성 방법은, 기판 상에, 상술한 감광성 수지 필름을 이용하여 감광층을 마련하는 공정과, 감광층의 적어도 일부에 활성광선을 조사하여, 광경화부를 형성하는 공정과, 감광층의 광경화부 이외의 적어도 일부를 제거하여, 레지스트 패턴을 형성하는 공정을 구비한다.

[0011] 본 개시에 관한 배선 패턴의 형성 방법은, 상기 레지스트 패턴의 형성 방법에 의하여 레지스트 패턴이 형성된 기판을 도금 처리하여 도체 패턴을 형성하는 공정을 갖는다. 배선 패턴의 형성 방법은, 도금 처리 후에, 광경화부를 제거하는 공정을 더 구비해도 된다.

발명의 효과

[0012] 본 개시에 의하면, 우수한 패턴 형성성을 갖는 감광성 수지 필름, 이것을 이용한 레지스트 패턴의 형성 방법, 및 배선 패턴의 형성 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 감광성 수지 필름의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다.

도 2는 배선 패턴을 형성하는 공정의 일 양태를 모식적으로 나타내는 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 이하, 본 개시에 대하여, 상세하게 설명한다. 본 명세서에 있어서, "~"를 이용하여 나타난 수치 범위는, "~"의 전후에 기재되는 수치를 각각 최솟값 및 최댓값으로서 포함하는 범위를 나타낸다. 또, 본 명세서 중에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 소정 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 다른 단계의 수치 범위의 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 본 명세서 중에 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 그 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.

[0015] 본 명세서에 있어서, "(메트)아크릴산"이란, "아크릴산" 및 그에 대응하는 "메타크릴산" 중 적어도 일방을 의미하고, (메트)아크릴레이트 등의 다른 유사 표현에 대해서도 동일하다.

[0016] 본 명세서에 있어서, "고형분"이란, 감광성 수지 조성물에 포함되는 물, 용매 등의 휘발하는 물질을 제외한 불휘발분인 것이며, 그 수지 조성물을 건조시켰을 때에, 휘발하지 않고 남는 성분을 나타내고, 또 25℃ 부근의 실온에서 액상, 물엿상, 및 왁스상인 것도 포함한다.

[0017] [감광성 수지 필름]

[0018] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름은, 바인더 폴리머, 광중합성 화합물, 광중합 개시제 및 중합 금지제를 함유하고, 두께가 35~300㎛이다. 감광성 수지 필름은, 바인더 폴리머, 광중합성 화합물, 광중합 개시제 및 중합 금지제를 함유하는 감광성 수지 조성물을 이용하여 제작할 수 있다. 이하, 본 실시형태에 있어서의 감광성 수지 필름 및 감광성 수지 조성물로 이용되는 각 성분에 대하여 상세하게 설명한다.

[0019] ((A) 바인더 폴리머)

[0020] (A) 바인더 폴리머(이하, "(A) 성분"이라고도 한다)은, 예를 들면, 중합성 단량체를 라디칼 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 중합성 단량체로서는, 예를 들면, 스타이렌, 또는 스타이렌 유도체, 다이아세톤아크릴아마이드 등의 아크릴아마이드, 아크릴로나이트릴, 바이닐-n-뷰틸에터 등의, 바이닐알코올의 에터류, (메트)아크릴산 알킬에스터, (메트)아크릴산 벤질에스터, (메트)아크릴산 테트라하이드로퍼퓨릴에스터, (메트)아크릴산 다이메틸아미노에틸에스터, (메트)아크릴산 다이에틸아미노에틸에스터, (메트)아크릴산 글리시딜에스터, 2,2,2-트라이플루오로에틸(메트)아크릴레이트, 2,2,3,3-테트라플루오로프로필(메트)아크릴레이트, (메트)아크릴산, α-브로모아크릴산, α-클로로아크릴산, β-퓨릴(메트)아크릴산, β-스타이릴(메트)아크릴산, 말레산, 말레산 무수물, 말레산 모노메틸, 말레산 모노에틸, 말레산 모노아이소프로필 등의 말레산 모노에스터, 푸마르산, 신남산, α-사이아노신남산, 이타콘산, 크로톤산, 및 프로피올산 등을 들 수 있다. 중합성 단량체는 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0021] (A) 성분은, 알칼리 현상성의 견지(見地)로부터, 카복시기를 가져도 된다. 카복시기를 갖는 (A) 성분은, 예를 들면, 카복시기를 갖는 중합성 단량체와 그 외의 중합성 단량체를 라디칼 중합시킴으로써 제조할 수 있다. 카복시기를 갖는 중합성 단량체로서는, (메트)아크릴산이어도 되고, 메타크릴산이어도 된다.

[0022] 알칼리 현상성과 알칼리 내성을 양호한 밸런스로 향상시키는 견지로부터, 카복시기를 갖는 중합성 단량체에 근거하는 구조 단위의 함유량은, (A) 성분의 전체량을 기준으로 하여, 10~50질량%, 15~40질량%, 또는 20~35질량%여도 된다. 카복시기 함유량이 10질량% 이상에서는 알칼리 현상성이 향상되는 경향이 있으며, 50질량% 이하에서는 알칼리 내성이 우수한 경향이 있다.

[0023] 카복시기를 갖는 (A) 성분의 산가는, 50~250mgKOH/g, 50~200mgKOH/g, 또는, 100~200mgKOH/g이어도 된다.

[0024] (A) 성분은, 밀착성 및 박리 특성의 관점에서, 스타이렌 또는 스타이렌 유도체에 근거하는 구조 단위를 가져도 된다. 스타이렌 유도체는, 바이닐톨루엔, α-메틸스타이렌 등의 스타이렌의 α위 또는 방향환에 있어서의 수소 원자가 치환된 중합 가능한 화합물이다. (A) 성분 중에 있어서의 스타이렌 또는 스타이렌 유도체에 근거하는 구조 단위의 함유량은, 10~60질량%, 15~50질량%, 35~50질량%, 또는 40~50질량%여도 된다. 이 함유량이 10질량% 이

상에서는, 밀착성이 향상되는 경향이 있으며, 60질량% 이하에서는, 현상 시에 박리편이 커지는 것을 억제할 수 있어, 박리에 필요로 하는 시간의 장시간화가 억제되는 경향이 있다.

[0025] (A) 성분은, 해상도 및 애스펙트비의 견지로부터, (메트)아크릴산 벤질에스터에 근거하는 구조 단위를 가져도 된다. (A) 성분 중에 있어서의 (메트)아크릴산 벤질에스터에서 유래하는 구조 단위의 함유량은, 해상도 및 애스펙트비를 향상시키는 견지로부터, 10~40질량%, 15~35질량%, 또는, 20~30질량%여도 된다.

[0026] (A) 성분은, 가역성을 향상시키는 견지로부터, (메트)아크릴산 알킬에스터에 근거하는 구조 단위를 가져도 된다. (메트)아크릴산 알킬에스터로서는, 예를 들면, (메트)아크릴산 메틸에스터, (메트)아크릴산 에틸에스터, (메트)아크릴산 프로필에스터, (메트)아크릴산 뷰틸에스터, (메트)아크릴산 펜틸에스터, (메트)아크릴산 헥실에스터, (메트)아크릴산 헵틸에스터, (메트)아크릴산 옥틸에스터, (메트)아크릴산 2-에틸헥실에스터, (메트)아크릴산 노닐에스터, (메트)아크릴산 데실에스터, (메트)아크릴산 운데실에스터, 및 (메트)아크릴산 도데실에스터를 들 수 있다.

[0027] (A) 성분의 중량 평균 분자량(Mw)은, 10000~300000, 150000~150000, 200000~100000 또는 25000~80000이어도 된다. (A) 성분의 Mw가 10000이상에서는, 내현상액성이 우수한 경향이 있으며, 300000 이하에서는, 현상 시간이 길어지는 것이 억제되는 경향이 있다. (A) 성분은, 분산도(중량 평균 분자량/수평균 분자량)가 1.0~3.0, 또는 1.0~2.0이어도 된다. 분산도가 작아지면 해상도가 향상되는 경향이 있다.

[0028] 본 명세서에 있어서의 중량 평균 분자량 및 수평균 분자량은, 젤 퍼미에이션 크로마토그래피(GPC)에 의하여 측정되고, 표준 폴리스타이렌을 표준 시료로 하여 환산한 값이다.

[0029] (A) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 2종 이상을 조합하여 사용하는 경우의 (A) 성분으로서는, 예를 들면, 상이한 중합성 단량체로 이루어지는 2종 이상의 바인더 폴리머, 상이한 Mw의 2종 이상의 바인더 폴리머, 및, 상이한 분산도의 2종 이상의 바인더 폴리머를 들 수 있다.

[0030] (A) 성분의 함유량은, (A) 성분 및 후술하는 (B) 성분의 총량 100질량부에 대하여, 30~80질량부, 40~75질량부, 또는 50~70질량부, 또는 50~60질량부여도 된다. (A) 성분의 함유량이 이 범위 내이면, 감광성 수지 필름 및 감광층의 광경화부의 강도가 보다 양호해진다.

[0031] ((B) 광중합성 화합물)

[0032] (B) 광중합성 화합물(이하, "(B) 성분"이라고도 한다)으로서, 분자 내에 적어도 하나의 에틸렌성 불포화 결합을 갖는 화합물을 이용할 수 있다. (B) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0033] (B) 성분이 갖는 에틸렌성 불포화 결합은, 광중합이 가능하다면 특별히 한정되지 않는다. 에틸렌성 불포화 결합으로서는, 예를 들면, (메트)아크릴로일기 등의 α,β-불포화 카보닐기를 들 수 있다. α,β-불포화 카보닐기를 갖는 광중합성 화합물로서는, 예를 들면, 다가 알코올의 α,β-불포화 카복실산 에스터, 비스페놀형 (메트)아크릴레이트, 글리시딜기 함유 화합물의 α,β-불포화 카복실산 부가물, 유레테인 결합을 갖는 (메트)아크릴레이트, 노닐페녹시폴리에틸렌옥시아크릴레이트, 프탈산 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트, 및 (메트)아크릴산 알킬에스터를 들 수 있다.

[0034] 다가 알코올의 α,β-불포화 카복실산 에스터로서는, 예를 들면, 에틸렌기의 수가 2~14인 폴리에틸렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 프로필렌기의 수가 2~14인 폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 에틸렌기의 수가 2~14이며 프로필렌기의 수가 2~14인 폴리에틸렌·폴리프로필렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인다이(메트)아크릴레이트, 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, EO 변성 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, PO 변성 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, EO, PO 변성 트라이메틸올프로페인트라이(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메테인트라이(메트)아크릴레이트, 테트라메틸올메테인테트라(메트)아크릴레이트, 및 다이펜타에리트리톨 또는 펜타에리트리톨 유래의 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물을 들 수 있다. "EO 변성"이란 에틸렌옥사이드(EO)기의 블록 구조를 갖는 것인 것을 의미하고, "PO 변성"이란 프로필렌옥사이드(PO)기의 블록 구조를 갖는 것인 것을 의미한다.

[0035] (B) 성분은, 레지스트 패턴의 유연성을 향상시키는 관점에서, 폴리알킬렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트를 포함해도 된다. 폴리알킬렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트는, EO기 및 PO기 중 적어도 일방을 가져도 되고, EO기 및 PO기의 쌍방을 가져도 된다. EO기 및 PO기의 쌍방을 갖는 폴리알킬렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트에 있어서, EO기 및 PO기는, 각각 연속하여 블록적으로 존재해도 되고, 랜덤으로 존재해도 된다. 또, PO기는, 옥시-n-프로필렌기 또는 옥시아이소프로필렌기 중 어느 것이어도 된다. 또한, (폴리)옥시아이소프로필렌기에 있어서,

프로필렌기의 2급 탄소가 산소 원자에 결합하고 있어도 되고, 1급 탄소가 산소 원자에 결합하고 있어도 된다.

[0036] 폴리알킬렌글라이콜다이(메트)아크릴레이트의 시판품으로서는, 예를 들면, FA-023M(히타치 가세이 주식회사제), FA-024M(히타치 가세이 주식회사제), 및 NK 에스터 HEMA-9P(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사제)를 들 수 있다.

[0037] (B) 성분은, 레지스트 패턴의 유연성을 향상시키는 관점에서, 유레테인 결합을 갖는 (메트)아크릴레이트를 포함해도 된다. 유레테인 결합을 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, β위에 OH기를 갖는 (메트)아크릴 모노머와 다이아이소사이아네이트(아이소포론다이아이소사이아네이트, 2,6-톨루엔다이아이소사이아네이트, 2,4-톨루엔다이아이소사이아네이트, 1,6-헥사메틸렌다이아이소사이아네이트 등)의 부가 반응물, 트리스((메트)아크릴옥시테트라에틸렌글라이콜아이소사이아네이트)헥사메틸렌아이소사이아누레이트, EO 변성 유레테인다이(메트)아크릴레이트, 및 EO, PO 변성 유레테인다이(메트)아크릴레이트를 들 수 있다.

[0038] EO 변성 유레테인다이(메트)아크릴레이트의 시판품으로서는, 예를 들면, "UA-11" 및 "UA-21EB"(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사제)를 들 수 있다. EO, PO 변성 유레테인다이(메트)아크릴레이트의 시판품으로서는, 예를 들면, "UA-13"(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사제)을 들 수 있다.

[0039] (B) 성분은, 후막의 레지스트 패턴을 형성하기 쉽고, 해상도 및 밀착성을 양호한 밸런스로 향상시키는 관점에서, 다이펜타에리트리톨 또는 펜타에리트리톨 유래의 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물을 포함해도 된다. 다이펜타에리트리톨 또는 펜타에리트리톨 유래의 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트 화합물은, (메트)아크릴로일기를 4개 이상 갖는 것이 바람직하고, 다이펜타에리트리톨펜타(메트)아크릴레이트, 또는 다이펜타에리트리톨헥사(메트)아크릴레이트여도 된다.

[0040] (B) 성분으로서 다가 알코올에 α,β-불포화 카복실산을 반응시켜 얻어지는 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물을 함유해도 된다. 다관능 (메트)아크릴레이트 화합물은, EO기 및 PO기 중 적어도 일방을 가져도 되고, EO기 및 PO기의 쌍방을 가져도 된다. 이와 같은 화합물로서는, EO기를 갖는 다이펜타에리트리톨(메트)아크릴레이트 등을 이용할 수 있다. EO기를 갖는 다이펜타에리트리톨(메트)아크릴레이트의 시판품으로서는, 예를 들면, DPEA-12(닛폰 가야쿠 주식회사제) 등을 들 수 있다.

[0041] 해상도 및 경화 후의 박리 특성을 향상시키는 관점에서, (B) 성분은, 비스페놀형 (메트)아크릴레이트를 포함해도 되고, 비스페놀형 (메트)아크릴레이트 중에서도 비스페놀 A형 (메트)아크릴레이트를 포함해도 된다. 비스페놀 A형 (메트)아크릴레이트 화합물로서는, 예를 들면, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시폴리에톡시)페닐)프로페인, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시폴리프로폭시)페닐)프로페인, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시폴리뷰톡시)페닐)프로페인, 및, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시폴리에톡시폴리프로폭시)페닐)프로페인을 들 수 있다. 그중에서도, 해상도 및 패턴 형성성을 더 향상시키는 관점에서, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시폴리에톡시)페닐)프로페인이 바람직하다.

[0042] 상업적으로 입수 가능한 것으로서는, 예를 들면, 2,2-비스(4-((메트)아크릴옥시다이프로폭시)페닐)프로페인은, BPE-200(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사), 2,2-비스(4-(메타크릴옥시펜타에톡시)페닐)프로페인은, BPE-500(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사), FA-321M(히타치 가세이 주식회사) 등을 들 수 있다.

[0043] 노닐페녹시폴리에틸렌옥시아크릴레이트로서는, 예를 들면, 노닐페녹시테트라에틸렌옥시아크릴레이트, 노닐페녹시펜타에틸렌옥시아크릴레이트, 노닐페녹시헥사에틸렌옥시아크릴레이트, 노닐페녹시헵타에틸렌옥시아크릴레이트, 노닐페녹시옥타에틸렌옥시아크릴레이트, 노닐페녹시노나에틸렌옥시아크릴레이트, 노닐페녹시데카에틸렌옥시아크릴레이트 및 노닐페녹시운데카에틸렌옥시아크릴레이트를 들 수 있다.

[0044] 프탈산 골격을 갖는 (메트)아크릴레이트로서는, 예를 들면, γ-클로로-β-하이드록시프로필-β'-(메트)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트, β-하이드록시에틸-β'-(메트)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트, 및, β-하이드록시프로필-β'-(메트)아크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트를 들 수 있다. γ-클로로-β-하이드록시프로필-β'-메타크릴로일옥시에틸-o-프탈레이트는, FA-MECH(히타치 가세이 주식회사)로서 상업적으로 입수 가능하다.

[0045] ((C) 광중합 개시제)

[0046] (C) 광중합 개시제(이하, "(C) 성분"이라고도 한다)로서는, (B) 성분을 중합시킬 수 있는 것이면, 특별히 제한은 없고, 통상 이용되는 광중합 개시제로부터 적절히 선택할 수 있다. (C) 성분은, 감도 및 해상도를 양호한 밸런스로 향상시키는 점에서, 헥사아릴바이이미다졸 유도체, 또는, 아크리딘일기를 하나 이상 갖는 아크리딘 화합물을 포함해도 된다. (C) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0047] 헥사아릴바이이미다졸 유도체로서는, 예를 들면, 2-(o-클로로페닐)-4,5-다이페닐바이이미다졸, 2,2',5-트리스-

(o-클로로페닐)-4-(3,4-다이메톡시페닐)-4',5'-다이페닐바이이미다졸, 2,4-비스-(o-클로로페닐)-5-(3,4-다이메톡시페닐)-다이페닐바이이미다졸, 2,4,5-트리스-(o-클로로페닐)-다이페닐바이이미다졸, 2-(o-클로로페닐)-비스-4,5-(3,4-다이메톡시페닐)-바이이미다졸, 2,2'-비스-(2-플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-바이이미다졸, 2,2'-비스-(2,3-다이플루오로메틸페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-바이이미다졸, 2,2'-비스-(2,4-다이플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-바이이미다졸, 및 2,2'-비스-(2,5-다이플루오로페닐)-4,4',5,5'-테트라키스-(3-메톡시페닐)-바이이미다졸을 들 수 있다.

[0048] 아크리딘 화합물로서는, 예를 들면, 9-페닐아크리딘, 9-(p-메틸페닐)아크리딘, 9-(m-메틸페닐)아크리딘, 9-(p-클로로페닐)아크리딘, 9-(m-클로로페닐)아크리딘, 9-아미노아크리딘, 9-다이메틸아미노아크리딘, 9-다이에틸아미노아크리딘, 9-펜틸아미노아크리딘, 1,2-비스(9-아크리딘일)에테인, 1,4-비스(9-아크리딘일)뷰테인, 1,6-비스(9-아크리딘일)헥세인, 1,8-비스(9-아크리딘일)옥테인, 1,10-비스(9-아크리딘일)데케인, 1,12-비스(9-아크리딘일)도데케인, 1,14-비스(9-아크리딘일)테트라데케인, 1,16-비스(9-아크리딘일)헥사데케인, 1,18-비스(9-아크리딘일)옥타데케인, 1,20-비스(9-아크리딘일)에이코세인 등의 비스(9-아크리딘일)알케인, 1,3-비스(9-아크리딘일)-2-옥사프로페인, 1,3-비스(9-아크리딘일)-2-싸이아프로페인, 및 1,5-비스(9-아크리딘일)-3-싸이아펜테인을 들 수 있다.

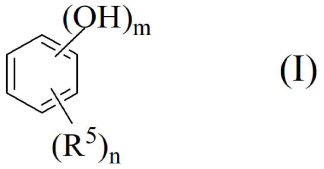
[0049] (C) 성분의 함유량은, (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100질량부에 대하여, 0.1~10질량부, 1~5질량부, 또는 2~4.5질량부여도 된다. (C) 성분의 함유량이 0.1질량부 이상에서는, 광감도, 해상도 및 밀착성이 향상되는 경향이 있으며, 10질량부 이하에서는, 레지스트 패턴 형성성이 보다 우수한 경향이 있다.

[0050] ((D) 중합 금지제)

[0051] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름은, (D) 중합 금지제(이하, "(D) 성분"이라고도 한다)을 함유함으로써, 패턴 형성성을 향상시킬 수 있다. (D) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0052] (D) 성분은, 패턴 형성성을 더 향상시키는 견지로부터, 하기 식 (I)로 나타나는 화합물을 포함해도 된다.

[0053] [화학식 1]

[0054] 

(I)

[0055] 식 (I) 중, R^5는, 할로젠 원자, 수소 원자, 탄소수 1~20의 알킬기, 탄소수 3~10의 사이클로알킬기, 아미노기, 아릴기, 머캅토기, 탄소수 1~10의 알킬머캅토기, 알킬기의 탄소수가 1~10의 카복실알킬기, 탄소수 1~20의 알콕시기 또는 복소환기를 나타내고, m 및 n은, m이 2 이상의 정수이며, n이 0 이상의 정수이고, m+n=6이 되도록 선택되는 정수이며, n이 2 이상의 정수인 경우, R^5는 각각 동일해도 되고 상이해도 된다. 또한, 아릴기는, 탄소수 1~20의 알킬기로 치환되어 있어도 된다.

[0056] R^5는, (A) 성분과의 상용성을 보다 향상시키는 견지로부터, 수소 원자 또는 탄소수 1~20의 알킬기여도 된다. R^5로 나타나는 탄소수 1~20의 알킬기로서는, 탄소수 1~4의 알킬기여도 된다. m은, 해상도를 더 향상시키는 견지로부터, 2 또는 3이어도 되고, 2여도 된다.

[0057] 상기 일반식 (I)로 나타나는 화합물로서는, 예를 들면, 카테콜, 2-메틸카테콜, 3-메틸카테콜, 4-메틸카테콜, 2-에틸카테콜, 3-에틸카테콜, 4-에틸카테콜, 2-프로필카테콜, 3-프로필카테콜, 4-프로필카테콜, 2-n-뷰틸카테콜, 3-n-뷰틸카테콜, 4-n-뷰틸카테콜, 2-tert-뷰틸카테콜, 3-tert-뷰틸카테콜, 4-tert-뷰틸카테콜, 3,5-다이-tert-뷰틸카테콜 등의 카테콜 화합물; 레조시놀(레졸신), 2-메틸레조시놀, 4-메틸레조시놀, 5-메틸레조시놀(오르신), 2-에틸레조시놀, 4-에틸레조시놀, 2-프로필레조시놀, 4-프로필레조시놀, 2-n-뷰틸레조시놀, 4-n-뷰틸레조시놀, 2-tert-뷰틸레조시놀, 4-tert-뷰틸레조시놀 등의 레조시놀 화합물; 1,4-하이드로퀴논, 메틸하이드로퀴논, 에틸하이드로퀴논, 프로필하이드로퀴논, tert-뷰틸하이드로퀴논, 2,5-다이-tert-뷰틸하이드로퀴논 등의 하이드로퀴논 화합물; 및, 파이로갈롤, 플로로글루시놀 등의 3가 페놀 화합물을 들 수 있다.

[0058] (D) 성분은, 해상도를 향상시키는 관점에서, 카테콜 화합물을 포함해도 된다. 카테콜 화합물로서는, 2-메틸카테콜, 3-메틸카테콜, 4-메틸카테콜, 2-에틸카테콜, 3-에틸카테콜, 4-에틸카테콜, 2-프로필카테콜,

3-프로필카테콜, 4-프로필카테콜, 2-n-뷰틸카테콜, 3-n-뷰틸카테콜, 4-n-뷰틸카테콜, 2-tert-뷰틸카테콜, 3-tert-뷰틸카테콜, 4-tert-뷰틸카테콜, 3,5-다이-tert-뷰틸카테콜 등의 알킬카테콜이 바람직하고, 3-tert-뷰틸카테콜, 4-tert-뷰틸카테콜, 또는 3,5-다이-tert-뷰틸카테콜이 보다 바람직하다.

[0059] (D) 성분의 함유량은, (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100질량부에 대하여, 0.01~0.3질량부, 0.02~0.2질량부, 0.025~0.15질량부, 또는 0.03~0.1질량부여도 된다. (D) 성분의 함유량을 0.3질량부 이하로 함으로써, 노광 시간을 짧게 할 수 있다. (D) 성분의 함유량을 0. 01질량부 이상으로 함으로써, 광경화부의 광반응을 충분히 진행시킬 수 있어, 패턴 형성성을 보다 높일 수 있다.

[0060] ((E) 성분: 광증감제)

[0061] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름 및 감광성 수지 조성물은, (E) 광증감제(이하, "(E) 성분"이라고도 한다.)를 더 함유해도 된다. (E) 성분을 함유함으로써, 노광에 이용하는 활성광선의 흡수 파장을 유효하게 이용할 수 있다. (E) 성분은, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다.

[0062] (E) 성분으로서는, 예를 들면, 다이알킬아미노벤조페논 화합물, 피라졸린 화합물, 안트라센 화합물, 쿠마린 화합물, 잔톤 화합물, 싸이오잔톤 화합물, 옥사졸 화합물, 벤즈옥사졸 화합물, 싸이아졸 화합물, 벤조싸이아졸 화합물, 트라이아졸 화합물, 스틸벤 화합물, 트라이아진 화합물, 싸이오펜 화합물, 나프탈이미드 화합물, 트라이아릴아민 화합물, 및 아미노아크리딘 화합물을 들 수 있다. (E) 성분은, 해상도를 보다 향상시키는 관점에서 피라졸린 화합물을 포함해도 된다.

[0063] 피라졸린 화합물로서는, 예를 들면, 1-(4-메톡시페닐)-3-스타이릴-5-페닐-피라졸린, 1-페닐-3-(4-메톡시스타이릴)-5-(4-메톡시페닐)-피라졸린, 1,5-비스-(4-메톡시페닐)-3-(4-메톡시스타이릴)-피라졸린, 1-(4-아이소프로필페닐)-3-스타이릴-5-페닐-피라졸린, 1-페닐-3-(4-아이소프로필스타이릴)-5-(4-아이소프로필페닐)-피라졸린, 1,5-비스-(4-아이소프로필페닐)-3-(4-아이소프로필스타이릴)-피라졸린, 1-(4-메톡시페닐)-3-(4-tert-뷰틸-스타이릴)-5-(4-tert-뷰틸-페닐)-피라졸린,
1-(4-tert-뷰틸-페닐)-3-(4-메톡시스타이릴)-5-(4-메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-아이소프로필-페닐)-3-(4-tert-뷰틸-스타이릴)-5-(4-tert-뷰틸-페닐)-피라졸린, 1-(4-tert-뷰틸-페닐)-3-(4-아이소프로필-스타이릴)-5-(4-아이소프로필-페닐)-피라졸린, 1-(4-메톡시페닐)-3-(4-아이소프로필스타이릴)-5-(4-아이소프로필페닐)-피라졸린, 1-(4-아이소프로필-페닐)-3-(4-메톡시스타이릴)-5-(4-메톡시페닐)-피라졸린, 1-페닐-3-(3,5-다이메톡시스타이릴)-5-(3,5-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-페닐-3-(3,4-다이메톡시스타이릴)-5-(3,4-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-페닐-3-(2,6-다이메톡시스타이릴)-5-(2,6-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-페닐-3-(2,5-다이메톡시스타이릴)-5-(2,5-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-페닐-3-(2,3-다이메톡시스타이릴)-5-(2,3-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-페닐-3-(2,4-다이메톡시스타이릴)-5-(2,4-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-메톡시페닐)-3-(3,5-다이메톡시스타이릴)-5-(3,5-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-메톡시페닐)-3-(3,4-다이메톡시스타이릴)-5-(3,4-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-메톡시페닐)-3-(2,6-다이메톡시스타이릴)-5-(2,6-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-메톡시페닐)-3-(2,5-다이메톡시스타이릴)-5-(2,5-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-메톡시페닐)-3-(2,3-다이메톡시스타이릴)-5-(2,3-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-메톡시페닐)-3-(2,4-다이메톡시스타이릴)-5-(2,4-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-tert-뷰틸-페닐)-3-(3,5-다이메톡시스타이릴)-5-(3,5-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-tert-뷰틸-페닐)-3-(3,4-다이메톡시스타이릴)-5-(3,4-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-tert-뷰틸-페닐)-3-(2,6-다이메톡시스타이릴)-5-(2,6-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-tert-뷰틸-페닐)-3-(2,5-다이메톡시스타이릴)-5-(2,5-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-tert-뷰틸-페닐)-3-(2,3-다이메톡시스타이릴)-5-(2,3-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-tert-뷰틸-페닐)-3-(2,4-다이메톡시스타이릴)-5-(2,4-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-아이소프로필-페닐)-3-(3,5-다이메톡시스타이릴)-5-(3,5-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-아이소프로필-페닐)-3-(3,4-다이메톡시스타이릴)-5-(3,4-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-아이소프로필-페닐)-3-(2,6-다이메톡시스타이릴)-5-(2,6-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-아이소프로필-페닐)-3-(2,5-다이메톡시스타이릴)-5-(2,5-다이메톡시페닐)-피라졸린, 1-(4-아이소프로필-페닐)-3-(2,3-다이메톡시스타이릴)-5-(2,3-다이메톡시페닐)-피라졸린, 및 1-(4-아이소프로필-페닐)-3-(2,4-다이메톡시스타이릴)-5-(2,4-다이메톡시페닐)-피라졸린을 들 수 있다.

[0064] 합성의 용이성 및 감도를 향상시키는 관점에서, 1-페닐-3-(4-메톡시스타이릴)-5-(4-메톡시페닐)-피라졸린이 바람직하고, 합성의 용이성 및 용해성을 향상시키는 관점에서, 1-페닐-3-(4-아이소프로필스타이릴)-5-(4-아이소프로필페닐)-피라졸린이 바람직하다.

[0065] (E) 성분의 함유량은, 광감도 및 해상도를 향상시키는 관점에서, (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100질량부에 대하여, 0.01~5질량부, 0.01~1질량부, 또는 0.01~0.2질량부여도 된다.

[0066] (그 외의 성분)

[0067] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름 및 감광성 수지 조성물은, 상술한 각 성분에 더하여, 류코크리스탈바이올렛을 더 함유해도 된다. 이로써, 감광성 수지 필름의 광감도와 해상도를 더 양호한 밸런스로 향상시킬 수 있다. 류코크리스탈바이올렛은 광을 흡수하여 특정 색으로 발색하는 광발색제로서의 성질을 갖고 있으며. 그 성질에 기인하여, 상기 효과를 나타내는 것이라고 생각된다.

[0068] 류코크리스탈바이올렛의 함유량은, (A) 성분 및 (B) 성분의 총량 100질량부에 대하여, 0.01~10질량부, 0.05~5질량부, 또는 0.1~3질량부여도 된다.

[0069] 본 실시형태의 감광성 수지 필름 및 감광성 수지 조성물은, 필요에 따라, 말라카이트 그린 등의 염료, 트라이브로모페닐설폰, 류코크리스탈바이올렛 이외의 광발색제, 발열색 방지제, p-톨루엔설폰아마이드 등의 가소제, 안료, 충전제, 소포제, 난연제, 안정제, 밀착성 부여제, 레벨링제, 박리 촉진제, 산화 방지제, 향료, 이미징제, 열가교제 등을 더 함유해도 된다.

[0070] 도 1은, 감광성 수지 필름의 일 실시형태를 나타내는 모식 단면도이다. 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름(1)은, 상술한 감광성 수지 조성물을 이용하여 지지 필름(2) 상에 형성해도 된다. 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름은, 도 1에 나타내는 바와 같이 지지 필름(2)과, 지지 필름(2) 상에 마련된 감광성 수지 필름(1)을 구비하는 감광성 엘리먼트의 형태로 이용할 수 있다.

[0071] 감광성 수지 필름(1)의 두께는, 35~300㎛이다. 애스펙트비가 높은 배선 패턴 형성성의 관점에서, 감광성 수지 필름(1)의 두께는, 40㎛ 이상, 45㎛ 이상, 또는 50㎛ 이상이어도 된다. 감광성 수지 필름의 박리성의 관점에서, 감광성 수지 필름(1)의 두께는, 250㎛ 이하, 200㎛ 이하, 또는 150㎛ 이하여도 된다.

[0072] 지지 필름으로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리뷰틸렌테레프탈레이트(PBT), 폴리에틸렌-2,6-나프탈레이트(PEN) 등의 폴리에스터 필름, 및 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 폴리올레핀 필름을 들 수 있다.

[0073] 지지 필름의 헤이즈(Haze)는, 0. 01~5.0%, 0.01~1.5%, 0.01~1.0%, 또는, 0.01~0.5%여도 된다. 헤이즈는, JIS K7105에 규정되는 방법에 준거하여, 시판 중인 혼탁도계(탁도계)를 이용하여 측정된 값을 말한다. 헤이즈는, 예를 들면, NDH-5000(닛폰 덴쇼쿠 고교 주식회사제, 상품명) 등의 시판 중인 탁도계로 측정이 가능하다.

[0074] 지지 필름의 두께는, 1~200㎛, 1~100㎛, 1~60㎛, 5~60㎛, 10~60㎛, 10~50㎛, 10~40㎛, 10~30㎛, 또는, 10~25㎛여도 된다. 지지 필름의 두께가 1㎛ 이상임으로써, 지지 필름을 박리할 때에 지지 필름이 찢어지는 것을 억제할 수 있는 경향이 있다. 또, 지지 필름의 두께가 200㎛ 이하임으로써, 경제적 혜택을 얻기 쉬운 경향이 있다.

[0075] 감광성 수지 필름(1)의 지지 필름(2)과 반대 측의 면에는, 보호 필름을 적층해도 된다. 보호 필름으로서는, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 중합체 필름을 이용해도 된다. 지지 필름과 동일한 중합체 필름을 이용해도 되고, 상이한 중합체 필름을 이용해도 된다. 보호 필름과 감광성 수지 필름(1)의 접착력이, 지지 필름(2)과 감광성 수지 필름(1)의 접착력보다 작은 편이 바람직하다.

[0076] 감광성 수지 필름(1)은, 예를 들면, 지지 필름(2) 상에 감광성 수지 조성물을 도포한 후, 건조하여 형성할 수 있다. 도포는, 예를 들면, 롤 코트, 콤마 코트, 그라비어 코트, 에어 나이프 코트, 다이 코트, 바 코트 등의 공지의 방법을 이용하여 행할 수 있다. 건조는, 70~150℃, 5~30분간 정도로 행할 수 있다.

[0077] 지지 필름(2) 상에 감광성 수지 조성물을 도포할 때, 필요에 따라, 감광성 수지 조성물에 용제를 첨가하여 고형분이 30~60질량% 정도인 용액을 이용해도 된다. 용제로서는, 예를 들면, 메탄올, 에탄올, 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸셀로솔브, 에틸셀로솔브, 톨루엔, N,N-다이메틸폼아마이드, 및 프로필렌글라이콜모노메틸에터를 들 수 있다. 용제는, 1종을 단독으로 또는 2종 이상을 조합하여 이용할 수 있다. 이 경우, 감광성 수지 필름 중의 잔존 용제량은, 후공정에서의 용제의 확산을 방지하기 위하여, 2질량% 이하로 하는 것이 바람직하다.

[0078] 감광성 엘리먼트의 형태는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들면, 시트상이어도 되고, 권취 코어에 롤상으로 권취한 형상이어도 된다. 롤상으로 권취하는 경우, 지지 필름이 외측이 되도록 권취해도 된다. 권취 코어로서는, 예를 들면, 폴리에틸렌 수지, 폴리프로필렌 수지, 폴리스타이렌 수지, 폴리 염화 바이닐 수지 또는 ABS 수지(아크릴로나이트릴-뷰타다이엔-스타이렌 공중합체) 등의 플라스틱을 들 수 있다.

[0079] 롤상의 감광성 엘리먼트의 단면에는, 단면 보호의 점에서 단면 세퍼레이터를 설치해도 되고, 내에지 퓨전의 점

에서 방습 단면 세퍼레이터를 설치해도 된다. 감광성 엘리먼트는, 투습성이 작은 블랙 시트로 감싸 포장해도 된다.

[0080] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름은, 우수한 패턴 형성성을 갖고 있는 점에서, 애스펙트비가 높은 레지스트 패턴을 형성할 수 있다.

[0081] [레지스트 패턴의 형성 방법]

[0082] 본 실시형태에 관한 레지스트 패턴의 형성 방법은, 기판 상에, 상술한 감광성 수지 필름을 이용하여 감광층을 마련하는 공정(이하, "감광성 형성 공정"이라고도 한다.)과, 감광층의 적어도 일부에 활성광선을 조사하여, 광경화부를 형성하는 공정(이하, "노광 공정"이라고도 한다.)과, 감광층의 광경화부 이외의 적어도 일부를 제거하여, 레지스트 패턴을 형성하는 공정(이하, "현상 공정"이라고도 한다.)을 구비한다. 레지스트 패턴이란, 감광성 수지 필름의 광경화물 패턴이라고도 할 수 있으며, 릴리프 패턴이라고도 할 수 있다. 또, 레지스트 패턴의 형성 방법은, 레지스트 패턴 포함 기판의 제조 방법이라고도 할 수 있다.

[0083] 감광층 형성 공정에 있어서는, 상기 감광성 엘리먼트를 이용하는 경우, 감광성 엘리먼트가 보호 필름을 가질 때에는 이것을 제거하고 나서, 감광성 수지 필름을 70~130℃ 정도로 가열하면서, 감압하 또는 상압하에서, 기판에 0.1~1MPa 정도(1~10kgf/cm^2 정도)의 압력으로 압착하고 적층하여, 기판 상에 감광층을 형성한다. 기판으로서는, 예를 들면, 유리 섬유 강화 에폭시 수지 등의 절연성 재료로 이루어지는 층의 편면 또는 양면에 구리박을 마련한 구리 피복 적층판이 이용된다.

[0084] 노광 공정에 있어서는, 지지 필름을 제거하여, 또는 지지 필름을 개재하여 감광층을 활성광선에 의하여 노광한다. 노광 방법으로서는, 아트워크로 불리는 네거티브 또는 포지티브 마스크 패턴을 통하여 활성광선을 화상상으로 조사하는 방법(마스크 노광법), 투영 노광법에 의하여 활성광선을 화상상으로 조사하는 방법, LDI(Laser Direct Imaging) 노광법, DLP(Digital Light Processing) 노광법 등의 직접 묘화 노광법에 의하여 활성광선을 화상상으로 조사하는 방법을 들 수 있다.

[0085] 활성광선의 광원으로서는, 공지의 광원을 이용할 수 있으며, 예를 들면, 카본 아크등, 수은 증기 아크등, 고압 수은등, 제논 램프, 아르곤 레이저 등의 가스 레이저, YAG 레이저 등의 고체 레이저, 반도체 레이저 등의 자외선, 가시광을 유효하게 방사하는 것이 이용된다.

[0086] 밀착성 향상의 관점에서, 노광 후, 현상 전에 노광 후 가열(PEB: Post exposure bake)을 행해도 된다. PEB를 행하는 경우의 온도는 50~100℃여도 된다. 가열기로서는, 핫플레이트, 상자형 건조기, 가열 롤 등을 이용해도 된다.

[0087] 현상 공정에 있어서는, 상기 감광층의 광경화부 이외의 적어도 일부가 기판 상으로부터 제거됨으로써, 레지스트 패턴이 기판 상에 형성된다.

[0088] 감광층상에 지지 필름이 존재하고 있는 경우에는, 지지 필름을 제거하고 나서, 상기 광경화부 이외의 영역(미노광 부분이라고도 할 수 있다)의 제거(현상)를 행한다. 현상 방법에는, 웨트 현상과 드라이 현상이 있지만, 웨트 현상이 널리 이용되고 있다.

[0089] 웨트 현상에 의한 경우, 감광성 수지 조성물에 대응한 현상액을 이용하여, 공지의 현상 방법에 의하여 현상한다. 현상 방법으로서는, 딥 방식, 퍼들 방식, 스프레이 방식, 브러싱, 슬래핑, 스크러빙, 요동(搖動) 침지 등을 이용한 방법을 들 수 있으며, 해상도를 향상시키는 관점에서는, 고압 스프레이 방식을 이용해도 된다. 이들 2종 이상의 방법을 조합하여 현상을 행해도 된다.

[0090] 현상액의 구성은 상기 감광성 수지 조성물의 구성에 따라 적절히 선택된다. 현상액으로서는, 예를 들면, 알칼리성 수용액, 및 유기 용제 현상액 등을 들 수 있다.

[0091] 안전하고 또한 안정적이며, 조작성이 양호한 견지로부터, 현상액으로서, 알칼리성 수용액을 이용해도 된다. 알칼리성 수용액의 염기로서는, 예를 들면, 리튬, 나트륨 또는 칼륨의 수산화물 등의 수산화 알칼리; 리튬, 나트륨, 칼륨 또는 암모늄의 탄산염 또는 중탄산염 등의 탄산 알칼리; 인산 칼륨, 인산 나트륨 등의 알칼리 금속 인산염; 파이로인산 나트륨, 파이로인산 칼륨 등의 알칼리 금속 파이로인산염; 붕사, 메타규산 나트륨, 수산화 테트라메틸암모늄, 에탄올아민, 에틸렌다이아민, 다이에틸렌트라이아민, 2-아미노-2-하이드록시메틸-1,3-프로페인다이올, 1,3-다이아미노프로판올-2, 및 모폴린을 들 수 있다.

[0092] 현상에 이용하는 알칼리성 수용액으로서는, 예를 들면, 0.1~5질량% 탄산 나트륨 수용액, 0.1~5질량% 탄산 칼륨

수용액, 및 0.1~5질량% 수산화 나트륨 수용액을 들 수 있다. 알칼리성 수용액의 pH는 9~11의 범위로 해도 되고, 알칼리성 수용액의 온도는, 감광층의 현상성에 맞춰 조절할 수 있다.

[0093] 알칼리성 수용액 중에는, 예를 들면, 표면 활성제, 소포제, 현상을 촉진시키기 위한 소량의 유기 용제 등을 혼입시켜도 된다. 알칼리성 수용액에 이용되는 유기 용제로서는, 예를 들면, 아세톤, 아세트산 에틸, 탄소수 1~4의 알콕시기를 갖는 알콕시에탄올, 에틸알코올, 아이소프로필알코올, 뷰틸알코올, 다이에틸렌글라이콜모노메틸에터, 다이에틸렌글라이콜모노에틸에터, 및 다이에틸렌글라이콜모노뷰틸에터를 들 수 있다. 유기 용제 현상액에 이용되는 유기 용제로서는, 예를 들면, 1,1,1-트라이클로로에테인, N-메틸피롤리돈, N,N-다이메틸폼아마이드, 사이클로헥산온, 메틸아이소뷰틸케톤, 및 γ-뷰티로락톤 등을 들 수 있다. 유기 용제에는, 인화 방지를 위하여, 1~20질량%의 범위가 되도록 물을 첨가하여 유기 용제 현상액으로 해도 된다.

[0094] 본 실시형태에 있어서의 레지스트 패턴의 형성 방법에 있어서는, 현상 공정에 있어서 미경화 부분을 제거한 후, 필요에 따라 60~250℃ 정도에서의 가열 또는 0.2~10J/cm^2 정도의 노광을 행함으로써, 레지스트 패턴을 더 경화하는 공정을 포함해도 된다.

[0095] [배선 패턴의 형성 방법]

[0096] 본 실시형태에 관한 배선 패턴의 형성 방법은, 상기 레지스트 패턴의 형성 방법에 의하여 레지스트 패턴이 형성된 기판을 도금 처리하여 도체 패턴을 형성하는 공정을 갖는다. 배선 패턴의 형성 방법은, 도금 처리 후에, 광경화부를 제거하는 공정을 더 구비해도 된다.

[0097] 도금 처리에서는, 도체층을 구비한 기판 상에 형성된 레지스트 패턴을 마스크로 하여, 레지스트에 의하여 피복되어 있지 않은 기판의 도체층 상에 구리 또는 땜납 등을 도금한다. 도금 처리 후, 후술하는 레지스트 패턴의 제거에 의하여 레지스트를 제거하고, 추가로 이 레지스트에 의하여 피복되어 있던 도체층을 에칭하여, 도체 패턴을 형성한다.

[0098] 도금 처리의 방법으로서는, 전해 도금 처리여도 되고, 무전해 도금 처리여도 되지만, 그중에서도 무전해 도금 처리여도 된다. 무전해도금 처리로서는, 예를 들면, 황산 구리 도금, 파이로인산 구리 도금 등의 구리 도금, 하이 슬로 땜납 도금 등의 땜납 도금, 와트욕(浴)(황산 니켈-염화 니켈) 도금, 설파제산 니켈 도금 등의 니켈 도금, 하드 금 도금, 소프트 금 도금 등의 금 도금을 들 수 있다.

[0099] 상기 도금 처리 후, 기판 상의 레지스트 패턴은 제거된다. 레지스트 패턴의 제거는, 예를 들면, 상기 현상 공정에 이용한 알칼리성 수용액보다 더 강알칼리성의 수용액에 의하여 박리할 수 있다. 이 강알칼리성 수용액으로서는, 예를 들면, 1~10질량% 수산화 나트륨 수용액, 1~10질량% 수산화 칼륨 수용액 등이 이용된다. 이들 중에서는, 1~5질량% 수산화 나트륨 수용액 또는 수산화 칼륨 수용액을 이용해도 된다.

[0100] 도금 처리를 실시하고 나서 레지스트 패턴을 제거한 경우, 추가로 에칭 처리에 의하여 레지스트로 피복되어 있던 도체층을 에칭하고, 도체 패턴을 형성함으로써 원하는 프린트 배선판을 제조할 수 있다. 이때의 에칭 처리의 방법은, 제거해야 할 금속 재료에 따라 적절히 선택된다. 예를 들면, 상술한 에칭액을 적용할 수 있다.

[0101] 레지스트 패턴의 제거 방식으로서는, 예를 들면, 침지 방식 및 스프레이 방식을 들 수 있으며, 이들은 단독으로 사용해도 되고, 병용해도 된다.

[0102] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름을 이용한 배선 패턴을 형성하는 공정의 일 양태를 도 2에 나타낸다.

[0103] 도 2의 (a)에서는, 상기 감광층 형성 공정에 의하여, 절연층 상에 도체층이 형성된 기판(10) 상에 감광성 수지 필름(1)을 적층하여 감광층(20)을 형성한다. 도 2의 (b)에서는, 상기 노광 공정에 의하여, 감광층(20) 상에 활성광선(30)을 조사하고, 감광층(20)에 광경화부를 형성한다. 도 2의 (c)에서는, 현상 공정에 의하여, 상기 노광 공정에 의하여 형성된 광경화부 이외의 영역을 기판 상으로부터 제거함으로써, 기판(10) 상에 광경화부인 레지스트 패턴(22)을 형성한다. 도 2의 (d)에서는, 레지스트 패턴(22)을 마스크로 하는 도금 처리에 의하여, 레지스트에 의하여 피복되어 있지 않은 기판(10) 상에 도금층(40)을 형성한다. 도 2의 (e)에서는, 광경화부인 레지스트 패턴(22)을 강알칼리의 수용액에 의하여 박리하여 도체 패턴(42)을 형성한다.

[0104] 본 실시형태에 관한 감광성 수지 필름은, 후막이더라도 우수한 패턴 형성성을 갖는 점에서, 예를 들면, 인덕터 등의 전자 회로 기판의 제작 등에 적합하게 이용할 수 있다.

[0105] 실시예

[0106] 이하, 실시예 및 비교예에 근거하여 본 실시 양태의 목적 및 이점을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 실시양태

는 이하의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0107] [감광성 수지 필름의 제작]

[0108] (실시예 1~5 및 비교예 1)

[0109] 표 1에 나타내는 각 성분을 동 표에 나타내는 배합량(표 중의 수치의 단위는 질량부이며, 용액의 경우는 고형분 환산량이다.)으로 혼합하여, 감광성 수지 조성물의 용액을 조제했다.

[0110] 감광성 수지 조성물의 용액을, 16㎛ 두께의 폴리에틸렌테레프탈레이트(PET) 필름(도레이 주식회사제, 상품명: FB-40) 상에 균일하게 도포하고, 열풍 대류식 건조기를 이용하여 70℃에서 10분간 및 100℃에서 10분간 건조하여, 지지 필름으로서의 PET 필름의 편면에, 상기 감광성 수지 조성물로 이루어지는 감광성 수지 필름을 형성했다.

[0111] 표 1에 나타내는 각 성분의 상세는, 이하와 같다.

[0112] ((A) 성분)

[0113] A-1: 메타크릴산/스타이렌/메타크릴산 벤질의 공중합체(질량비: 32/45/23, Mw: 51000)의 에틸렌글라이콜모노메틸에터/톨루엔 용액(고형분: 47질량%)

[0114] ((B) 성분)

[0115] FA-321M: 2,2-비스(4-(메타크릴옥시펜타에톡시)페닐)프로페인(히타치 가세이 주식회사, EO기의 수: 10(평균값))

[0116] FA-024M: 폴리알킬렌글라이콜다이메타크릴레이트(히타치 가세이 주식회사제, EO기의 수: 12(평균값), PO기의 수: 4(평균값)

[0117] DPEA-12: EO기를 갖는 다이펜타에리트리톨헥사아크릴레이트(닛폰 가야쿠 주식회사, EO기의 수: 12(평균값))

[0118] UA-21EB: 유레테인 결합을 갖는 트라이아크릴레이트(신나카무라 가가쿠 고교 주식회사)

[0119] ((C) 성분: 광중합 개시제)

[0120] B-CIM: 2,2'-비스(2-클로로페닐)-4,4',5,5'-테트라페닐바이이미다졸(창저우 강력 전자 신재료 주식회사(Changzhou Tronly New Electronic Materials Co., Ltd.))

[0121] ((D) 성분: 중합 금지제)

[0122] TBC: 4-tert-뷰틸카테콜(DIC 주식회사제)

[0123] ((E) 성분: 광증감제)

[0124] PZ-501D: 1-페닐-3-(4-메톡시스타이릴)-5-(4-메톡시페닐)피라졸린(주식회사 닛폰 가가쿠 고교쇼)

[0125] (발색제)

[0126] LCV: 류코크리스탈바이올렛(야마다 가가쿠 고교 주식회사)

[0127] (염료)

[0128] MKG: 말라카이트 그린(오사카 유키 가가쿠 고교 주식회사)

[0129] (밀착 부여제)

[0130] SF-808H: 카복시벤조트라이아졸, 5-아미노-1H-테트라졸, 메톡시프로판올의 혼합물(산와 가세이 주식회사)

[0131] [해상도]

[0132] 구리박(두께: 12㎛)을 유리 섬유 강화 에폭시 수지층의 양면에 적층한 구리 피복 적층판(히타치 가세이 주식회사제, 상품명 "MCL-E-67"을 수세, 산세 및 수세 후, 공기류로 건조했다. 이어서, 구리 피복 적층판을 80℃로 가온하고, 감광성 수지 필름을 구리 피복 적층판의 구리 표면에 적층했다. 적층은, 110℃의 히트 롤을 이용하여, 0.4MPa의 압착 압력, 1.0m/분의 롤 속도로 행했다. 이렇게 하여, 구리 피복 적층판과 감광층과 PET 필름이 이 순서로 적층된 적층체를 얻었다.

[0133] 적층체의 PET 필름 상에, 네거티브 마스크로서 농도 영역 0.00~2.00, 농도 스텝 0.05, 태블릿의 크기 20㎜×

187㎜, 각 스텝의 크기가 3㎜×12㎜인 41단 스텝 태블릿을 갖는 포토 툴을 재치했다. 이어서, 고압 수은등을 광원으로 하는 평행광 노광 장치(주식회사 오크 세이사쿠쇼제, 상품명 "EXM-1201")를 이용하여, 소정의 에너지량으로 감광층을 노광했다.

[0134] 적층체의 PET 필름 상에, 해상도 평가용 네거티브로서, 포토마스크 히타치 테스트 패턴 No. G2(해상도 평가용 네거티브: 라인폭/스페이스폭이 x/x(x: 30~200, 단위: μm)의 배선 패턴을 갖는 것)와, No. 3(해상도 평가용 네거티브: 라인폭/스페이스폭이 x/x(x: 6~47, 단위: μm)의 배선 패턴을 갖는 것)을 사용하여, 히타치 41단 스텝 태블릿의 현상 후의 잔존 스텝 단수가 14.0이 되는 에너지량으로 노광을 행했다. 노광 후, PET 필름을 박리하고, 30℃의 1질량% 탄산 나트륨 수용액을 최단 현상 시간(미노광 부분이 제거되는 최단 시간)의 2배의 시간으로 스프레이하여, 미노광 부분을 제거했다.

[0135] 현상 처리 후, 스페이스 부분(미노광 부분)이 깨끗이 제거되며, 또한 라인 부분(노광 부분)이 사행(蛇行) 및 손상을 발생하지 않고 형성된 레지스트 패턴 중, 가장 작은 라인폭/스페이스폭의 값에 의하여, 해상도를 평가했다. 해상도는 스페이스폭의 최솟값에 따라 평가했다. 이 수치가 작을수록, 해상도가 양호한 것을 의미한다.

[0136] [유연성]

[0137] 구리 피복 적층판을 FPC 기판(닛칸 고교 주식회사제, 상품명: F-30VC1, 기판 두께: 25μm, 구리 두께: 18μm)으로 변경하여, FPC 기판과 감광층과 PET 필름이 이 순서로 적층된 적층체를 얻었다.

[0138] 상기 적층체의 PET 필름측으로부터, 평행광 노광 장치(EXM-1201)를 사용하고, 41단 스텝 태블릿의 현상 후의 잔존 스텝단 수로 14단이 되는 에너지량으로 노광을 행하여, 감광층을 광경화시켰다. 그리고, PET 필름을 박리한 후에 현상하고, FPC 기판 상에 10㎜×100㎜의 레지스트 패턴이 형성된 굴곡성 평가용 기판을 얻었다.

[0139] 굴곡성 평가용 기판을 원통상의 봉에 180° 로 5왕복 마찰시킨 후, FPC 기판과 레지스트 패턴의 사이에서 박리되지 않는 최소의 원통의 직경(㎜)을 구했다. 원통의 직경은, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 15, 20, 25 및 30(단위: ㎜)으로 평가했다. 원통의 최소 직경이 작을수록, 유연성이 우수한 것을 의미한다. 원통의 직경을 30㎜로 평가한 경우, FPC 기재와 레지스트층의 사이에서 박리를 확인했을 때, 평가 결과를 ">30"이라고 했다.

[0140] [표 1]

[0141]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	비교예 1
(A) 성분	A-1	57	57	57	57	57	57
(B) 성분	FA-321M	18	18	18	18	18	18
	FA-024M	18	18	18	18	-	18
	DPEA-12	4	4	4	4	4	4
	UA-21EB	3	3	3	3	-	3
(C) 성분	B-CIM	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9	2.9
(D) 성분	TBC	0.05	0.15	0.05	0.05	0.05	-
(E) 성분	PZ-501D	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
발색제	LCV	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
염료	MKG	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
밀착 부여제	SF-808H	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
막두께(μm)		50	50	100	150	150	150
해상도(μm/μm)		20/20	20/20	40/40	70/70	70/70	100/100
애스펙트비		2.5	2.5	2.5	2.1	2.1	1.5
유연성(Φmm)		8	8	20	25	>30	25

부호의 설명

[0142] 1…감광성 수지 필름

2…지지 필름

10…기판

20…감광층

22…레지스트 패턴

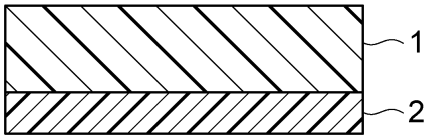
30…활성광선

40…도금층

42…도체 패턴

도면

도면1



도면2

