



(21) 申請案號：112134462

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 09 月 11 日

(51) Int. Cl. :

C08G8/04 (2006.01)

C08F2/44 (2006.01)

C08F2/48 (2006.01)

G03F7/004 (2006.01)

G03F7/027 (2006.01)

G03F7/031 (2006.01)

G03F7/032 (2006.01)

G03F7/038 (2006.01)

(30) 優先權：2022/09/12 日本

2022-144622

(71) 申請人：日商 D I C 股份有限公司 (日本) DIC CORPORATION (JP)

日本

(72) 發明人：長田裕仁 NAGATA, HIROHITO (JP) ; 伊部武史 IBE, TAKESHI (JP)

(74) 代理人：王彥評；賴碧宏

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：5 共 29 頁

(54) 名稱

負型感光性樹脂組成物及乾膜光阻

(57) 摘要

本發明之課題為提供曝光前之光阻層具有鹼溶解性、製膜性及密合性優良且曝光後之光阻硬化物之耐化學性優良的乾膜光阻，以及負型感光性樹脂組成物。

本發明之解決手段為一種負型感光性樹脂組成物，其含有下述之成分(A)~(C)：

(A) 酚醛清漆型酚樹脂，其中衍生自間甲酚之結構單元(a1)、衍生自苯醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)之莫耳比[(a1) : (a2) : (a3)]為 1.0 : 0.3 ~ 0.8 : 0.3 ~ 0.8/(B) 自由基聚合性化合物/(C) 光聚合起始劑。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

負型感光性樹脂組成物及乾膜光阻

【中文】

本發明之課題為提供曝光前之光阻層具有鹼溶解性、製膜性及密合性優良且曝光後之光阻硬化物之耐化學性優良的乾膜光阻，以及負型感光性樹脂組成物。

本發明之解決手段為一種負型感光性樹脂組成物，其含有下述之成分(A)~(C)：

(A)酚醛清漆型酚樹脂，其中衍生自間甲酚之結構單元(a1)、衍生自苜醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)之莫耳比[(a1)：(a2)：(a3)]為 1.0：0.3~0.8：0.3~0.8/(B)自由基聚合性化合物/(C)光聚合起始劑。

【指定代表圖】

無。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

負型感光性樹脂組成物及乾膜光阻

【技術領域】

【0001】本發明係關於負型感光性樹脂組成物及乾膜光阻。

【先前技術】

【0002】近年來，伴隨電子機器之小型化，半導體封裝之高密度化正進行著。半導體封裝之製造製程中，在薄膜、薄片、金屬基板、陶瓷基板等支持體上，使用光阻材料形成光阻膜，然而伴隨由高密度化所造成的電路微細化，支持體表面之段差亦進行著微細化。在具有此種段差之支持體表面上塗布液狀的光阻材料之情況下，難以得到均勻厚度之光阻膜，加上亦造成了在段差附近發生空洞等缺陷的問題。因此，為了製作厚度均勻，且段差附近無缺陷的光阻膜，而集中注意力在負型感光性乾膜光阻。

【0003】先前，負型感光性乾膜光阻，以使用有機溶劑之溶劑顯像型為主流。然而，溶劑顯像方面，由於顯像時吸收溶劑而使得光阻樹脂產生膨潤現象，因此不適用於微細圖案的描繪。

因此，正研究非溶劑顯像，而是藉由併有鹼溶解性成分的鹼顯像型的負型感光性乾膜光阻來描繪微細圖案(例如，專利文獻 1)。然而，在專利文獻 1 之圖案形成方面，由於使用對羥基苯乙烯骨架或羧基等官能基作為

鹼溶解成分，故難以控制鹼溶解速度，曝光部分於顯像後有殘渣，或未曝光部分發生膜減薄(film thinning)，難以形成十數 μm 以下之微細圖案，又，耐化學性不夠充分。

【0004】因此，亦正研究以控制鹼溶解速度為目的而添加酚型酚醛清漆(phenol novolac)樹脂之負型乾膜光阻的開發(例如，專利文獻 2)。然而，專利文獻 2 之圖案形成方面，由於酚型酚醛清漆樹脂之鹼顯像速度不充分，曝光部分之顯像後殘渣的問題依然無法解決。又，十數 μm 以下之微細圖案描繪困難，加上於薄膜上製作光阻膜時亦有製膜不良、與半導體封裝內之支持體的密合性出現問題。

【0005】如以上所述，伴隨半導體封裝之高密度化，正尋求開發能描繪更微細之圖案而不產生殘渣，且能在基材薄膜上形成塗膜而不造成製膜不良，又具有耐溶劑性及基材密合性之負型感光性乾膜光阻。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0006】

[專利文獻 1]日本特開 2018-151489 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2019-128438 號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0007】本發明之目的係提供曝光前之光阻層具有鹼溶解性、製膜性及密合性優良且曝光後之光阻硬化物

的耐化學性優良的乾膜光阻及負型感光性樹脂組成物。
[用以解決課題之手段]

【0008】本發明人等為了解決上述課題而專心研究的結果，發現藉由使用將具有特定之結構單元的酚醛清漆(novolac)型酚樹脂組成物，與自由基聚合性化合物、光聚合起始劑組合使用的負型感光性樹脂組成物，可提高曝光前之光阻層的鹼溶解性，製膜性及密合性亦優良，又，可得到光阻硬化物之耐化學性優良的乾膜光阻，而完成了本發明。

【0009】亦即，本發明係關於一種負型感光性樹脂組成物，其含有下述之成分(A)~(C)：

(A)酚醛清漆型酚樹脂，其中衍生自間甲酚(m-cresol)之結構單元(a1)、衍生自苄醛(benzaldehyde)之結構單元(a2)、及衍生自柳醛(salicylaldehyde)之結構單元(a3)之莫耳比[(a1)：(a2)：(a3)]為 1.0：0.3~0.8：0.3~0.8；

(B)自由基聚合性化合物；

(C)光聚合起始劑。

【0010】本發明進一步關於一種乾膜光阻，其包含基材薄膜及光阻層，其中該光阻層包含前述負型感光性樹脂組成物。

本發明進一步關於前述光阻層之硬化物。

[發明之效果]

【0011】若依照本發明，可提供曝光前之光阻層具有鹼溶解性、製膜性及密合性優良且光阻硬化物之耐化

學性優良的乾膜光阻及負型感光性樹脂組成物。

【圖式簡單說明】

【0012】

圖 1 係合成例 1 所得到的酚醛清漆型酚樹脂之 GPC 圖表。

圖 2 係合成例 2 所得到的酚醛清漆型酚樹脂之 GPC 圖表。

圖 3 係合成例 3 所得到的酚醛清漆型酚樹脂之 GPC 圖表。

圖 4 係合成例 4 所得到的酚醛清漆型酚樹脂之 GPC 圖表。

圖 5 係合成例 5 所得到的酚醛清漆型酚樹脂之 GPC 圖表。

【實施方式】

[用以實施發明的形態]

【0013】 以下針對用於實施發明之形態加以說明。

再者，在本說明書中，「 $x \sim y$ 」係表示「 x 以上， y 以下」之數值範圍。關於數值範圍，所記載的上限值及下限值可任意地組合。

又，將 2 個以上之下文記載的本發明之各形態組合而成的形態，亦為本發明之形態。

【0014】

[負型感光性樹脂組成物]

根據本發明之一實施形態的負型感光性樹脂組成物含有下述之成分 (A)~(C)：

(A) 酚醛清漆型酚樹脂，其中衍生自間甲酚之結構單元(a1)、衍生自苜醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)之莫耳比 [(a1) : (a2) : (a3)] 為 1.0 : 0.3 ~ 0.8 : 0.3 ~ 0.8 ;

(B) 自由基聚合性化合物 ;

(C) 光聚合起始劑。

【 0015 】 本實施形態中，藉由使用上述(A)之酚醛清漆型酚樹脂，可抑制基材薄膜上之製膜不良的發生。又，非曝光部分之鹼溶解性高，可得到密合性優良的光阻。又，光阻硬化物之耐化學性提高。

以下，針對負型感光性樹脂組成物之構成成分加以說明。

【 0016 】

· 成分(A)

成分(A)之酚醛清漆型酚樹脂係衍生自間甲酚之結構單元(a1)、衍生自苜醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)的莫耳比 [(a1) : (a2) : (a3)] 為 1.0 : 0.3 ~ 0.8 : 0.3 ~ 0.8 。

【 0017 】 成分(A)具有的衍生自間甲酚之結構單元(a1)、衍生自苜醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)的莫耳比 [(a1) : (a2) : (a3)]，除高敏感度之外，從低溫硬化且得到具有耐化學性之硬化膜的觀點來看，較佳為 1.0 : 0.5 ~ 0.7 : 0.3 ~ 0.5，更佳為 1.0 : 0.55 ~ 0.65 : 0.35 ~ 0.45 。

【 0018 】 成分(A)亦可包含衍生自間甲酚之結構單元

(a1)、衍生自苜醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)以外的結構單元。就(a1)~(a3)以外之結構單元而言，可列舉衍生自間甲酚、苜醛、及柳醛以外之酚類或醛類的結構單元。

【0019】就上述酚類而言，可列舉苯酚(phenol)、鄰甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、2,3,5-三甲基苯酚(2,3,5-trimethylphenol)、3,4,5-三甲基苯酚(3,4,5-trimethylphenol)等。

【0020】就上述醛類而言，可列舉福馬林、多聚甲醛(paraformaldehyde)、乙醛、氯乙醛、4-羥基苜醛、3-羥基苜醛等。

【0021】成分(A)中的上述結構單元(a1)、(a2)及(a3)之含量的合計，除高敏感度外，從低溫硬化且得到具有耐化學性之硬化膜的觀點，較佳為30質量%以上，更佳為50質量%以上，進一步更佳為90質量%以上。

上述結構單元(a1)、(a2)及(a3)之含量的合計，亦可實質上為100質量%。再者，實質上100質量%係意指不可避免地包含上述結構單元(a1)、(a2)及(a3)以外之結構單元的情況。

【0022】成分(A)之酚醛清漆型酚樹脂的重量平均分子量，較佳為1000以上，更佳為1,500以上。又，較佳為7,000以下，更佳為6,000以下，進一步更佳為5,000以下。若重量平均分子量為1000以上，則由於為高耐熱而為較佳。另一方面，若重量平均分子量為7,000以下，則由於為高敏感度而為較佳。再者，在本說明書

中，重量平均分子量係依照實施例所記載的條件測定。

【0023】成分(A)可藉由將間甲酚、苜醛、及柳醛，於有機溶劑中，以莫耳比(間甲酚：苜醛：柳醛)為1.0：0.3～0.8：0.3～0.8之範圍，使用酸觸媒進行聚縮合而得到。

【0024】反應溶劑中之間甲酚、苜醛、及柳醛的莫耳比(間甲酚：苜醛：柳醛)，除高敏感度外，從低溫硬化且得到具有耐化學性之硬化膜的觀點來看，較佳為1.0：0.5～0.7：0.3～0.5，更佳為1.0：0.55～0.65：0.35～0.45之範圍。

【0025】苜醛之莫耳比，以比柳醛之莫耳比小為較佳。亦即，以滿足苜醛<柳醛(莫耳比)為較佳。

【0026】使間甲酚、苜醛、及柳醛於有機溶劑中聚縮合而得到成分(A)之酚醛清漆型酚樹脂時，如上所述，有機溶劑中可包含間甲酚、苜醛、及柳醛以外之酚類及醛類。

【0027】反應溶劑中之相對於能成為構成成分(A)之結構單元的全部起始原料之合計質量，間甲酚、苜醛、及柳醛之合計質量的比率，除高敏感度外，從低溫硬化且得到具有耐化學性之硬化膜的觀點來看，較佳為30質量%以上，更佳為50質量%以上，進一步更佳為實質上100質量%。

【0028】就使用於成分(A)之製造時的反應溶劑而言，例如，可列舉甲醇、乙醇、1-丙醇、2-丙醇、丁醇、己醇、乙二醇、乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基

醚、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、甲苯等，此等之中，較佳為選自乙醇、1-丙醇、及 2-丙醇的 1 種以上，更佳為乙醇。

【0029】就上述反應溶劑之使用量而言，從反應之均勻性的觀點來看，相對於 100 質量份之用於衍生構成成分(A)之結構單元的原料，較佳為 20 質量份以上，更佳為 50 質量份以上。又，較佳為 500 質量份以下，更佳為 300 質量份以下。

【0030】就用於製造成分(A)時的酸觸媒而言，可例示鹽酸、硫酸、磷酸、硼酸等無機酸類；草酸、乙酸、對甲苯磺酸等有機酸類等。此等之中，為了更促進反應，以無機酸類、對甲苯磺酸為較佳，對甲苯磺酸為更佳。

酸觸媒之添加量，無特別限制，然而相對於 100 質量份之用於衍生構成成分(A)之結構單元的原料，較佳為 5 質量份以上，更佳為 20 質量份以上。又，較佳為 150 質量份以下，更佳為 100 質量份以下。

【0031】使成分(A)之原料聚縮合時的反應溫度，從促進反應的同時，且可效率良好地高分子量化而言，較佳為 30°C 以上，更佳為 40°C 以上。又，較佳為 100°C 以下，更佳為 80°C 以下。

反應時間較佳為 4 小時以上，更佳為 12 小時以上。又，較佳為 32 小時以下，更佳為 24 小時以下。

【0032】

· 成分(B)

成分(B)之自由基聚合性化合物係意指分子中具有複數個乙烯性不飽和基(ethylenically unsaturated group)的化合物。藉由使其含有自由基聚合性化合物，可促進曝光部分之硬化，使曝光時之敏感度提高。此外，熱硬化後之交聯密度提高，可使光阻之硬度提高。

【0033】自由基聚合性化合物，以容易進行自由基聚合，且具有(甲基)丙烯酸醯基((meth)acrylic group)的化合物為較佳。

從曝光時之敏感度提高及硬化膜之硬度提高的觀點來看，以分子內具有二個以上之(甲基)丙烯酸醯基的化合物為更佳。

【0034】就自由基聚合性化合物而言，例如，可列舉二乙二醇二(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、三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、二-三羥甲基丙烷四(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、二羥甲基三環癸烷二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化甘油三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化新戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、乙氧

基化新戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、二新戊四醇六(甲基)丙烯酸酯、三新戊四醇七(甲基)丙烯酸酯、三新戊四醇八(甲基)丙烯酸酯、四新戊四醇九(甲基)丙烯酸酯、四新戊四醇十(甲基)丙烯酸酯、五新戊四醇十一(甲基)丙烯酸酯、五新戊四醇十二(甲基)丙烯酸酯、乙氧基化雙酚 A 二(甲基)丙烯酸酯、2,2-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯氧基-2-羥基丙氧基)苯基]丙烷、1,3,5-參((甲基)丙烯醯氧基乙基)三聚異氰酸、1,3-雙((甲基)丙烯醯氧基乙基)三聚異氰酸、9,9-雙[4-(2-(甲基)丙烯醯氧基乙氧基)苯基]蒾、9,9-雙[4-(3-(甲基)丙烯醯氧基丙氧基)苯基]蒾或 9,9-雙(4-(甲基)丙烯醯氧基苯基)蒾或彼等的酸改質物、環氧乙烷改質或環氧丙烷改質物。

【0035】 在一實施形態中，負型感光性樹脂組成物中，自由基聚合性化合物不包含：選自含有乙烯性不飽和基之聚醯亞胺、含有乙烯性不飽和基之聚醯亞胺前驅物、含有乙烯性不飽和基之聚苯并呋啶及含有乙烯性不飽和基之聚苯并呋啶前驅物的 1 種以上之樹脂或化合物。

又，在一實施形態中，負型感光性樹脂組成物為用於乾膜光阻。

【0036】 自由基聚合性化合物之摻含量，相對於 100 質量份之成分(A)，以 0.1 質量份以上為較佳，以 0.5 質量份以上為更佳，以 1 質量份以上為進一步更佳，以 5 質量份以上為特佳。若含量在上述範圍內，則可使曝光

時之敏感度提高。另一方面，自由基聚合性化合物之含量，以 100 質量份以下為較佳，以 90 質量份以下為更佳，以 80 質量份以下為進一步更佳，以 70 質量份以下為特佳。

【 0037 】

· 成分 (C)

成分 (C) 之光聚合起始劑係意指藉由曝光使鍵結斷裂及 / 或反應而產生自由基的化合物。藉由含有光聚合起始劑，負型感光性樹脂組成物之膜的曝光部不溶於於鹼顯像液，而可形成負型圖案。又，可促進曝光部分之硬化，使敏感度提高。

【 0038 】光聚合起始劑無特別限定，可使用周知之光聚合起始劑。作為光聚合起始劑，例如，可列舉苄基縮醛系光聚合起始劑、 α -羥基酮系光聚合起始劑、 α -胺基酮系光聚合起始劑、醯基磷氧化物系光聚合起始劑、肟酯系光聚合起始劑、吡啶系光聚合起始劑、二茂鈦系光聚合起始劑、二苯基酮系光聚合起始劑、乙醯苯系光聚合起始劑、芳香族酮酯 (ketoester) 系光聚合起始劑或苯甲酸酯系光聚合起始劑、 α -胺基烷基苯酮系光聚合起始劑等。

【 0039 】光聚合起始劑，可單獨使用 1 種，又，亦可將 2 種以上併用。

光聚合起始劑之摻含量，從能得到良好敏感度，得到期望之圖案而言，相對於 100 質量份的成分 (A)，較佳為 0.1 質量份以上，更佳為 5 質量份以上。又，較佳

為 30 質量份以下，更佳為 20 質量份以下。

【 0040 】

• 溶劑

在本實施形態中，除上述成分(A)~(C)之外，亦可使用溶劑。

就溶劑而言，可列舉 N-甲基-2-吡咯啉酮、 γ -丁內酯、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷等極性非質子性溶劑；四氫呋喃、二噁烷、丙二醇單甲基醚、丙二醇單乙基醚等醚類；丙酮、甲基乙基酮、二異丁基酮等酮類；乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸異丁酯、乙酸丙酯、丙二醇單甲基醚乙酸酯、3-甲基-3-甲氧基丁基乙酸酯等酯類；乳酸乙酯、乳酸甲酯、二丙酮醇、3-甲基-3-甲氧基丁醇等醇類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類等。此等溶劑可單獨使用 1 種，又，亦可將 2 種以上併用。

【 0041 】本實施形態之負型感光性樹脂組成物中的溶劑之摻含量，從調整組成物之流動性藉由旋轉塗布法等塗布法得到均勻的塗膜來看，該組成物中之固體成分濃度較佳係成為 5 質量%以上之量。又，較佳係成為 65 質量%以下之量。

【 0042 】

• 其他

在一實施形態中，負型感光性樹脂組成物中除上述的成分(A)~(C)及溶劑之外，在不阻礙本發明之效果的範圍內，可摻合各種添加劑。就添加劑而言，可列舉填

充材料、顏料、調平劑等界面活性劑、密合性提高劑、溶解促進劑等。

【0043】本實施形態之負型感光性樹脂組成物，可藉由將上述之成分(A)~(C)、及視需要的溶劑及各種添加劑，依照通常之方法，攪拌混合並形成均勻液體而製備。

將填充材料、顏料等固體物質摻合於該組成物時，以使用溶解機、均質機、三輥研磨機等分散裝置進行分散、混合為較佳。又，為了將粗粒或雜質除去，亦可使用篩網過濾器、膜過濾器來過濾該組成物。

本實施形態之負型感光性樹脂組成物能適合使用於乾膜光阻用途。

【0044】

[乾膜光阻]

根據本發明之一實施形態的乾膜光阻，具有基材薄膜與包含本發明之負型感光性樹脂組成物的光阻層(以下，有時稱為光阻層或光阻膜。)

【0045】就基材薄膜而言，可使用包含單一之聚合物薄膜的單層薄膜或將複數層的聚合物薄膜積層而成之多層薄膜。具體而言，可列舉尼龍薄膜、聚乙烯(PE)薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯(PET)薄膜、聚萘二甲酸乙二酯薄膜、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、施行脫模處理的聚酯薄膜等塑膠薄膜等。其中又以聚對苯二甲酸乙二酯

(PET)薄膜為較佳。

【0046】光阻層係例如可藉由在基材薄膜上，使用塗抹器 (applicator)、棒塗機、繞線棒塗布機、輥塗機、簾流式塗布機等，將本發明之負型感光性樹脂組成物成膜而得到。

【0047】在一實施形態之乾膜光阻中，除上述的基材薄膜及光阻層之外，亦可積層保護光阻層的薄膜等周知之層。

就保護薄膜而言，只要為不損及光阻層之形態而可剝離者即可，無特別限定。具體而言，可列舉尼龍薄膜、聚乙烯 (PE) 薄膜、聚對苯二甲酸乙二酯 (PET) 薄膜、聚萘二甲酸乙二酯薄膜、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、施行脫模處理的聚酯薄膜等塑膠薄膜。

【0048】將本實施形態之乾膜光阻，使用真空層壓機、滾筒層壓機等各種層壓機，貼附於半導體基板、半導體封裝等之對象物，藉由將基材薄膜剝離，可將光阻層轉印於對象物。

半導體基板、半導體封裝等可具有段差結構，又亦可不具有。藉由依照段差之高度，適當地調整光阻層的厚度，變得可將光阻層埋入段差內。本實施形態之乾膜光阻，適合使用於具有段差的半導體基板、半導體封裝等。

轉印後，視需要進行加熱處理。加熱處理係例如可

在加熱板上或烘箱中於 60~150℃進行 1~30 分鐘，較佳為於 80~130℃進行 1~10 分鐘。

【0049】藉由透過可形成設定形狀之圖案的負型光罩對轉印之光阻層照射活性光線或放射線(曝光)，可形成光阻硬化物。就放射線之線源而言，可使用低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、氬氣雷射等。又，放射線方面，包含微波、紅外線、可見光線、紫外線、X 射線、 γ 射線、電子射線、質子射線、中子射線、離子射線等。此等光源之中，以紫外光為較佳，更適合為高壓水銀燈之 g 射線(波長 436nm)、i 射線(波長 365nm)。放射線照射量因負型感光性樹脂組成物之組成或感光性層之膜厚等而異，例如以 100~1000mJ/cm² 左右為較佳。

【0050】曝光後，依照周知之方法顯像，藉由將不要之部分溶解、除去，可形成指定之光阻圖案。

在本實施形態中，由於曝光前之光阻層具有高鹼溶解性，故與曝光部分之鹼溶解性的差異大，因此能以高解像度進行圖案化。

【0051】顯像液係依據負型感光性樹脂組成物之組成而適宜選擇。就顯像液而言，可列舉氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水等無機鹼性物質；乙基胺、正丙基胺等 1 級胺；二乙基胺、二正丁基胺等 2 級胺；三乙基胺、甲基二乙基胺等 3 級胺類；二甲基乙醇胺、三乙醇胺等醇胺；氫氧化四甲基銨、氫氧化四乙基銨等 4 級銨鹽；吡咯、哌啶等環狀胺等的鹼性

水溶液。

鹼顯像液中亦可視需要適當添加醇、界面活性劑等使用。鹼顯像液之鹼濃度通常以 2~5 質量%之範圍為較佳，一般而言較佳可使用 2.38 質量%氫氧化四甲基銨水溶液。

【0052】顯像時間因負型感光性樹脂組成物之組成或包含負型感光性樹脂組成物之層的膜厚等而異，通常為 1~30 分鐘。顯像方法可為覆液法 (puddle method)、浸漬法、塗漿法 (paddle method)、噴霧顯像法等之任一者。顯像亦可交換顯像液，同時分為複數次進行。

【0053】使用鹼顯像液之顯像後係例如藉由進行 30~90 秒之流水洗淨，視需要進一步於 50°C 以上 200°C 以下之溫度加熱，可得到光阻圖案硬化物。

使用本實施形態之乾膜光阻所形成的光阻硬化物係耐化學性優良。

[實施例]

【0054】以下，列舉具體之例來進一步詳細地說明本發明。再者，合成之樹脂的重量平均分子量 (Mw) 係依照下述之 GPC 的測定條件測定。

[GPC 之測定條件]

測定裝置：東曹股份有限公司製「HLC-8220 GPC」

管柱：昭和電工股份有限公司製「Shodex KF802」：8.0mm Φ ×300mm

+昭和電工股份有限公司製「Shodex KF802」：

8.0 mm Φ × 300 mm

+昭和電工股份有限公司製「Shodex KF803」：

8.0 mm Φ × 300 mm

+昭和電工股份有限公司製「Shodex KF804」：

8.0 mm Φ × 300 mm

管柱溫度：40°C

檢測器：RI(示差折射計)

數據處理：東曹股份有限公司製「GPC-8020 模式 II 版本 4.30」

展開溶劑：四氫呋喃

流速：1.0 mL/分

試料：將以樹脂固體成分換算為 0.5 質量%之四氫呋喃溶液藉由微過濾器過濾者

注入量：0.1 mL

標準試料：下述單分散聚苯乙烯

(標準試料：單分散聚苯乙烯)

東曹股份有限公司製「A-500」

東曹股份有限公司製「A-2500」

東曹股份有限公司製「A-5000」

東曹股份有限公司製「F-1」

東曹股份有限公司製「F-2」

東曹股份有限公司製「F-4」

東曹股份有限公司製「F-10」

東曹股份有限公司製「F-20」

【0055】

合成例 1(酚醛清漆型酚樹脂(A-1)之合成)

在設置冷卻管的容量為 2000mL 之 4 口燒瓶中，添加 164g(1.52mol)之間甲酚、103g(0.97mol)之苯醛、74g(0.61mol)之柳醛、8g 之對甲苯磺酸，溶解在作為反應溶劑之 300g 的乙醇中。然後以加熱包(mantle heater)加熱至 80°C，在回流下攪拌 16 小時進行反應。反應後，添加乙酸乙酯及水，進行 5 次分液洗淨。從殘留之樹脂溶液將溶劑減壓餾去後，進行真空乾燥，得到 281g 呈淡紅色粉末的酚醛清漆型酚樹脂(A1)粉末。

酚醛清漆型酚樹脂(A-1)之 M_w 為 3,100。將酚醛清漆型酚樹脂(A-1)之 GPC 圖表示於圖 1。

【 0056 】

合成例 2(酚醛清漆型酚樹脂(A-2)之合成)

除了將起始原料之添加量變更為 164g(1.52mol)之間甲酚、80g(0.75mol)之苯醛、及 92g(0.75mol)之柳醛以外，與合成例 1 同樣地得到 280g 之酚醛清漆型酚樹脂(A-2)的粉末。酚醛清漆型酚樹脂(A-2)之 M_w 為 2,370。

將酚醛清漆型酚樹脂(A-2)之 GPC 圖表示於圖 2。

【 0057 】

合成例 3(酚醛清漆型酚樹脂(A-3)之合成)

除了將起始原料之添加量變更為 164g(1.52mol)之間甲酚、117g(1.10mol)之苯醛、及 58g(0.47mol)之柳醛以外，與合成例 1 同樣地得到 279g 之酚醛清漆型酚樹脂(A-3)的粉末。酚醛清漆型酚樹脂(A-3)之 M_w 為

2,700。

將酚醛清漆型酚樹脂(A-3)之 GPC 圖表示於圖 3。

【 0058 】

合成例 4(酚醛清漆型酚樹脂(A-4)之合成)

除了將起始原料之添加量變更為 164g(1.52mol)之間甲酚、67g(0.63mol)之苜醛、及 115g(0.94mol)之柳醛以外，與合成例 1 同樣地得到 282g 之酚醛清漆型酚樹脂(A-4)粉末。酚醛清漆型酚樹脂(A-4)之 Mw 為 2,900。

將酚醛清漆型酚樹脂(A-4)之 GPC 圖表示於圖 4。

【 0059 】

合成例 5(酚醛清漆型酚樹脂(A-5)之合成)

除了將反應溶劑變更為 250g 之乙醇、30g 之 1-丙醇及 15g 之 2-丙醇以外，與合成例 1 同樣地得到 282g 之酚醛清漆型酚樹脂(A-5)的粉末。酚醛清漆型酚樹脂(A-5)之 Mw 為 3,200。

將酚醛清漆型酚樹脂(A-5)之 GPC 圖表示於圖 5。

【 0060 】

比較合成例 1(酚醛清漆型酚樹脂(A-6)之合成)

在乾燥氮氣流下，於設置冷卻管的 2000mL 之 3 口燒瓶中，添加 140g(1.30mol)之間甲酚、76g(0.7 莫耳)之對甲酚、151g(甲醛 1.86 莫耳)之 37 重量%甲醛水溶液、1g(0.01 莫耳)的草酸二水合物，使其溶解於 528g 之甲基異丁基酮(MIBK)後，以加熱包將反應液回流同時攪拌 4 小時進行反應。反應後，添加水，進行 5 次分液洗淨。以蒸發器將甲基異丁基酮於 60°C 減壓餾去後，進行真空

乾燥，得到 212g 之呈淡紅色粉末的酚型酚醛清漆樹脂 (A-6)。酚型酚醛清漆樹脂 (A-6) 之 GPC 的重量平均分子量 (Mw)=3,500。

【 0061 】

[負型感光性樹脂組成物]

實施例 1

使合成例 1 所得到的 10.0g 之酚型酚醛清漆樹脂 (A-1) 粉末、6.0g 之自由基聚合性化合物 (B) (日本化藥股份有限公司製；二新戊四醇六丙烯酸酯)、1.2g 之光聚合起始劑 (C) 粉末 (Sigma Aldrich 股份有限公司製：Irgacure369) 溶解於 25.8g 之丙二醇單甲基醚乙酸酯，得到負型感光性樹脂組成物 (E-1)。

【 0062 】

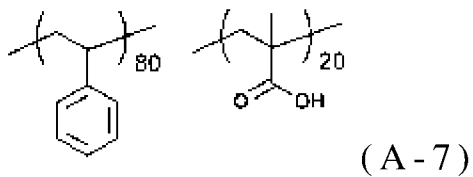
實施例 2~5、比較例 1

在實施例 2~5 及比較例 1 中，除了使用表 1 所示之酚型酚醛清漆樹脂 (A-2)~(A-6) 粉末作為成分 (A) 以外，與實施例 1 同樣地得到負型感光性樹脂組成物 (E-2)~(E-6)。

【 0063 】

比較例 2

除了使用下式所表示的樹脂 (A-7) 代替酚型酚醛清漆樹脂作為成分 (A) 以外，與實施例 1 同樣地得到負型感光性樹脂組成物 (E-7)。在表示鹼可溶性樹脂之結構的下述式中，括弧右下之數值為樹脂中括弧內之單元的含量 (質量%)。



【 0064 】

比較例 3

除了不使用成分(A)外，與實施例 1 同樣地得到負型感光性樹脂組成物(E-8)。

【 0065 】

[評價]

使用實施例及比較例所製備的負型感光性樹脂組成物製作乾膜光阻，評價基材薄膜上之製膜性、曝光前之光阻膜的鹼溶解性及密合性、曝光後之光阻硬化膜的耐化學性。

(1)製膜性

使用棒塗機(第一理化股份有限公司製：No.02)，將負型感光性樹脂組成物塗布在 PET 薄膜上，形成約 5 μ m 之厚度後，將塗布膜於 100 $^{\circ}$ C 乾燥 60 秒，得到形成感光性膜的 PET 薄膜。使用光學顯微鏡觀察在 PET 薄膜表面所形成之感光性膜，評價製膜時之收縮及不均。

將無收縮及不均者當作製膜性良好(O)，將發生收縮及不均勻當作製膜性不充分(x)。將評價結果示於表 1。

【 0066 】

(2)鹼溶解性

使用棒塗機(第一理化股份有限公司製：No.02)，將負型感光性樹脂組成物塗布在 PET 薄膜上，形成約 $5\mu\text{m}$ 之厚度後，將塗布膜於 100°C 乾燥 60 秒，得到形成感光性膜的 PET 薄膜。將所得到之 PET 薄膜在注入 250mL 之顯像液(2.38%氫氧化四甲基銨水溶液)之盆中浸漬 10 秒，然後，將取出之 PET 薄膜以純水進行 10 秒之清洗處理，評價 PET 薄膜上的殘渣。

將無殘渣者當作良好(○)，將有殘渣者當作不充分(x)。將評價結果示於表 1。

【 0067】

(3)密合性

使用棒塗機(第一理化股份有限公司製：No.02)，將負型感光性樹脂組成物塗布在銅板(Standard Test Piece 股份有限公司製：C1020)上，成為約 $5\mu\text{m}$ 之厚度後，將塗布膜於 100°C 乾燥 60 秒，得到形成感光性膜的銅板。將所得到之感光性膜，以切刀分割成 2mm 間隔的 25 個方格圖案。將賽璐玢膠帶牢牢地貼附於感光性膜之方格圖案部分，在 5 分鐘以內將賽璐玢膠帶於 1 秒以內剝下，觀察方格圖案部分的剝離情形(依據 JIS 5400 棋盤格試驗)。

將感光性膜無剝離者當作良好(○)，將發生剝離者當作不充分(x)。將評價結果示於表 1。

【 0068】

(4)硬化膜之耐化學性

使用棒塗機(第一理化股份有限公司製：No.02)，

將負型感光性樹脂組成物塗布在直徑 5 吋之矽晶圓上，成為約 $5\mu\text{m}$ 之厚度後，於 100°C 乾燥 60 秒。然後，使用 UV 照射裝置（三永電機股份有限公司製：UVE-1001SD），照射 $200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之光後，於 130°C 烘烤 180 秒，得到形成硬化膜之晶圓。

測定所得到之晶圓的膜厚後，分割為 2 個。將分割之一者在 50 重量%硫酸水之溶液(假定為電鍍液)中，另一者在 2.38 重量%TMAH 水之溶液中，分別浸漬 15 分鐘。將從溶液取出之晶圓以純水洗淨後，再次測定膜厚。

依浸漬於溶劑前後的膜厚變化率來評價耐化學性。將變化率小於 2%者當作良好(○)，將 2%以上者當作不充分(x)。將評價結果示於表 1。

【 0069 】 [表 1]

	實施例 1	實施例 2	實施例 3	實施例 4	實施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3
成分(A)	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	-
成分(A)之結構單元的 莫耳比(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)之反應溶劑	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇	乙醇/ 1-丙醇/ 2-丙醇	MIBK	-	-
製膜性	○	○	○	○	○	×	○	○
鹼溶解性	○	○	○	○	○	×	×	×
密合性	○	○	○	○	○	×	○	○
硬化膜之耐化學性	○	○	○	○	○	○	×	○

【0070】在表 1 中，成分(A)之結構單元的莫耳比「(a1)/(a2)/(a3)」為衍生自間甲酚之結構單元(a1)、衍生自苜醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)的莫耳比。

【0071】由表 1 可確認使用本發明之負型感光性樹脂組成物的乾膜光阻沒有製膜不良發生。又，可確認光阻膜具有鹼溶解性，密合性亦高。再者，可確認光阻硬化膜係耐化學性優良。

【符號說明】

無。

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】一種負型感光性樹脂組成物，其含有下述之成分(A)~(C)：

(A)酚醛清漆型酚樹脂，其中衍生自間甲酚之結構單元(a1)、衍生自苜醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)之莫耳比[(a1)：(a2)：(a3)]為 1.0：0.3~0.8：0.3~0.8；

(B)自由基聚合性化合物；

(C)光聚合起始劑。

【請求項 2】如請求項 1 之負型感光性樹脂組成物，其中該成分(A)為將間甲酚、苜醛、及柳醛，在有機溶劑中，於莫耳比為間甲酚：苜醛：柳醛=1.0：0.3~0.8：0.3~0.8 之範圍，藉由酸觸媒聚縮合所得到的酚醛清漆型酚樹脂。

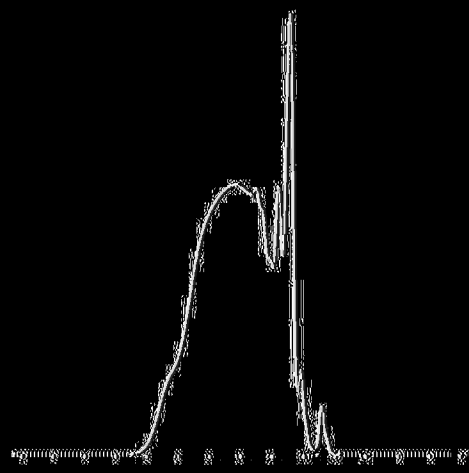
【請求項 3】如請求項 1 或 2 之負型感光性樹脂組成物，其中該成分(A)中，衍生自間甲酚之結構單元(a1)、衍生自苜醛之結構單元(a2)、及衍生自柳醛之結構單元(a3)之含量的合計為 30 質量%以上。

【請求項 4】如請求項 1 至 3 中任一項之負型感光性樹脂組成物，其進一步含有溶劑。

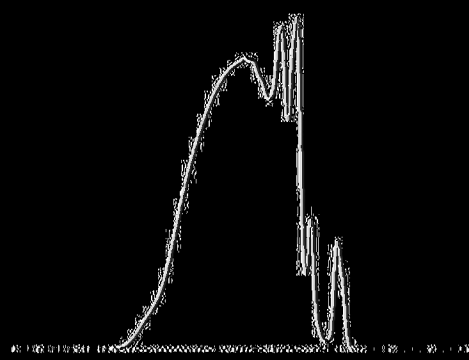
【請求項 5】一種乾膜光阻，其包含基材薄膜及光阻層，該光阻層包含如請求項 1 至 4 中任一項之負型感光性樹脂組成物。

【請求項 6】一種如請求項 5 之光阻層的硬化物。

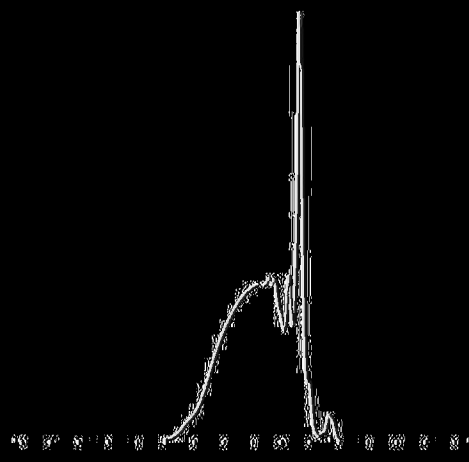
|(發明圖式)|



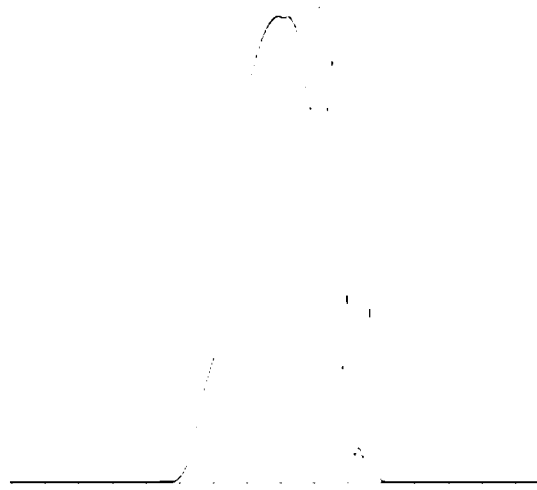
|(圖 1)|



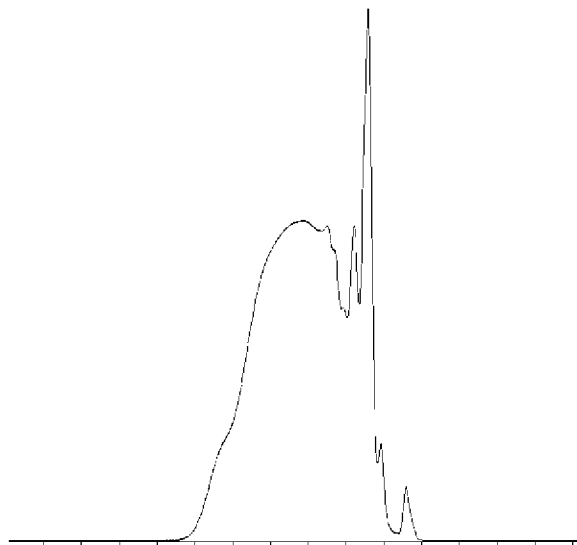
|(圖 2)|



|(圖 3)|



【圖 4】



【圖 5】