(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 119404142 A
(43)申请公布日 2025.02.07

(21)申请号 202380036881.X

(22)申请日 2023.06.28

(30)优先权数据
PCT/JP2022/026834 2022.07.06 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.10.28

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/024004 2023.06.28

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2024/009870 JA 2024.01.11

(71)申请人 株式会社力森诺科
地址 日本

(72)发明人 加藤哲也 岩下健一 黑田绚香 小野博史 贺口阳介 户田夏木

(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 胡玉美

(51)Int.Cl.
G03F 7/004(2006.01)

权利要求书2页 说明书24页 附图1页

(54)发明名称

感光性树脂组合物、感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法及半导体封装基板或印刷线路板的制造方法

(57)摘要

一种感光性树脂组合物,其含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有烯属不饱和键的光聚合性化合物及(C)光聚合引发剂,其中,感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度为大于0.0041且0.0130以下。



CN 119404142 A

1.一种感光性树脂组合物,其含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有烯属不饱和键的光聚合性化合物及(C)光聚合引发剂,其中,

所述感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度为大于0.0041且0.0130以下。

2.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度为0.0080以下。

3.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述(C)光聚合引发剂的含量相对于所述(A)粘合剂聚合物及所述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为3.0质量份以上。

4.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其中,

所述(C)光聚合引发剂的含量相对于所述(A)粘合剂聚合物及所述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为5.0质量份以上。

5.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(D)增感剂。

6.根据权利要求5所述的感光性树脂组合物,其中,

所述(D)增感剂包含选自由二烷基氨基二苯甲酮化合物、吡唑啉化合物、蒽化合物及香豆素化合物组成的组中的至少一种。

7.根据权利要求5所述的感光性树脂组合物,其中,

所述(D)增感剂的含量相对于所述(A)粘合剂聚合物及所述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为0.03质量份以下。

8.根据权利要求5所述的感光性树脂组合物,其中,

所述(C)光聚合引发剂的含量与所述(D)增感剂的含量的质量比即(C)光聚合引发剂的含量/(D)增感剂的含量为80以上。

9.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(E)供氢体,

所述(E)供氢体的含量相对于所述(A)粘合剂聚合物及所述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为0.3质量份以上。

10.根据权利要求9所述的感光性树脂组合物,其中,

所述(E)供氢体的含量相对于所述(A)粘合剂聚合物及所述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为0.55质量份以上。

11.根据权利要求9所述的感光性树脂组合物,其中,

所述(C)光聚合引发剂及所述(E)供氢体的合计含量相对于所述(A)粘合剂聚合物及所述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为4.0质量份以上。

12.根据权利要求1所述的感光性树脂组合物,其用于使用投影曝光方式来形成抗蚀剂图案。

13.一种感光性元件,其具备支撑体及形成于该支撑体上的包含权利要求1至12中任一项所述的感光性树脂组合物的感光层。

14.根据权利要求13所述的感光性元件,其中,

所述支撑体的雾度为0.01～1.0%。

15.根据权利要求13所述的感光性元件,其中,

所述支撑体中所包含的直径5μm以上的粒子的数量为5个/mm^2以下。

16.根据权利要求13所述的感光性元件,其在所述支撑体与所述感光层之间具备含有聚乙烯醇的中间层。

17.一种抗蚀剂图案的形成方法,其包括:

将包含权利要求1至12中任一项所述的感光性树脂组合物的感光层层叠于基板上的感光层形成工序;

向所述感光层的规定部分照射活性光线来形成光固化部的曝光工序;及

将所述感光层的所述规定部分以外的区域从所述基板上去除的显影工序。

18.一种抗蚀剂图案的形成方法,其包括:

将权利要求13所述的感光性元件的感光层层叠于基板上的感光层形成工序;

向所述感光层的规定部分照射活性光线来形成光固化部的曝光工序;及

将所述感光层的所述规定部分以外的区域从所述基板上去除的显影工序。

19.一种半导体封装基板或印刷线路板的制造方法,其包括:

将通过权利要求17所述的抗蚀剂图案的形成方法形成有抗蚀剂图案的基板进行蚀刻处理或镀敷处理来形成导体图案的工序。

20.一种半导体封装基板或印刷线路板的制造方法,其包括:

将通过权利要求18所述的抗蚀剂图案的形成方法形成有抗蚀剂图案的基板进行蚀刻处理或镀敷处理来形成导体图案的工序。

感光性树脂组合物、感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法及半导体封装基板或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树脂组合物、感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法及半导体封装基板或印刷线路板的制造方法。

背景技术

[0002] 在半导体封装基板及印刷线路板的制造领域中,作为用于蚀刻及镀敷等的抗蚀剂材料,广泛使用将感光性树脂组合物及含有该感光性树脂组合物的层(以下、称为“感光层”)形成于支撑体上,且具有在感光层上配置有保护膜的结构的感光性元件(层叠体)。

[0003] 在使用感光性元件制造半导体封装基板或印刷线路板的情况下,首先,将感光性元件的感光层层压于电路形成用基板上。接着,向感光层的规定部分照射活性光线使曝光部固化。之后,剥离去除了支撑体之后,用显影液去除感光层的未曝光部,由此在基板上形成抗蚀剂图案。接着,将该抗蚀剂图案作为掩模,对形成有抗蚀剂图案的基板实施蚀刻处理或镀敷处理而在基板上形成电路图案,最终从基板剥离去除感光层的固化部分(抗蚀剂图案)。

[0004] 作为曝光的方法,通过掩模膜等对感光层进行图案曝光。近年来,使用将投影光掩模的像的活性光线,通过透镜照射于感光层而进行曝光的投影曝光法。作为用于投影曝光法的光源,使用超高压水银灯。通常,较多地使用将i射线单色光(365nm)用于曝光波长的曝光机,但h射线单色光(405nm)有时也可以使用ihg混线的曝光波长。

[0005] 与接触曝光方式相比,投影曝光方式为能够确保高解析度及高对准性的曝光方式。因此,在要求半导体封装基板及印刷线路板的电路形成的微细化的最近,投影曝光方式备受关注。

[0006] 伴随近年来的半导体封装基板及印刷线路板的高密度化,对解析度(分辨率)及密合性优异的感光性树脂组合物的要求提高。尤其,在封装基板制作中,要求可形成线宽度/空间宽度为10/10(单位:μm)以下的抗蚀剂图案的感光性树脂组合物。例如,在专利文献1中研究了通过使用规定的光聚合性化合物来提高解析度及密合性。

[0007] 以往技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2013-195712号公报

发明内容

[0010] 发明要解决的技术课题

[0011] 随着半导体封装基板及印刷线路板的进一步高密度化及半导体封装的进一步高集成化,要求感光性树脂组合物进一步提高解析度及密合性,并且能够形成具有接近于矩形的良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案。

[0012] 在此,本发明的目的在于提供一种可形成具有良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案,

并且具有良好的解析度及密合性的感光性树脂组合物、感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法及半导体封装基板或印刷线路板的制造方法。

[0013] 用于解决技术课题的手段

[0014] 为了达到上述目的,本发明提供一种以下的感光性树脂组合物、感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法及半导体封装基板或印刷线路板的制造方法。

[0015] [1]一种感光性树脂组合物,其含有(A)粘合剂聚合物、(B)具有烯属不饱和键的光聚合性化合物及(C)光聚合引发剂,其中,上述感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度为大于0.0041且0.0130以下。

[0016] [2]根据上述[1]所述的感光性树脂组合物,其中,上述感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度为0.0080以下。

[0017] [3]根据上述[1]或[2]所述的感光性树脂组合物,其中,上述(C)光聚合引发剂的含量相对于上述(A)粘合剂聚合物及上述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为3.0质量份以上。

[0018] [4]根据上述[1]至[3]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,上述(C)光聚合引发剂的含量相对于上述(A)粘合剂聚合物及上述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为5.0质量份以上。

[0019] [5]根据上述[1]至[4]中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(D)增感剂。

[0020] [6]根据上述[5]所述的感光性树脂组合物,其中,上述(D)增感剂包含选自由二烷基氨基二苯甲酮化合物、吡唑啉化合物、蒽化合物及香豆素化合物组成的组中的至少一种。

[0021] [7]根据上述[5]或[6]所述的感光性树脂组合物,其中,上述(D)增感剂的含量相对于上述(A)粘合剂聚合物及上述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为0.03质量份以下。

[0022] [8]根据上述[5]至[7]中任一项所述的感光性树脂组合物,其中,上述(C)光聚合引发剂的含量与上述(D)增感剂的含量的质量比即(C)光聚合引发剂的含量/(D)增感剂的含量为80以上。

[0023] [9]根据上述[1]至[8]中任一项所述的感光性树脂组合物,其进一步含有(E)供氢体,上述(E)供氢体的含量相对于上述(A)粘合剂聚合物及上述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为0.3质量份以上。

[0024] [10]根据上述[9]所述的感光性树脂组合物,其中,上述(E)供氢体的含量相对于上述(A)粘合剂聚合物及上述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为0.55质量份以上。

[0025] [11]根据上述[9]或[10]所述的感光性树脂组合物,其中,上述(C)光聚合引发剂及上述(E)供氢体的合计含量相对于上述(A)粘合剂聚合物及上述(B)光聚合性化合物的总量100质量份为4.0质量份以上。

[0026] [12]根据上述[1]至[11]中任一项所述的感光性树脂组合物,其用于使用投影曝光方式来形成抗蚀剂图案。

[0027] [13]一种感光性元件,其具备支撑体及形成于该支撑体上的包含上述[1]至[12]中任一项所述的感光性树脂组合物的感光层。

[0028] [14]根据上述[13]所述的感光性元件,其中,上述支撑体的雾度为0.01～1.0%。

[0029] [15]根据上述[13]或[14]所述的感光性元件,其中,上述支撑体中所包含的直径5μm以上的粒子的数量为5个/mm^2以下。

[0030] [16]根据上述[13]至[15]中任一项所述的感光性元件,其在上述支撑体与上述感光层之间具备含有聚乙烯醇的中间层。

[0031] [17]一种抗蚀剂图案的形成方法,其包括:将包含上述[1]至[12]中任一项所述的感光性树脂组合物的感光层层叠于基板上的感光层形成工序;向上述感光层的规定部分照射活性光线来形成光固化部的曝光工序;及将上述感光层的上述规定部分以外的区域从上述基板上去除的显影工序。

[0032] [18]根据上述[17]所述的抗蚀剂图案的形成方法,其中,在上述曝光工序中,通过投影曝光方式照射活性光线来形成上述光固化部。

[0033] [19]一种抗蚀剂图案的形成方法,其包括:将上述[13]至[16]中任一项所述的感光性元件的感光层层叠于基板上的感光层形成工序;向上述感光层的规定部分照射活性光线来形成光固化部的曝光工序;及将上述感光层的上述规定部分以外的区域从上述基板上去除的显影工序。

[0034] [20]根据上述[19]所述的抗蚀剂图案的形成方法,其中,在上述曝光工序中,通过投影曝光方式照射活性光线来形成上述光固化部。

[0035] [21]一种半导体封装基板或印刷线路板的制造方法,其包括:将通过上述[17]或[18]所述的抗蚀剂图案的形成方法形成有抗蚀剂图案的基板进行蚀刻处理或镀敷处理来形成导体图案的工序。

[0036] [22]一种半导体封装基板或印刷线路板的制造方法,其包括:将通过上述[19]或[20]所述的抗蚀剂图案的形成方法形成有抗蚀剂图案的基板进行蚀刻处理或镀敷处理来形成导体图案的工序。

[0037] 发明效果

[0038] 根据本发明,能够提供一种可形成具有良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案,并且具有良好的解析度及密合性的感光性树脂组合物、感光性元件、抗蚀剂图案的形成方法及半导体封装基板或印刷线路板的制造方法。

附图说明

[0039] 图1是表示一实施方式所涉及的感光性元件的示意剖视图。

具体实施方式

[0040] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。然而,本发明并不限定于以下实施方式。

[0041] 在本说明书中,“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,只要达到该工序的预期作用,则也包含于本术语中。在本说明书中,关于“层”一词,当以俯视图观察时,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。在本说明书中,“(甲基)丙烯酸”是指“丙烯酸”及与其对应的“甲基丙烯酸”中的至少一种。关于(甲基)丙烯酸酯等其他类似表现也相同。

[0042] 在本说明书中,使用“~”所表示的数值范围表示将在“~”的前后所记载的数值分

别作为最小值及最大值而包含的范围。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可以替换为其他阶段的数值范围的上限值或下限值。并且,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中所示的值。

[0043] 在本说明书中,提及组合物中的各成分的量的情况下,组合物中存在多个相当于各成分的物质的情况下,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。

[0044] [感光性树脂组合物]

[0045] 本实施方式的感光性树脂组合物含有(A)成分:粘合剂聚合物、(B)成分:具有烯属不饱和键的光聚合性化合物及(C)成分:光聚合引发剂。上述感光性树脂组合物中每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度为大于0.0041且0.0130以下。

[0046] 本实施方式的感光性树脂组合物,作为必须成分含有上述(A)~(C)成分,每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度为大于0.0041且0.0130以下,由此可形成具有良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案,并且能够获得良好的解析度及密合性。

[0047] 本实施方式的感光性树脂组合物可以含有(D)成分:增感剂。并且,本实施方式的感光性树脂组合物可以含有(E)成分:供氢体。进而,本实施方式的感光性树脂组合物可以进一步含有上述(A)~(E)成分以外的其他成分。以下,对本实施方式的感光性树脂组合物中所使用的各成分进行更详细的说明。

[0048] ((A)成分:粘合剂聚合物)

[0049] 感光性树脂组合物包含(A)成分的1种或2种以上。作为(A)成分,例如可以举出丙烯酸系树脂、苯乙烯系树脂、环氧系树脂、酰胺系树脂、酰胺环氧系树脂、醇酸系树脂、及酚醛系树脂。(A)成分从进一步提高碱显影性的观点考虑,可以包含丙烯酸系树脂。

[0050] 丙烯酸系树脂例如具有源自(甲基)丙烯酸的结构单元,可以进一步具有源自(甲基)丙烯酸以外的其他的单体的结构单元。其他的单体可以为1种或2种以上。

[0051] 其他的单体例如可以包含(甲基)丙烯酸酯。作为(甲基)丙烯酸酯,可以举出(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸环烷基酯、(甲基)丙烯酸芳基酯等。

[0052] 其他的单体从提高碱显影性及剥离特性的观点考虑,可以包含(甲基)丙烯酸烷基酯。(甲基)丙烯酸烷基酯的烷基例如可以为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基或这些结构异构物,从进一步提高剥离特性的观点考虑,可以为碳原子数1~4的烷基。

[0053] 在其他的单体包含(甲基)丙烯酸烷基酯的情况下,(甲基)丙烯酸烷基酯的含量以构成(A)成分的单体的总量为基准,从剥离特性优异的观点考虑,可以为1质量%以上、2质量%以上、或3质量%以上,从解析度及密合性进一步提高的观点考虑,可以为80质量%以下、60质量%以下、或50质量%以下。

[0054] 其他的单体从进一步提高解析度及密合性的观点考虑,可以包含苯乙烯或苯乙烯衍生物。苯乙烯衍生物例如可以为乙烯甲苯、α-甲基苯乙烯等。

[0055] 在其他的单体包含苯乙烯或苯乙烯衍生物的情况下,苯乙烯及苯乙烯衍生物的含量以构成(A)成分的单体的总量为基准,从解析度进一步提高的观点考虑,可以为40质量%以上、45质量%以上、47质量%以上、或50质量%以上,从显影性的观点考虑,可以为90质

量%以下、85质量%以下、或80质量%以下。

[0056] 其他的单体从进一步提高解析度及密合性的观点考虑,可以包含(甲基)丙烯酸羟烷基酯。(甲基)丙烯酸羟烷基酯例如可以为(甲基)丙烯酸羟甲酯、(甲基)丙烯酸羟乙酯、(甲基)丙烯酸羟丙酯、(甲基)丙烯酸羟丁酯、(甲基)丙烯酸羟戊酯、(甲基)丙烯酸羟己酯等。并且,在(甲基)丙烯酸羟烷基酯单元中,烷基部的碳原子数为3以上的情况下,可以具有支链结构。作为(A)成分,通过使用具有源自(甲基)丙烯酸羟烷基酯的结构单元的丙烯酸系树脂,能够缩短最小显影时间并提高生产率,并且,能够提高包含感光性树脂组合物的感光层的层压性。

[0057] 其他的单体包含(甲基)丙烯酸羟烷基酯的情况下,(甲基)丙烯酸羟烷基酯的含量以构成(A)成分的单体的总量为基准,从分散性的观点考虑,可以为0.5质量%以上、0.75质量%以上、或1.0质量%以上,从吸水性的观点考虑,可以为20质量%以下、15质量%以下、或8质量%以下。

[0058] 并且,作为其他的单体,可以举出二丙酮丙烯酸酰胺等的丙烯酸酰胺、丙烯腈、乙烯基-正丁基醚等的乙烯醇的醚类、(甲基)丙烯酸烷基酯、甲基丙烯酸苄酯等的(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸四氢糠酯、(甲基)丙烯酸二甲基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸二乙基氨基乙基酯、(甲基)丙烯酸缩水甘油酯、2,2,2-(甲基)丙烯酸三氟乙酯、2,2,3,3-(甲基)丙烯酸四氟丙酯、α-溴基丙烯酸、α-氯丙烯酸、β-糠基(甲基)丙烯酸、β-苯乙烯(甲基)丙烯酸、马来酸、马来酸酐、马来酸单甲基、马来酸单乙基、马来酸单异丙基等的马来酸单酯、富马酸、桂皮酸、α-氰基桂皮酸、衣康酸、巴豆酸、丙炔酸等。

[0059] (A)成分的酸值从能够适当地显影的观点考虑,可以为100mgKOH/g以上、120mgKOH/g以上、140mgKOH/g以上、或150mgKOH/g以上,从感光性树脂组合物的固化物的密合性(耐显影液性)提高的观点考虑,可以为250mgKOH/g以下、240mgKOH/g以下、或230mgKOH/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。

[0060] (A)成分的酸值能够如下进行测定。首先,精确称量酸值的测定对象的粘合剂聚合物1g。向精确称量的粘合剂聚合物添加30g丙酮,将其均匀地溶解。接着,将作为指示剂的酚酞适当地添加到该溶液中,使用0.1N的氢氧化钾(KOH)水溶液进行滴定。通过算出中和测定对象的粘合剂聚合物的丙酮溶液所需的KOH的mg数,求出酸值。在将粘合剂聚合物与合成溶剂、稀释溶剂等混合而成的溶液作为测定对象的情况下,通过下式算出酸值。

[0061] 酸值=0.1×Vf×56.1/(Wp×I/100)

[0062] 式中,Vf表示KOH水溶液的滴定量(mL),Wp表示含有所测定的粘合剂聚合物的溶液的质量(g),I表示含有所测定的粘合剂聚合物的溶液中的不挥发成分的比例(质量%)。

[0063] 另外,在将粘合剂聚合物与合成溶剂、稀释溶剂等挥发成分混合的状态下进行调配的情况下,在精确称量之前预先在比挥发成分的沸点高10℃以上的温度下加热1~4小时,去除挥发成分之后也能够测定酸值。

[0064] (A)成分的重均分子量(Mw)从感光性树脂组合物的固化物的密合性(耐显影液性)优异的观点考虑,可以为10000以上、20000以上、或25000以上,从能够适当的显影的观点考虑,可以为100000以下、80000以下、或60000以下。(A)成分的分散度(Mw/Mn)例如可以为1.0以上或1.5以上,从密合性及解析度进一步提高的观点考虑,可以为3.0以下或2.5以下。

[0065] 重均分子量及分散度例如能够通过凝胶渗透色谱法(GPC)使用标准聚苯乙烯的校准曲线来测定。更具体而言,能够在实施例中所记载的条件下测定。另外,关于分子量低的化合物,在难以用上述的重均分子量的测定方法测定的情况下,也能够用其他方法测定分子量,算出其平均。

[0066] (A)成分的含量以感光性树脂组合物的固体成分的总量为基准,从膜的成形性优异的观点考虑,可以为20质量%以上、30质量%以上、或40质量%以上,从灵敏度及解析度进一步优异的观点考虑,可以为90质量%以下、80质量%以下、或65质量%以下。

[0067] ((B)成分:光聚合性化合物)

[0068] 感光性树脂组合物包含(B)成分的1种或2种以上。作为(B)成分,具有至少1个烯属不饱和键,若为可光聚合的化合物,则并无特别限定。(B)成分可以包含具有2以上通过自由基反应的反应基的多官能单体。从进一步提高碱显影性、解析度及固化后的剥离特性的观点考虑,(B)成分可以包含双酚A型(甲基)丙烯酸酯化合物。

[0069] 作为双酚A型(甲基)丙烯酸酯化合物,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)丙烯酰氧基五乙氧基)苯基)丙烷等)、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、2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基聚乙氧基聚丙氧基)苯基)丙烷等。从进一步提高解析度及剥离特性的观点考虑,(B)成分可以包含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)丙烯酰氧基五乙氧基)苯基)丙烷等)。

[0070] 作为可市售的双酚A型(甲基)丙烯酸酯,例如作为2,2-双(4-((甲基)丙烯酰氧基二丙氧基)苯基)丙烷,可以举出BPE-200(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造,产品名),作为乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯、可以举出BP-2EM(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.制造,产品名)、作为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.制造,产品名)及FA-321M(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制造,产品名)。这些双酚A型(甲基)丙烯酸酯可以单独使用1种或组合2种以上来使用。

[0071] 双酚A型(甲基)丙烯酸酯的含量以(B)成分的总量为基准,可以为40~98质量%、50~97质量%、60~95质量%或70~90质量%。当该含量为40质量%以上时,解析度、密合性及抗蚀剂麓部产生的抑制性变得更良好,当为98质量%以下时,显影时间适当地缩短,并且,更难以产生显影残渣。

[0072] 作为双酚型(甲基)丙烯酸酯以外的(B)成分,以固化物(固化膜)的挠性提高的观点来看,可以进一步包含在分子内具有(聚)氧亚乙基链及(聚)氧亚丙基链中的至少一个的聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯中的至少1种,并且,可以进一步包含在分子内具有(聚)氧亚乙基链及(聚)氧亚丙基链中的两者的聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯。作为上述聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯,例如可以举出FA-023M(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制造,产品名)、FA-024M(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制造,产品名)及NK ESTER HEMA-9P(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造,产品名)。这些可以单独使用1种或也可以组合2种以上来使用。

[0073] 聚亚烷基二醇二(甲基)丙烯酸酯的含量以(B)成分的总量为基准,可以为2~40质量%、3~30质量%或5~20质量%。

[0074] 作为上述以外的(B)成分,也可以使用壬基苯氧基聚乙烯氧基丙烯酸酯、邻苯二甲酸系化合物、(甲基)丙烯酸多元醇酯、(甲基)丙烯酸烷基酯等。其中,从平衡良好地提高解析度、密合性、抗蚀剂形状及固化后的剥离特性的观点考虑,(B)成分可以包含选自壬基苯氧基聚乙烯氧基丙烯酸酯及邻苯二甲酸系化合物中的至少1种。然而,这些化合物的折射率相对低,因此以提高解析度的观点来看,其含量以(B)成分的总量为基准,可以为5～50质量%、5～40质量%或10～30质量%。

[0075] 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三乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基四乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基五乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基六乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基七乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基八乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基九乙烯氧基丙烯酸酯、壬基苯氧基十乙烯氧基丙烯酸酯及壬基苯氧基十一乙烯氧基丙烯酸酯。

[0076] 作为邻苯二甲酸系化合物,例如可以举出γ-氯-β-羟基丙基-β'-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯、β-羟基乙基-β'-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯及β-羟基丙基-β'-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸酯,其中,可以为γ-氯-β-羟基丙基-β'-(甲基)丙烯酰氧基乙基-邻苯二甲酸。γ-氯-β-羟基丙基-β'-甲基丙烯酰基氧乙基-邻苯二甲酸酯作为FA-MECH(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制造,产品名)可市售。

[0077] 从灵敏度的提高及降低拖尾的观点考虑,(B)成分可以包含(甲基)丙烯酸多元醇。作为(甲基)丙烯酸多元醇酯,例如可以举出三羟甲基丙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚丁氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷聚丁氧基三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基乙烷聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚丁氧基三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、甘油聚乙氧基三(甲基)丙烯酸酯、甘油聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯、甘油聚丁氧基三(甲基)丙烯酸酯及甘油聚乙氧基聚丙氧基三(甲基)丙烯酸酯。

[0078] (B)成分的含量相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份优选设为20～60质量份,更优选设为30～55质量份,进一步优选设为35～50质量份。当(B)成分的含量为该范围时,感光性树脂组合物的解析度、密合性及抗蚀剂麓部产生性以外,光灵敏度及涂膜性变得更良好。

[0079] ((C)成分:光聚合引发剂)

[0080] 感光性树脂组合物可以包含(C)成分的1种或2种以上。作为(C)成分,可以举出六芳基双咪唑化合物;二苯甲酮、2-苄基-2-二甲基氨基-1-(4-吗啉苯基)-1-丁酮、2-(二甲基氨基)-2-[(4-甲基苯基)甲基]-1-[4-(4-吗啉基)苯基]-1-丁酮、4-(2-羟基乙氧基)苯基-2-(羟基-2-丙基)酮、2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉-丙酮-1等的芳香族酮;烷基蒽醌等的醌;安息香烷基醚等的安息香醚化合物;安息香、烷基安息香等的安息香化合物;苄基二甲基缩酮等的苄基衍生物;双(2,4,6-三甲基苯甲酰基)-苯基膦氧化物;双(2,6-二甲基苯甲酰基)-2,4,4-三甲基-戊基膦氧化物;(2,4,6-三甲基苯甲酰基)乙氧基苯基膦氧化物等。

[0081] (C)成分从容易获得优异的灵敏度、解析度及密合性的观点考虑,可以包含六芳基双咪唑化合物。六芳基双咪唑化合物的芳基可以为苯基等。键合于六芳基双咪唑化合物的芳基的氢原子可以被卤素原子(氯原子等)取代。

[0082] 六芳基双咪唑化合物可以为2,4,5-三芳基咪唑二聚物。作为2,4,5-三芳基咪唑二聚物,例如可以举出2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(邻氯苯基)-4,5-双-(间甲氧基苯基)咪唑二聚物、及2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物。六芳基双咪唑化合物从容易获得优异的灵敏度、解析度及密合性的观点考虑,可以包含2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物,可以包含2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-双咪唑。

[0083] 六芳基双咪唑化合物的含量从容易获得优异的灵敏度、解析度及密合性的观点考虑,以(C)成分的总量为基准,可以为90质量%以上、95质量%以上、或99质量%以上。(C)成分可以仅由六芳基双咪唑化合物组成。

[0084] (C)成分的含量从能够进一步提高灵敏度、解析度及密合性、并且容易形成具有更良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案的观点考虑,相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,可以为3.0质量份以上、4.0质量份以上、5.0质量份以上、或5.5质量份以上,且可以为10质量份以下、9.0质量份以下、8.5质量份以下、或8.0质量份以下。即,(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3.0~10质量份,可以为4.0~9.0质量份,可以为5.0~8.5质量份,可以为5.5~8.0质量份。尤其,通过将(C)成分的含量设为3.0质量份以上,能够进一步提高密合性。并且,通过将(C)成分的含量设为上述范围内,容易将感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度调整于超过0.0041且0.0130以下的范围内。进而,通过将(C)成分的含量设为上述范围内,容易获得适合于使用投影曝光方式形成抗蚀剂图案的感光性树脂组合物。

[0085] ((D)成分:增感剂)

[0086] 感光性树脂组合物可以包含(D)成分的1种或2种以上。(D)成分可以为光增感剂。作为(D)成分,例如可以举出二烷基氨基二苯甲酮化合物、吡唑啉化合物、蒽化合物、香豆素化合物、呫吨酮化合物、二苯乙烯化合物及三芳基胺化合物。

[0087] 作为吡唑啉化合物,例如可以举出1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯)-5-(4-甲氧基苯基)吡唑啉、1-苯基-3-(4-叔丁基苯乙烯)-5-(4-叔丁基苯基)吡唑啉及1-苯基-3-联苯-5-(4-叔丁基苯基)吡唑啉。作为蒽化合物,例如可以举出9,10-二丁氧基蒽及9,10-二苯基蒽。作为香豆素化合物,例如可以举出3-苯甲酰-7-二乙基氨基香豆素、7-二乙基氨基-4-甲基香豆素、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]溶血素-11-酮。

[0088] (D)成分从能够进一步提高灵敏度、解析度及密合性、并且容易形成具有更良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案的观点考虑,可以包含选自由二烷基氨基二苯甲酮化合物、吡唑啉化合物、蒽化合物及香豆素化合物组成的组中的至少一种,也可以包含选自由9,10-二丁氧基蒽、4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮、及1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯)-5-(4-甲氧基苯基)吡唑啉组成的组中的至少一种。并且,以405nm附近的曝光波长进行曝光的情况下,从进一步提高灵敏度、解析度及密合性的观点考虑,(D)成分可以包含选自由吡唑啉化合物及蒽化合物组成的组中的至少一种。

[0089] 感光性树脂组合物包含(D)成分的情况下,其含量从能够进一步提高灵敏度、解析

度及密合性、并且容易形成具有更良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案的观点考虑,相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,可以为0.01质量份以上、或0.02质量份以上,且可以为1.5质量份以下、1.0质量份以下、0.8质量份以下、0.5质量份以下、0.2质量份以下、0.1质量份以下、0.05质量份以下、或0.03质量份以下。尤其,通过将(D)成分的含量减少至上述上限值以下,存在能够使抗蚀剂形状更良好的倾向。并且,将(D)成分的含量设为0.03质量份以下的情况下,存在抗蚀剂的镀敷前的酸性脱脂处理耐性及抗蚀剂的镀敷液耐性进一步提高的倾向。并且,通过将(D)成分的含量设为上述范围内,容易将感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度调整于超过0.0041且0.0130以下的范围内。进而,通过将(D)成分的含量设为上述范围内,容易获得适合于使用投影曝光方式形成抗蚀剂图案的感光性树脂组合物。

[0090] 感光性树脂组合物包含(D)成分的情况下,(C)成分的含量与(D)成分的含量的质量比((C)成分的含量/(D)成分的含量)可以为40以上、50以上、80以上、100以上、150以上、或200以上,且可以为500以下、400以下、或300以下。通过将上述质量比设为上述范围内,存在能够进一步提高密合性的倾向。并且,通过将上述质量比设为上述范围内,容易将感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度调整于超过0.0041且0.0130以下的范围内。进而,通过将上述质量比设为上述范围内,存在容易获得适合于使用投影曝光方式形成抗蚀剂图案的感光性树脂组合物的倾向。

[0091] ((E)成分:供氢体)

[0092] 感光性树脂组合物可以包含(E)成分的1种或2种以上。(E)成分为供氢化合物。通过感光性树脂组合物包含(E)成分,感光性树脂组合物的灵敏度及解析度及密合性变得更良好,并且容易形成具有更良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案。

[0093] 作为(E)成分,例如可以举出双[4-(二甲基氨基)苯基]甲烷、双[4-(二乙基氨基)苯基]甲烷、N-苯基甘胺酸及无色结晶紫。这些可以单独使用1种或组合2种以上来使用。

[0094] 感光性树脂组合物包含(E)成分的情况下,其含量从相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份能够进一步提高灵敏度、解析度及密合性,并且容易形成具有更良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案的观点考虑,可以为0.3质量份以上、0.5质量份以上、0.55质量份以上、0.6质量份以上、0.7质量份以上、或0.75质量份以上,且可以为2质量份以下、1.5质量份以下、1.0质量份以下、或0.9质量份以下。尤其,通过将(E)成分的含量设为0.3质量份以上,能够进一步提高密合性。并且,通过提高(E)成分的含量,在低曝光量条件或比通常长时间的显影条件等的密合性不利的条件下,能够提高密合性。并且,当(E)成分的含量为2质量份以下时,能够进一步缩短抗蚀剂图案的剥离时间。

[0095] 感光性树脂组合物包含(E)成分的情况下,(C)成分及(E)成分的合计含量从能够进一步提高灵敏度、解析度及密合性、并且容易形成具有更良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案的观点考虑,相对于(A)成分及(B)成分的总量100质量份,可以为4.0质量份以上、5.0质量份以上、或6.0质量份以上,可以为12.0质量份以下、10.0质量份以下、或9.0质量份以下。通过将(C)成分及(E)成分的合计含量设为4.0质量份以上,能够进一步提高密合性。并且,通过将(C)成分及(E)成分的合计含量设为上述范围内,容易将感光性树脂组合物的、每1μm厚度的相对于波长365nm的光的吸光度调整于超过0.0041且0.0130以下的范围内。进而,通过将(C)成分及(E)成分的合计含量设为上述范围内,容易获得适合于使用投影曝光方式形

成抗蚀剂图案的感光性树脂组合物。

[0096] (杂环式化合物)

[0097] 本实施方式的感光性树脂组合物可以进一步含有杂环式化合物。由此,能够进一步提高感光性树脂组合物的解析度及密合性。作为杂环式化合物,例如可以举出5-羧基苯并三唑、5-氨基-1H-四唑。尤其,通过感光性树脂组合物含有5-羧基苯并三唑等的苯并三唑衍生物,能够提高从基板的抗蚀剂去除性。这些可以单独使用1种或组合2种以上来使用。

[0098] 感光性树脂组合物包含杂环式化合物的情况下,其含量以感光性树脂组合物的固体成分的总量为基准,可以为0.01～5.0质量%、0.03～3.0质量%、或0.1～1.5质量%。当杂环式化合物的含量为0.01质量%以上时,存在能够进一步提高解析度及密合性的倾向,当为5.0质量%以下时,存在能够缩短感光层的显影时间及剥离时间的倾向。

[0099] (聚合抑制剂)

[0100] 本实施方式的感光性树脂组合物可以进一步含有聚合抑制剂。由此,感光性树脂组合物的解析度为良好。并且,膜的温度稳定性提高。作为聚合抑制剂,例如可以举出叔丁基邻苯二酚、2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧基。尤其,在感光性树脂组合物含有2,2,6,6-四甲基-4-羟基哌啶-1-氧基(4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基)的情况下,能够提高包含感光性树脂组合物的感光层的层压性。这些可以单独使用1种或组合2种以上来使用。

[0101] 在感光性树脂组合物包含聚合抑制剂的情况下,其含量以感光性树脂组合物的固体成分的总量为基准,可以为0.001～1.0质量%、0.005～0.5质量%或0.01～0.1质量%。当聚合抑制剂的含量为0.001质量%以上时,能够进一步提高解析度,当为1.0质量%以下时,能够进一步提高灵敏度。

[0102] (其他成分)

[0103] 感光性树脂组合物根据需要也能够进一步含有其他成分。作为其他成分,例如可以举出在分子内具有至少1个可阳离子聚合的环状醚基的光聚合性化合物(氧杂环丁烷化合物等)、阳离子聚合引发剂、三溴苯基砜、光发色剂、热发色防止剂、增塑剂(对甲苯磺酰胺等)、硅烷偶联剂、颜料、染料(孔雀绿、钻石绿等)、填充剂、消泡剂、阻燃剂、稳定剂、密合性赋予剂、调平剂、剥离促进剂、抗氧化剂、香料、显像剂、热交联剂等。这些可以单独使用1种或组合2种以上来使用。其他成分的含量可以分别为0.01～20质量%左右。

[0104] 感光性树脂组合物为了提高感光性组合物的处理性或者调节粘度及保存稳定性,能够含有有机溶剂中的至少1种。作为有机溶剂,能够无特别限制地使用通常所使用的有机溶剂。作为有机溶剂,例如可以举出甲醇、乙醇、丙酮、甲基乙基酮、甲基溶纤剂、乙基溶纤剂、甲苯、N,N-二甲基甲酰胺、丙二醇单甲醚及这些混合溶剂。例如,能够作为将(A)成分、(B)成分及(C)成分溶解于有机溶剂且固体成分为30～60质量%左右的溶液(以下,称为“涂布液”)来使用。另外,固体成分是指从感光性树脂组合物的溶液去除挥发性成分而获得的残留的成分。

[0105] (吸光度)

[0106] 本实施方式的感光性树脂组合物的每1μm的相对于该厚度的波长365nm的光的吸光度为大于0.0041且0.0130以下。通过上述吸光度大于0.0041,能够提高灵敏度、解析度及密合性。并且,当上述吸光度为0.0130以下时,能够提高灵敏度、解析度及密合性,并且可形成具有良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案。上述吸光度从进一步提高灵敏度、解析度及密合

性的观点考虑,可以为0.0045以上、0.0050以上、0.0055以上、或0.0060以上,从进一步提高灵敏度、解析度及密合性并且使抗蚀剂形状更良好的观点考虑,可以为0.0120以下、0.0110以下、0.0100以下、0.0090以下、或0.0080以下。

[0107] 感光性树脂组合物的吸光度通过上述的(B)光聚合性化合物、(C)光聚合引发剂、(D)增感剂、(E)供氢体、及其他成分的种类及含量,能够适当调整。

[0108] 感光性树脂组合物的吸光度将感光性树脂组合物成膜来形成感光层,该感光层的吸光度例如能够使用U-3310型分光光度计(Hitachi High-Tech Corporation制造)等的紫外可见分光光度计,测定相对于波长365nm的光的吸光度。感光性树脂组合物的每1μm厚度的吸光度能够通过将在上述感光层所测定的吸光度,除以感光层的厚度(单位:μm)来求出。

[0109] [感光性元件]

[0110] 本实施方式的感光性元件具备支撑体及形成于该支撑体上的包含上述感光性树脂组合物的感光层。在使用本实施方式的感光性元件的情况下,将感光层层压于基板上之后,可以不剥离支撑体而进行曝光。感光性元件可以在感光层的与支撑体相反侧的面上具备保护层。并且,感光性元件可以在支撑体与感光层之间具备中间层。

[0111] 图1是一实施方式所涉及的感光性元件的示意剖视图。如图1中所示那样,感光性元件1具备支撑体2、设置于支撑体2上的感光层3及设置于感光层3的与支撑体2相反侧的保护层4。

[0112] (支撑体2)

[0113] 作为支撑体,能够使用聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等聚酯、聚丙烯、聚乙烯等聚烯烃等的具有耐热性及耐溶剂性的聚合物膜(支撑膜)。其中,从容易获得并且制造工序的操作性(尤其,耐热性、热收缩率、断裂强度)优异的观点来看,可以为PET膜。

[0114] 支撑体的雾度可以为0.01~1.0%或0.01~0.5%。当支撑体的雾度为0.01%以上时,存在容易制造支撑体本身的倾向,当为1.0%以下时,存在降低能够在抗蚀剂图案中产生的微小缺陷的倾向。在此,“雾度”是指浊度。本发明的雾度是指,根据JIS K 7105中规定的方法,使用市售的雾度计(浊度计)所测定的值。雾度例如可通过NDH-5000(NIPPON DENSHOKU INDUSTRIES Co.,LTD制造)等市售的浊度计来测定。

[0115] 支撑体中所包含的直径5μm以上的粒子等为5个/mm^2以下,并且可以为含有粒子的支撑体。由此,支撑体表面的润滑性提高,并且使曝光时的光散射的抑制平衡良好,能够提高解析度及密合性。粒子的平均粒径可以为5μm以下、1μm以下或0.1μm以下。另外,平均粒径的下限值并无特别限制,可以为0.001μm以上。

[0116] 作为这些支撑体而可市售的产品,例如可以举出在最外层含有粒子的3层结构的双轴取向PET膜的,“QS48”(TORAY INDUSTRIES,INC.)、“FB40”(TORAY INDUSTRIES,INC.)、“FS-31”(TORAY INDUSTRIES,INC.)、“HTF-01”(Teijin Film Solutions Limited)、以及在一个面上具有含有粒子的层的双层结构的双轴取向PET膜的,“A-1517”(TOYOBO CO.,LTD.)、“R705G”(Mitsubishi Chemical Corporation)等。

[0117] 支撑体的厚度可以为1~100μm、5~50μm或5~30μm。当厚度为1μm以上时,在剥离支撑体时能够抑制支撑体破裂,通过厚度为100μm以下,能够抑制解析度降低。

[0118] (中间层)

[0119] 感光性元件可以在上述支撑体与感光层之间具备中间层(未图示)。中间层可以为

具有气体阻隔性的阻挡层。通过具备这种中间层(阻挡层),能够减轻剥离支撑体进行曝光时伴随氧混入对感光层的不良影响。中间层可以为含有水溶性树脂的层。并且,中间层可以为含有水溶性树脂及碳原子数3以上的醇类的层,该情况下,即使中间层未含有剥离促进剂的情况下也能够从中间层顺利地剥离支撑体,由此在剥离支撑体之后隔着中间层曝光了感光层的情况下,能够抑制所形成的抗蚀剂图案的解析度的恶化。

[0120] 中间层为可以使用后述的本实施方式的中间层形成用树脂组合物所形成的层。本实施方式的中间层形成用树脂组合物可以含有水溶性树脂、碳原子数3以上的醇类及水。并且,中间层可以具有水溶性,也可以具有相对于显影液的溶解性。另外,以基于中间层能够进一步提高气体阻隔性的观点来看,支撑体与中间层的胶接力可以小于中间层与感光层的胶接力。即,可以说在从感光性元件剥离了支撑体的情况下,抑制了中间层及感光层的未意图的剥离。

[0121] 在此,“水溶性树脂”是指,相对于25℃的己烷100mL的溶解度为5g以下的树脂。该溶解度能够通过将25℃的己烷及所干燥的水溶性树脂混合,检查白浊的有无来算出。具体而言,分别准备在带磨砂玻璃栓且无色透明的玻璃容器中,加入干燥后的水溶性树脂A(g)及己烷(100mL-A)的混合液所获得的试样1、及仅加入100mL己烷所获得的试样2。接着,将玻璃容器内的试样充分摇动混合后,确认气泡已消失。确认后,立即在扩散日光或与其同等的光下,并排两个容器,比较试样1的溶液的状态及试样2的溶液的状态。比较试样1及试样2,将开始观察到试样1更浑浊或开始观察到固体成分的悬浮时的添加量A(g),设为相对于该水溶性树脂的25℃的己烷100mL的溶解度。

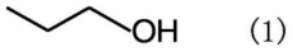
[0122] 作为水溶性树脂,例如可以举出聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、水溶性聚酰亚胺类等。从进一步提高中间层的气体阻隔性,且通过用于曝光的活性光线将所产生的自由基的失活进一步抑制的观点考虑,水溶性树脂可以包含聚乙烯醇。聚乙烯醇例如能够将聚合醋酸乙烯酯而获得的聚醋酸乙烯酯皂化来得到。在本实施方式所使用的聚乙烯醇的皂化度可以为50摩尔%以上、70摩尔%以上、或80摩尔%以上。另外,该皂化度的上限为100摩尔%。通过包含皂化度为50摩尔%以上的聚乙烯醇,存在能够进一步提高中间层的气体阻隔性,且进一步提高所形成的抗蚀剂图案的解析度的倾向。另外,本说明书的“皂化度”是指,根据日本工业规格中规定的JIS K 6726(1994)(聚乙烯醇的试验方法)所测定的值。

[0123] 上述聚乙烯醇可以并用与皂化度、粘度、聚合度、改性种等不同的2种以上。聚乙烯醇的平均聚合度可以为300～5000、300～3500、或300～2000。并且,上述水溶性树脂能够单独使用1种或组合2种以上来使用。水溶性树脂可以包含例如聚乙烯醇及聚乙烯吡咯烷酮。该情况下,聚乙烯醇及聚乙烯吡咯烷酮之间的质量比(PVA:PVP)可以为40:60～90:10、50:50～90:10、或60:40～90:10。

[0124] 本实施方式的中间层形成用树脂组合物的水溶性树脂的含量从提高气体阻隔性的观点考虑,相对于500质量份水、可以为50～300质量份、60～250质量份、70～200质量份、80～150质量份、或80～125质量份。

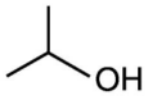
[0125] 碳原子数3以上的醇类可以为一元醇类,也可以为多元醇类,(后述的多元醇化合物的增塑剂除外)。碳原子数3以上的醇类的碳原子数是指该醇类的碳原子数之和,可以为10以下、8以下、7以下、6以下、或5以下。碳原子数3以上的醇类可以含有选自由下述化学式(1)～(3)所表示的化合物及下述通式(4)所表示的化合物组成的组中的至少1种。通过含有

这些碳原子数3以上的醇类,能够进一步提高中间层与支撑体的剥离性。

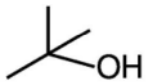


(1)

[0126]

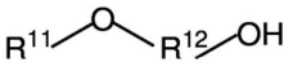


(2)



(3)

[0127]



(4)

[0128] 通式(4)中,R^{11}表示烷基,R^{12}表示亚烷基。并且,R^{11}的基及R^{12}的基的碳原子数之和为3以上。并且,R^{11}的基与R^{12}的基的碳原子数之和,从与水的亲和性进一步提高的观点考虑,可以为10以下、8以下、7以下、6以下、或5以下。R^{11}所表示的烷基可以为碳原子数1～4的烷基,R^{12}所表示的亚烷基可以为碳原子数1～3的亚烷基。另外,R^{11}所表示的烷基及R^{12}所表示的亚烷基可以分别具有取代基,可以不具有取代基。在具有取代基的情况下,将R^{11}的基的碳原子数及R^{12}的基的碳原子数设为分别包含取代基的碳原子数的基。并且,通式(4)所表示的碳原子数3以上的醇类可以为2-丁氧基-乙醇或1-甲氧基-2-丙醇。

[0129] 上述碳原子数3以上的醇类可以单独使用1种或组合2种以上来使用。并且,碳原子数3以上的醇类相对于20℃的水的溶解度从能够进一步抑制中间层的层分离的观点考虑,可以为300mL/水100mL以上、500mL/水100mL以上、或1000mL/水100mL以上。

[0130] 本说明书的“碳原子数3以上的醇类相对于20℃的水的溶解度”是指,能够通过将该醇类及20℃的水混合,检查白浊的有无来算出。具体而言,分别准备在带磨砂玻璃栓且无色透明的玻璃容器中,加入AmL该醇类及(100-A)mL水的混合液所获得的试样3、及仅加入水(100mL)所获得的试样4。接着,将玻璃容器内的试样3及试样4分别充分摇动混合后,确认气泡已消失。确认后,立即在扩散日光或与其同等的光下,并排两个容器,比较试样3内的溶液的状态及试样4内的溶液的状态。比较试样3及试样4,将观察到试样3更浑浊时的该醇类的添加量AmL,设为该醇类相对于20℃的水的溶解度。

[0131] 本实施方式的中间层形成用树脂组合物的碳原子数3以上的醇类的含量相对于500质量份水可以为100～500质量份、110～480质量份、120～460质量份、125～440质量份、125～420质量份、或125～400质量份。当该含量为100质量份以上时,存在所形成的中间层与支撑体的剥离性提高的倾向,当为500质量份以下时,存在水溶性树脂的溶解性提高,中间层容易形成的倾向。

[0132] 本实施方式的中间层的碳原子数3以上的醇类的含量将中间层的总量(形成中间层的中间层形成用树脂组合物的固体成分总量)作为基准,可以为超过0质量%且2.0质量%以下、0.001～2.0质量%、或0.005～1.0质量%。当该含量为2.0质量%以下时,存在能够抑制后续工序中的醇类的扩散的倾向,当超过0质量%时,存在中间层与支撑体的剥离性提高的倾向,当为0.001质量%以上时,存在中间层与支撑体的剥离性进一步提高的倾向。

[0133] 本实施方式的中间层形成用树脂组合物可以含有碳原子数小于3的醇类。在含有碳原子数小于3的醇类的情况下,其含量相对于500质量份水可以为125～375质量份、或150～325质量份。当该含量为125质量份以上时,存在水溶性树脂的溶解性提高,且中间层容易

形成的倾向,当为375质量份以下时,存在所形成的中间层与支撑体的剥离性提高的倾向。并且,本实施方式的中间层的碳原子数小于3的醇类的含量以中间层与支撑体的剥离性提高的观点来看,将中间层的醇类的总量作为基准,可以为0.1～10质量%,或相对于中间层的碳原子数3以上的醇类的总量100质量份可以为0.1～10质量份。

[0134] 并且,本实施方式的中间层形成用树脂组合物在不妨碍本发明的效果的范围内,可以含有增塑剂、表面活性剂等的公知的添加剂。并且,在不损害本发明的效果的范围内可以含有剥离促进剂。

[0135] 作为增塑剂,例如以提高延伸性的观点来看,能够含有多元醇化合物。例如可以举出丙三醇、二丙三醇、三丙三醇等的丙三醇类、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、聚丙二醇等的(聚)亚烷基二醇类、三羟甲基丙烷等。这些增塑剂能够单独使用1种或组合2种以上来使用。

[0136] 本实施方式的感光性元件的中间层例如能够在支撑体上涂布本实施方式的中间层形成用树脂组合物进行干燥来形成。

[0137] 中间层的厚度并无特别限定。中间层的厚度从中间层的去除容易度的观点考虑,可以为12μm以下、10μm以下、8μm以下、7μm以下、或6μm以下。并且,中间层的厚度从中间层的形成容易度及解析度的观点考虑,可以为1.0μm以上、1.5μm以上、2μm以上、3μm以上、或4μm以上。

[0138] 另外,本实施方式的中间层可以具有感光性,但其感光性比感光层的感光性低。并且,中间层可以不具有感光性。在中间层不具有感光性的情况下,存在感光层的光灵敏度稳定性进一步提高的倾向。另外,“感光性”是指,例如,曝光感光层,并根据需要进行曝光后的加热处理,接着,在使用用于去除感光层的未固化部的显影液对感光层进行了显影的情况下,能够形成抗蚀剂图案。

[0139] (感光层3)

[0140] 感光层3为使用上述的感光性树脂组合物所形成的层。感光层3的干燥后(感光性树脂组合物含有有机溶剂的情况下挥发了有机溶剂之后)的厚度能够根据用途适当选择,干燥后的厚度可以为1～100μm、3～50μm、5～40μm、或10～30μm。当感光层的厚度为1μm以上时,工业上的涂覆变得容易,生产率提高,当为100μm以下时,密合性及解析度进一步提高。

[0141] (保护层4)

[0142] 感光性元件可以为具有耐热性及耐溶剂性的聚合物膜。作为保护层,可以使用感光层与保护层之间的胶接力小于感光层与支撑体之间的胶接力的膜,并且,也可以使用低鱼眼的膜。具体而言,例如可以举出能够作为上述的支撑体来使用。从感光层的剥离性的观点来看,可以为聚乙烯膜。保护层的厚度根据用途而不同,但可以为1～100μm左右。

[0143] [感光性元件的制造方法]

[0144] 感光性元件例如能够如下制造。感光性元件能够用包括制备上述的感光性树脂组合物的涂布液的工序、将涂布液涂布于支撑体上来形成涂布层的工序、及干燥涂布层来形成感光层的工序的制造方法来制造。涂布液在支撑体上的涂布能够通过例如辊涂、逗号涂布、凹版涂布、气刀刮涂、模涂、棒涂等的公知的方法来进行。

[0145] 只要能够从涂布层去除有机溶剂中的至少一部分,则涂布层的干燥并无特别限制。干燥例如可以在70～150℃下进行5～30分钟左右。从防止后续的工序中的有机溶剂的

扩散的观点考虑,干燥之后感光层中的残留有机溶剂量可以为2质量%以下。

[0146] 由于感光性元件的感光层为使用上述感光性树脂组合物所形成的层,因此可以为每1μm的该厚度的相对于波长365nm的光的吸光度大于0.0041且0.0130以下。通过上述吸光度大于0.0041,能够提高灵敏度、解析度及密合性。并且,当上述吸光度为0.0130以下时,能够提高灵敏度、解析度及密合性,并且可形成具有良好的抗蚀剂形状的抗蚀剂图案。上述吸光度从进一步提高灵敏度、解析度及密合性的观点考虑,可以为0.0045以上、0.0050以上、0.0055以上、或0.0060以上,从进一步提高灵敏度、解析度及密合性并且使抗蚀剂形状更良好的观点考虑,可以为0.0120以下、0.0110以下、0.0100以下、0.0090以下、或0.0080以下。

[0147] 感光性元件例如能够适当地在后述的抗蚀剂图案的形成方法中使用。其中,以解析度的观点来看,适合应用于通过镀敷处理来形成导体图案的制造方法中。并且,上述感光性元件在使用投影曝光方式来形成抗蚀剂图案时能够适当地使用。

[0148] [抗蚀剂图案的形成方法]

[0149] 本实施方式的抗蚀剂图案的形成方法具有:将包含上述感光性树脂组合物的感光层或上述感光性元件的感光层层叠于基板上的感光层形成工序;向感光层的规定部分照射活性光线来形成光固化部的曝光工序;及将感光层的规定部分以外的区域从基板上去除的显影工序。抗蚀剂图案的形成方法根据需要也可以具有其他工序。另外,抗蚀剂图案也称为感光性树脂组合物的光固化物图案、凸版图案。并且,抗蚀剂图案的形成方法也称为带抗蚀剂图案的基板的制造方法。

[0150] (感光层形成工序)

[0151] 作为在基板上形成感光层的方法,例如可以涂布及干燥感光性树脂组合物或从感光性元件去除了保护层之后加热感光性元件的感光层并且压接于上述基板。在使用了感光性元件的情况下,可获得由基板、感光层及支撑体构成,且这些依次层叠而成的层叠体。另外,在感光性元件具备中间层的情况下,成为在感光层与支撑体之间配置有中间层的状态。作为基板并无特别限制,但通常可以使用具备绝缘层及形成于绝缘层上的导体层的电路形成用基板、金属掩模制造用金属基材或合金基材等芯片焊盘(die pad)(引线框用基材)等。

[0152] 从进一步提高解析度的观点考虑,基板的表面粗糙度(Sa)可以为1～200nm、或3～100nm。当Sa为3～100nm时,能够抑制基于基板表面的凹凸的光晕,解析度进一步提高。

[0153] 在使用了感光性元件的情况下,压接时的感光层及/或基板的加热可以在70～130℃的温度下进行。压接可以在0.1～1.0MPa左右(1～10kgf/cm^{2}左右)的压力下进行,但这些条件可以根据需要适当选择。另外,若将感光层加热到70～130℃,则无需预先对基板进行预热处理,但为了进一步提高密合性及追随性,也能够进行基板的预热处理。

[0154] (曝光工序)

[0155] 曝光工序中,通过向形成于基板上的感光层的至少一部分照射活性光线,照射了活性光线的部分光固化,形成潜影。此时,在存在于感光层上的支撑体相对于活性光线为透过性的情况下,能够通过支撑体照射活性光线,但在支撑体为遮光性的情况下,去除了支撑体之后向感光层照射活性光线。另外,在感光层与支撑体之间设置有中间层的情况下,仅去除支撑体,中间层残留于感光层。该情况下,隔着中间层通过活性光线曝光感光层。

[0156] 作为曝光方法,可以举出隔着称为原图的负片或正掩模图案以图像状照射活性光线的方法(掩模曝光法)。并且,可以采用通过投影曝光法以图像状照射活性光线的方法。本

实施方式所涉及的抗蚀剂图案的形成方法中,优选为通过投影曝光方式照射活性光线来形成光固化部。并且,作为曝光方法可以使用接触曝光法、直描曝光方式等。

[0157] 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、高压水银灯、超高压水银灯、氙灯、氩气激光等气体激光、YAG激光等固体激光、半导体激光、LED等紫外线、有效放射可见光的光源。活性光线的波长可以在340nm～430nm的范围内,也可以在355nm～375nm的范围内。

[0158] 并且,以提高图案形成性的观点来看,可以在曝光后,使用加热板、干燥机等进行曝光后加热(PEB:Post Exposure Bake)。加热条件并无特别限制,但可以在60～120℃、或70～110℃的温度下,进行15秒钟～5分钟、或30秒钟～3分钟。

[0159] (显影工序)

[0160] 显影工序中,感光层的光固化部以外的至少一部分从基板上被去除,由此抗蚀剂图案形成于基板上。在感光层上存在支撑体的情况下,去除支撑体之后进行上述光固化部以外的区域(也称为未曝光部分)的去除(显影)。在存在中间层,且中间层为水溶性的情况下,可以在水洗去除中间层之后,将上述光固化部以外的未固化部通过显影液去除,中间层相对于显影液具有溶解性的情况下,可以将上述光固化部以外的未固化部和中间层通过显影液去除。显影方法为湿式显影及干式显影,可以广泛使用湿式显影。

[0161] 在基于湿式显影的情况下,使用对应于感光性树脂组合物的显影液,通过公知的显影方法进行显影。作为显影方法,可以举出使用了浸渍方式、旋覆浸没方式、喷雾方式、刷光、拍击、刷洗、摇动浸渍等的方法,从提高解析度的观点考虑,可以使用高压喷雾方式。也可以组合这些2种以上的方法来进行显影。

[0162] 显影液的构成可以根据感光性树脂组合物的构成适当选择。例如可以举出碱性水溶液及有机溶剂显影液。

[0163] 从安全且稳定,操作性良好的观点考虑,作为显影液,可以使用碱性水溶液。作为碱性水溶液的盐基,可以使用锂、钠或钾的氢氧化物等氢氧化碱;锂、钠、钾或铵的碳酸盐或碳酸氢盐等碳酸碱;磷酸钾、磷酸钠等碱金属磷酸盐;吡咯啉酸钠、吡咯啉酸钾等碱金属吡咯啉酸盐;硼砂、偏硅酸钠、氢氧化四甲铵、乙醇胺、乙二胺、二亚乙三胺、2-氨基-2-羟基甲基-1,3-丙二醇、1,3-二氨基丙醇-2、吗啉等。

[0164] 作为用于显影的碱性水溶液,能够使用0.1～5质量%碳酸钠的稀释溶液、0.1～5质量%碳酸钾的稀释溶液、0.1～5质量%氢氧化钠的稀释溶液、0.1～5质量%四硼酸钠的稀释溶液等。用于显影的碱性水溶液的pH可以设为9～11的范围,其温度能够根据感光层的碱显影性来调节。

[0165] 碱性水溶液中例如可以混合表面活性剂、消泡剂、用于促进显影的少量的有机溶剂等。另外,作为用于碱性水溶液的有机溶剂,例如可以举出丙酮、乙酸乙酯、具有碳原子数1～4的烷氧基的烷氧基乙醇、乙醇、异丙醇、丁醇、二乙二醇单甲醚、二乙二醇单乙醚及二乙二醇单丁醚。

[0166] 作为用于有机溶剂显影液的有机溶剂,例如可以举出1,1,1-三氯乙烷、N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺、环己酮、甲基异丁基酮及γ-丁内酯。为了防止起火,可以在这些有机溶剂中添加水,使其在1～20质量%的范围内来作为有机溶剂显影液。

[0167] 在本实施方式的抗蚀剂图案的形成方法中,可以包括:在显影工序中去除了未固

化部分之后,根据需要在60～250℃左右下进行加热或0.2～10J/cm^2左右的曝光,由此进一步固化抗蚀剂图案的工序。

[0168] [半导体封装基板或印刷线路板的制造方法]

[0169] 本实施方式的半导体封装基板或印刷线路板的制造方法包括:将通过上述抗蚀剂图案的形成方法形成有抗蚀剂图案的基板进行蚀刻处理或镀敷处理来形成导体图案的工序。半导体封装基板或印刷线路板的制造方法根据需要也可以包括抗蚀剂图案去除工序等的其他工序。

[0170] 在镀敷处理中,将形成于基板上的抗蚀剂图案作为掩模,在设置于基板上的导体层进行镀敷处理。在镀敷处理之后,可以通过后述的抗蚀剂图案的去除来去除抗蚀剂,进一步将被该抗蚀剂所覆盖的导体层进行蚀刻来形成导体图案。

[0171] 作为镀敷处理的方法可以为电解镀敷处理,也可以为无电解镀敷处理。在蚀刻处理中,将形成于基板上的抗蚀剂图案作为掩模,蚀刻去除设置于基板上的导体层来形成导体图案。蚀刻处理的方法可以根据要去除的导体层适当选择。作为蚀刻液,例如可以举出氯化铜溶液、氯化铁溶液、碱蚀刻溶液、过氧化氢系蚀刻液等。

[0172] 在上述蚀刻处理或镀敷处理之后,可以去除基板上的抗蚀剂图案。抗蚀剂图案的去除例如能够通过比在上述显影工序中所使用的碱性水溶液更强碱性的水溶液来剥离。作为该强碱性的水溶液,例如,可以使用胺系剥离液(15体积%R-100S+8体积%R-101水溶液(MITSUBISHI GAS CHEMICAL COMPANY,INC.制造))。并且,作为该强碱性的水溶液,可以使用1～10质量%氢氧化钠水溶液、1～10质量%氢氧化钾水溶液等。

[0173] 在实施镀敷处理之后去除了抗蚀剂图案的情况下,进一步通过蚀刻处理将被抗蚀剂所覆盖的导体层进行蚀刻来形成导体图案,由此能够制造所期望的半导体封装基板及印刷线路板。此时的蚀刻处理的方法可以根据要去除的导体层适当选择。例如能够应用上述蚀刻液。

[0174] 本实施方式所涉及的半导体封装基板或印刷线路板的制造方法不仅在单层的半导体封装基板或印刷线路板,也可以在多层的半导体封装基板或印刷线路板的制造中应用,并且,也可以在具有小径通孔的半导体封装基板或印刷线路板等的制造中应用。

[0175] 实施例

[0176] 以下,通过实施例对本发明进一步进行具体说明,但本发明并不限定于这些实施例。

[0177] ＜粘合剂聚合物A-1的合成＞

[0178] 混合聚合性单体(单体)的甲基丙烯酸270g、苯乙烯500g、甲基丙烯酸苄酯200g、及2-甲基丙烯酸羟乙酯30g、以及偶氮双异丁腈9g,制备了溶液(a)。并且,在1-甲氧基-2-丙醇160g及甲苯120g的混合液中混合偶氮双异丁腈1.4g,制备了溶液(b)。在具备了搅拌机、回流冷凝器、温度计、滴液漏斗及氮气引入管的烧瓶中,投入了1-甲氧基-2-丙醇450g及甲苯380g的混合液之后,向烧瓶内吹入氮气并且进行搅拌,使其升温至80℃。在烧瓶内的上述混合液中,以恒定的滴加速度将上述溶液(a)经4小时滴加之后,在80℃下搅拌了2小时。接着,在烧瓶内的溶液中,以恒定的滴加速度将上述溶液(b)经10分钟滴加之后,将烧瓶内的溶液在80℃下搅拌了3小时。进而,将烧瓶内的溶液经30分钟升温至90℃,在90℃下保温6小时之后,停止搅拌,冷却至室温(25℃),获得粘合剂聚合物A-1的溶液。粘合剂聚合物A-1的溶液

的不挥发成分(固体成分)为49质量%。将粘合剂聚合物A-1的重均分子量(Mw)示于表1。

[0179] ＜粘合剂聚合物A-2的合成＞

[0180] 混合聚合性单体(单体)的甲基丙烯酸270g、苯乙烯450g、甲基丙烯酸苄酯230g、及甲基丙烯酸甲酯50g、以及偶氮双异丁腈6g,制备了溶液(a)。并且,在1-甲氧基-2-丙醇180g及甲苯150g的混合液中混合偶氮双异丁腈1.4g,制备了溶液(b)。在具备了搅拌机、回流冷凝器、温度计、滴液漏斗及氮气引入管的烧瓶中,投入了1-甲氧基-2-丙醇400g及甲苯340g的混合液之后,向烧瓶内吹入氮气并且进行搅拌,使其升温至80℃。在烧瓶内的上述混合液中,以恒定的滴加速度将上述溶液(a)经4小时滴加之后,在80℃下搅拌了2小时。接着,在烧瓶内的溶液中,以恒定的滴加速度将上述溶液(b)经10分钟滴加之后,将烧瓶内的溶液在80℃下搅拌了3小时。进而,将烧瓶内的溶液经30分钟升温至90℃,在90℃下保温6小时之后,停止搅拌,冷却至室温(25℃),获得粘合剂聚合物A-2的溶液。粘合剂聚合物A-2的溶液的不挥发成分(固体成分)为49质量%。将粘合剂聚合物A-2的重均分子量(Mw)示于表1。

[0181] 另外,重均分子量通过凝胶渗透色谱法(GPC)进行测定,并且使用标准聚苯乙烯的校准曲线进行换算,由此导出。GPC的条件为如以下所示。

[0182] (GPC条件)

[0183] 管柱:连接Gelpack GL-R440、Gelpack GL-R450及Gelpack GL-R400M(以上,Showa Denko Materials Co.,Ltd.)

[0184] 洗脱液:四氢呋喃

[0185] 测定温度:40℃

[0186] 流量:2.05mL/分

[0187] 检测器:日立L-2490型RI(Hitachi,Ltd.)

[0188] [表1]

[0189]

	粘合剂聚合物	
	A-1	A-2
甲基丙烯酸	27	27
苯乙烯	50	45
甲基丙烯酸苄酯	20	23
2-甲基丙烯酸羟乙酯	3	-
甲基丙烯酸甲酯	-	5
重均分子量	35000	50000

[0190] [实施例1～14及比较例1～5]

[0191] ＜感光性树脂组合物的制备＞

[0192] 以下述表2～表4中所示的调配量(质量份),通过将(A)粘合剂聚合物与(B)光聚合性化合物、(C)光聚合引发剂、(D)增感剂、(E)供氢体、其他成分及溶剂进行混合,分别制备了实施例及比较例的感光性树脂组合物。另外,表2～表4中所示的溶剂以外的成分的调配量为不挥发成分的质量(固体成分量)。并且,也将后述的评价的评价结果示于表2～表4。

[0193] ((A)成分:粘合剂聚合物)

[0194] 使用了用上述方法所合成的粘合剂聚合物A-1～A-2。

[0195] ((B)成分:光聚合性化合物)

[0196] B-1:2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基五乙氧基)苯基)丙烷(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制造,产品名:FA-321M、EO基数:10(平均值))

[0197] B-2:(PO)(EO)(PO)改性聚乙二醇二甲基丙烯酸酯(Showa Denko Materials Co.,Ltd.制造,产品名:FA-024M、EO基数:6(平均值)、PO基数:12(平均值))

[0198] B-3:乙氧基化双酚A二甲基丙烯酸酯(EO基数:2.6(平均值))(Kyoeisha Chemical Co.,Ltd.制造,产品名:BP-2EM)

[0199] B-4:2,2-双(4-(甲基丙烯酰氧基聚乙氧基)苯基)丙烷(Shin-Nakamura Chemical Co.,Ltd.制造,产品名:BPE-200、EO基数:4(平均值))

[0200] B-5:EO改性二季戊四醇六丙烯酸酯(Nippon Kayaku Co.,Ltd.制造,产品名:DPEA-12)

[0201] ((C)成分:光聚合引发剂)

[0202] C-1:2,2'-双(2-氯苯基)-4,4',5,5'-四苯基-1,2'-双咪唑(Hodogaya Chemical Co.,Ltd.制造,产品名:B-CIM)

[0203] ((D)成分:增感剂)

[0204] D-1:1-苯基-3-(4-甲氧基苯乙烯)-5-(4-甲氧基苯基)-吡唑啉

[0205] D-2:9,10-二丁氧基蒽(Kawasaki Kasei Chemicals Ltd.制造,产品名:DBA)

[0206] D-3:4,4'-双(二乙基氨基)二苯甲酮(HODOGAYA CHEMICAL CO.,LTD.制造,产品名:EAB)

[0207] ((E)成分:供氢体)

[0208] E-1:无色结晶紫(YAMADA CHEMICAL CO.,LTD.制造)

[0209] (其他成分)

[0210] F-1:孔雀绿(OSAKA ORGANIC CHEMICAL INDUSTRY LTD.制造)(染料)

[0211] F-2:叔丁基邻苯二酚(FUJIFILM Wako Pure Chemical Corporation制造)(聚合抑制剂)

[0212] F-3:4-羟基-2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧基(ADEKA CORPORATION制造,产品名:LA-7RD)

[0213] F-4:苯并三唑衍生物(SANWA KASEI CORP.制造,产品名:SF-808H)(杂环式化合物)

[0214] <不具有中间层的感光性元件(实施例1～4、6、8～14及比较例1～5)的制作>

[0215] 将感光性树脂组合物的溶液均匀地涂布于下述表2～表4中所示的支撑体上。之后,用90℃的热风对流干燥机干燥10分钟,干燥后形成了具有下述表2～表4中所示的厚度的感光层。接着,在感光层上层叠聚乙烯膜(Tamapoly CO.,LTD.制造,产品名"NF-15A")作为保护层,获得感光性元件。

[0216] <具有中间层的感光性元件(实施例5及7)的制作>

[0217] 在室温下将60质量份聚乙烯醇(Kuraray Co.,Ltd.制造,产品名:PVA-205、皂化度=87摩尔%)、40质量份聚乙烯吡咯烷酮(NIPPON SHOKUBAI CO.,LTD.制造,产品名:K-30)缓慢加入到500质量份水及250质量份1-丙醇中进行了混合。将混合液加热至90℃搅拌1小时,冷却至室温,获得了中间层形成用树脂组合物。接着,在下述表2中所示的支撑体上厚度

均匀地涂布中间层形成用树脂组合物,用95℃的热风对流干燥机干燥10分钟,形成了干燥后的厚度为5μm的中间层。接着,将感光性树脂组合物的溶液均匀地涂布于上述中间层上。之后,用90℃的热风对流干燥机干燥10分钟,干燥后形成了具有下述表2～表4中所示的厚度的感光层。接着,在感光层上层叠聚乙烯膜(Tamapoly CO.,LTD.制造,产品名“NF-15A”)作为保护层,获得感光性元件。

[0218] (支撑体)

[0219] FS-31:在与涂布感光性树脂组合物的一侧的相反的一面具有抗静电层的,在表面和背面具有含有微粒子的层的3层结构的双轴取向聚对苯二甲酸乙二酯膜(TORAY INDUSTRIES,INC.制造,产品名“FS-31”、厚度:16μm、直径5μm以上的粒子等的个数:0个/mm^2、雾度:0.4%)FB40:在表面和背面具有含有微粒子的层的3层结构的双轴取向聚对苯二甲酸乙二酯膜(TORAY INDUSTRIES,INC.制造,产品名“FB40”、厚度:16μm、直径5μm以上的粒子等的个数:1个/mm^2、雾度:0.7%)

[0220] R705G:在与涂布感光性树脂组合物的一侧的相反的一面具有抗静电层的、在涂布感光性树脂组合物的一侧的相反的一面含有微粒子的双层结构的双轴取向聚对苯二甲酸乙二酯膜(Mitsubishi Chemical Corporation制造,产品名“R705G”、厚度:16μm、直径5μm以上的粒子等的个数:0个/mm^2、雾度:0.4%)

[0221] ＜吸光度及透光率的测定＞

[0222] 在载玻片(Matsunami Glass Ind.,Ltd.制造,白色载玻片切割No.1S1126)表面层压(层叠)了感光性元件。剥离保护层并且使感光性元件的感光层与载玻片表面接触,使用110℃的热辊,在0.4MPa的压接压力、1.0m/分的辊速度下进行层压。在载玻片上层叠了感光层之后剥离了支撑体。在支撑体上设置有中间层的情况下,剥离了支撑体及中间层这两者。在无法从感光层剥离中间层的情况下,另行制作未设置由该感光层及支撑体构成的中间层的感光性元件,用所述的方法在载玻片层叠感光层,而测定了吸光度及透光率。感光层的吸光度及透光率使用U-3310型分光光度计(Hitachi High-Tech Corporation制造),在波长范围:330～700nm、扫描速度:300nm/分、扫描间隔:0.50nm、狭缝宽度:2nm的测定条件下,进行了测定。基线测定作为参考及样品使用未处理的载玻片来进行。在样品侧支架上设置层叠了感光层的载玻片,参考侧支架上设置未处理的载玻片来进行了测定。根据所获得的吸收光谱,记录曝光波长(365nm)的吸光度及透光率,作为感光层的吸光度及透光率。并且,通过将该感光层的吸光度除以感光层的厚度,求出每1μm厚度的吸光度。

[0223] ＜层叠体的制作＞

[0224] 将在聚对苯二甲酸乙二酯膜上溅射了铜的基板(表面粗糙度Sa:3nm、GEOMATEC Co.,Ltd.制造,在厚度125μm的聚对苯二甲酸乙二酯膜(TOYOBO CO.,LTD.制造,产品名:A4160)的平坦面侧表面上将厚度10nm的钛用溅射成膜,进一步在钛的表面将厚度100nm的铜用溅射成膜的膜)加热至80℃,并在基板的铜表面层压(层叠)了感光性元件。剥离保护层并且使感光性元件的感光层与铜基板的铜表面接触,使用110℃的热辊,在0.4MPa的压接压力、1.0m/分的辊速度下进行层压。由此,获得了基板、感光层及支撑体依次层叠的层叠体、或基板、感光层、中间层及支撑体依次层叠的层叠体。所获得的层叠体用作以下所示的试验的试验片。

[0225] ＜最小显影时间的测定＞

[0226] 从试验片剥离支撑体,使感光层露出,将30℃的1质量%碳酸钠水溶液进行了喷雾。测量完全去除感光层为止的时间,并将其作为最小显影时间。

[0227] ＜解析度及密合性的评价＞

[0228] 在试验片的支撑体上作为解析度及密合性评价用负片配置铬玻璃(Glass chromium)型曝光工具(Phototool)(解析度负片:具有线宽度/空间宽度为3x/x及(x:1.0～18.0(0.5增量)、单位:μm)的配线图案的片,密合性负片:具有线宽度/空间宽度为x/3x及x/x(x:1.0～18.0(0.5增量)、单位:μm)的配线图案的片),并且使用将超高压水银灯(365nm)作为光源的投影曝光装置(USHIO INC.制造,产品名“UX-2240-SM-XJ01”),以规定能量曝光了感光层。曝光后,剥离支撑体,使感光层露出,将30℃的1质量%碳酸钠水溶液以最小显影时间的2倍的时间进行喷雾,去除了未曝光部分(显影处理)。然而,在实施例5及实施例7中,通过具备具有气体阻隔性的中间层,能够减少由空气中的氧对自由基聚合阻碍引起的光固化反应进行的抑制,由此为了不通过支撑体进行曝光来形成优异的抗蚀剂图案,剥离支撑体之后,在中间层上配置曝光工具来进行了曝光。

[0229] 显影处理之后,通过空间部分(未曝光部分)干净地被去除并且线部分没有发生歪曲、蛇行及欠缺地形成(曝光部分)的抗蚀剂图案中的最小的线宽度/空间宽度的值,评价了解析度及密合性。此时,作为解析度(3x/x)及密合性(x/3x)记录了将密合性负片图案(x/x)的线宽度/空间宽度＝10μm/10μm的抗蚀剂线宽度为10.0μm的曝光量作为上述规定能量所评价的线宽度/空间宽度的值。该数值越小,表示解析度及密合性越良好。

[0230] ＜抗蚀剂形状的评价＞

[0231] 关于显影处理后的抗蚀剂图案中、线宽度/空间宽度＝8μm/8μm的图案,使用扫描型电子显微镜(SEM、产品名:SU-1500、Hitachi High-Tech Corporation制造,加速电压:15.0kV),测定了抗蚀剂上部(x)及底部(y)的线宽度。从该测定值求出锥度率(y/x)作为抗蚀剂形状的评价基准。锥度率越接近1抗蚀剂形状越接近矩形,可以称为良好。抗蚀剂形状中,将锥度率0.85以上且小于1.1评价为“A”,将锥度率小于0.85评价为“B”。

[0232] (抗蚀剂微小缺损部发生性测定试验)

[0233] 为了在一部分的实施例检查抗蚀剂的微小缺损部发生性,在试验片的支撑体上作为抗蚀剂微小缺损部发生性测定用负片配置铬玻璃的曝光工具(密合性负片:具有线宽度/空间宽度为15/15μm)的配线图案的片),使用将超高压水银灯(365nm)设为光源的投影曝光装置(USHIO INC.制造,产品名“UX-2240-SM-XJ01”),以规定能量曝光了感光层。然而,在实施例5中,通过具备具有气体阻隔性的中间层,能够减少由空气中的氧对自由基聚合阻碍引起的光固化反应进行的抑制,由此为了不通过支撑体进行曝光来形成优异的抗蚀剂图案,剥离支撑体之后,在中间层上配置曝光工具来进行了曝光。此时,将在＜解析度及密合性的评价＞的密合性负片图案(x/x)的线宽度/空间宽度＝10μm/10μm的抗蚀剂线宽度为10.0μm曝光量设为上述规定能量。曝光后,剥离支撑体,使感光层露出,将30℃的1质量%碳酸钠水溶液以最小显影时间的2倍的时间进行喷雾,去除了未曝光部分(显影处理)。接着,使用显微镜或自动光学检查装置(AOI),计数抗蚀剂缺损在5μm以上的抗蚀剂缺损部的个数。将线长度为1mm且线条数为5000条设为观察单位,将n数设为5时的平均值设为抗蚀剂微小缺损部发生数。抗蚀剂微小缺损部发生数中,缺损发生数小于10评价为“A”,缺损发生数为10以上评价为“B”。

[0234] [表2]

[0235]

项目		实施例						
		1	2	3	4	5	6	7
(A) 成分	A-1	57.0	55.4	55.4	55.4	55.4	55.4	55.4
	A-2	-	-	-	-	-	-	-
(B) 成分	B-1	34.5	35.8	35.8	35.8	35.8	35.8	35.8
	B-2	2.5	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	B-3	6.0	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
	B-4	-	-	-	-	-	-	-
	B-5	-	-	-	-	-	-	-
(C) 成分	C-1	5.50	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70
(D) 成分	D-1	0.0270	0.0280	0.0280	0.0280	0.0280	0.0280	0.0280
	D-2	-	-	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	-	-	-	-	-
(E) 成分	E-1	0.770	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800	0.800
其他成分	F-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F-2	0.040	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041
	F-3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	F-4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
有机溶剂	甲醇	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	甲苯	16.0	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5	16.5
	丙酮	10.0	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5	10.5
感光层的厚度（μm）		25	25	25	25	25	15	15
支撑体		FS-31	FS-31	FB40	R705G	FS-31	FS-31	FS-31
中间层		无	无	无	无	有	无	有
吸光度		0.168	0.175	0.175	0.175	0.175	0.105	0.105
每1μm感光层的吸光度		0.0067	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070	0.0070
透光率（%）		67.9	66.8	66.8	66.8	66.8	78.5	78.5
最小显影时间（秒）		25	22	22	22	28	14	20
规定能量（mJ/cm^2）		140	130	130	130	120	130	120
解析度3x/x（μm）		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	4.5	4.5
密合性x/3x（μm）		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	4.5	4.5
抗蚀剂形状		A	A	A	A	A	A	A
抗蚀剂微小缺损部发生数		-	A	B	A	-	-	-

[0236] [表3]

[0237]

项目		实施例						
		8	9	10	11	12	13	14
（A）成分	A-1	-	55.4	55.4	55.4	55.4	55.4	55.4
	A-2	55.4	-	-	-	-	-	-
（B）成分	B-1	35.8	35.8	35.8	35.8	35.8	35.8	35.8
	B-2	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
	B-3	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2	6.2
	B-4	-	-	-	-	-	-	-
	B-5	-	-	-	-	-	-	-
（C）成分	C-1	5.70	5.70	5.70	5.70	5.70	8.03	5.70
（D）成分	D-1	0.0280	-	-	-	0.0280	-	0.0746
	D-2	-	0.1349	-	-	-	-	-
	D-3	-	-	0.0196	-	-	-	-
（E）成分	E-1	0.800	0.800	0.800	0.800	0.560	0.800	0.800
其他成分	F-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F-2	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041	0.041
	F-3	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
	F-4	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
有机溶剂	甲醇	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
	甲苯	16.0	16.5	16.5	16.5	16.5	24.0	16.5
	丙酮	10.0	10.5	10.5	10.5	10.5	5.5	10.5
感光层的厚度（μm）		25	25	25	25	25	25	25
支撑体		FS-31	FS-31	FS-31	FS-31	FS-31	FS-31	FS-31
中间层		无	无	无	无	无	无	无
吸光度		0.175	0.186	0.191	0.116	0.170	0.150	0.243
每1μm感光层的吸光度		0.0070	0.0074	0.0076	0.0046	0.0068	0.0060	0.0097
透光率（%）		66.8	65.2	64.4	76.6	67.6	70.8	57.1
最小显影时间（秒）		26	22	22	22	22	30	22
规定能量（mJ/cm^2）		130	130	130	160	130	130	120
解析度3x/x（μm）		5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.5
密合性x/3x（μm）		7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	7.0	8.0
抗蚀剂形状		A	A	A	A	A	A	A

[0238] [表4]

[0239]

项目		比较例				
		1	2	3	4	5
（A）成分	A-1	-	-	55.4	55.4	-
	A-2	57.0	53.0	-	-	55.0
（B）成分	B-1	28.0	23.0	35.8	35.8	30.0
	B-2	5.0	2.5	2.6	2.6	5.0
	B-3	-	-	6.2	6.2	-
	B-4	10.0	19.0	-	-	10.0
	B-5	-	2.5	-	-	-
（C）成分	C-1	2.90	2.90	5.70	5.70	2.90
（D）成分	D-1	-	-	0.1212	0.2144	0.0100
	D-2	-	-	-	-	-
	D-3	0.0830	0.0830	-	-	-
（E）成分	E-1	0.30	0.30	0.800	0.800	0.50
其他成分	F-1	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05
	F-2	0.024	0.026	0.041	0.041	-
	F-3	-	-	0.01	0.01	-
	F-4	1.0	1.0	1.0	1.0	-
有机溶剂	甲醇	5.0	5.0	6.0	6.0	10.0
	甲苯	9.0	9.0	16.5	16.5	10.0
	丙酮	5.0	5.0	10.5	10.5	10.0
感光层的厚度（μm）		25	25	25	25	25
支撑体		FB40	FB40	FS-31	FS-31	FB40
中间层		无	无	无	无	无
吸光度		0.328	0.331	0.345	0.452	0.103
每1μm感光层的吸光度		0.0131	0.0132	0.0138	0.0181	0.0041
透光率（%）		47.0	46.7	45.2	35.3	79.0
最小显影时间（秒）		21	21	22	22	22
规定能量（mJ/cm^2）		120	120	100	90	120
解析度3x/x（μm）		8.0	8.0	6.0	6.0	8.0
密合性x/3x（μm）		9.0	9.0	9.0	11	9.0
抗蚀剂形状		B	B	B	B	A

[0240] 符号说明

[0241] 1-感光性元件,2-支撑体,3-感光层,4-保护层。



图1