(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 118369621 A
(43)申请公布日 2024.07.19

(21)申请号 202380015021.8
(22)申请日 2023.01.26
(30)优先权数据
2022-013547 2022.01.31 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2024.06.06
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2023/002454 2023.01.26
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/145826 JA 2023.08.03
(71)申请人 花王株式会社
地址 日本
(72)发明人 山田晃平
(74)专利代理机构 中科专利商标代理有限责任公司 11021
专利代理师 王铭浩
(51)Int.Cl.
G03F 7/42(2006.01)
H01L 21/027(2006.01)
H01L 21/304(2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54)发明名称

树脂掩膜的剥离方法

(57)摘要

在一个方式中,本发明提供一种厚度100μm以上的树脂掩膜剥离性优异的树脂掩膜的剥离方法。在一个方式中,本发明涉及一种树脂掩膜的剥离方法,其包括使用清洗剂组合物将树脂掩膜从具有树脂掩膜的基板剥离的工序,树脂掩膜的厚度为100μm以上,所述清洗剂组合物为含有下述成分A、下述成分B、下述成分C及下述成分D的水系清洗剂,所述清洗剂组合物中的成分D的含量为60质量%以上。成分A:季铵氢氧化物;成分B:羟胺;成分C:氢氧化钾;成分D:水。

CN 118369621 A

1.一种树脂掩膜的剥离方法,其包括使用清洗剂组合物将树脂掩膜从具有树脂掩膜的基板剥离的工序,

树脂掩膜的厚度为100μm以上,

所述清洗剂组合物为含有下述成分A、下述成分B、下述成分C及下述成分D的水系清洗剂,

所述清洗剂组合物中的成分D的含量为60质量%以上,

成分A:季铵氢氧化物

成分B:羟胺

成分C:氢氧化钾

成分D:水。

2.根据权利要求1所述的剥离方法,其中,树脂掩膜为固化了的抗蚀剂膜。

3.根据权利要求1或2所述的剥离方法,其中,树脂掩膜为丙烯酸系聚合物膜。

4.根据权利要求1至3中任一项所述的剥离方法,其中,所述清洗剂组合物中的成分B的含量为3质量%以上且20质量%以下。

5.根据权利要求1至4中任一项所述的剥离方法,其中,所述清洗剂组合物中的成分A的含量为0.5质量%以上且10质量%以下。

6.根据权利要求1至5中任一项所述的剥离方法,其中,所述清洗剂组合物中的成分C的含量为0.8质量%以上且8质量%以下。

7.根据权利要求1至6中任一项所述的剥离方法,其中,所述清洗剂组合物中的成分A与成分C的合计含量为3质量%以上且15质量%以下。

8.根据权利要求1至7中任一项所述的剥离方法,其中,所述清洗剂组合物中的成分C的含量相对于成分A的含量的质量比,即C/A为0.3以上且8以下。

9.根据权利要求1至8中任一项所述的剥离方法,其中,所述清洗剂组合物中的水即成分D的含量与有机溶剂即成分F的含量的质量比,即D/F为100/0～80/20。

10.根据权利要求1至9中任一项所述的剥离方法,其中,所述清洗剂组合物还包含成分E,成分E是由$R-O-(EO)_n-H$所表示的表面活性剂,式中,R表示碳数8以上且22以下的烃基,EO表示亚乙基氧基,n为EO的平均加成摩尔数,且为12以上且35以下的数。

11.根据权利要求1至10中任一项所述的剥离方法,其中,具有树脂掩膜的基板为还具有钝化膜的基板。

树脂掩膜的剥离方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种树脂掩膜的剥离方法。

背景技术

[0002] 近年来,在个人电脑或各种电子装置中,低耗能化、处理速度的高速化、小型化不断发展,搭载于这些装置的封装基板等的布线逐年微细化。形成这种微细布线以及柱、凸块等连接端子时,至今主要使用金属掩膜法,但由于通用性低或难以应对布线等的微细化,因此正向其他新方法转变。

[0003] 作为新方法之一,已知有代替金属掩膜将干膜抗蚀剂用作厚膜树脂掩膜的方法。该树脂掩膜最终会被剥离、去除,作为用于剥离、去除等清洗的清洗剂,已知有含有碱剂及水的树脂掩膜剥离用清洗剂。

[0004] 例如,日本特开2009-260249号公报(专利文献1)中记载有一种半导体装置用清洗液作为干蚀刻工序后清洗半导体元件所使用的清洗液,该半导体装置用清洗液包含羟胺等还原剂、及表面活性剂,pH值为10～14。而且,在专利文献1中,将干蚀刻工序及干灰化工序后的光抗蚀剂残渣、蚀刻残渣、防反射膜、灰化残渣作为清洗对象。

发明内容

[0005] 在一个方式中,本发明涉及一种树脂掩膜的剥离方法,其包括使用清洗剂组合物将树脂掩膜从具有树脂掩膜的基板剥离的工序,树脂掩膜的厚度为100μm以上,所述清洗剂组合物为含有下述成分A、下述成分B、下述成分C及下述成分D的水系清洗剂,所述清洗剂组合物中的成分D的含量为60质量%以上。

[0006] 成分A:季铵氢氧化物

[0007] 成分B:羟胺

[0008] 成分C:氢氧化钾

[0009] 成分D:水

具体实施方式

[0010] 在印刷基板等形成微细布线时,当然要减少树脂掩膜的残存,而且还要减少用于形成微细布线或柱、凸块的焊料或镀覆液等中所包含的助剂等的残存,为此,对清洗剂组合物要求高的清洗性。

[0011] 此处,树脂掩膜是指使用对显影液的溶解性等物性会因光、电子束等而发生变化的抗蚀剂来形成的。通过使用具有这种特性的树脂掩膜,可形成金属布线、金属柱、焊料凸块等电路基板的微细连接部。

[0012] 然而,随着布线、柱、凸块微细化,它们的间隔也变得微细,逐渐难以去除位于微细间隙的树脂掩膜,从而对清洗剂组合物要求高的树脂掩膜剥离性。

[0013] 此外,随着基板的变化,需要形成高层柱,而开始使用如厚度超过100μm的抗蚀剂

(树脂掩膜)。另外,为了制作相对于布线宽度具有厚度的纵横比高的抗蚀剂图案,开始使用高硬度的抗蚀剂。因此,例如寻求一种可剥离厚度100μm以上且高硬度的抗蚀剂膜(树脂掩膜)的清洗剂组合物。

[0014] 因此,在一个方式中,本发明提供一种厚度100μm以上的树脂掩膜的剥离性优异的树脂掩膜的剥离方法。

[0015] 本发明基于如下见解:通过使用包含季铵氢氧化物、羟胺及氢氧化钾的清洗剂组合物,可高效率地剥离厚度100μm以上的树脂掩膜。

[0016] 在一个方式中,本发明涉及一种树脂掩膜的剥离方法(以下,也称为"本发明的剥离方法"),其包括使用清洗剂组合物将树脂掩膜从具有树脂掩膜的基板剥离的工序,树脂掩膜的厚度为100μm以上,所述清洗剂组合物为含有下述成分A、下述成分B、下述成分C及下述成分D的水系清洗剂(以下,也称为"本发明的清洗剂组合物"),所述清洗剂组合物中的成分D的含量为60质量%以上。

[0017] 成分A:季铵氢氧化物

[0018] 成分B:羟胺

[0019] 成分C:氢氧化钾

[0020] 成分D:水

[0021] 根据本发明,可提供一种厚度100μm以上的树脂掩膜的剥离性优异的树脂掩膜的剥离方法。而且,通过使用本发明的剥离方法,能够以高的产率获得高品质的电子部件。

[0022] 本发明的效果表现的作用机制的详情虽有不明确的部分,但推定如下。

[0023] 认为季铵氢氧化物(成分A)及氢氧化钾(成分C)渗透至树脂掩膜内而促进树脂掩膜中所配合的碱可溶性树脂的解离,此外引起因解离而产生的电荷的排斥,由此促进树脂掩膜的剥离。而且,认为季铵氢氧化物(成分A)与氢氧化钾(成分C)的向树脂掩膜的渗透速度不同,因此抑制树脂掩膜表面的碱可溶性树脂急遽解离,且作为渗透阻碍的仅树脂掩膜表面的电荷排斥受到抑制。

[0024] 另一方面,认为羟胺(成分B)与季铵氢氧化物(成分A)及氢氧化钾(成分C)一起渗透至树脂掩膜,促进渗透,此外促进碱可溶性树脂的剥离性。

[0025] 但是,本发明可不限定于该机制进行解释。

[0026] 在本发明中,树脂掩膜是指用于保护物质表面免受蚀刻、镀覆、加热等处理的影响的掩膜,即作为保护膜发挥功能的掩膜。作为树脂掩膜,在一个或多个实施方式中,可举出曝光及显影工序后的抗蚀剂层、实施了曝光及显影中的至少一种处理(以下,也称为"进行了曝光和/或显影处理")的抗蚀剂层、或固化了的抗蚀剂层。

[0027] 另外,树脂掩膜是使用对显影液的溶解性等物性会因光、电子束等而发生变化的抗蚀剂来形成的。根据与光、电子束的反应方法,抗蚀剂大致分为负型与正型。根据与光、电子束的反应方法,抗蚀剂大致分为负型与正型。负型抗蚀剂具有若被曝光则对显影液的溶解性降低的特性,包含负型抗蚀剂的层(以下,也称为"负型抗蚀剂层")在曝光及显影处理后,曝光部被用作树脂掩膜。正型抗蚀剂具有若被曝光则对显影液的溶解性增大的特性,包含正型抗蚀剂的层(以下,也称为"正型抗蚀剂层")在曝光及显影处理后,曝光部被去除,未曝光部被用作树脂掩膜。通过使用具有这种特性的树脂掩膜,可形成金属布线、金属柱、焊料凸块等电路基板的微细连接部。

[0028] 作为形成树脂掩膜的树脂材料,在一个或多个实施方式中,可举出膜状的感光性树脂、抗蚀剂膜、或光抗蚀剂。抗蚀剂膜可使用通用的抗蚀剂膜,优选为负型抗蚀剂膜。

[0029] 作为树脂掩膜,例如可举出丙烯酸系聚合物膜。

[0030] 在需要形成高层柱的情况下,作为树脂掩膜,例如优选使用如厚度超过100μm的抗蚀剂(树脂掩膜)。另外,在制作相对于布线宽度、柱间距、凸块间距具有厚度的纵横比高的抗蚀剂图案的情况下,作为树脂掩膜,例如优选使用高硬度的抗蚀剂。此处,所谓相对于布线宽度、柱间距、凸块间距具有厚度的纵横比高的抗蚀剂图案,例如可举出对抗蚀剂进行图案化,形成圆柱状的孔,并通过铜镀覆处理使铜成膜于该孔中而产生的铜柱的图案。

[0031] [剥离工序]

[0032] 本发明的剥离方法包括使用本发明的清洗剂组合物将树脂掩膜从具有树脂掩膜的基板(被清洗物)剥离的工序(以下,也简称为“剥离工序”)。

[0033] 在一个或多个实施方式中,所述剥离工序包括使被清洗物与本发明的清洗剂组合物接触。

[0034] 作为使用本发明的清洗剂组合物将树脂掩膜从被清洗物剥离的方法,或使本发明的清洗剂组合物与被清洗物接触的方法,例如可举出:通过浸渍于装有清洗剂组合物的清洗浴槽内而使这些接触的方法、呈喷雾状地射出清洗剂组合物而使这些接触的方法(喷淋方式)、在浸渍中进行超声波照射的超声波清洗方法等。本发明的清洗剂组合物可不进行稀释而直接用于清洗。作为被清洗物,可举出后述的被清洗物。

[0035] 在一个或多个实施方式中,本发明的剥离方法可包括如下工序:使被清洗物与清洗剂组合物接触后,用水进行冲洗并进行干燥。在一个或多个实施方式中,本发明的剥离方法可包括如下工序:使被清洗物与清洗剂组合物接触后,用水进行冲洗。

[0036] 就易于发挥本发明的清洗剂组合物的清洗力的方面而言,本发明的剥离方法优选在本发明的清洗剂组合物与被清洗物接触时照射超声波,更优选该超声波为相对较高的频率。就相同的观点而言,所述超声波的照射条件例如优选为26~72kHz、80~1500W,更优选为36~72kHz、80~1500W。

[0037] 在本发明的剥离方法中,就易于发挥本发明的清洗剂组合物的清洗力的方面而言,清洗剂组合物的温度优选为40℃以上,更优选为50℃以上,而且,就抑制对钝化膜的损伤的观点而言,就降低对基板的影响的观点而言,优选为70℃以下,更优选为60℃以下。

[0038] [被清洗物]

[0039] 作为被清洗物,在一个或多个实施方式中,可举出:具有树脂掩膜的基板、具有钝化膜及树脂掩膜的基板等。就可剥离树脂掩膜并且抑制钝化膜的皱褶或缺损的观点而言,在一个或多个实施方式中,具有树脂掩膜的基板优选为还具有钝化膜的基板。作为基板,可举出印刷基板、晶圆、铜板及铝板等。

[0040] 作为被清洗物,在一个或多个实施方式中,可举出附着有树脂掩膜的被清洗物。作为附着有树脂掩膜的被清洗物,在一个或多个实施方式中,可举出:具有树脂掩膜的电子部件及其制造中间物、具有钝化膜及树脂掩膜的电子部件及其制造中间物等。作为电子部件,例如可举出选自印刷基板、晶圆、铜板及铝板等金属板中的至少1种部件。所述制造中间物包括在电子部件的制造工序中且树脂掩膜处理后的中间制造物。

[0041] 作为附着有树脂掩膜的被清洗物的具体例,例如可举出通过经过如下工序而获得

的在基板上具有赋予了抗蚀剂膜(树脂掩膜)的钝化膜的电子部件:布线形成工序,其在基板上形成布线;钝化膜形成工序,其在形成有布线的基板形成钝化膜;抗蚀剂膜形成工序,其在钝化膜上涂布抗蚀剂,并进行显影和/或曝光处理,形成经图案化的抗蚀剂膜;及蚀刻工序,其将经图案化的抗蚀剂膜作为掩膜而对钝化膜进行蚀刻。另外,就树脂掩膜的剥离性的观点而言,关于被清洗物,优选树脂掩膜在进行了曝光和/或显影处理后不经过干蚀刻工序或干灰化工序。

[0042] 作为树脂掩膜,例如可为负型树脂掩膜,也可为正型树脂掩膜。在本发明中,负型树脂掩膜是使用负型抗蚀剂而形成的,例如可举出进行了曝光和/或显影处理的负型抗蚀剂层。在本发明中,正型树脂掩膜是使用正型抗蚀剂而形成的,例如可举出进行了曝光和/或显影处理的正型抗蚀剂层。在本发明的树脂掩膜的剥离方法中,就可剥离位于布线、柱、凸块等的间隙的树脂掩膜,发挥树脂掩膜的剥离性的观点而言,优选为将负型抗蚀剂层作为清洗对象。

[0043] 在一个或多个实施方式中,树脂掩膜的厚度为100μm以上,就即使厚也可剥离的观点而言,优选为150μm以上,更优选为200μm以上。另外,就剥离性的观点而言,树脂掩膜的厚度优选为500μm以下,更优选为350μm以下。

[0044] 就树脂掩膜的剥离性的观点而言,布线的间隙优选为30μm以上,更优选为100μm以上,而且,优选为500μm以下,更优选为300μm以下。

[0045] 就树脂掩膜的剥离性的观点而言,柱及凸块的间距(间隙)优选为100μm以上,更优选为150μm以上,而且,优选为1000μm以下,更优选为500μm以下。

[0046] 在本发明中,钝化膜在一个或多个实施方式中是保护半导体元件免受外部损伤的影响的表面保护膜。

[0047] 作为钝化膜,可举出选自聚酰亚胺(PI)系聚合物、聚苯并噁唑(PBO)系聚合物、及硅酮系聚合物中的至少1种聚合物膜。

[0048] 作为钝化膜的厚度,例如可举出5μm以上且20μm以下,就即使薄也可在树脂掩膜剥离时抑制损伤的观点而言,优选为12μm以下,更优选为10μm以下。

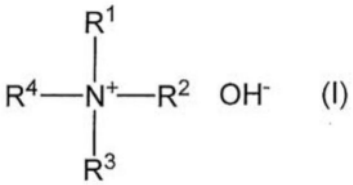
[0049] [清洗剂组合物]

[0050] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物是含有下述成分A、下述成分B、下述成分C及下述成分D的水系清洗剂。

[0051] (成分A:季铵氢氧化物)

[0052] 作为本发明的清洗剂组合物中所包含的季铵氢氧化物(以下,也简称为“成分A”),在一个或多个实施方式中,例如可举出由下述式(I)所表示的季铵氢氧化物。成分A可为1种,也可为2种以上的组合。

[0053] [化学式1]

[0054] 

[0055] 在所述式(I)中,R^1、R^2、R^3及R^4各自独立地为选自甲基、乙基、丙基、羟甲基、羟乙基及羟丙基中的至少1种。

[0056] 作为由式(I)所表示的季铵氢氧化物,例如可举出包含季铵阳离子及氢氧根的盐等。作为季铵氢氧化物,例如可举出:选自四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、2-羟乙基三甲基氢氧化铵(胆碱)、2-羟乙基三乙基氢氧化铵、2-羟乙基三丙基氢氧化铵、2-羟丙基三甲基氢氧化铵、2-羟丙基三乙基氢氧化铵、2-羟丙基三丙基氢氧化铵、二甲基双(2-羟乙基)氢氧化铵、二乙基双(2-羟乙基)氢氧化铵、二丙基双(2-羟乙基)氢氧化铵、三(2-羟乙基)甲基氢氧化铵、三(2-羟乙基)乙基氢氧化铵、三(2-羟乙基)丙基氢氧化铵、四(2-羟乙基)氢氧化铵、及四(2-羟丙基)氢氧化铵中的至少1种。其中,就提升树脂掩膜剥离性的观点而言,优选四甲基氢氧化铵及四乙基氢氧化铵,更优选四甲基氢氧化铵(TMAH)。

[0057] 就树脂掩膜剥离性的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分A的含量优选为0.5质量%以上,更优选为1.5质量%以上,进一步优选为2质量%以上,而且,就树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的成分A的含量优选为0.5质量%以上且10质量%以下,更优选为1.5质量%以上且8质量%以下,进一步优选为2质量%以上且8质量%以下。在成分A为2种以上的组合的情况下,成分A的含量是指它们的合计含量。

[0058] 在本发明的清洗剂组合物中的成分A包含四甲基氢氧化铵的情况下,就树脂掩膜剥离性的观点而言,四甲基氢氧化铵的含量优选为0.5质量%以上,更优选为1.5质量%以上,进一步优选为2质量%以上,而且,就树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为10质量%以下,更优选为8质量%以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的四甲基氢氧化铵的含量优选为0.5质量%以上且10质量%以下,更优选为1.5质量%以上且8质量%以下,进一步优选为2质量%以上且8质量%以下。

[0059] (成分B:羟胺)

[0060] 本发明的清洗剂组合物含有羟胺(以下,也称为“成分B”)。

[0061] 就树脂掩膜剥离性的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分B的含量优选为3质量%以上,更优选为6质量%以上,进一步优选为7质量%以上,进一步优选为8质量%以上,而且,就树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为20质量%以下,更优选为13质量%以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的成分B的含量优选为3质量%以上且20质量%以下,更优选为6质量%以上且13质量%以下,进一步优选为7质量%以上且13质量%以下,进一步优选为8质量%以上且13质量%以下。

[0062] (成分C:氢氧化钾)

[0063] 本发明的清洗剂组合物含有氢氧化钾(以下,也称为“成分C”)。

[0064] 就树脂掩膜剥离性的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分C的含量优选为0.8质量%以上,更优选为2质量%以上,进一步优选为3质量%以上,而且,就树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为8质量%以下,更优选为6质量%以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的成分C的含量优选为0.8质量%以上且8质量%以下,更优选为2质量%以上且6质量%以下,进一步优选为3质量%以上且6质量%以下。

[0065] 就树脂掩膜剥离性的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分A与成分C的合计含量优选为3质量%以上,更优选为4质量%以上,进一步优选为5质量%以上,而且,就树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为15质量%以下,更优选为13质量%以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的成分A与成分C的合计含量优选为3质量%以上且15质量%以下,更

优选为4质量%以上且13质量%以下,进一步优选为5质量%以上且13质量%以下。

[0066] 就树脂掩膜剥离性的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分C的含量相对于成分A的含量的质量比(C/A)优选为0.3以上,更优选为1以上,进一步优选为1.5以上,而且,就树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为8以下,更优选为4以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的质量比C/A优选为0.3以上且8以下,更优选为1以上且4以下,进一步优选为1.5以上且4以下。

[0067] (成分D:水)

[0068] 作为本发明的清洗剂组合物中所包含的水(以下,也称为“成分D”),在一个或多个实施方式中,可举出离子交换水、RO(Reverse Osmosis,逆渗透)水、蒸馏水、纯水、及超纯水等。

[0069] 本发明的清洗剂组合物中的成分D的含量可设为除成分A、成分B、成分C及后述的任选成分以外的残余。具体而言,就提升树脂掩膜剥离性、抑制对钝化膜的损伤、降低排水处理负荷、及降低对基板的影响的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分D的含量为60质量%以上,优选为70质量%以上,进一步优选为80质量%以上,而且,就提升树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为99质量%以下,更优选为98质量%以下,进一步优选为97质量%以下。更具体而言,使用本发明的清洗剂组合物时的成分C的含量优选为60质量%以上且99质量%以下,更优选为70质量%以上且98质量%以下,进一步优选为80质量%以上且97质量%以下。

[0070] 在本发明中,“清洗剂组合物中的各成分的含量”是指在清洗时、即开始将清洗剂组合物用于清洗的时间点的各成分的含量。

[0071] (成分E:表面活性剂)

[0072] 在一个或多个实施方式中,就提升树脂掩膜剥离性、及抑制对钝化膜的损伤的观点而言,本发明的清洗剂组合物优选还含有由下述式(II)所表示的表面活性剂(以下,也称为“成分E”)。成分E可为1种,也可为2种以上的组合。

[0073] $R\text{-}O\text{-}(EO)_n\text{-}H$(II)

[0074] 式(II)中,R表示碳数8以上且22以下的烃基,EO表示亚乙基氧基,n为EO的平均加成摩尔数,且为12以上且35以下的数。

[0075] 在式(II)中,就提升树脂掩膜剥离性、及抑制对钝化膜的损伤的观点而言,R为碳数8以上且22以下的烃基,优选为选自碳数10以上且20以下的直链或支链的烷基、及碳数10以上且16以下的直链或支链的烯基中的至少1种,更优选为碳数10以上且16以下的直链或支链的烷基。就抑制树脂掩膜的剥离性及对钝化膜的损伤的观点而言,R优选为不具有芳香环的碳数8以上且22以下的烃基。

[0076] 就提升树脂掩膜剥离性、及抑制对钝化膜的损伤的观点而言,R基的碳数优选为8以上,更优选为10以上,进一步优选为12以上,而且,优选为22以下,更优选为20以下,进一步优选为16以下。即,R基的碳数优选为8以上且22以下,更优选为10以上且20以下,进一步优选为12以上且16以下。作为R基的具体例,可举出:选自辛基、2-乙基己基、癸基、异癸基、2-丙基庚基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、及2-辛基十二烷基中的至少1种。

[0077] 在式(II)中,就提升树脂掩膜剥离性、及抑制对钝化膜的损伤的观点而言,n为12以上,优选为16以上,更优选为20以上,进一步优选为22以上,而且,就相同的观点而言,n为

35以下,优选为30以下,更优选为28以下,进一步优选为26以下。即,n为12以上且35以下,优选为16以上且30以下,更优选为20以上且28以下,进一步优选为22以上且26以下。

[0078] 作为成分E,例如可举出:选自聚氧乙烯(23)月桂醚、聚氧乙烯(20)2-辛基十二烷基醚、及聚氧乙烯(18)烷基(烷基的碳数11～13)醚中的至少1种。()内的数值表示平均加成摩尔数。

[0079] 在本发明的清洗剂组合物包含成分E的情况下,就提升树脂掩膜剥离性、及抑制对钝化膜的损伤的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分E的含量优选为0.1质量%以上,更优选为0.2质量%以上,进一步优选为0.3质量%以上,而且,就相同的观点而言,优选为5质量%以下,更优选为2质量%以下,进一步优选为0.5质量%以下。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的成分E的含量优选为0.1质量%以上且5质量%以下,更优选为0.2质量%以上且2质量%以下,进一步优选为0.3质量%以上且0.5质量%以下。在成分E为2种以上的组合的情况下,成分E的含量是指它们的合计含量。

[0080] 就提升树脂掩膜剥离性、及抑制对钝化膜的损伤的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分E的含量相对于成分A的含量的质量比(E/A)优选为0.1以上,而且,就相同的观点而言,优选为2以下,更优选为1以下,进一步优选为0.5以下,进一步优选为0.3以下,进一步优选为0.2以下。更具体而言,质量比(E/A)优选为0.1以上且2以下,更优选为0.1以上且1以下,进一步优选为0.1以上且0.5以下,进一步优选为0.1以上且0.3以下,进一步优选为0.1以上且0.2以下。

[0081] (成分F:有机溶剂)

[0082] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物也可还包含有机溶剂(以下,也称为“成分F”)。成分F可为1种,也可为2种以上的组合。

[0083] 作为成分F,例如可举出:1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、二甲基亚砜、异佛尔酮、苯甲醇、二乙二醇单丁醚、二乙二醇二丁醚等。

[0084] 在本发明的清洗剂组合物包含成分F的情况下,就提升树脂掩膜剥离性、抑制对钝化膜的损伤、降低排水处理负荷、及降低对基板的影响的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的成分F的含量优选小于10质量%,更优选为8质量%以下,进一步优选为6质量%以下,而且,就提升树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为4质量%以上。更具体而言,本发明的清洗剂组合物中的成分F的含量优选为2质量%以上且小于10质量%,更优选为3质量%以上且8质量%以下,进一步优选为4质量%以上且6质量%以下。在成分F为2种以上的组合的情况下,成分F的含量是指它们的合计含量。

[0085] 就提升树脂掩膜剥离性、抑制对钝化膜的损伤、降低排水处理负荷、及降低对基板的影响的观点而言,本发明的清洗剂组合物中的水(成分D)与有机溶剂(成分F)的质量比(D/F)优选为100/0～80/20,更优选为100/0～90/10,进一步优选为100/0～95/5。

[0086] (其他成分)

[0087] 本发明的清洗剂组合物也可除所述成分A～F以外根据需要还含有其他成分。作为其他成分,可举出通常的清洗剂可使用的成分,例如可举出:除成分A～C以外的碱剂、除成分E以外的表面活性剂、螯合剂、增稠剂、分散剂、防锈剂、高分子化合物、助溶剂、抗氧化剂、防腐剂、消泡剂、抗菌剂等。

[0088] 在本发明的清洗剂组合物包含其他成分的情况下,本发明的清洗剂组合物中的其

他含量优选为0质量%以上且2质量%以下,更优选为0质量%以上且1.5质量%以下,进一步优选为0质量%以上且1.3质量%以下,再进一步优选为0质量%以上且1质量%以下。

[0089] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可不包含选自有机溶剂、除成分C以外的碱金属盐、防蚀剂、脂肪族胺、酸性有机化合物、辛酸、氟化合物、除成分B以外的氧铵化合物、氧化剂、聚丙烯酸、乙腈、过氧化物、季铵盐的过氧化氢化物、及烷基二苯醚二磺酸盐中的至少1种成分。

[0090] 就降低排水处理负荷、及降低对基板的影响的观点而言,使用本发明的清洗剂组合物时的源自成分A及任选成分(成分E、成分F、及其他成分)的有机物的总含量优选为30质量%以下,更优选为25质量%以下,进一步优选为20质量%以下,再进一步优选为16质量%以下,而且,就提升树脂掩膜剥离性的观点而言,优选为2质量%以上,更优选为3质量%以上,进一步优选为4质量%以上,再进一步优选为6质量%以上。更具体而言,使用本发明的清洗剂组合物时的源自成分A及任选成分(成分E、成分F、及其他成分)的有机物的总含量优选为2质量%以上且30质量%以下,更优选为3质量%以上且25质量%以下,进一步优选为4质量%以上且20质量%以下,再进一步优选为6质量%以上且16质量%以下。

[0091] (清洗剂组合物的pH值)

[0092] 就提升树脂掩膜剥离性、及抑制对钝化膜的损伤、及降低对基板的影响的观点而言,本发明的清洗剂组合物的pH值优选为11以上,更优选为12以上,进一步优选为13以上,而且,优选为14以下,更优选为13.8以下。pH值可根据需要使用硝酸、硫酸等无机酸、羟基羧酸、多元羧酸、氨基多羧酸、氨基酸等有机酸、及这些的金属盐或铵盐、碱剂等进行调节。在本发明中,清洗剂组合物的pH值是在25℃使用清洗剂组合物时的pH值,可使用pH计进行测定。具体而言,可通过实施例所记载的方法进行测定。

[0093] (清洗剂组合物的制造方法)

[0094] 在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可通过以公知的方法配合成分A、成分B、及C、成分D及根据需要添加的所述任选成分(成分E、成分F、及其他成分)而制造。例如,在一个或多个实施方式中,本发明的清洗剂组合物可为配合成分A、成分B、成分C及成分D而成的。

[0095] 因此,本发明涉及一种清洗剂组合物的制造方法,其包括至少配合成分A、成分B、成分C及成分D的工序。在本发明中,“配合”包括同时或以任意顺序混合成分A、成分B、成分C、成分D及根据需要添加的所述任选成分(成分E、成分F、及其他成分)。在本发明的清洗剂组合物的制造方法中,各成分的优选配合量可设为与所述本发明的清洗剂组合物的各成分的优选含量相同。

[0096] 本发明的清洗剂组合物可为直接用于清洗的形态,也可制备成在不引起分离、析出等而损及保存稳定性的范围内减少了水(成分D)的量的浓缩物。就输送及储藏的观点而言,清洗剂组合物的浓缩物优选制成稀释倍率3倍以上的浓缩物,就保存稳定性的观点而言,优选制成稀释倍率30倍以下的浓缩物。清洗剂组合物的浓缩物可以使用时各成分(成分A、成分B、成分C、成分D、成分E、成分F及其他成分)成为所述含量(即,清洗时的含量)的方式用水(成分D)进行稀释而使用。此外,清洗剂组合物的浓缩物也可在使用时分别添加各成分而使用。在本发明中,浓缩液的清洗剂组合物的“使用时”或“清洗时”是指清洗剂组合物的浓缩物被稀释了的状态。

[0097] [电子部件的制造方法]

[0098] 在一个方式中,本发明涉及一种电子部件的制造方法(以下,也称为“本发明的电子部件的制造方法”),其包括使用本发明的剥离方法将树脂掩膜从具有树脂掩膜的基板(被清洗物)剥离的工序(剥离工序)。作为被清洗物,可举出所述被清洗物。

[0099] 根据本发明的电子部件的制造方法,可有效地剥离附着于电子部件的树脂掩膜,因此可制造可靠性高的电子部件。此外,通过进行本发明的清洗方法,容易剥离附着于电子部件的树脂掩膜,因此可缩短清洗时间,而可提升电子部件的制造效率。

[0100] 在一个或多个实施方式中,本发明的电子部件的制造方法可包括下述工序(1)~(5)。

[0101] (1)在基板上形成布线的工序(布线形成工序)

[0102] (2)在形成有布线的基板形成钝化膜的工序(钝化膜形成工序)

[0103] (3)在钝化膜上涂布抗蚀剂,对抗蚀剂进行曝光和/或显影处理,而形成经图案化的抗蚀剂膜的工序(抗蚀剂膜形成工序)

[0104] (4)将经图案化的抗蚀剂膜作为掩膜的镀覆、显影、蚀刻等各种加工工序(加工工序)

[0105] (5)使用本发明的清洗剂组合物剥离抗蚀剂膜(树脂掩膜)的工序(剥离工序)

[0106] [套组]

[0107] 在一个方式中,本发明涉及一种套组(以下,也称为“本发明的套组”),其用于本发明的剥离方法及本发明的电子部件的制造方法中的任一者。在一个或多个实施方式中,本发明的套组是用于制造本发明的清洗剂组合物的套组。根据本发明的套组,可获得树脂掩膜剥离性优异的清洗剂组合物。

[0108] 作为本发明的套组,在一个或多个实施方式中,可举出如下套组(2液型清洗剂组合物),其在第1液与第2液不相互混合的状态下包含第1液与第2液,且成分A、成分B及成分C分别包含于第1液及第2液中的任一者或两者中,在使用时将第1液与第2液混合。将第1液与第2液混合后,可根据需要用水(成分D)进行稀释。第1液及第2液中分别也可根据需要包含所述任选成分(成分E、成分F、及其他成分)。

[0109] 作为本发明的套组,在一个或多个实施方式中,可举出如下套组(2液型清洗剂组合物),其在含有成分A及成分B的溶液(第1a液)与含有成分C的溶液(第2a液)不相互混合的状态下包含这些溶液,且第1a液及第2a液中的至少一者还含有水(成分D)的一部分或全部,第1a液与第2a液于使用时混合。将第1a液与第2a液混合后,可根据需要用水(成分D)进行稀释。第1a液及第2a液各者中也可根据需要包含所述任选成分(成分E、成分F、及其他成分)。

[0110] [实施例]

[0111] 以下,通过实施例对本发明进行具体说明,但本发明不受这些实施例任何限定。

[0112] 1.实施例1~14及比较例1~4的清洗剂组合物的制备

[0113] 以表1~3所记载的配合量(质量%,有效成分)配合表1~3中所示的各成分,对其进行搅拌而进行混合,由此制备实施例1~14及比较例1~4的清洗剂组合物。

[0114] 在实施例1~14及比较例1~4的清洗剂组合物的制备中使用下述成分。

[0115] (成分A)

[0116] 四甲基氢氧化铵[昭和电工株式会社制造,浓度25%]

[0117] (成分B)

[0118] 羟胺[富士胶片和光纯药株式会社制造]

[0119] (成分C)

[0120] KOH:氢氧化钾[富士胶片和光纯药株式会社制造]

[0121] (非成分C)

[0122] NaOH:氢氧化钠[南海化学株式会社制造]

[0123] (成分D)

[0124] 水[利用Organo株式会社制造的纯水装置G-10DSTSET制造的1μS/cm以下的纯水]

[0125] (成分E)

[0126] 聚氧乙烯(18)烷基醚[花王株式会社制造](式(II)中的R:碳数11～13的烷基,n:18)

[0127] 聚氧乙烯(23)月桂醚[花王株式会社制造][式(II)中的R:碳数12的烷基,n:23]

[0128] (非成分E)

[0129] 聚氧乙烯(6)月桂醚[花王株式会社制造](式(II)中的R:碳数12的烷基,n:6)

[0130] (成分F)

[0131] NMP:1-甲基-2-吡咯烷酮[富士胶片和光纯药株式会社制造]

[0132] 2.清洗剂组合物的pH值的测定方法

[0133] 清洗剂组合物的25℃时的pH值是使用pH计(东亚电波工业株式会社,HM-30G)进行测定所得的值,是将pH计的电极浸渍于清洗剂组合物中3分钟后的数值。

[0134] 3.实施例1～14及比较例1～4的清洗剂组合物的评价

[0135] 对制备所得的实施例1～14及比较例1～4的清洗剂组合物进行下述评价。

[0136] [具有树脂掩膜的试验片的制作]

[0137] 在下述条件下,将PKG(半导体封装)基板电路形成用感光性膜(负型抗蚀剂膜,含有丙烯酸聚合物的类型)层压至无电解镀覆后的基板表面,选择性地进行曝光处理而使曝光部固化后(曝光工序),通过进行显影处理而去除未曝光部(显影工序),获得具有树脂掩膜(固化了的抗蚀剂膜:丙烯酸系聚合物膜,厚度240μm,柱间距200μm)的图案的基板。然后,对通过所述显影处理而去除了未曝光部的区域进行铜镀覆处理(厚度230μm),由此获得由在表面具有含铜金属层(柱)及固化了的抗蚀剂层即树脂掩膜的基板所构成的试验片(试验片,30mm×30mm)。

[0138] (1)层压:使用清洗辊(Rayon Industrial Co.,Ltd.制造,RY-505Z)及真空敷料器(罗门哈斯公司制造,VA7024/HP5),以辊温度50℃、辊压1.4Bar进行。

[0139] (2)曝光:使用印刷基板用直接描画装置(SCREEN Graphic and Precision Solutions Co.,Ltd.制造,Mercurex LI-9500),以曝光量15mJ/cm^2进行曝光。

[0140] (3)图案形状:柱直径100μm,间距200μm

[0141] (4)显影:使用基板用显影装置(扬博科技株式会社制造,LT-980366)、30℃的1%碳酸钠水溶液,以喷雾压力0.2MPa去除未曝光部的树脂掩膜。

[0142] [具有钝化膜的试验片的制作]

[0143] 通过旋转涂布法将聚苯并噁唑(PBO)前体成膜于晶圆上,在图案化后进行热处理使其固化。然后,通过进行切割而获得具有钝化膜(PBO膜,厚度10μm)的试验片(10mm×

10mm)。

[0144] [树脂掩膜的剥离性的评价]

[0145] 向高型的200mL玻璃烧杯中添加100g的实施例1～14及比较例1～4的各清洗剂组合物并加温至60℃,使用转子(氟树脂(PTFE),φ8mm×25mm)以转速300rpm进行搅拌,在此状态下,将具有树脂掩膜(厚度240μm)的试验片浸渍于该玻璃烧杯中。然后,在浸渍开始起45分钟后、90分钟后、120分钟后及135分钟后观察树脂掩膜的剥离状况直至树脂掩膜剥离为止,按以下基准进行评价。将结果示于表1～3中。

[0146] ＜评价基准＞

[0147] A:在45分钟以内进行树脂掩膜的剥离,残渣消失。

[0148] B:在超过45分钟且90分钟以内进行树脂掩膜的剥离,残渣消失。

[0149] C:在超过90分钟且120分钟以内进行树脂掩膜的剥离,残渣消失。

[0150] D:在超过120分钟且135分钟以内进行树脂掩膜的剥离,残渣消失。

[0151] E:即使超过135分钟也观察到剥离残渣。

[0152] [对钝化膜的损伤的评价]

[0153] 向高型的200mL玻璃烧杯中添加100g的实施例10～12的各清洗剂组合物并加温至60℃,在此状态下,将具有钝化膜(PBO膜,厚度10μm)的试验片浸渍于该玻璃烧杯中60分钟。然后,浸渍于向100mL玻璃烧杯中添加100g水而得的冲洗槽中进行冲洗后,利用氮吹仪进行干燥。通过目视观察钝化膜的形状变化,按以下基准进行评价。将结果示于表2中。

[0154] ＜评价基准＞

[0155] A:未观察到变化。

[0156] B:观察到变化(皱褶、缺损等)。

[0157] [表1]

[0158]

表1

		实施例									比较例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	1	2	3	4
成分A	四甲基氢氧化铵	2.5	1	7.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5		2.5	2.5	2.5
成分B	羟胺	10	10	10	2.5	5	12.5	15	10	10	10		10	10
成分C	KOH	5	5	5	5	5	5	5	1	7.5	5	5		
成分D	水	82.5	84	77.5	90	87.5	80	77.5	86.5	80	85	92.5	87.5	82.5
非成分C	NaOH													5
合计(质量%)		100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
清洗剂组合物的pH(使用时)		13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.7	13.6	13.7
树脂掩膜(厚度240μm)的剥离性		A	B	A	C	B	A	B	B	B	E	E	E	E

[0159] [表2]

[0160]

表2		实施例		
		10	11	12
成分A	四甲基氢氧化铵	2	2	2
成分B	羟胺	9	9	9
成分C	KOH	3.84	3.84	3.84
成分D	水	84.81	84.81	84.81
成分E	聚氧乙烯烷基醚（C11-13、18EO）	0.35		
	聚氧乙烯月桂基醚（23EO）		0.35	
非成分E	聚氧乙烯月桂基醚（6EO）			0.35
合计（质量%）		100	100	100
清洗剂组合物的pH（使用时）		13.7	13.7	13.7
树脂掩膜（厚度240μm）的剥离性		A	A	A
对PBO膜的低损伤性		A	A	B

[0161] [表3]

[0162]

表3		实施例	
		13	14
成分A	四甲基氢氧化铵	2.5	2.5
成分B	羟胺	10	10
成分C	KOH	5	5
成分D	水	60	75
成分F	NMP	22.5	7.5
合计（质量%）		100	100
质量比D/F		73/27	91/9
清洗剂组合物的pH（使用时）		13.7	13.7
树脂掩膜（厚度240μm）的剥离性		D	C

[0163] 如表1所示,可知与不含成分A的比较例1、不含成分B的比较例2、不含成分C的比较例3～4相比,实施例1～9的清洗剂组合物的厚度240μm的树脂掩膜剥离性更优异。

[0164] 如表2所示,可知与含有非成分E作为表面活性剂的实施例12相比,含有成分E作为表面活性剂的实施例10～11的清洗剂组合物对钝化膜的损伤受到抑制,且厚度240μm的树脂掩膜剥离性优异。

[0165] 如表3所示,可知在清洗剂组合物包含有机溶剂(成分F)的情况下,与质量比D/F为73/27的实施例13相比,质量比D/F为91/9的实施例14的厚度240μm的树脂掩膜剥离性更优异。

[0166] 需要说明的是,以往进行的在印刷基板形成微细布线时所使用树脂掩膜的厚度最大为30μm左右。

[0167] 产业上的可利用性

[0168] 根据本发明,可提供一种树脂掩膜剥离性优异的树脂掩膜剥离方法。通过使用本发明的剥离方法,可提升电子部件的性能、可靠性,可提升半导体装置的生产性。