(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 117546615 A
(43)申请公布日 2024.02.09

(21)申请号 202280044549.3
(22)申请日 2022.06.23
(30)优先权数据
2021-116802 2021.07.15 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.12.22
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/025011 2022.06.23
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/286555 JA 2023.01.19
(71)申请人 柯尼卡美能达株式会社
地址 日本东京
(72)发明人 有田浩了 原淳 山田哲也
(74)专利代理机构 中国贸促会专利商标事务所有限公司 11038
专利代理师 贾成功
(51)Int.Cl.
H05K 3/06(2006.01)

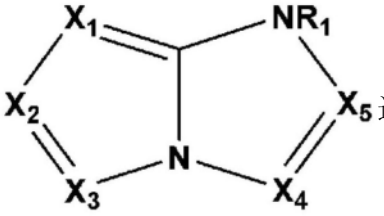
权利要求书2页 说明书16页 附图2页

(54)发明名称

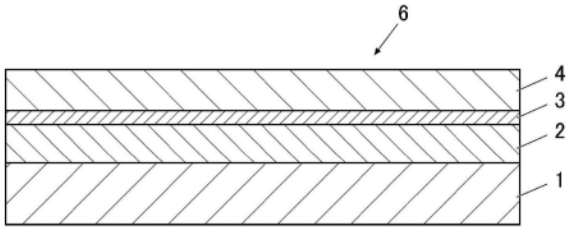
表面改性剂、层叠体、金属配线图案的形成方法及印刷配线板的制造方法

(57)摘要

本发明的课题是提供兼具蚀刻性和抗蚀剂材料的剥离性的表面改性剂、以及使用了该表面改性剂的层叠体、金属配线图案的形成方法和印刷配线板的制造方法。本发明的表面改性剂，其特征在于，含有具有由下述通式(1)表示的结构的含氮杂芳环化合物，该含氮杂芳环化合物的ClogP为2～5的范围内。通式(1)



通式(1)中，X_1～X_5各自独立地表示氮原子或CR_1，R_1各自独立地表示氢原子、芳基、杂芳基、烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、氰基、硫醇基、羰基、卤素基、三氟甲基、或羟基，可进一步具有取代基。



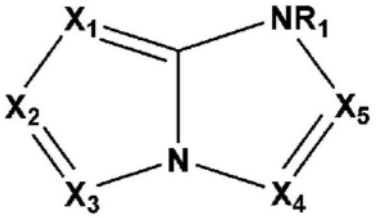
CN 117546615 A

1.一种表面改性剂,是在金属配线图案形成中在金属层与抗蚀剂层之间使用的表面改性剂,其特征在于,

含有具有由下述通式(1)表示的结构的含氮杂芳环化合物,

该含氮杂芳环化合物的ClogP为2～5的范围内,

通式(1)



通式(1)中,X_1～X_5各自独立地表示氮原子或CR_1,R_1各自独立地表示氢原子、芳基、杂芳基、烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、氰基、硫醇基、羰基、卤素基、三氟甲基、或羟基,可进一步具有取代基。

2.根据权利要求1所述的表面改性剂,其特征在于,在所述通式(1)中,X_1、X_2及X_4表示CR_1,X_3及X_5表示氮原子。

3.根据权利要求1或2所述的表面改性剂,其特征在于,所述含氮杂芳环化合物的浓度为0.1～500质量ppm的范围内。

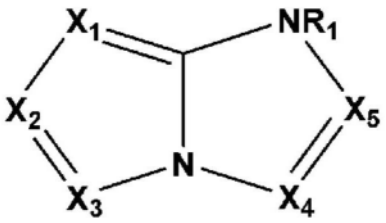
4.根据权利要求1至3中任一项所述的表面改性剂,其特征在于,作为溶剂,至少含有水或醇类。

5.一种层叠体,是具备金属层、表面改性层及抗蚀剂层的层叠体,其特征在于,

所述表面改性层含有具有由下述通式(1)表示的结构的含氮杂芳环化合物,

该含氮杂芳环化合物的ClogP为2～5的范围内,

通式(1)



通式(1)中,X_1～X_5各自独立地表示氮原子或CR_1,R_1各自独立地表示氢原子、芳基、杂芳基、烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、氰基、硫醇基、羰基、卤素基、三氟甲基、或羟基,可进一步具有取代基。

6.根据权利要求5所述的层叠体,其特征在于,所述通式(1)中,X_1、X_2及X_4表示CR_1,X_3及X_5表示氮原子。

7.根据权利要求5或6所述的层叠体,其特征在于,所述金属层为以铜或铜合金作为主成分的层。

8.一种金属配线图案的形成方法,是采用光刻的金属配线图案的形成方法,其特征在于,

具有如下工序:使用权利要求1至4中任一项所述的表面改性剂,在金属层与抗蚀剂层之间形成表面改性层。

9.根据权利要求8所述的金属配线图案的形成方法,其特征在于,具有下述工序(A)~(F),

工序(A):将在绝缘层上形成了金属层的覆金属层叠板进行酸清洗的工序;

工序(B):在所述覆金属层叠板的所述金属层上,使用权利要求1至4中任一项所述的表面改性剂来形成表面改性层的工序;

工序(C):在所述表面改性层上形成含有感光性树脂的抗蚀剂层的工序;

工序(D):通过曝光及显影将所述抗蚀剂层图案化的工序;

工序(E):经由所述抗蚀剂层,将所述表面改性层及所述金属层进行蚀刻的工序;和

工序(F):从所述覆金属层叠板将所述抗蚀剂层进行剥离的工序。

10.根据权利要求8或9所述的金属配线图案的形成方法,其特征在于,在所述工序(B)与所述工序(C)之间,具有将形成了所述表面改性层的所述覆金属层叠板进行水洗的工序。

11.根据权利要求8至10中任一项所述的金属配线图案的形成方法,其特征在于,所述金属层为以铜或铜合金作为主成分的层。

12.一种印刷配线板的制造方法,是采用光刻的印刷配线板的制造方法,其特征在于,

包含:权利要求8至11中任一项所述的金属配线图案的形成方法。

表面改性剂、层叠体、金属配线图案的形成方法及印刷配线板的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及表面改性剂、层叠体、金属配线图案的形成方法及印刷配线板的制造方法。

[0002] 更详细地说,涉及兼具蚀刻性和抗蚀剂材料的剥离性的表面改性剂等。

背景技术

[0003] 近年来,由于数据社会化的发展,寻求配线为高密度且高精细的印刷配线板。在将这样的印刷配线板通过光刻来制造的情况下,需要经由线(形成金属配线的区域)、间隙(金属配线间的、没有形成金属配线的区域)窄地被图案化的抗蚀剂层来将金属层蚀刻。

[0004] 在线窄的情况下,抗蚀剂层与金属层的接触面积窄,因此两层间的粘接性降低,恐怕发生蚀刻液溶解除去到必要的部分等蚀刻不良。作为提高抗蚀剂层与金属层之间的粘接性的手段,在专利文献1中,公开了在抗蚀剂层与金属层之间形成分子接合层的技术。另外,在专利文献2中,公开了能够将干膜抗蚀剂等牢固地粘接的表面处理剂。

[0005] 但是,已知在这些现有技术中在抗蚀剂层的剥离性上存在问题。抗蚀剂层需要在蚀刻工序后无残渣地被剥离,因此不仅单纯地提高抗蚀剂层与金属层之间的粘接性,而且需要兼具粘接性和剥离性。

[0006] 另外,在线窄的情况下,金属层的侧面蚀刻的影响变得更为显著,粘接性和剥离性的兼顾变得困难,上述的现有技术并不能够充分地解决这样的问题。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2019-159151号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2009-299096号公报

发明内容

[0011] 发明要解决的课题

[0012] 本发明鉴于上述问题·状况而完成,其解决课题是提供兼具蚀刻性和抗蚀剂材料的剥离性的表面改性剂、以及使用了该表面改性剂的层叠体、金属配线图案的形成方法、及印刷配线板的制造方法。

[0013] 用于解决课题的手段

[0014] 本发明人为了解决上述课题,对于上述课题的原因等研究,结果发现:通过含有具有特定的结构、并且ClogP为2~5的范围内的含氮杂芳环化合物,能够提供兼具蚀刻性和抗蚀剂材料的剥离性的表面改性剂等,完成了本发明。

[0015] 即,本发明涉及的上述课题采用以下的手段得以解决。

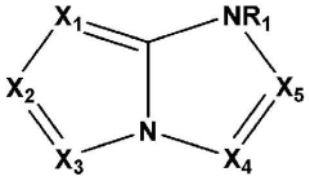
[0016] 1.表面改性剂,是在金属配线图案形成中在金属层与抗蚀剂层之间使用的表面改性剂,其特征在于,

[0017] 含有具有由下述通式(1)表示的结构的含氮杂芳环化合物，

[0018] 该含氮杂芳环化合物的ClogP为2～5的范围内，

[0019] [化1]

[0020] 通式(1)

[0021] 

[0022] 通式(1)中，X_1～X_5各自独立地表示氮原子或CR_1。R_1各自独立地表示氢原子、芳基、杂芳基、烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、氰基、硫醇基、羰基、卤素基、三氟甲基、或羟基，可进一步具有取代基。

[0023] 2.根据第1项所述的表面改性剂，其特征在于，在上述通式(1)中，X_1、X_2及X_4表示CR_1，X_3及X_5表示氮原子。

[0024] 3.根据第1项或第2项所述的表面改性剂，其特征在于，上述含氮杂芳环化合物的浓度为0.1～500质量ppm的范围内。

[0025] 4.根据第1项至第3项中任一项所述的表面改性剂，其特征在于，作为溶剂，至少含有水或醇类。

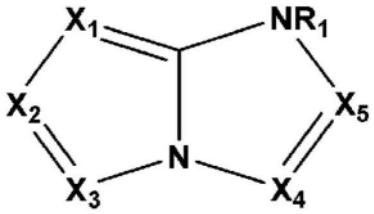
[0026] 5.层叠体，是具备金属层、表面改性层及抗蚀剂层的层叠体，其特征在于，

[0027] 上述表面改性层含有具有由下述通式(1)表示的结构的含氮杂芳环化合物，

[0028] 该含氮杂芳环化合物的ClogP为2～5的范围内，

[0029] [化2]

[0030] 通式(1)

[0031] 

[0032] 通式(1)中，X_1～X_5各自独立地表示氮原子或CR_1，R_1各自独立地表示氢原子、芳基、杂芳基、烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、氰基、硫醇基、羰基、卤素基、三氟甲基、或羟基，可进一步具有取代基。

[0033] 6.根据第5项所述的层叠体，其特征在于，上述通式(1)中，X_1、X_2及X_4表示CR_1，X_3及X_5表示氮原子。

[0034] 7.根据第5项或第6项所述的层叠体，其特征在于，上述金属层为以铜或铜合金作为主成分的层。

[0035] 8.金属配线图案的形成方法，是采用光刻的金属配线图案的形成方法，其特征在于，具有如下工序：

[0036] 使用根据第1项至第4项中任一项所述的表面改性剂在金属层与抗蚀剂层之间形成表面改性层。

[0037] 9.根据第8项所述的金属配线图案的形成方法，其特征在于，具有下述工序(A)～

(F)，

[0038] 工序(A)：将在绝缘层上形成了金属层的覆金属层叠板进行酸清洗的工序；

[0039] 工序(B)：在上述覆金属层叠板的上述金属层上，使用根据第1项至第4项中任一项所述的表面改性剂来形成表面改性层的工序；

[0040] 工序(C)：在上述表面改性层上，形成含有感光性树脂的抗蚀剂层的工序；

[0041] 工序(D)：通过曝光及显影将上述抗蚀剂层图案化的工序；

[0042] 工序(E)：经由上述抗蚀剂层，将上述表面改性层及上述金属层进行蚀刻的工序；和

[0043] 工序(F)：从上述覆金属层叠板将上述抗蚀剂层剥离的工序。

[0044] 10.根据第8项或第9项所述的金属配线图案的形成方法，其特征在于，在上述工序(B)与上述工序(C)之间，具有将形成了上述表面改性层的上述覆金属层叠板进行水洗的工序。

[0045] 11.根据第8项至第10项中任一项所述的金属配线图案的形成方法，其特征在于，上述金属层为以铜或铜合金作为主成分的层。

[0046] 12.印刷配线板的制造方法，是采用光刻的印刷配线板的制造方法，其特征在于，

[0047] 包含根据第8项至第11项中任一项所述的金属配线图案的形成方法。

[0048] 发明的效果

[0049] 通过本发明的上述手段，能够提供兼具蚀刻性和抗蚀剂材料的剥离性的表面改性剂、以及使用了该表面改性剂的层叠体、金属配线图案的形成方法、及印刷配线板的制造方法。

[0050] 对于本发明的效果的显现机制或作用机制，尚不明确，但推测如下所述。

[0051] 就本发明的表面改性剂所含有的含氮杂芳环化合物而言，氮原子与金属层相互作用，稠环结构部与抗蚀剂层相互作用，与此能够提高抗蚀剂层与金属层之间的粘接性，提高蚀刻性。其中，如果含氮杂芳环化合物的稠环结构部过小，则与抗蚀剂层相互作用的面积的大小变得不充分，无法发挥高粘接效果。另一方面，如果含氮杂芳环化合物的稠环结构部过大，则粘接性过度升高，剥离性变差。本发明的表面改性剂通过含有的含氮杂芳环化合物具有由上述通式(1)表示的结构，能够在维持剥离性的同时提高粘接性。

[0052] 另外，就本发明的表面改性剂所含有的含氮杂芳环化合物而言，通过ClogP为2～5的范围内，使蚀刻性提高的效果进一步提高。在线窄的金属配线图案的形成中，对侧面蚀刻导致的蚀刻不良的影响变得更显著。其中，通过使用含有成为疏水性的指标的ClogP为2以上的含氮杂芳环化合物的表面改性剂，能够防止蚀刻液向抗蚀剂层与金属层的层间的浸入，能够抑制侧面蚀刻。另一方面，如果疏水性过高，在金属配线图案的间隙窄的部位，蚀刻液难以进入间隙，因此恐怕发生蚀刻不足。其中，使含有的含氮杂芳环化合物的ClogP为5以下，使疏水性变得适度，由此本发明的表面改性剂能够抑制蚀刻不足的发生。

[0053] 认为：通过这样的显现机制或作用机制，能够提供兼具蚀刻性和抗蚀剂材料的剥离性的表面改性剂等。

附图说明

[0054] 图1为表示金属配线图案的形成工序的图(覆金属层叠板)。

[0055] 图2为表示金属配线图案的形成工序的图(表面改性层的形成)。

[0056] 图3为表示金属配线图案的形成工序的图(抗蚀剂层的形成)。

[0057] 图4为表示金属配线图案的形成工序的图(抗蚀剂层的图案化)。

[0058] 图5为表示金属配线图案的形成工序的图(表面改性层及金属层的蚀刻)。

[0059] 图6为表示金属配线图案的形成工序的图(抗蚀剂层的剥离)。

具体实施方式

[0060] 本发明的表面改性剂是在金属配线图案形成中在金属层与抗蚀剂层之间使用的表面改性剂,其特征在于,含有具有由上述通式(1)表示的结构的含氮杂芳环化合物,该含氮杂芳环化合物的ClogP为2～5的范围内。

[0061] 该特征是下述实施方式共通或对应的技术特征。

[0062] 作为本发明的表面改性剂的实施方式,从均衡地提高粘接性和剥离性的观点考虑,优选在通式(1)中,X_1、X_2及X_4表示CR_1,X_3及X_5表示氮原子。

[0063] 作为本发明的表面改性剂的实施方式,从溶解性的观点考虑,优选上述含氮杂芳环化合物的浓度为0.1～500质量ppm的范围内。

[0064] 作为本发明的表面改性剂的实施方式,从溶解性的观点考虑,优选作为溶剂,至少含有水或醇类。

[0065] 本发明的层叠体为具备金属层、表面改性层和抗蚀剂层的层叠体,其特征在于,上述表面改性层含有具有由上述通式(1)表示的结构的含氮杂芳环化合物,该含氮杂芳环化合物的ClogP为2～5的范围内。

[0066] 作为本发明的层叠体的实施方式,从均衡地提高粘接性和剥离性的观点考虑,优选上述通式(1)中,X_1、X_2及X_4表示CR_1,X_3及X_5表示氮原子。

[0067] 作为本发明的层叠体的实施方式,从加工性、导电性的观点考虑,优选上述金属层为以铜或铜合金作为主成分的层。

[0068] 本发明的金属配线图案的形成方法是采用光刻的金属配线图案的形成方法,其特征在于,具有如下工序:使用本发明的表面改性剂在金属层与抗蚀剂层之间形成表面改性层。

[0069] 作为本发明的金属配线图案的形成方法的实施方式,优选具有上述工序(A)～(F)。

[0070] 作为本发明的金属配线图案的形成方法的实施方式,从与金属层的相互作用不充分、将多余的表面改性剂除去的观点考虑,优选在上述工序(B)与上述工序(C)之间具有将形成了上述表面改性层的上述覆金属层叠板进行水洗的工序。

[0071] 作为本发明的金属配线图案的形成方法的实施方式,从加工性、导电性的观点考虑,优选上述金属层为以铜或铜合金作为主成分的层。

[0072] 本发明的印刷配线板的制造方法,其特征在于,包含本发明的金属配线图案的形成方法。

[0073] 以下,对于本发明及其构成要素、和用于实施本发明的形态·方式进行详细的说明。予以说明,在本申请中,“～”以包含在其前后记载的数值作为下限值和上限值的含义使用。

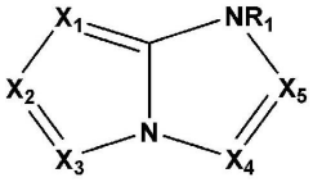
[0074] (1)表面改性剂

[0075] 本发明的表面改性剂是在金属配线图案形成中在金属层与抗蚀剂层之间使用的表面改性剂,其特征在于,含有具有由下述通式(1)表示的结构的含氮杂芳环化合物,该含氮杂芳环化合物的ClogP为2～5的范围内。

[0076] 本发明涉及的含氮杂芳环化合物通过具有由下述通式(1)表示的结构,能够维持剥离性,同时使粘接性提高。

[0077] [化3]

[0078] 通式(1)

[0079] 

[0080] [通式(1)中,X_1～X_5各自独立地表示氮原子或CR_1。R_1各自独立地表示氢原子、芳基、杂芳基、烷基、烯基、炔基、烷氧基、氨基、氰基、硫醇基、羰基、卤素基、三氟甲基、或羟基,可进一步具有取代基。]

[0081] 通式(1)中,稠环结构部由2个杂芳基环构成。

[0082] 通式(1)中,CR_1优选具有芳基或杂芳基,更优选在该芳基或杂芳基上取代有烷基、烷氧基、羰基。

[0083] 通式(1)中,优选X_1、X_2及X_4表示CR_1,X_3及X_5表示氮原子。由此,能够更均衡地提高粘接性和剥离性。

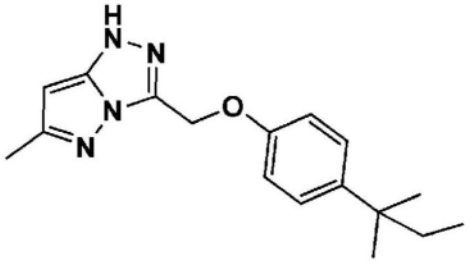
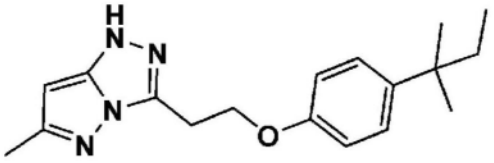
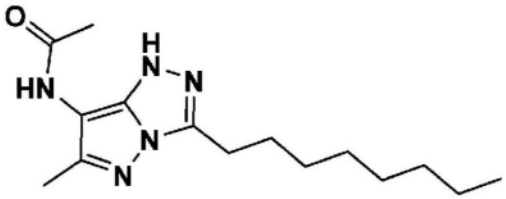
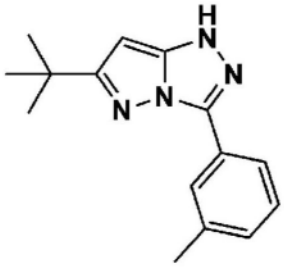
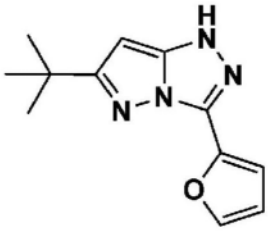
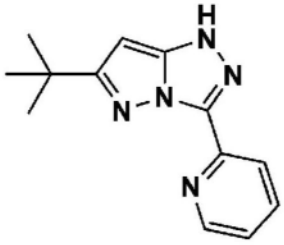
[0084] 本发明涉及的含氮杂芳环化合物通过ClogP为2以上,抑制蚀刻液向抗蚀剂层与金属层之间的浸入,不易发生侧面蚀刻。另外,通过ClogP为5以下,蚀刻液也容易进入空间窄的部位,因此不易发生蚀刻不足。

[0085] 所谓“ClogP”,是通过计算而算出1-辛醇/水分配系数P的对数值logP的值,在本发明中成为含氮杂芳环化合物的疏水性的指标。在本发明中,使用作为软件的ChemDraw(PerkinElmer Informat ics,Inc的注册商标)来算出ClogP。

[0086] 在以下列举出具有由通式(1)表示的结构、并且ClogP为2～5的范围内的含氮杂芳环化合物的例子。予以说明,本发明涉及的含氮杂芳环化合物并不限定于这些。

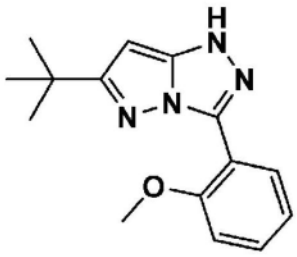
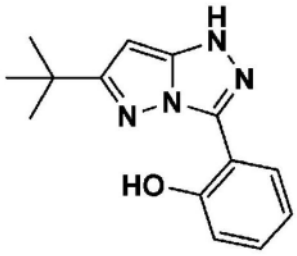
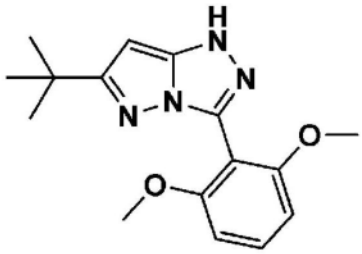
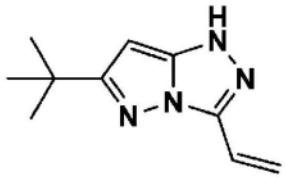
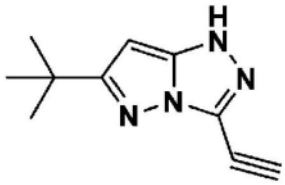
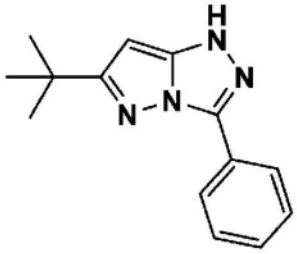
[0087] [化4]

[0088]

化合物 No.	结构式	ClogP
A-1		4.5
A-2		4.6
A-3		3.0
A-4		4.4
A-5		3.3
A-6		2.6

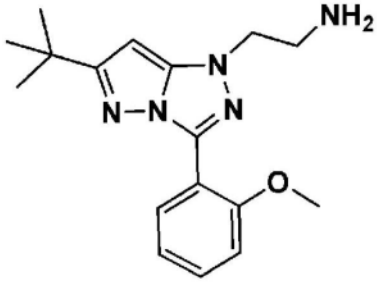
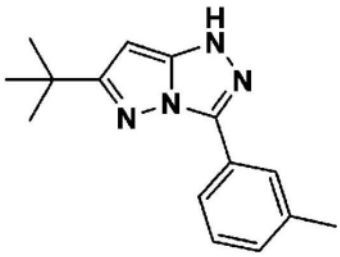
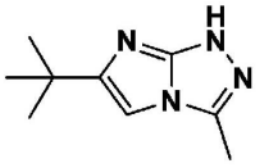
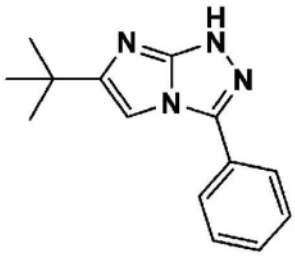
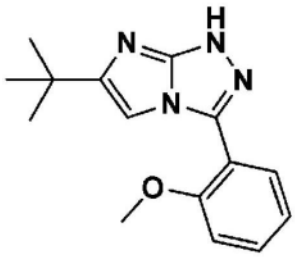
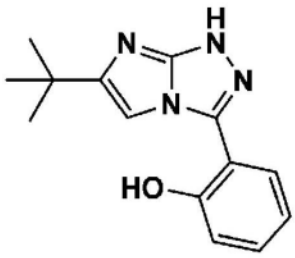
[0089] [化5]

[0090]

化合物 No.	结构式	ClogP
A-7		3.3
A-8		2.9
A-9		2.7
A-10		2.5
A-11		2.1
A-12		3.9

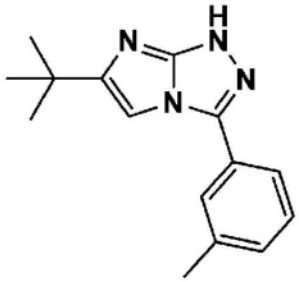
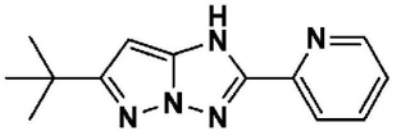
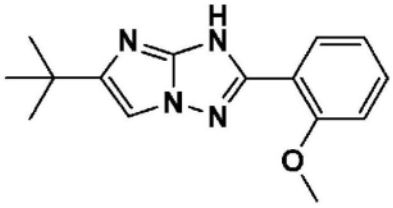
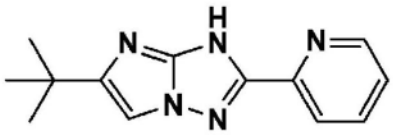
[0091] [化6]

[0092]

化合物 No.	结构式	ClogP
A-13		2.3
A-14		4.4
A-15		2.1
A-16		3.9
A-17		3.3
A-18		3.0

[0093] [化7]

[0094]

化合物 No.	结构式	ClogP
A-19		4.4
A-20		3.0
A-21		2.7
A-22		2.0

[0095] 本发明的表面改性剂含有的含氮杂芳环化合物可只为1种,也可为2种以上。

[0096] 就本发明的表面改性剂而言,从溶解性的观点考虑,作为溶剂,优选至少含有水或醇类。该醇例如可列举出甲醇、乙醇、2-丙醇等。在溶剂中,可将水或醇类的2种以上并用。

[0097] 另外,从溶解性的观点考虑,含氮杂芳环化合物的浓度优选为0.1~500质量ppm的范围内。

[0098] 另外,本发明的表面改性剂可含有上述以外的成分。作为其他成分,可列举出表面活性剂、防腐剂、稳定化剂、酸、碱、pH调节剂等。

[0099] (2)层叠体

[0100] 本发明的层叠体是具备金属层、表面改性层及抗蚀剂层的层叠体,其特征在于,表面改性层含有具有由上述通式(1)表示的结构、并且ClogP为2~5的范围内的含氮杂芳环化合物。

[0101] 表面改性层能够通过在金属层的表面涂布本发明的表面改性剂、干燥而形成。

[0102] 表面改性层的厚度并无特别限定,从本发明的效果的观点考虑,优选为0.1~20nm的范围内。

[0103] 金属层为以成为金属配线图案的材料的金属作为主成分的层。其中,所谓主成分,是指含有50质量%以上的成分。

[0104] 对用于金属层的金属并无特别限定,例如,能够使用铜、金、铝、镍、锡、铅、钛、钯、铂、锌、钼、钨、及它们的合金。这些中,从加工性、导电性的观点考虑,优选以铜或铜合金作为主成分。

[0105] 对金属层的厚度并无特别限定,可设为与形成的金属配线图案的厚度相符的厚度。

[0106] 在金属配线图案的形成中,因为使用在绝缘层上形成了金属层的覆金属层叠板,因此本发明的层叠体优选在金属层下具有绝缘层。对绝缘层并无特别限定,能够使用一般作为绝缘层而使用的树脂片、预浸坯料。

[0107] 就上述的具有绝缘层的层叠体而言,如图所示,相当于表示后述的抗蚀剂层形成工序的图3中的层叠体6。

[0108] 就抗蚀剂层而言,只要含有能够采用光刻进行图案化的感光性树脂,则并无特别限定,能够通过将干膜抗蚀剂贴合,或者涂布液体的抗蚀剂材料而形成。另外,抗蚀剂层可为通过曝光而感光的部分成为图案的负型,也可为通过曝光而没有感光的部分成为图案的正型。

[0109] (3)金属配线图案的形成方法

[0110] 本发明的金属配线图案的形成方法是采用光刻的金属配线图案的形成方法,其特征在于,具有如下工序:使用本发明的表面改性剂在金属层与抗蚀剂层之间形成表面改性层。

[0111] 具体地,通过具有以下的工序(A)~(F),形成金属配线图案。

[0112] 工序(A):将在绝缘层上形成了金属层的覆金属层叠板进行酸清洗的工序。

[0113] 工序(B):在上述覆金属层叠板的上述金属层上,使用权利要求1至权利要求4中任一项上述的表面改性剂来形成表面改性层的工序。

[0114] 工序(C):在上述表面改性层上,形成含有感光性树脂的抗蚀剂层的工序。

[0115] 工序(D):通过曝光及显影将上述抗蚀剂层图案化的工序。

[0116] 工序(E):经由上述抗蚀剂层,将上述表面改性层及上述金属层进行蚀刻的工序。

[0117] 工序(F):从上述覆金属层叠板将上述抗蚀剂层剥离的工序。

[0118] 对各工序一边使用图1~6一边进行说明。

[0119] 在工序(A)中,将在绝缘层1上形成了金属层2的覆金属层叠板5(参照图1)进行酸清洗。由此,能够将成为表面改性剂与金属层的相互作用的阻碍的、附着于金属表面的污垢、抗氧化剂、氧化被膜等除去。对酸清洗液并无特别限定,能够使用以往公知的酸清洗液。另外,可在酸清洗后进行水洗。

[0120] 绝缘层1为成为金属配线图案的基材的绝缘性的层。绝缘层1由树脂等绝缘材料构成,可为使树脂含浸于纸、玻璃等基材的预浸坯料。

[0121] 金属层2与上述层叠体的金属层相同。

[0122] 在工序(B)中,在覆金属层叠板5的金属层2上,使用本发明的表面改性剂,形成表面改性层3(参照图2)。具体地,在金属层2上涂布表面改性剂,形成表面改性层3。对表面改性层3的厚度并无特别限定,从本发明的效果的观点考虑,优选为0.1~20nm的范围内。

[0123] 在工序(B)与接下来的工序(C)之间,优选具有对形成了表面改性层3的覆金属层叠板5进行水洗的工序。由此,能够将与金属层的相互作用不充分而多余的表面改性剂除去。

[0124] 在工序(C)中,在表面改性层3上,形成含有感光性树脂的抗蚀剂层4(参照图3)。该状态的层叠体6具备金属层2、表面改性层3及抗蚀剂层4,因此相当于本发明的层叠体。

[0125] 就抗蚀剂层4而言,与上述层叠体的抗蚀剂层同样地,只要含有可采用光刻进行图案化的感光性树脂,则并无特别限定,能够通过将干膜抗蚀剂贴合、或者涂布液体的抗蚀剂材料而形成。

[0126] 在工序(D)中,通过曝光及显影将抗蚀剂层4图案化(参照图4)。具体地,使用能够将抗蚀剂层4曝光成任意的图案状的光掩模,将抗蚀剂层4曝光,然后,使用显影液将抗蚀剂层4中不需要的部分溶解除去,由此图案化。优选在显影后进行水洗。

[0127] 对曝光条件及显影条件并无特别限定,能够应用以往公知的条件。

[0128] 在工序(E)中,经由抗蚀剂层4,将表面改性层3及金属层2蚀刻(参照图5)。具体地,通过使用了蚀刻液的湿蚀刻,将除去了抗蚀剂层4的部分的表面改性层3及金属层3溶解,由此将表面改性层3及金属层3图案化。

[0129] 对蚀刻条件并无特别限定,能够应用以往公知的条件。

[0130] 在工序(F)中,从覆金属层叠板5将抗蚀剂层4剥离(参照图6)。此时,由于本发明的效果,表面改性层3变得容易与抗蚀剂层4剥离,因此表面改性层3变得容易在覆金属层叠板5的金属层2上残留,表面改性层3可在金属层2上残留,也可与抗蚀剂层4一起被剥离。

[0131] 对抗蚀剂层4的剥离方法并无特别限定,优选使用剥离液来剥离。对该剥离液并无特别限定,能够应用以往公知的剥离液。

[0132] 通过以上的工序,能够形成金属配线图案7。

[0133] (4)印刷配线板的制造方法

[0134] 本发明的印刷配线板的制造方法是采用光刻的印刷配线板的制造方法,其特征在于,包含上述的本发明的金属配线图案的形成方法。

[0135] 在本发明的金属配线图案的形成方法中,可形成高密度且高精细的金属配线图案,因此通过将根据需要的电子部件安装于该金属配线图案,可制造高密度且高精细的印刷配线板。

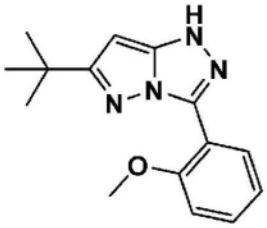
[0136] 实施例

[0137] 以下,列举实施例,对本发明具体地说明,但本发明并不限定于这些实施例。予以说明,实施例中使用“份”或“%”的表示,只要无特别说明,则表示“质量份”或“质量%”。

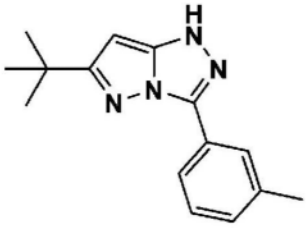
[0138] 实施例中使用的含氮杂芳环化合物如下。

[0139] [化8]

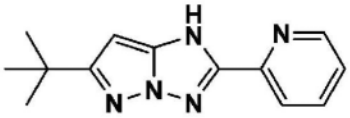
(A-7)



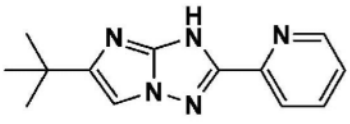
(A-14)



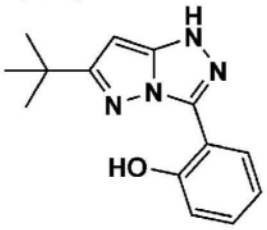
(A-20)



(A-22)



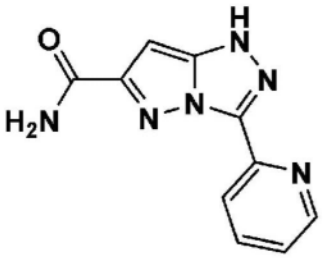
(A-8)



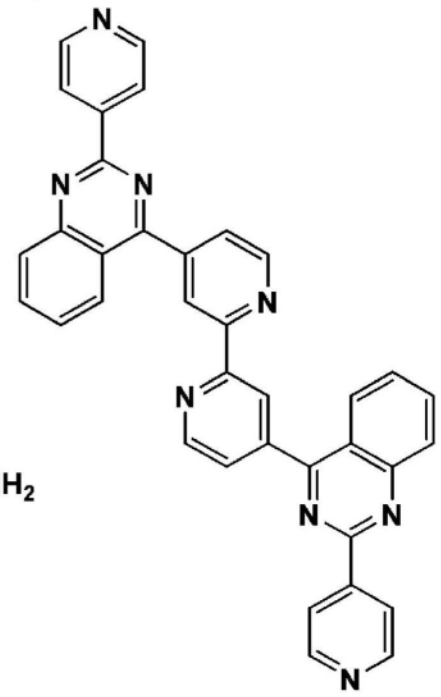
[化 9]

[0140]

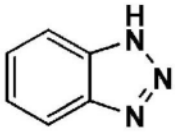
(B-1)



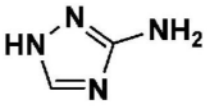
(B-2)



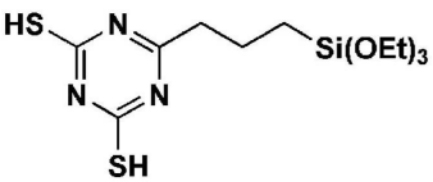
(B-3)



(B-4)



(B-5)



[0141] 采用ChemDraw算出上述含氮杂芳环化合物的ClogP。算出的值如以下表中所示。

[0142] 将上述含氮杂芳环化合物50mg放入25℃的离子交换水100g(浓度500质量ppm)中，用搅拌器在12小时、300rpm的条件下搅拌。通过根据以下的基准来确认搅拌后的未溶解物，由此评价含氮杂芳环化合物的水溶性。评价的结果如以下表中所示。

[0143] ○:未能目视含氮杂芳环化合物的未溶解物。

[0144] ×:能够目视含氮杂芳环化合物的未溶解物。

[0145] ＜表面改性剂No.1的制备＞

[0146] 在由乙醇20质量%及离子交换水80质量%构成的溶剂中添加含氮杂芳环化合物(A-7)以致成为20质量ppm,制备了表面改性剂No.1。

[0147] ＜表面改性剂No.2～15的制备＞

[0148] 除了使溶剂的乙醇和离子交换水的质量比、含氮杂芳环化合物的种类及含氮杂芳环化合物的添加率如下述表所示改变以外,与表面改性剂No.1的制备同样地制备了表面改性剂No.2～15。予以说明,在表面改性剂No.6及7中,使用2种含氮杂芳环化合物。

[0149] ＜金属配线图案No.1的形成＞

[0150] 进行下述工序(A)～(F),形成了金属配线图案No.1。

[0151] [工序(A)]

[0152] 对于在绝缘层上形成了金属层的覆铜层叠板(松下公司制R-1766),使用酸清洗液(サンワ化学工业公司制CP-30)和喷射型的清洗装置进行酸清洗,接着进行了水洗。

[0153] [工序(B)和(B')]

[0154] 在进行了酸清洗和水洗的覆铜层叠板的金属层上,使用喷射方式的涂布装置将上述制备的表面改性剂No.1涂布,然后,进行了水洗。水洗后,采用PVA辊进行脱水,用80℃的气刀干燥,形成了厚5nm的表面改性层。

[0155] [工序(C)]

[0156] 在表面改性层上,将干膜抗蚀剂(旭化成公司制AK-4034)采用热辊层压机,在辊温度105℃、空气压力0.35MPa和层压速度1.5m/min的条件下进行层压,形成了抗蚀剂层。予以说明,使用的干膜抗蚀剂(旭化成公司制AK-4034)在一面具有由聚对苯二甲酸乙二醇酯膜构成的支承体,在另一面具有由聚乙烯膜构成的保护层。层压以如下方式进行:一边剥离保护层,一边使具有保护层的面经由表面改性层与金属层粘接。

[0157] [工序(D)]

[0158] 使用铬玻璃掩模,采用平行光曝光机(オーク公司制HMW-801),对抗蚀剂层曝光。对于曝光条件,采用作为干膜抗蚀剂的推荐条件的60mj/cm^2。予以说明,使用将线/间隙成为50μm/50μm的线形成100条线的掩模图案。

[0159] 从曝光后的抗蚀剂层将支承体剥离。然后,使用由碳酸钠(Na_2CO_3)1质量%的水溶液构成的显影液及碱显影器,在30℃的条件下将抗蚀剂层的未曝光部分溶解除去,接着进行水洗,显影。

[0160] 通过以上的操作,将抗蚀剂层图案化。

[0161] [工序(E)]

[0162] 采用浸渍方式,使用由盐酸(HCl)2质量%及氯化铁($FeCl_3$)2质量%的水溶液构成的蚀刻液,在温度30℃、浸渍时间1分钟的条件下将表面改性层及金属层蚀刻。

[0163] [工序(F)]

[0164] 使用由氢氧化钠(NaOH)3质量%的水溶液构成的剥离液,在温度50℃的条件下从覆铜层叠板将抗蚀剂层剥离。

[0165] ＜金属配线图案No.2～17的形成＞

[0166] 除了如下述表那样改变了表面改性剂及抗蚀剂以外,与金属配线图案No.1的形成同样地形成了金属配线图案No.2～17。予以说明,表中的“202J25T”为干膜抗蚀剂(ニッコーマテリアルズ公司制202J25T)。

[0167] ＜细线形成性的评价＞

[0168] 对于上述形成的金属配线图案,采用显微镜进行观察,采用下述的基准评价了细线形成性。评价的结果如下述表所示。

[0169] ○:金属配线的残存率为95％以上。

[0170] ×:金属配线的残存率不到95％。

[0171] ＜抗蚀剂剥离性的评价＞

[0172] 对于上述形成的金属配线图案,采用显微镜进行观察,采用下述的基准评价了抗蚀剂剥离性。评价的结果如下述表所示。

[0173] ○:无抗蚀剂层的残渣。

[0174] ×:有抗蚀剂层的残渣。

[0175]

[表 1]

表1

金属配线图案 No.	表面改性剂							抗蚀剂	评价		备注
	表面改性剂 No.	含氮杂芳环化合物					溶剂		细线形成性	抗蚀剂剥离性	
		化合物 No.	通式（1）	ClogP	水溶性	添加率 [质量 ppm]	乙醇/水重量比				
1	1	A-7	○	3.3	○	20	20/80	AK-4034	○	○	本发明
2	2	A-14	○	4.4	○	20	20/80	AK-4034	○	○	本发明
3	3	A-20	○	3.0	○	20	20/80	AK-4034	○	○	本发明
4	4	A-22	○	2.0	○	20	20/80	AK-4034	○	○	本发明
5	5	A-8	○	2.9	○	20	20/80	AK-4034	○	○	本发明
6	6	A-7	○	3.3	○	20	20/80	AK-4034	○	○	本发明
		A-8	○	2.9	○	20					
7	7	A-8	○	2.9	○	20	20/80	AK-4034	○	○	本发明
		B-3	×	1.4	×	20					
8	8	A-7	○	3.3	○	20	0/100	AK-4034	○	○	本发明
9	9	A-7	○	3.3	○	500	50/50	AK-4034	○	○	本发明
10	10	A-7	○	3.3	○	1	10/90	AK-4034	○	○	本发明
11	1	A-7	○	3.3	○	20	20/80	202J25T	○	○	本发明
12	11	B-1	○	-0.3	×	20	20/80	AK-4034	×	○	比较例
13	12	B-2	×	5.1	○	20	20/80	AK-4034	○	×	比较例
14	13	B-3	×	1.4	×	20	20/80	AK-4034	×	○	比较例
15	14	B-4	×	-0.5	×	20	20/80	AK-4034	×	○	比较例
16	-	-	-	-	-	-	-	AK-4034	×	○	比较例
17	15	B-5	×	2.2	○	20	20/80	AK-4034	○	×	比较例

[0176] 由细线形成性的评价可知，本发明的表面改性剂的细线形成性良好，由此可知，通过粘接性、疏水性适度，使蚀刻性提高的效果优异。另外，由抗蚀剂剥离性的评价可知，本发明的表面改性剂的使抗蚀剂材料的剥离性提高的效果也优异。

[0177] 由以上的结果，能够确认本发明的表面改性剂兼具蚀刻性和抗蚀剂材料的剥离性。

[0178] 产业上的可利用性

[0179] 本发明能够在兼具蚀刻性和抗蚀剂材料的剥离性的表面改性剂、以及使用了该表面改性剂的层叠体、金属配线图案的形成方法和印刷配线板的制造方法中利用。

[0180] 附图标记的说明

[0181] 1 绝缘层

[0182] 2 金属层

[0183] 3 表面改性层

[0184] 4 抗蚀剂层

[0185] 5 覆金属层叠板

[0186] 6 层叠体

[0187] 7 金属配线图案

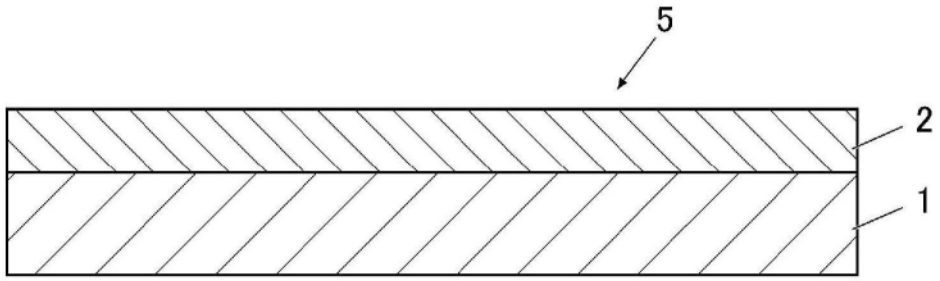


图1

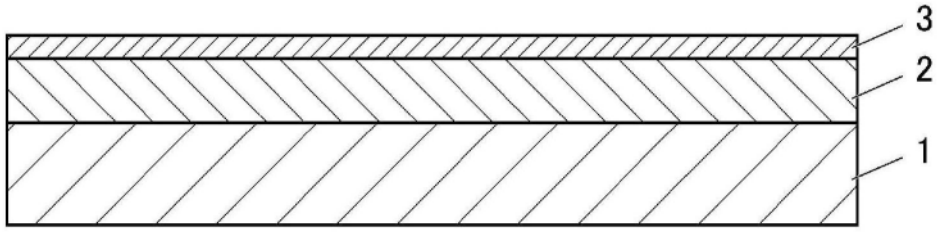


图2

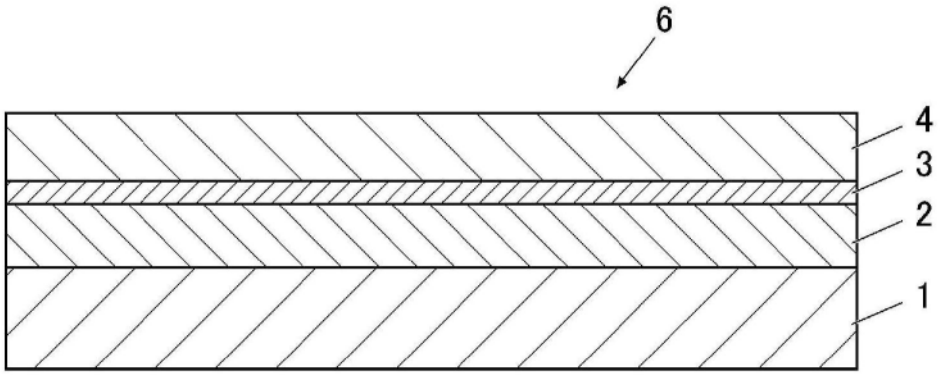


图3

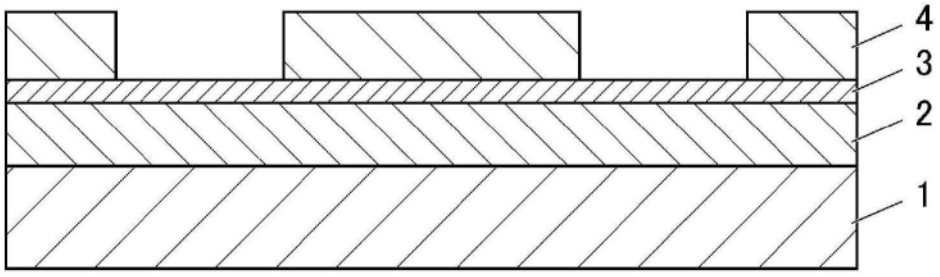


图4

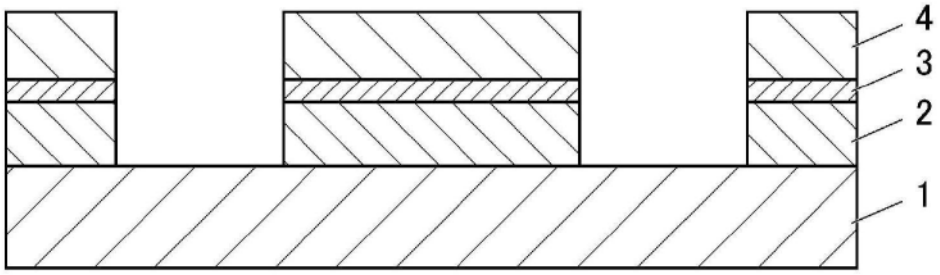


图5

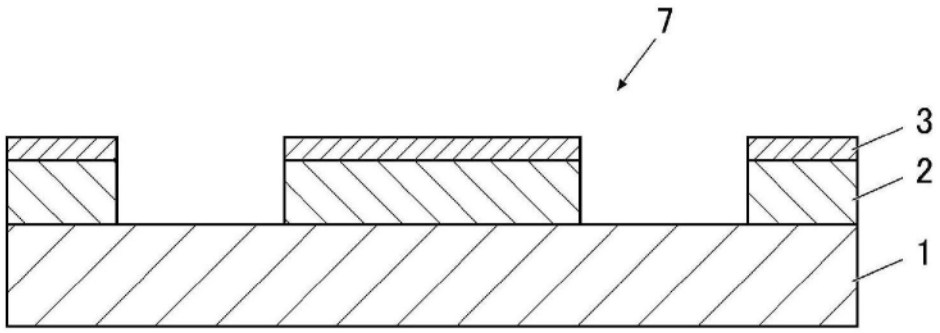


图6