



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952777 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 200880121352. 5

(22) 申请日 2008. 12. 15

(30) 优先权数据

2007-325795 2007. 12. 18 JP

2007-325831 2007. 12. 18 JP

2007-326102 2007. 12. 18 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 06. 18

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2008/072771 2008. 12. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/078380 JA 2009. 06. 25

(73) 专利权人 旭化成电子材料株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 井出阳一郎

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

代理人 刘新宇 李茂家

(51) Int. Cl.

G03F 7/031 (2006. 01)

G03F 7/004 (2006. 01)

G03F 7/027 (2006. 01)

G03F 7/032 (2006. 01)

G03F 7/40 (2006. 01)

G03F 7/42 (2006. 01)

H05K 3/06 (2006. 01)

H05K 3/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

US 5356755 A, 1994. 10. 18, 权利要求 1-6, 实施例 1-5, 说明书 4-12 栏.

US 5356755 A, 1994. 10. 18, 权利要求 1-6, 实施例 1-5, 说明书 4-12 栏.

JP 200142522 A, 2001. 02. 16, 权利要求 1, 实施例.

JP 2002268215 A, 2002. 09. 18, 权利要求 1, 实施例.

JP 200156553 A, 2001. 02. 27, 全文.

审查员 李彬

权利要求书3页 说明书22页 附图2页

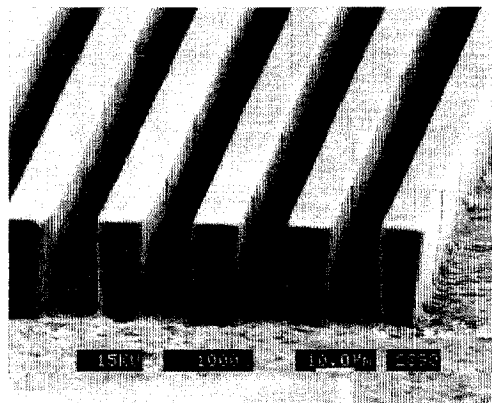
(54) 发明名称

使用负型感光性树脂层压体的抗蚀剂固化物的制造方法、负型感光性树脂层压体、以及负型感光性树脂层压体的使用方法

(57) 摘要

本发明提供能带来显影后附着力和分辨率优异的抗蚀图案以及优异的抗蚀层形状的抗蚀剂固化物的制造方法、负型感光性树脂层压体、以及负型感光性树脂层压体的使用方法。本发明的抗蚀剂固化物的制造方法,其包括如下工序:层压体形成工序:形成至少由支撑体(A)、负型感光性树脂层(B)和基板(C)层压而成的负型感光性树脂层压体;曝光工序:使用投影光掩模像的光并隔着透镜,对该负型感光性树脂层(B)进行曝光;显影工序:通过显影除去该负型感光性树脂层(B)的未曝光部分,形成由该负型感光性树脂层(B)的固化部分组成的抗蚀剂固化物;该负型感光性树脂层(B)在波长365nm下的透光率为25%以上

50%以下。



1. 一种抗蚀剂固化物的制造方法,其包括如下工序:

层压体形成工序:形成至少由透射活性光的支撑体(A)、负型感光性树脂层(B)和基板(C)层压而成的负型感光性树脂层压体;

曝光工序:使用投影光掩模像的光,并隔着透镜对前述负型感光性树脂层(B)进行曝光;

显影工序:通过显影除去前述负型感光性树脂层(B)的未曝光部分,形成由前述负型感光性树脂层(B)的固化部分组成的抗蚀剂固化物;

前述负型感光性树脂层(B)在波长365nm下的透光率为25%以上50%以下,

在前述层压体形成工序与前述曝光工序之间还包括将前述透射活性光的支撑体(A)从前述负型感光性树脂层(B)剥离的支撑体剥离工序,所述支撑体(A)为聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚乙烯醇薄膜、氯化聚乙烯薄膜、氯化乙烯共聚物薄膜、聚偏氯乙烯薄膜、偏氯乙烯共聚物薄膜、聚甲基丙烯酸甲酯共聚物薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚丙烯腈薄膜、苯乙烯共聚物薄膜、聚酰胺薄膜或纤维素衍生物薄膜。

2. 根据权利要求1所述的抗蚀剂固化物的制造方法,其中,前述光为i射线单色光。

3. 根据权利要求1所述的抗蚀剂固化物的制造方法,前述负型感光性树脂层(B)在波长365nm下的透光率为35%以上45%以下。

4. 根据权利要求1所述的抗蚀剂固化物的制造方法,前述负型感光性树脂层(B)由负型感光性树脂组合物形成,该负型感光性树脂组合物含有:(a)羧基含量以酸当量计为100~600、且重均分子量在5000~500000之间的粘结剂用树脂20~90质量%、(b)可光聚合的不饱和化合物3~70质量%、以及(c)光聚合引发剂0.1~20质量%。

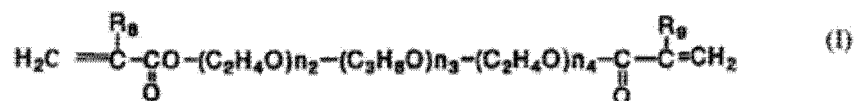
5. 根据权利要求4所述的制造方法,作为前述(c)光聚合引发剂,含有选自由二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少1种化合物。

6. 根据权利要求4所述的制造方法,作为前述(c)光聚合引发剂,含有2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

7. 根据权利要求4所述的制造方法,作为前述(c)光聚合引发剂,含有选自由二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少1种化合物、以及2,4,5-三芳基咪唑二聚物这两者。

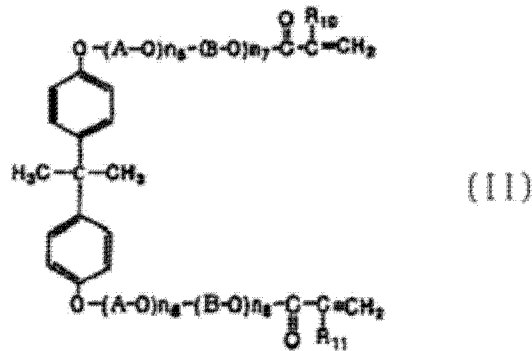
8. 根据权利要求4所述的抗蚀剂固化物的制造方法,前述(b)可光聚合的不饱和化合物选自由下述通式(I)表示的化合物和下述通式(II)表示的化合物组成的组:

[化学式1]



式中, R₈和R₉独立地为H或CH₃,并且, n₂、n₃和n₄各自独立地为3~20的整数;

[化学式2]



式中, R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H 或 CH_3 , A 为 C_2H_4 , B 为 C_3H_6 , n_5+n_6 为 2 ~ 30 的整数, n_7+n_8 为 0 ~ 30 的整数, n_5 和 n_6 独立地为 1 ~ 29 的整数, n_7 和 n_8 独立地为 0 ~ 29 的整数, 重复单元 $-(A-O)-$ 和 $-(B-O)-$ 的排列任选无规或嵌段, 在为嵌段的情况下, 任一个都可以是双酚基团侧。

9. 一种印刷电路板的制造方法, 其包括如下工序: 将具有抗蚀图案的前述基板 (C) 进行蚀刻或镀敷的工序, 其中所述抗蚀图案由通过权利要求 1 ~ 8 中任一项所述的制造方法制得的抗蚀剂固化物形成;

将前述抗蚀剂固化物从前述基板 (C) 除去的工序。

10. 一种负型感光性树脂层压体的使用方法, 其在通过使用投影光掩模像的 i 射线单色光并隔着透镜对负型感光性树脂层进行曝光而形成抗蚀剂固化物时, 使用如下所述的负型感光性树脂层压体: 所述层压体至少具有透射活性光的支撑体 (A) 和 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂层 (B),

其中, 前述负型感光性树脂层 (B) 由 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物形成, 所述 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物含有 (a) 羧基含量以酸当量计为 100 ~ 600、且重均分子量在 5000 ~ 500000 之间的粘结剂用树脂 20 ~ 90 质量%、(b) 可光聚合的不饱和化合物 3 ~ 70 质量%、以及 (c) 光聚合引发剂 0.1 ~ 20 质量%,

并且, 前述负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 25% 以上 50% 以下,

前述抗蚀剂固化物是通过在前述层压体形成工序与前述曝光工序之间还包括将前述透射活性光的支撑体 (A) 从前述负型感光性树脂层 (B) 剥离的支撑体剥离工序的制造方法制得的。

11. 根据权利要求 10 所述的使用方法, 前述负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 35% 以上 45% 以下。

12. 根据权利要求 10 所述的使用方法, 前述 (a) 粘结剂用树脂的玻璃化转变温度为 $100^{\circ}C$ 以上。

13. 根据权利要求 10 所述的使用方法, 前述 (a) 粘结剂用树脂的重均分子量在 10000 ~ 40000 之间。

14. 根据权利要求 10 所述的使用方法, 作为前述 (c) 光聚合引发剂, 含有选自二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物。

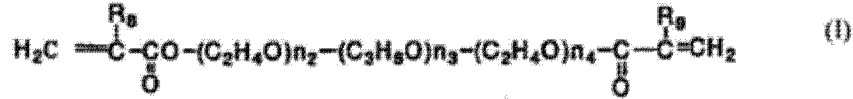
15. 根据权利要求 10 所述的使用方法, 作为前述 (c) 光聚合引发剂, 含有 2, 4, 5-三芳基咪唑二聚物。

16. 根据权利要求 10 所述的使用方法, 作为前述 (c) 光聚合引发剂, 含有选自由二苯

甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物、以及 2, 4, 5-三芳基咪唑二聚物这两者。

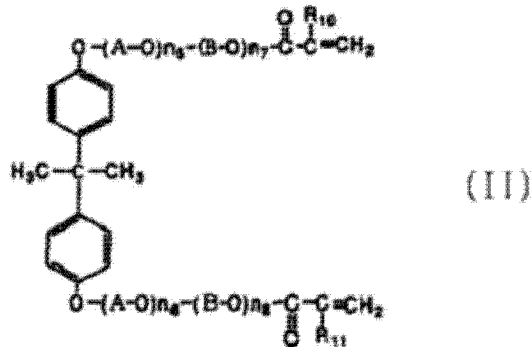
17. 根据权利要求 10 所述的使用方法, 前述 (b) 可光聚合的不饱和化合物选自由下述通式 (I) 表示的化合物和下述通式 (II) 表示的化合物组成的组:

[化学式 5]



式中, R_8 和 R_9 独立地为 H 或 CH_3 , 并且 n_2 、 n_3 和 n_4 各自独立地为 3 ~ 20 的整数;

[化学式 6]



式中, R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H 或 CH_3 , A 为 C_2H_4 , B 为 C_3H_6 , n_5+n_6 为 2 ~ 30 的整数, n_7+n_8 为 0 ~ 30 的整数, n_5 和 n_6 独立地为 1 ~ 29 的整数, n_7 和 n_8 独立地为 0 ~ 29 的整数, 重复单元 $-(\text{A-O})-$ 和 $-(\text{B-O})-$ 的排列任选 0 无规或嵌段, 在为嵌段的情况下, 任一个都可以是双酚基团侧。

18. 根据权利要求 10 所述的使用方法, 在前述负型感光性树脂层 (B) 上还具有保护层。

使用负型感光性树脂层压体的抗蚀剂固化物的制造方法、 负型感光性树脂层压体、以及负型感光性树脂层压体的使 用方法

技术领域

[0001] 本发明涉及抗蚀剂固化物的制造方法，其包括使用具有负型感光性树脂层的负型感光性树脂层压体的工序、以及对该负型感光性树脂层进行曝光的工序。进而详细地说，本发明涉及使用适于印刷电路（线路）板、引线框、半导体封装等的制造中的具有负型感光性树脂层的负型感光性树脂层压体来制造抗蚀剂固化物的方法。本发明还涉及具有 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂层的负型感光性树脂层压体、以及负型感光性树脂层压体的使用方法。进而详细地说，本发明涉及适于印刷电路（线路）板、引线框、半导体封装等的制造的具有可碱显影的 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂层的负型感光性树脂层压体以及负型感光性树脂层压体的使用方法。

背景技术

[0002] 以往，印刷电路板通过光刻法制造。光刻法是指，利用感光性树脂组合物的光反应进行图案形成的方法。在使用负型的感光性树脂组合物的情况下，将该感光性树脂组合物涂布到基板上，形成感光性树脂层之后，立即进行图案曝光，使该感光性树脂组合物的曝光部聚合固化，用显影液除去未曝光部分，在基板上形成抗蚀图案，并施以蚀刻或镀敷处理，形成导体图案后，通过将该抗蚀图案从该基板上剥离除去，从而能够在基板上形成导体图案。

[0003] 上述的负型光刻法中，可以使用如下任一方法：在将负型感光性树脂组合物涂布到基板上时，将负型感光性树脂组合物的溶液涂布到基板并使其干燥的方法；或者，将依次层压有支撑体和负型感光性树脂组合物形成的层（以下也称为“负型感光性树脂层”。）以及根据需要的保护层而成的干膜抗蚀层，层压到基板上的方法。印刷电路板的制造中，大多采用将干膜抗蚀层层压到基板上的后者的方法。

[0004] 对于使用干膜抗蚀剂来制造印刷电路板的方法进行以下说明。首先，在干膜抗蚀层具有保护层、例如聚乙烯薄膜的情况下，由负型感光性树脂层剥离保护层。接着，使用层压机在基板、例如覆铜层压板上按照基板、负型感光性树脂层、支撑体的顺序层压负型感光性树脂层和支撑体。接着，隔着具有布线图案的光掩模，利用超高压汞灯发出的 i 射线（波长 365nm 下）等紫外线，对该负型感光性树脂层进行曝光，从而使曝光部分聚合固化。接着，剥离由聚对苯二甲酸乙二醇酯等形成的支撑体剥离。接着，通过具有弱碱性的水溶液等显影液溶解除去或分散除去负型感光性树脂层的未曝光部分，在基板上形成抗蚀图案。接着，将所形成的抗蚀图案作为保护掩模，进行公知的蚀刻处理、或图案镀敷处理。最后，从基板剥离该抗蚀图案，制造具有导体图案的基板、即印刷电路板。

[0005] 近年来，伴随便携电话、笔记本电脑等电子机器的小型轻量化，印刷电路板中的布线间隔的微细化的要求日益增高。为了应对这样的微细化的要求，对利用即使在干膜抗蚀层的曝光方法中色收差少的 i 射线单色光的期待也变高。另外，在要求高分辨率的用途

中,为了避免支撑体中所含有的润滑剂等的影响,有时预先将支撑体剥离后进行曝光。然而,在使用目前的干膜抗蚀剂的曝光方法中,如图 2 所示,会发生抗蚀层顶部的抗蚀层变粗和抗蚀层底的抗蚀层变细,在抗蚀层尺寸再现性方面有问题。另外,在预先剥离支撑体后曝光的情况下,如后述的图 4 所示,抗蚀剂截面形状为“绕线筒状”,另外,由于抗蚀剂残足大,因而在抗蚀层尺寸再现性方面存在问题。

[0006] 使用干膜抗蚀剂制造印刷电路板的方法具有如下步骤:使用超高压汞灯发出的 i 射线(波长 365nm 下)等紫外线,隔着具有布线图案的光掩模,对负型感光性树脂层进行曝光,从而使曝光部分聚合固化的步骤;通过具有弱碱性的水溶液等显影液将负型感光性树脂层的未曝光部分溶解除去或分散除去的步骤;以及其他步骤。抗蚀层顶部的变宽和抗蚀层底部的变细、抗蚀层截面形状成为绕线筒状、以及抗蚀层残足变大的产生原因在哪一步骤中产生尚未明确。

[0007] 专利文献 1 中记载了在规定了波长 365nm 下的吸光度的干膜抗蚀层。然而,在专利文献 1 中并没有有关 i 射线单色曝光的记载。另外,在专利文献 1 中并没有有关预先将支撑体剥离后进行曝光的记载。

[0008] 专利文献 1:日本特开 2006-145565 号公报

发明内容

[0009] 发明所要解决的问题

[0010] 本发明的课题在于,提供带来显影后附着力和分辨率优异的抗蚀图案以及优异的抗蚀层形状的抗蚀剂固化物的制造方法、负型感光性树脂层压体、以及负型感光性树脂层压体的使用方法。

[0011] 用于解决问题的方法

[0012] 本发明人为了解决上述问题进行了深入反复研究,结果发现,现在,令人惊奇的是,在对具有支撑体(A)、负型感光性树脂层(B)、以及基板(C)的负型感光性树脂层压体进行曝光时,通过改变该负型感光性树脂层(B)的透光率,具体来说,通过使用波长 365nm 下的透光率为 25%以上 50%以下的负型感光性树脂层(B),与使用具有目前的透光率的负型感光性树脂层制造的抗蚀剂相比,显影后的抗蚀图案的附着力和分辨率以及抗蚀层形状迅速改善,从而完成本发明。另外,在对具有负型感光性树脂层的层压体进行 i 射线单色曝光时,发现若使用由含有(a)羧基含量以酸当量计为 100~600,并且,重均分子量为 5000~500000 的粘结剂用树脂:20~90 质量%、(b)可光聚合的不饱和化合物:3~70 质量%、以及(c)光聚合引发剂:0.1~20 质量%的感光性树脂组合物组成的,并且,波长 365nm 下的透光率为 25%以上 50%以下的负型感光性树脂层,则与使用具有上述范围外的透光率的负型感光性树脂层的情况相比,在显影后的抗蚀图案的附着力和分辨率以及抗蚀层形状方面迅速改善,从而完成本发明。具体来说,上述课题通过以下的[1]~[28]的方案来解决。

[0013] [1]一种抗蚀剂固化物的制造方法,其包括如下工序:

[0014] 层压体形成工序:形成至少由支撑体(A)、负型感光性树脂层(B)和基板(C)层压而成的负型感光性树脂层压体;

[0015] 曝光工序:使用投影光掩模像的光并隔着透镜,对前述负型感光性树脂层(B)进

行曝光；

[0016] 显影工序：通过显影除去前述负型感光性树脂层 (B) 的未曝光部分，形成由前述负型感光性树脂层 (B) 的固化部分组成的抗蚀剂固化物；

[0017] 前述负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 25% 以上 50% 以下。

[0018] [2] 根据上述 [1] 所述的抗蚀剂固化物的制造方法，其中，该光为 i 射线单色光。

[0019] [3] 根据上述 [1] 或 [2] 所述的抗蚀剂固化物的制造方法，在该层压体形成工序与该曝光工序之间还包括将该支撑体 (A) 从该负型感光性树脂层 (B) 剥离的支撑体剥离工序。

[0020] [4] 根据上述 [1] ~ [3] 任一项所述的抗蚀剂固化物的制造方法，该负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 35% 以上 45% 以下。

[0021] [5] 根据上述 [1] ~ [4] 任一项所述的抗蚀剂固化物的制造方法，该负型感光性树脂层 (B) 由负型感光性树脂组合物形成，该负型感光性树脂组合物含有：(a) 羧基含量以酸当量计为 100 ~ 600、且重均分子量在 5000 ~ 500000 之间的粘结剂用树脂 20 ~ 90 质量%、(b) 可光聚合的不饱和化合物 3 ~ 70 质量%、以及 (c) 光聚合引发剂 0.1 ~ 20 质量%。

[0022] [6] 根据上述 [5] 所述的制造方法，作为该 (c) 光聚合引发剂，含有选自由二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物。

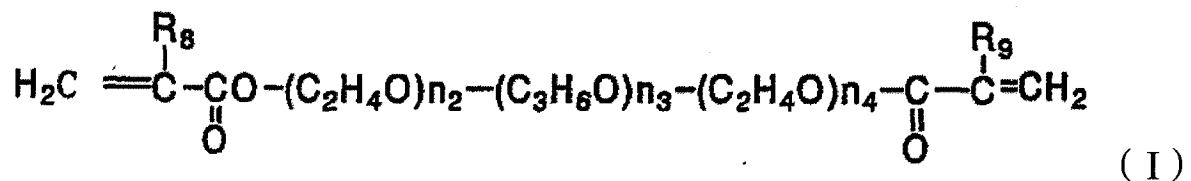
[0023] [7] 根据上述 [5] 或 [6] 所述的制造方法，作为该 (c) 光聚合引发剂，含有 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

[0024] [8] 根据上述 [5] ~ [7] 任一项所述的制造方法，作为该 (c) 光聚合引发剂，含有选自由二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物、以及 2,4,5-三芳基咪唑二聚物这两者。

[0025] [9] 根据上述 [5] ~ [8] 任一项所述的抗蚀剂固化物的制造方法，该 (b) 可光聚合的不饱和化合物选自由下述通式 (I) 表示的化合物和下述通式 (II) 表示的化合物组成的组：

[0026] [化学式 1]

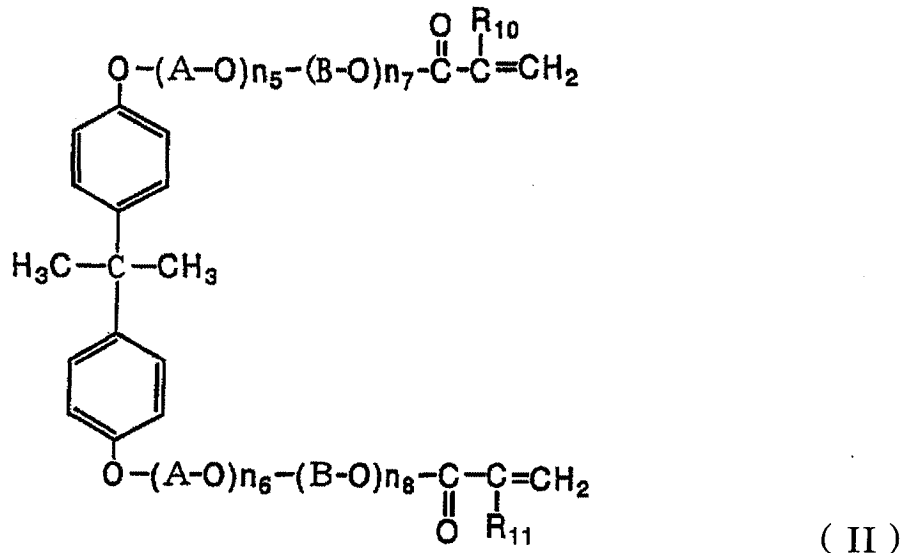
[0027]



[0028] 式中， R_8 和 R_9 独立地为 H 或 CH_3 ，并且， n_2 、 n_3 和 n_4 各自独立地为 3 ~ 20 的整数；

[0029] [化学式 2]

[0030]



[0031] 式中, R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H 或 CH_3 , A 为 C_2H_4 , B 为 C_3H_6 , n_5+n_6 为 2 ~ 30 的整数, n_7+n_8 为 0 ~ 30 的整数, n_5 和 n_6 独立地为 1 ~ 29 的整数, n_7 和 n_8 独立地为 0 ~ 29 的整数, 重复单元 $-(\text{A}-\text{O})-$ 和 $-(\text{B}-\text{O})-$ 的排列任选无规或嵌段, 在为嵌段的情况下, 任一个都可以是双酚基团侧。

[0032] [10] 一种印刷电路板的制造方法, 其包括如下工序: 将具有抗蚀图案的前述基板 (C) 进行蚀刻或镀敷的工序, 其中所述抗蚀图案由通过上述 [1] ~ [9] 中任一项所述的制造方法制得的抗蚀剂固化物形成; 将前述抗蚀剂固化物从前述基板 (C) 除去的工序。

[0033] [11] 一种负型感光性树脂层压体, 其为用于通过使用投影光掩模像的 i 射线单色光并隔着透镜对负型感光性树脂层进行曝光而形成抗蚀剂固化物的负型感光性树脂层压体,

[0034] 其至少具有支撑体 (A) 和 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂层 (B),

[0035] 该负型感光性树脂层 (B) 由 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物形成, 所述 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物含有: (a) 羧基含量以酸当量计为 100 ~ 600、且重均分子量在 5000 ~ 500000 之间的粘结剂用树脂 20 ~ 90 质量%、(b) 可光聚合的不饱和化合物 3 ~ 70 质量%、以及 (c) 光聚合引发剂 0.1 ~ 20 质量%, 并且,

[0036] 该负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 25% 以上 50% 以下。

[0037] [12] 根据上述 [11] 所述的负型感光性树脂层压体, 该负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 35% 以上 45% 以下。

[0038] [13] 根据上述 [11] 或 [12] 所述的负型感光性树脂层压体, 该 (a) 粘结剂用树脂的玻璃化转变温度为 100°C 以上。

[0039] [14] 根据上述 [11] ~ [13] 任一项所述的负型感光性树脂层压体, 该 (a) 粘结剂用树脂的重均分子量在 10000 ~ 40000 之间。

[0040] [15] 根据上述 [11] ~ [14] 任一项所述的负型感光性树脂层压体, 作为该 (c) 光聚合引发剂, 含有选自由二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物。

[0041] [16] 根据上述 [11] ~ [15] 任一项所述的负型感光性树脂层压体, 作为该 (c) 光聚合引发剂, 含有 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

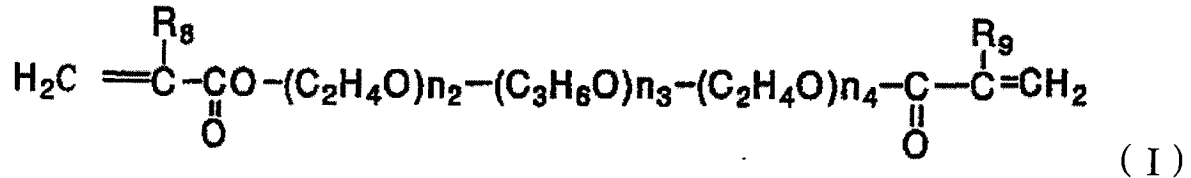
[0042] [17] 根据上述 [11] ~ [16] 任一项所述的负型感光性树脂层压体, 作为该 (c) 光

聚合引发剂,含有选自二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物、以及 2,4,5-三芳基咪唑二聚物这两者。

[0043] [18] 根据上述 [11] ~ [17] 任一项所述的负型感光性树脂层压体,该 (b) 可光聚合的不饱和化合物选自下述通式 (I) 表示的化合物和下述通式 (II) 表示的化合物组成的组:

[0044] [化学式 3]

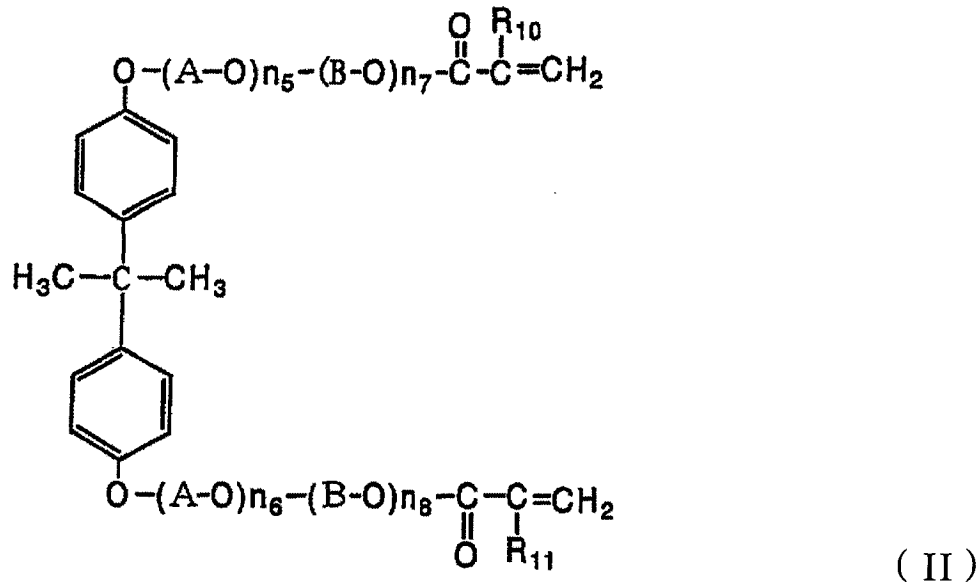
[0045]



[0046] 式中, R_8 和 R_9 独立地为 H 或 CH_3 , 并且 n_2 、 n_3 和 n_4 各自独立地为 3 ~ 20 的整数;

[0047] [化学式 4]

[0048]



[0049] 式中, R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H 或 CH_3 , A 为 C_2H_4 , B 为 C_3H_6 , n_5+n_6 为 2 ~ 30 的整数, n_7+n_8 为 0 ~ 30 的整数, n_5 和 n_6 独立地为 1 ~ 29 的整数, n_7 和 n_8 独立地为 0 ~ 29 的整数, 重复单元 $-(\text{A}-\text{O})-$ 和 $-(\text{B}-\text{O})-$ 的排列任选无规或嵌段, 在为嵌段的情况下, 任一个都可以是双酚基团侧。

[0050] [19] 根据上述 [11] ~ [18] 任一项所述的负型感光性树脂层压体, 在所述负型感光性树脂层 (B) 上还具有保护层。

[0051] [20] 一种负型感光性树脂层压体的使用方法, 其在通过使用投影光掩模像的 i 射线单色光并隔着透镜对负型感光性树脂层进行曝光而形成抗蚀剂固化物时, 使用如下所述的负型感光性树脂层压体: 所述层压体至少具有支撑体 (A) 和 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂层 (B), 其中, 前述负型感光性树脂层 (B) 由 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物形成, 所述 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物含有 (a) 羧基含量以酸当量为 100 ~ 600、且重均分子量在 5000 ~ 500000 之间的粘结剂用树脂 20 ~ 90 质量%、(b) 可光聚合的不饱和化合物 3 ~ 70 质量%、以及 (c) 光聚合引发剂 0.1 ~ 20 质量%, 并且,

前述负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 25% 以上 50% 以下。

[0052] [21] 根据上述 [20] 所述的使用方法, 该负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 35% 以上 45% 以下。

[0053] [22] 根据上述 [20] 或 [21] 所述的使用方法, 该 (a) 粘结剂用树脂的玻璃化转变温度为 100°C 以上。

[0054] [23] 根据上述 [20] ~ [22] 任一项所述的使用方法, 该 (a) 粘结剂用树脂的重均分子量在 10000 ~ 40000 之间。

[0055] [24] 根据上述 [20] ~ [23] 任一项所述的使用方法, 作为该 (c) 光聚合引发剂, 含有选自由二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物。

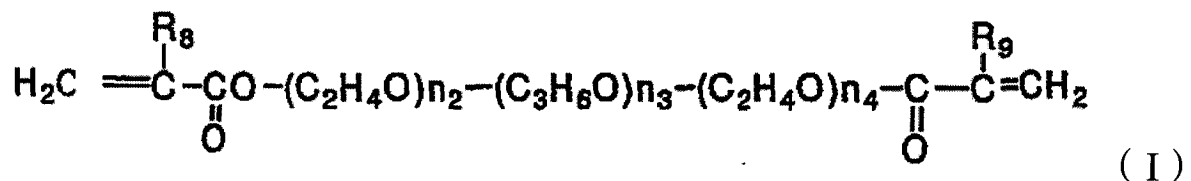
[0056] [25] 根据上述 [20] ~ [24] 任一项所述的使用方法, 作为该 (c) 光聚合引发剂, 含有 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

[0057] [26] 根据上述 [20] ~ [25] 任一项所述的使用方法, 作为该 (c) 光聚合引发剂, 含有选自由二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物、以及 2,4,5-三芳基咪唑二聚物这两者。

[0058] [27] 根据上述 [20] ~ [26] 任一项所述的使用方法, 该 (b) 可光聚合的不饱和化合物选自由下述通式 (I) 表示的化合物和下述通式 (II) 表示的化合物组成的组:

[0059] [化学式 5]

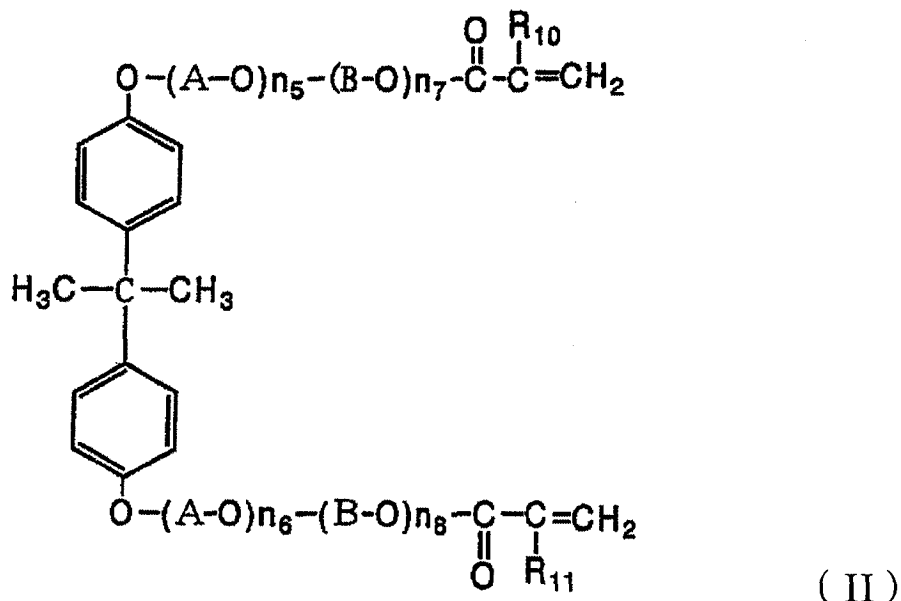
[0060]



[0061] 式中, R_8 和 R_9 独立地为 H 或 CH_3 , 并且 n_2 、 n_3 和 n_4 各自独立地为 3 ~ 20 的整数;

[0062] [化学式 6]

[0063]



[0064] 式中, R_{10} 和 R_{11} 独立地为 H 或 CH_3 , A 为 C_2H_4 , B 为 C_3H_6 , n_5+n_6 为 2 ~ 30 的整数, n_7+n_8 为 0 ~ 30 的整数, n_5 和 n_6 独立地为 1 ~ 29 的整数, n_7 和 n_8 独立地为 0 ~ 29 的整数, 重复

单元-(A-O)-和-(B-O)-的排列任选无规或嵌段,在为嵌段的情况下,任一个都可以是双酚基团侧。

[0065] [28] 根据上述 [20] ~ [27] 任一项所述的使用方法,在该负型感光性树脂层 (B) 上还具有保护层。

[0066] 发明效果

[0067] 根据本发明,可以获得显影后的附着力和分辨率优异的抗蚀图案以及优异的抗蚀层形状。

附图说明

[0068] 图 1 是实施例 2A 的抗蚀层形状的电子显微镜照片。

[0069] 图 2 是比较例 1A 的抗蚀层形状的电子显微镜照片。

[0070] 图 3 是实施例 2B 的抗蚀层形状的电子显微镜照片。

[0071] 图 4 是比较例 1B 的抗蚀层形状的电子显微镜照片。

具体实施方式

[0072] 本发明的一个方面,提供一种抗蚀剂固化物的制造方法,其包括如下工序:

[0073] 层压体形成工序:形成至少由支撑体 (A)、负型感光性树脂层 (B) 和基板 (C) 层压而成的负型感光性树脂层压体;

[0074] 曝光工序:使用投影光掩模像的光并隔着透镜,对该负型感光性树脂层 (B) 进行曝光;

[0075] 显影工序:通过显影除去该负型感光性树脂层 (B) 的未曝光部分,形成由该负型感光性树脂层 (B) 的固化部分组成的抗蚀剂固化物;

[0076] 前述负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 25% 以上 50% 以下。

[0077] 本发明的另一方面,提供一种负型感光性树脂层压体,其用于通过使用投影光掩模像的 i 射线单色光并隔着透镜对负型感光性树脂层进行曝光而形成抗蚀剂固化物,所述层压体至少具有支撑体 (A) 和 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂层 (B),其中,该负型感光性树脂层 (B) 由 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物形成,所述 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物含有 (a) 羧基含量以酸当量计为 100 ~ 600、且重均分子量在 5000 ~ 500000 之间的粘结剂用树脂 20 ~ 90 质量%、(b) 可光聚合的不饱和化合物 3 ~ 70 质量%、以及 (c) 光聚合引发剂 0.1 ~ 20 质量%,并且,该负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 25% 以上 50% 以下。

[0078] 本发明的其他方面,提供一种负型感光性树脂层压体的使用方法,其在通过使用投影光掩模像的 i 射线单色光并隔着透镜对负型感光性树脂层进行曝光而形成抗蚀剂固化物时,使用如下所述的负型感光性树脂层压体:所述层压体至少具有支撑体 (A) 和 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂层 (B),其中,前述负型感光性树脂层 (B) 由 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物形成,所述 i 射线单色曝光用的负型感光性树脂组合物含有 (a) 羧基含量以酸当量计为 100 ~ 600、且重均分子量在 5000 ~ 500000 之间的粘结剂用树脂 20 ~ 90 质量%、(b) 可光聚合的不饱和化合物 3 ~ 70 质量%、以及 (c) 光聚合引发剂 0.1 ~ 20 质量%,并且,前述负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率为 25% 以上

50%以下。

[0079] 本说明书中,术语“负型感光性树脂层(B)”是指曝光于活性光线,然后显影,由此得到负型的图案的树脂层。另外,“i射线单色曝光用的负型感光性树脂层(B)”是指,上述负型感光性树脂层(B)中,通过i射线(波长365nm下)单色的曝光以及此后的析像,从而能够获得期望的抗蚀图案。本发明的负型感光性树脂层(B)的波长365nm下的透光率为25%以上50%以下。波长365nm下的透光率为上述范围时,与上述范围外的透光率的情况相比,能够获得附着力和分辨率优异的抗蚀图案,并且,抗蚀层尺寸再现性变得良好。另外,本发明中,提供负型感光性树脂层压体和负型感光性树脂层压体的使用方法的一个方面,通过波长365nm下的透光率为上述范围,使用使光掩模像投影的i射线单色光并隔着透镜,对负型感光性树脂层进行曝光,从而形成抗蚀剂固化物,此时与上述范围外的透光率的情况相比,能够获得附着力和分辨率优异的抗蚀图案,并且抗蚀层尺寸再现性变得良好。使用使光掩模像投影的光,隔着透镜对负型感光性树脂层进行曝光,从而形成抗蚀剂固化物的情况下,抗蚀层截面形状为倒台形,会产生抗蚀层顶部的变粗和抗蚀层底部的变细,在抗蚀层尺寸再现性方面存在问题。另外,在预先剥离支撑体后进行曝光的方式中,使用使上述光掩模像投影的光,隔着透镜对负型感光性树脂层进行曝光,从而形成抗蚀剂固化物的情况下,抗蚀层截面形状为绕线筒状,另外,抗蚀剂残足大,在抗蚀层尺寸再现性方面存在问题。另一方面,在上述透光率超过50%的情况下,存在负型感光性树脂层(B)不能有效地吸收曝光的光、使曝光感光度降低的问题。这些问题比利用i射线单色光时更显著地产生。因此,从解决这些问题,并形成优异的抗蚀层形状的观点出发,负型感光性树脂层(B)的波长365nm下的透光率为25%以上50%以下。从抗蚀图案的附着力、分辨率以及曝光感光度的观点出发,本发明的负型感光性树脂层(B)的波长365nm下的透光率更优选为30%以上45%以下,进一步优选为35%以上45%以下。

[0080] 作为调节负型感光性树脂层(B)在波长365nm下的透光率的方法,可列举出向用于形成负型感光性树脂层(B)的负型感光性树脂组合物中添加紫外线吸收剂的方法;调节光聚合引发剂的量的方法。作为紫外线吸收剂,可列举出苯并三唑系、二苯甲酮系、水杨酸酯系、氰基丙烯酸酯系、镍系、三嗪系等。作为苯并三唑系紫外线吸收剂,可例示出2-(2-羟基-5-叔丁基苯基)-2H-苯并三唑、苯丙酸3-(2H-苯并三唑-2-基)-5-(1,1-二甲基乙基)-4-羟基C₇₋₉侧链和直链烷基酯、2-(2H-苯并三唑-2-基)-4,6-双(1-甲基-1-苯基乙基)苯酚。

[0081] 从能够期待进一步提高抗蚀图案的附着力和分辨率的观点出发,作为光聚合引发剂特别优选选自后述的二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少1种化合物。

[0082] 作为测定本发明的负型感光性树脂层(B)在波长365nm下的透光率的方法,有如下方法:在支撑体上形成负型感光性树脂层(B),将支撑体放到参照光侧,减去支撑体部分,通过分光光度计(Hitachi High-Technologies Corporation制U-3310),设定为狭缝(slit)4nm、扫描速度600nm/分钟,进行测定。

[0083] 本发明的负型感光性树脂层(B)能够由含有(a)羧基含量以酸当量为100~600,并且,重均分子量在5000~500000之间的粘结剂用树脂20~90质量%、(b)可光聚合的不饱和化合物3~70质量%、和(c)光聚合引发剂0.1~20质量%的负型感光性树脂组合物形成。

[0084] 为了赋予负型感光性树脂层以对碱性水溶液的显影性、剥离性,需要粘结剂用树脂中的羧基。从显影耐性、分辨率和附着力的观点出发,粘结剂用树脂中的羧基的量优选以酸当量计为 100 以上,从显影性和剥离性的观点出发,优选为 600 以下。更优选以酸当量计可以为 250 ~ 400。本发明中,在提供负型感光性树脂层压体和负型感光性树脂层压体的使用方法的方面,上述酸当量为 100 ~ 600,优选为 300 ~ 400。酸当量是指,粘结剂树脂中具有 1 当量的羧基的聚合物(即粘结剂用树脂)的质量(克当量)。

[0085] 酸当量的测定如下进行:使用平沼产业(株)制平沼自动滴定装置(COM-555),使用 0.1mol/L 的氢氧化钠利用电位差滴定法来进行。

[0086] 本发明的(a)粘结剂用树脂的重均分子量可以在 5000 ~ 500000 之间。(a)粘结剂用树脂的重均分子量从显影性的观点出发优选为 500000 以下,从盖孔膜强度和溢胶降低的观点出发,优选为 5000 以上。为了进一步提高本发明的效果,优选(a)粘结剂用树脂的重均分子量在 20000 ~ 300000 之间。另外,本发明中,在提供负型感光性树脂层压体和负型感光性树脂层压体的使用方法方面,上述重均分子量在 5000 ~ 500000 之间,从提高使用投影曝光机提高 i 射线单色曝光时的分辨率的观点出发,该重均分子量优选在 10000 ~ 40000 之间。

[0087] 重均分子量通过日本分光(株)制凝胶渗透色谱(GPC)[泵:Gulliver、PU-1580 型、柱:昭和电工(株)制 Shodex(注册商标)(KF-807、KF-806M、KF-806M、KF-802.5)4 根串联、流动相溶剂:四氢呋喃、聚苯乙烯标准样品(使用利用昭和电工(株)制 Shodex STANDARD SM-105 Polystyrene)的标准曲线]求得。

[0088] 从附着力的观点出发,(a)粘结剂用树脂的玻璃化转变温度优选为 100℃ 以上。(a)粘结剂用树脂的玻璃化转变温度进一步优选为 100℃ 以上 120℃ 以下。

[0089] 本发明中的(a)粘结剂用树脂的玻璃化转变温度通过下述 FOX 的式算出:

[0090] [数学式 1]

[0091]

$$\frac{1}{Tg} = \frac{W_1}{Tg_1} + \frac{W_2}{Tg_2} + \frac{W_3}{Tg_3} + \dots + \frac{W_n}{Tg_n}$$

[0092] (这里,Tg 表示共聚物的 Tg。Tg₁、Tg₂、Tg₃、...、Tg_n 表示各均聚物的 Tg(K)。W₁、W₂、W₃、...、W_n 表示各单体的质量%)。

[0093] 本发明所用的(a)粘结剂用树脂可以通过将下述 2 种单体中的各自 1 种或 1 种以上的单体共聚而获得。第一单体为分子中具有 1 个聚合性不饱和基的羧酸或酸酐。例如,可列举出(甲基)丙烯酸、富马酸、桂皮酸、巴豆酸、衣康酸、马来酸酐、马来酸半酯等。

[0094] 第二的单体为非酸性、分子中具有 1 个聚合性不饱和基,为了保持负型感光性树脂层(B)的显影性、蚀刻和镀敷工序中的耐性、固化膜的挠性等各种特性,进行选择。作为这样的物质,可列举出例如,(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯等(甲基)丙烯酸烷基酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基乙酯、(甲基)丙烯酸 2-羟基丙酯、(甲基)丙烯腈等。另外,从能够提高分辨率的观点出发,优选使用具有苯基的乙烯基化合物(例如,苯乙烯、(甲基)丙烯酸苄酯)。

[0095] 本发明的(a)粘结剂用树脂可以进行如下合成:在将上述单体的混合物用丙酮、

甲乙酮、异丙醇等溶剂稀释而成的溶液中适量添加过氧化苯甲酰、偶氮双异丁腈等自由基聚合引发剂,通过加热、搅拌从而合成。也有边将混合物的一部分滴加到反应液中边进行合成的情况。也有反应结束后,再加入溶剂,调节到所期望的浓度的情况。作为合成方法,除了溶液聚合以外,还可以使用本体聚合、悬浮聚合、乳液聚合等。

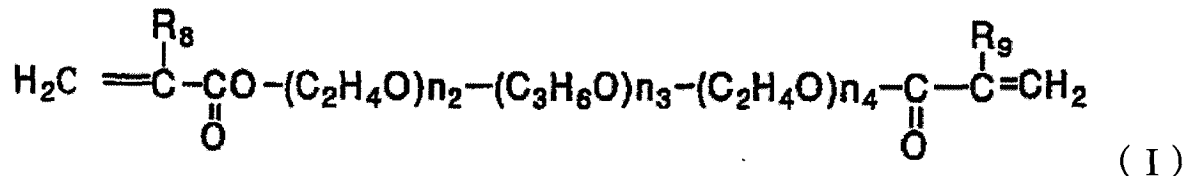
[0096] 相对于负型感光性树脂组合物总体的 (a) 粘结剂用树脂的含量优选为 20 ~ 90 质量%的范围,更优选为 30 ~ 70 质量%的范围。从通过曝光、显影形成的抗蚀图案具有抗蚀层的特性、例如盖孔、蚀刻和各种镀敷工序中具有充分的耐性的观点出发, (a) 粘结剂用树脂的含量优选为 20 ~ 90 质量%的范围。另外,本发明中,提供负型感光性树脂层压体和负型感光性树脂层压体的使用方法的方面, (a) 粘结剂用树脂相对于负型感光性树脂组合物总体的含量为 20 ~ 90 质量%的范围、优选为 30 ~ 70 质量%的范围。

[0097] 本发明中, (b) 可光聚合的不饱和化合物优选为选自下述通式 (I) 表示的化合物、和下述通式 (II) 表示的化合物组成的组中的至少 1 种可光聚合的不饱和化合物。

[0098] 通式 (I) 表示的化合物:

[0099] [化学式 7]

[0100]



[0101] {式中, R_8 和 R_9 独立地为 H 或 CH_3 , 并且, n_2 、 n_3 、和 n_4 各自独立地为 3 ~ 20 的整数。}。

[0102] 上述通式 (I) 表示的化合物中, n_2 、 n_3 和 n_4 比 3 小时该化合物的沸点降低, 抗蚀层的臭气变强, 难以使用。 n_2 、 n_3 、和 n_4 超过 20 时, 每单位重量的光活性部位的浓度变低, 因而存在实用的感光度变低的倾向。

[0103] 作为上述通式 (I) 表示的化合物的具体例子, 例如, 可列举出在加成平均 12 摩尔的环氧丙烷的聚丙二醇的两端分别加成平均 3 摩尔的环氧乙烷的二醇的二甲基丙烯酸酯。

[0104] 通式 (II) 表示的化合物:

[0105] [化学式 8]

[0106]

重复单元的排列任选无规或嵌段,并且在为嵌段的情况下,任一个都可以为丙烯酰基侧。}

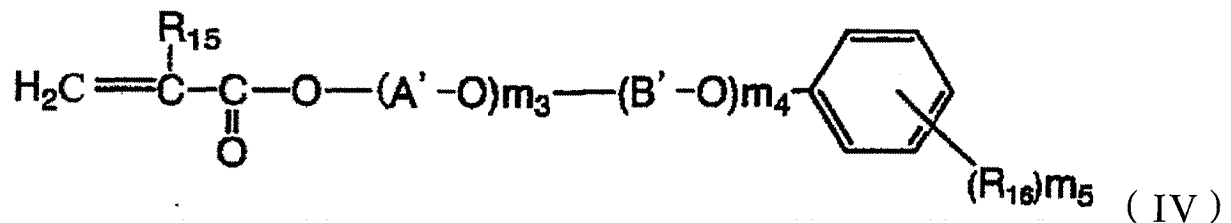
[0115] 上述通式 (III) 表示的化合物中,从感光度的观点出发, m_1 、 m_2 、 m_3 和 m_4 为 15 以下。

[0116] 作为上述通式 (III) 表示的化合物的具体例子,可列举出例如,六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯、2,2,4-三甲基六亚甲基二异氰酸酯等二异氰酸酯化合物、以及一分子中具有羟基和(甲基)丙烯酸酯基的化合物(例如,2-羟丙基丙烯酸酯、低聚丙二醇单甲基丙烯酸酯、低聚乙二醇单甲基丙烯酸酯、低聚乙氧丙二醇单甲基丙烯酸酯等)的尿烷化合物等。具体来说,可列举出六亚甲基二异氰酸酯与低聚丙二醇单甲基丙烯酸酯(日本油脂(株)制、PremmerPP1000)的反应物、六亚甲基二异氰酸酯与低聚乙二醇单甲基丙烯酸酯(日本油脂(株)制、PremmerPE-200)的反应物、六亚甲基二异氰酸酯与低聚乙氧丙二醇单甲基丙烯酸酯(日本油脂(株)制、Premmer70PEP-350B)的反应物。

[0117] 式 (IV) 表示的化合物:

[0118] [化学式 10]

[0119]



[0120] {式中, R_{15} 为 H 或 CH_3 , R_{16} 为碳原子数 1~14 的烷基, A' 为 C_2H_4 , B' 为 C_3H_6 , m_3 为 1~12 的整数, m_4 为 0~12 的整数, m_5 为 0~3 的整数, $-\text{(A}'-\text{O})-$ 和 $-\text{(B}'-\text{O})-$ 的重复单元的排列任选无规或嵌段,并且在为嵌段的情况下,任一个都可以是苯基侧。}

[0121] 上述通式 (IV) 表示的化合物中,从感光度的观点出发, m_3 和 m_4 为 14 以下,优选为 12 以下。

[0122] 作为通式 (IV) 表示的化合物的具体例子,可列举出例如,将加成平均 2 摩尔的环氧丙烷而成的聚丙二醇与加成平均 7 摩尔的环氧乙烷而成的聚乙二醇加成到壬酚而成的化合物的丙烯酸酯即 4-正壬基苯氧基七乙二醇二丙二醇丙烯酸酯。还可以列举出将加成平均 8 摩尔的环氧乙烷而成的聚乙二醇加成到壬酚而成的化合物的丙烯酸酯即 4-正壬基苯氧基八乙二醇丙烯酸酯(东亚合成(株)制、M-114)。

[0123] 作为 (b) 可光聚合的不饱和化合物,除了上述式 (I) 至 (IV) 表示的化合物以外,还可以同时组合使用下述可光聚合的不饱和化合物。例如,可列举出 1,6-己二醇二(甲基)丙烯酸酯、1,4-环己二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚丙二醇二(甲基)丙烯酸酯、聚乙二醇二(甲基)丙烯酸酯、2-二(对羟基苯基)丙烷二(甲基)丙烯酸酯、甘油三(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、聚氧丙基三羟甲基丙烷三(甲基)丙烯酸酯、聚氧乙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、季戊四醇三(甲基)丙烯酸酯、季戊四醇四(甲基)丙烯酸酯、二季戊四醇五(甲基)丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三缩水甘油醚三(甲基)丙烯酸酯、双酚 A 二缩水甘油醚二(甲基)丙烯酸酯、和 β -羟基丙基- β' -(丙烯酰氧基)丙基邻苯二甲酸酯。

[0124] 相对于负型感光性树脂组合物总体的 (b) 可光聚合的不饱和化合物的含量优选为 3~70 质量%的范围。从感光度的观点出发,优选为 3 质量%以上,从防止保存时的感

光性树脂层渗出的观点出发,优选为 70 质量%以下。另外,本发明中,在提供负型感光性树脂层压体和负型感光性树脂层压体的使用方法的方面,上述含量为 3 ~ 70 质量%的范围。上述含量更优选为 10 ~ 60 质量%、进一步优选为 15 ~ 55 质量%。

[0125] 在负型感光性树脂组合物含有选自通式 (I) 表示的化合物、和通式 (II) 表示的化合物组成的组中的至少 1 种可光聚合的不饱和化合物的情况下,相对于负型感光性树脂组合物总体的该不饱和化合物的含量优选为 3 ~ 60 质量%的范围,进一步优选为 3 ~ 45 质量%的范围。从附着力的观点出发,优选为 3 质量%以上,从溢胶的观点出发,优选为 60 质量%以下。

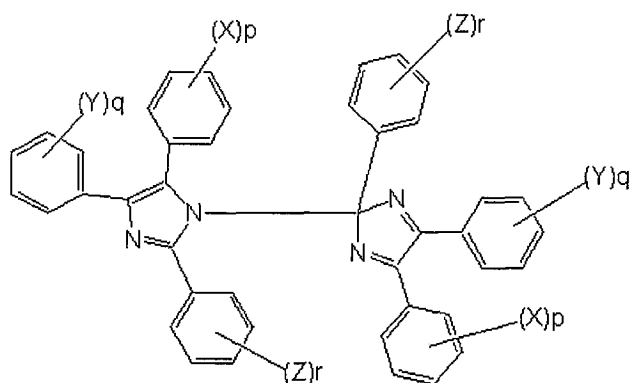
[0126] 在负型感光性树脂组合物含有通式 (III) 表示的化合物或通式 (IV) 表示的化合物的情况下,相对于负型感光性树脂组合物总体的各个不饱和化合物的含量优选在 3 ~ 60 质量%的范围,进一步优选在 3 ~ 45 质量%的范围。从附着力的观点出发,优选为 3 质量%以上,从溢胶的观点出发,优选为 60 质量%以下。

[0127] 从高分辨率的观点出发,负型感光性树脂组合物优选作为 (c) 光聚合引发剂包含 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。作为该三芳基咪唑二聚物,特别优选选自下述通式 (V) 表示的化合物、和下述通式 (VI) 表示的化合物所组成的组中的至少 1 种的 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

[0128] 通式 (V) 表示的化合物:

[0129] [化学式 11]

[0130]



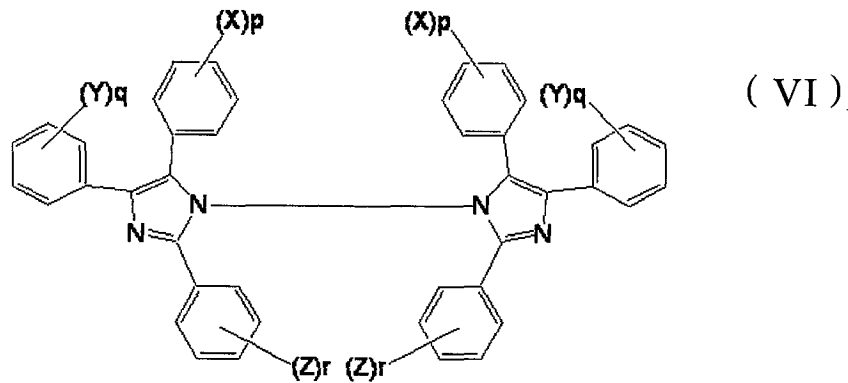
(V)

[0131] {式中,X、Y和Z各自独立地表示氢、烷基、烷氧基或卤素基团中的任一个,并且p、q和r各自独立地为1~5的整数。}

[0132] 通式 (VI) 表示的化合物:

[0133] [化学式 12]

[0134]



[0135] { 式中, X、Y 和 Z 各自独立地表示氢、烷基、烷氧基或卤素基团中的任一个, 并且 p、q 和 r 各自独立地为 1~5 的整数。 }

[0136] 作为 2,4,5-三芳基咪唑二聚物, 可列举出例如, 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、2-(对甲氧基苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等, 特别优选 2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物。

[0137] 另外, 从能够期待进一步提高抗蚀图案的附着力和分辨率的观点出发, 优选负型感光性树脂组合物含有选自二苯甲酮和二苯甲酮衍生物所组成的组中的至少 1 种化合物作为 (c) 光聚合引发剂。

[0138] 进而, 作为 (c) 光聚合引发剂, 可以组合使用上述通式 (V) 或 (VI) 表示的 2,4,5-三芳基咪唑二聚物和选自二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物。

[0139] 从曝光感光度的观点出发, 作为二苯甲酮衍生物, 特别优选为 p-氨基苯基酮。作为 p-氨基苯基酮, 可列举出例如, 对氨基二苯甲酮、对丁氨基苯基酮、对二甲氨基苯乙酮、对二甲氨基二苯甲酮、p, p'-双(乙氨基)二苯甲酮、p, p'-双(二甲氨基)二苯甲酮 [米蚩酮]、p, p'-双(二乙氨基)二苯甲酮、p, p'-双(二丁氨基)二苯甲酮。

[0140] 另外, 作为 (c) 光聚合引发剂, 可以组合使用上述化合物以外的其他光聚合引发剂。这里, 其他光聚合引发剂可以是通过各种的活性光线、例如紫外线等活性化而使其引发聚合的公知的化合物。

[0141] 作为其他光聚合引发剂, 可列举出例如, 2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌等蒽醌类、二苯甲酮等芳香族酮类、苯偶姻、苯偶姻甲基醚、苯偶姻乙基醚等苯偶姻醚类、9-苯基吡啶等吡啶化合物、苯偶酰二甲基缩酮、苯偶酰二乙基缩酮、吡唑啉化合物。另外, 可列举出例如, 噻吨酮、2,4-二乙基噻吨酮、2-氯噻吨酮等的噻吨酮类与二甲基氨基安息香酸烷基酯化合物等叔胺化合物的组合。

[0142] 作为其他光聚合引发剂, 可列举出 1-苯基-1,2-丙二酮-2-0-苯甲酰肟、1-苯基-1,2-丙二酮-2-(0-乙氧基羰基)肟等肟酯类。另外, 可以使用 N-芳基- α -氨基酸化合物, 特别优选 N-苯基甘氨酸。

[0143] 相对于负型感光性树脂组合物总体的光聚合引发剂 (c) 的含量优选为 0.1 质量%~20 质量%。从曝光感光度的观点出发, 优选 0.1 质量%以上, 从分辨率的观点出发, 优选为 20 质量%以下。另外, 本发明中, 在提供负型感光性树脂层压体和负型感光性树脂层压体的使用方法的方面, 上述含量为 0.1 质量%~20 质量%。

[0144] 在作为 (c) 光聚合引发剂含有 2,4,5-三芳基咪唑二聚物的情况下, 其相对于负型

感光性树脂组合物总体的含量优选在 0.1 ~ 10 质量%的范围,进一步优选在 0.5 ~ 4.5 质量%的范围。从感光度的观点出发,优选为 0.1 质量%以上,从分辨率的观点出发优选为 10 质量%以下。

[0145] 在作为 (c) 光聚合引发剂含有选自二苯甲酮和二苯甲酮衍生物组成的组中的至少 1 种化合物的情况下,该化合物相对于负型感光性树脂组合物总体的含量根据负型感光性树脂层 (B) 的厚度而确定为波长 365nm 下的透光率为 25%以上 50%以下,优选大概在 0.01 ~ 1.0 质量%的范围,进一步优选在 0.05 ~ 0.15 质量%的范围。

[0146] 负型感光性树脂组合物也可以含有染料、颜料等着色物质。作为着色物质,可列举出例如,品红、酞菁绿、金胺碱、醇盐绿 S、副品红 (paramagenta)、结晶紫、甲基橙、尼罗蓝 2B、维多利亚蓝、孔雀石绿 (保土谷化学 (株) 制アイゼン (注册商标) MALACHITE GREEN)、碱性蓝 20、钻石绿 (保土谷化学 (株) 制アイゼン (注册商标) DIAMOND GREEN GH) 等。

[0147] 相对于负型感光性树脂组合物总体的着色物质的含量优选为 0.005 ~ 10 质量%的范围,进一步优选为 0.01 ~ 1 质量%的范围。从抗蚀层可视性的观点出发,上述含量优选为 0.005 质量%以上,从感光度的观点出发,优选为 10 质量%以下。

[0148] 负型感光性树脂组合物中可以含有通过光照射而发色的发色系染料。作为发色系染料,可列举出例如,隐色染料和荧烷染料。作为隐色染料,可列举出例如,三-(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)甲烷-[隐性结晶紫]、三-(4-二甲基氨基-2-甲基苯基)甲烷-[隐性孔雀石绿]等。

[0149] 隐色染料优选与卤化化合物组合使用。作为卤化化合物,可列举出戊基溴、异戊溴、溴化异丁烯、溴化乙烯、二苯基甲基溴、亚苄基二溴、二溴甲烷、三溴甲基苯基砒、四溴化碳、三(2,3-二溴丙基)磷酸酯、三氯乙酰胺、戊基碘、异丁基碘、1,1,1-三氯-2,2-双(p-氯苯基)乙烷、六氯乙烷、卤代三嗪化合物等。

[0150] 作为卤代三嗪化合物,可列举出 2,4,6-三(三氯甲基)-均三嗪、2-(4-甲氧基苯基)-4,6-双(三氯甲基)-均三嗪。

[0151] 特别是,三溴甲基苯基砒与隐色染料的组合、三嗪化合物与隐色染料的组合是有用的。

[0152] 相对于负型感光性树脂组合物总体的隐色染料的含量优选在 0.005 ~ 10 质量%的范围,进一步优选在 0.01 ~ 1 质量%的范围。从着色性的观点出发,上述含量优选为 0.005 质量%以上,从将曝光部与未曝光部分对比的观点和维持保存稳定性的观点出发,优选为 10 质量%以下。

[0153] 相对于负型感光性树脂组合物总体的卤化化合物的含量优选在 0.005 ~ 10 质量%的范围,进一步优选在 0.01 ~ 1 质量%的范围。从着色性的观点出发,上述含量优选为 0.005 质量%以上,从将曝光部与未曝光部分对比的观点和维持保存稳定性的观点出发,优选为 10 质量%以下。

[0154] 为了提高负型感光性树脂组合物热稳定性和/或保存稳定性,优选在负型感光性树脂组合物中含有自由基阻聚剂。作为这样的自由基阻聚剂,可列举出例如,p-甲氧基苯酚、氢醌、邻苯三酚、萘基胺、叔丁基儿茶酚、氯化亚铜、2,6-二-叔丁基对甲酚、2,2'-亚甲基双(4-乙基-6-叔丁基苯酚)、2,2'-亚甲基双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)、二苯基硝基胺等,作为具体的优选例子,可列举出季戊四醇四[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙

酸酯]等。

[0155] 相对于负型感光性树脂组合物总体的自由基阻聚剂的含量优选在 0.01 ~ 3 质量%的范围,进一步优选在 0.02 ~ 0.2 质量%的范围。从分辨率的观点出发,上述含量优选为 0.01 质量%以上,从感光度的观点出发,优选为 3 质量%以下。

[0156] 另外,还可以根据需要在本发明的负型感光性树脂组合物中含有增塑剂。作为增塑剂,可列举出例如,对苯二甲酸二乙酯等对苯二甲酸酯类、对甲苯磺酰胺、聚丙二醇、聚乙二醇单烷基醚等。

[0157] 相对于负型感光性树脂组合物总体的增塑剂的含量优选在 5 ~ 50 质量%的范围,进一步优选在 5 ~ 30 质量%的范围。从对抗蚀剂固化物赋予柔软性的观点出发,上述含量优选为 5 质量%以上,从抑制固化不足和冷流的观点出发,优选为 50 质量%以下。

[0158] 作为本发明中的基板 (C),可列举出在玻璃环氧树脂基板上贴合铜箔而成覆铜层压板;铜、铜合金、铁系合金等的金属板;具有玻璃肋、硅晶圆、和导体层的薄膜状基材等。

[0159] 具有导体层的薄膜状基材是在薄膜状的绝缘树脂层上具有铜、金、银、铝等的导体层的基材,可列举出例如,在聚酰亚胺薄膜、聚酯薄膜、BT 树脂(双马来酰亚胺/三嗪树脂)等的绝缘树脂层上贴合铜箔而成的挠性基材、TAB(Tape Automated Bonding,卷带自动结合)带。

[0160] 作为在基板 (C) 上形成上述负型感光性树脂层 (B) 的方法,可列举出如下方法:预先在支撑体 (A)(例如支撑薄膜)上形成负型感光性树脂层 (B),接着,将负型感光性树脂层 (B) 加热压接在基板 (C)(例如金属的印刷电路板用基板)上,以使例如在与负型感光性树脂层 (B) 的支撑体 (A) 相反一侧的表面层压基板 (C),即基板 (C) 夹着负型感光性树脂层 (B) 而与支撑体 (A) 相对。

[0161] 作为在支撑体 (A) 上形成负型感光性树脂层 (B) 的方法,可列举出将上述负型感光性树脂组合物涂布到支撑体 (A) 上的方法。作为这里所用的支撑体 (A),优选透射活性光的支撑体。作为透射活性光的支撑体,可列举出聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜、聚乙烯醇薄膜、氯化乙烯薄膜、氯化乙烯共聚物薄膜、聚偏氯乙烯薄膜、偏氯乙烯共聚物薄膜、聚甲基丙烯酸甲酯共聚物薄膜、聚苯乙烯薄膜、聚丙烯腈薄膜、苯乙烯共聚物薄膜、聚酰胺薄膜、纤维素衍生物薄膜等。这些薄膜可以根据需要进行拉伸。

[0162] 支撑体 (A) 的雾度优选为 5.0 以下。支撑体 (A) 的厚度薄的话,在图像形成性和经济性方面是有利的,但为了维持强度,通常厚度为 10 ~ 30 μm 。

[0163] 在与负型感光性树脂层 (B) 的支撑体 (A) 侧相反侧的表面根据需要层压保护层(内衬)。保护层与负型感光性树脂层 (B) 的附着力比支撑体 (A) 与负型感光性树脂层 (B) 的附着力足够地小,因而能够容易地剥离保护层,这是保护层的重要特性。作为这样的保护层,可列举出例如,聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜等。

[0164] 在负型感光性树脂层压体具有保护层的情况下,在基板 (C) 上形成负型感光性树脂层 (B) 之前在该负型感光性树脂层 (B) 的表面预先形成保护层,在剥离该保护层后,将负型感光性树脂层 (B) 加热压接到基板 (C) 表面上而进行层压。此时的加热温度通常为 40 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0165] 负型感光性树脂层 (B) 的厚度根据用途而不同,在用于制作印刷电路板(印刷电路板)中,通常为 5 ~ 100 μm 、优选为 5 ~ 50 μm 。膜厚 5 ~ 25 μm 的范围,则分辨率高、抗

蚀层尺寸再现性改善效果优异,故更优选。

[0166] 负型感光性树脂层压体通过 i 射线单色光、紫外光等活性光线、优选 i 射线单色光进行曝光。在该曝光工序中,负型感光性树脂层 (B) 的曝光部固化。作为用于曝光工序的光源,可列举出高压汞灯、超高压汞灯、紫外线荧光灯、碳弧灯、氙灯、激光等。这些光源可以直接使用,也可以使用带通滤波器等使其形成 i 射线单色。在将曝光波长设为 i 射线单色时,提高了分辨率,因而优选使用 i 射线单色光。优选在层压体形成工序与曝光工序之间,将支撑体 (A) 从负型感光性树脂层 (B) 剥离之后,将残留的负型感光性树脂层 (B) 在曝光工序中进行曝光。在这种情况下,抗蚀层截面形状成为矩形、即几乎没有抗蚀层顶部变粗和抗蚀层底部变细的形状,故特别优选。

[0167] 通常,作为用于曝光的曝光方式,可列举出投影型曝光方式(投影曝光方式)、附着曝光方式、直接描绘方式等,在本发明中,使用使光掩模像投影的光隔着透镜对负型感光性树脂层进行曝光的投影型曝光方式。另外,本发明的典型的形态中,由光源发出的光按照光掩模和透镜的顺序通过,到达负型感光性树脂层,由光源发出的光还可以通过透镜后,再通过光掩模。本发明中,通过使用投影型曝光方式,并且使波长 365nm 下的透光率为 25% 以上 50% 以下,从而抗蚀层尺寸再现性得以显著改善。另外,在投影型曝光方式中,使波长 365nm 下的负型感光性树脂层 (B) 的透光率为 25% 以上 50% 以下,并且预先剥离支撑体 (A) 后进行曝光的方式中,能够得到这样的优点:抗蚀层形状成为矩形、即几乎没有抗蚀层顶部变宽和抗蚀层底部变细的形状。

[0168] 接着,在负型感光性树脂层 (B) 上存在支撑体 (A) 的情况下,根据需要除去支撑体 (A) 后,显影除去负型感光性树脂层 (B) 的未曝光部分,从而形成由负型感光性树脂层 (B) 的固化部分组成的抗蚀剂固化物。作为显影方法,可列举出例如使用碱性水溶液除去负型感光性树脂层 (B) 的未曝光部分的方法。作为碱性水溶液,可以使用碳酸钠、碳酸钾等水溶液。这些碱性水溶液可以根据负型感光性树脂层 (B) 的特性进行选择,但通常使用 0.5 ~ 3 质量%的碳酸钠水溶液。如上所述,得到本发明的抗蚀剂固化物。

[0169] < 印刷电路板的制造方法 >

[0170] 以下进一步说明使用上述负型感光性树脂层压体的印刷电路板的制造方法。本发明提供一种印刷电路板的制造方法,其包含如下工序:对通过上述制造方法得到的具有抗蚀剂固化物所形成的抗蚀图案的基板 (C) 进行蚀刻或镀敷的工序、从基板 (C) 除去抗蚀剂固化物的工序。本发明的印刷电路板的制造方法中,特别使用金属板作为基板 (C),通过已知的蚀刻法或镀敷法任一方法,在通过前述的抗蚀剂固化物的制造方法中的显影工序而露出的金属面上形成金属的图像图案。然后,通过比通常在显影中使用的碱性水溶液更强的碱性的水溶液,剥离除去已固化的抗蚀图案。剥离用的碱性水溶液没有特别限定,通常使用 1 ~ 5 质量%的氢氧化钠、氢氧化钾的水溶液。

[0171] 通过使用本发明形成图像图案,从而能够除了形成上述印刷电路板(印刷电路板)以外,还可以形成半导体封装用基板、引线框、等离子显示器的肋等。通过本发明得到的抗蚀线的截面如图 1 所示,显示出接近矩形(长方形)的良好形状。即,会显著降低如图 2 所示的在现有技术的制造方法中产生的抗蚀层顶部变粗和抗蚀层底部变细这样的问题,另外,会显著降低如图 4 所示的预先从负型感光性树脂层剥离支撑体后进行曝光的情况下抗蚀层截面形状变成“绕线筒状”、抗蚀剂残足变大这样的问题。因此,本发明能够特

别适合用于半导体封装基板制造用。

[0172] 在使用本发明制造引线框的情况下,使用铜、铜合金、铁系合金等的金属板作为上述基板(C),在前述的抗蚀剂固化物的制造方法中的曝光工序和显影工序后,对露出的基板面进行蚀刻。最后,进行抗蚀剂固化物的剥离,得到所期望的引线框。另外,在使用本发明制造等离子显示器的肋的情况下,使用玻璃肋作为基板(C),在前述的抗蚀剂固化物的制造方法中的曝光工序和显影工序后,通过喷砂工艺对露出的基板面进行加工,剥离抗蚀图案,可以获得具有凹凸图案的基板。

[0173] 实施例

[0174] 以下,通过实施例具体说明本发明的实施方式,但本发明并不限于实施例。

[0175] < 负型感光性树脂组合物 >

[0176] 下表 1 和 2 示出实施例和比较例中使用的负型感光性树脂组合物的组成。

[0177]

表 1

	实施例 1 A	实施例 2 A	实施例 3 A	实施例 4 A	实施例 5 A	实施例 6 A	实施例 7 A	实施例 8 A	比较例 1 A	比较例 2 A	比较例 3 A	比较例 4 A
组成	52	52	52	52	54	54	55	55	52	52	54	54
P-1	20	20	20	20	20				20	20	20	
P-2	20	20	20	20	20				20	20	20	
M-1	5	5	5	5	25		45	45	5	5	25	20
M-2						20						25
M-3						25						20
M-4						25						25
M-5												
A-1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
A-2	0.1	0.125	0.15	0.08	0.1	0.125	0.1	0.1	0.2	0.06	0.2	0.2
B-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B-2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C-1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
在 365nm 下的透光率	41%	36%	28%	49%	42%	31%	41%	41%	21%	57%	21%	19%
感光度 27 阶段曝光表	4.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4.5	4.5	5.5	2	5.5	5.5
分辨率	11 μm	11 μm	11 μm	12 μm	11 μm	11 μm	11 μm	11 μm	13 μm	15 μm	13 μm	13 μm
附着力	11 μm	11 μm	12 μm	12 μm	11 μm	12 μm	11 μm	11 μm	14 μm	20 μm	14 μm	14 μm
抗蚀层形状	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	◎	×	○	×	×

[0178]

表 2

组成	实施例 1 B	实施例 2 B	实施例 3 B	实施例 4 B	实施例 5 B	实施例 6 B	实施例 7 B	比较例 1 B	比较例 2 B	比较例 3 B	比较例 4 B
P-1	52	52	52	52	54	54	55	52	52	54	54
P-2											
M-1	20	20	20	20	20			20	20	20	
M-2	20	20	20	20				20	20		
M-3	5	5	5	5	25		45	5	5	25	
M-4						20					20
M-5						25					25
A-1	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
A-2	0.1	0.125	0.15	0.08	0.1	0.125	0.1	0.2	0.06	0.2	0.2
B-1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
B-2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
C-1	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04
在 365nm 下的透光率	41%	36%	28%	49%	42%	31%	41%	21%	57%	21%	19%
感光度 27 阶段曝光表	4.5	5.5	5.5	5.5	5.5	5.5	4.5	5.5	2	5.5	5.5
分辨率	10 μm	10 μm	10 μm	10 μm	10 μm	10 μm	10 μm	11 μm	13 μm	11 μm	11 μm
附着力	9 μm	9 μm	10 μm	10 μm	9 μm	10 μm	9 μm	11 μm	15 μm	11 μm	11 μm
抗蚀层形状	◎	◎	○	◎	◎	○	◎	×	○	×	×

[0179] 表中,用省略号 (P-1 ~ C-1) 表示的负型感光性树脂组合物的成分在以下的〈符号说明〉中说明。表中,P-1 和 P-2 的值是固体分量。

[0180] 〈符号说明〉

[0181] P-1:甲基丙烯酸 30 质量%、苯乙烯 20 质量%、甲基丙烯酸苄酯 50 质量%的 3 元共聚物的甲乙酮溶液 (固体成分浓度 40 质量%、重均分子量 55000、酸当量 287、玻璃化转变温度 102°C)

[0182] P-2:甲基丙烯酸苄酯 80 质量%、甲基丙烯酸 20 质量%的 2 元共聚物的甲乙酮溶液 (固体成分浓度 50 质量%、重均分子量 25000、酸当量 430、玻璃化转变温度 78°C)

[0183] M-1:在加成平均 12 摩尔的环氧丙烷而成的聚丙二醇的两端分别加成平均 3 摩尔的环氧乙烷而成的聚烷二醇的二甲基丙烯酸酯

- [0184] M-2 :季戊四醇三丙烯酸酯与季戊四醇四丙烯酸酯的 7 : 3(摩尔比) 混合物
- [0185] M-3 :在双酚 A 的两端分别加成平均 5 摩尔的环氧乙烷而成的聚乙二醇的二甲基丙烯酸酯 (新中村化学工业 (株) 制 NKESTER BPE-500)
- [0186] M-4 :四乙二醇二甲基丙烯酸酯
- [0187] M-5 :三羟甲基丙烷三丙烯酸酯
- [0188] A-1 :2-(邻氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物
- [0189] A-2 :4,4'-双(二乙氨基)二苯甲酮
- [0190] B-1 :钻石绿 (保土谷化学 (株) 制 アイゼン (注册商标) DIAMOND GREEN GH)
- [0191] B-2 :隐性结晶紫
- [0192] C-1 :季戊四醇四 [3-(3,5-二-叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸酯]
- [0193] < 负型感光性树脂层 (B) 的形成方法 >
- [0194] 接着,对在支撑体 (A) 上形成负型感光性树脂层 (B) 的方法进行说明。
- [0195] 实施例和比较例中,将甲乙酮作为溶剂,混合表 1 和 2 所示的成分,均匀溶解,以使其不挥发成分浓度为 50 质量%,并调制将负型感光性树脂组合物的溶液。将得到的负型感光性树脂组合物的溶液用棒涂机均匀涂布在作为支撑体 (A) 的厚度 20 μm 的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜上,在 95°C 的干燥器内使其干燥 3 分钟。干燥后得到的负型感光性树脂层 (B) 的厚度为 25 μm 。
- [0196] 在上述聚对苯二甲酸乙二醇酯上形成的负型感光性树脂层 (B) 在波长 365nm 下的透光率如下测定:使用 Hitachi High-Technologies Corporation 制 U-3310 形分光光度计,将上述聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜放入参照侧进行测定。另外,此时的狭缝设定为 4nm、扫描速度设定为 600nm/分钟。
- [0197] 接着,得到在负型感光性树脂层 (B) 上贴合作为保护层的厚度 25 μm 的聚乙烯薄膜而成的层压薄膜。在将 35 μm 压延铜箔层压而成的、并喷洗研磨作为基板 (C) 的覆铜层压板的表面,剥离该层压薄膜的聚乙烯薄膜的同时将负型感光性树脂层 (B) 通过热辊层压机在 105°C 下层压到基板 (C) 上,得到负型感光性树脂层压体。
- [0198] < 抗蚀剂固化物的制作 >
- [0199] 通过掩模薄膜,用投影曝光机 (使用 (株) ウシオ电机制 UX2003SM-MS04、i 射线带通滤波器) 以 180mJ/cm² 对上述得到的负型感光性树脂层压体照射 i 射线单色光,用 i 射线单色光对负型感光性树脂层 (B) 进行曝光。接着,喷射 30°C 的 1 质量%碳酸钠水溶液约 40 秒钟,将未曝光部分溶解除去,从而进行显影。然后,将残留的负型感光性树脂层 (B) 的固化部分 (曝光部) 用离子交换水喷射约 20 秒钟进行水洗,得到本发明的抗蚀剂固化物。另外,对于表 1 所示的实施例和比较例,在喷射上述碳酸钠水溶液之前,分别剥离聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜,并且对于表 2 所示的实施例和比较例,在上述曝光之前,分别剥离聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜。
- [0200] 曝光感光度如下测定:使用由透明到黑色分成 21 段进行明度变化的旭化成制 27 段阶段式曝光表,进行测定。
- [0201] 使用以下的评价基准,实施得到的抗蚀剂固化物的评价。
- [0202] (1) 分辨率上述曝光中,使用线与间隔为 1 : 1 的掩模薄膜曝光,进行显影。将能够分离所得到的固化图案的最小线宽作为分辨率。

[0203] (2) 附着性上述曝光中,使用线与间隔为 $L\mu\text{m} : 200\mu\text{m}$ ($L\mu\text{m}$ 表示线宽度) 的掩模薄膜曝光,进行显影。将能够附着得到的固化图案的最小线幅作为附着性。

[0204] (3) 抗蚀层形状上述曝光中,使用线宽度 $12\mu\text{m}$ 的掩模薄膜。使用电子显微镜((株)トプコン社制 Sm-500),以加速电压 15kV、倍率 1000 倍、倾斜角 60 度确认抗蚀层形状。若抗蚀层顶部与抗蚀层底部的固化图案线幅之差不足 $1\mu\text{m}$,则为◎、若 $1\mu\text{m}$ 以上不足 $2\mu\text{m}$,则为○、并且若 $2\mu\text{m}$ 以上,则为×。

[0205] < 实施例 1A ~ 8A、比较例 1A ~ 4A,实施例 1B ~ 7B、比较例 1B ~ 4B>

[0206] 将负型感光性树脂组合物的成分和评价结果示于表 1 和 2。

[0207] 确认到:在波长 365nm 下的透光率为本发明的范围的实施例 1A ~ 8A 和实施例 1B ~ 7B,相比透光率在本发明的范围外的比较例 1A ~ 4A 和比较例 1B ~ 4B,在包含分辨率、附着力和抗蚀层形状的评价基准中,综合性优异。

[0208] 将实施例 2A 和比较例 1A 中得到的抗蚀剂固化物的抗蚀层形状的电子显微镜照片分别示于图 1 和图 2。实施例 2A 中,抗蚀层形状接近矩形,相对于此,在比较例 1A 中观察到抗蚀层顶部显著变粗和抗蚀层底部显著变细。将实施例 2B 和比较例 1B 中得到的抗蚀剂固化物的抗蚀层形状的电子显微镜照片分别示于图 3 和图 4。实施例 2B 中,抗蚀层形状接近矩形,相对于此,比较例 1B 中观察到抗蚀层底部变细,另外,观察到抗蚀剂残足变大(抗蚀层截面形状为“绕线筒状”)。

[0209] 产业上的可利用性

[0210] 本发明能够广泛地用于印刷电路板(印刷电路板)的制造、IC 芯片搭载用引线框的制造、半导体封装的制造等中。

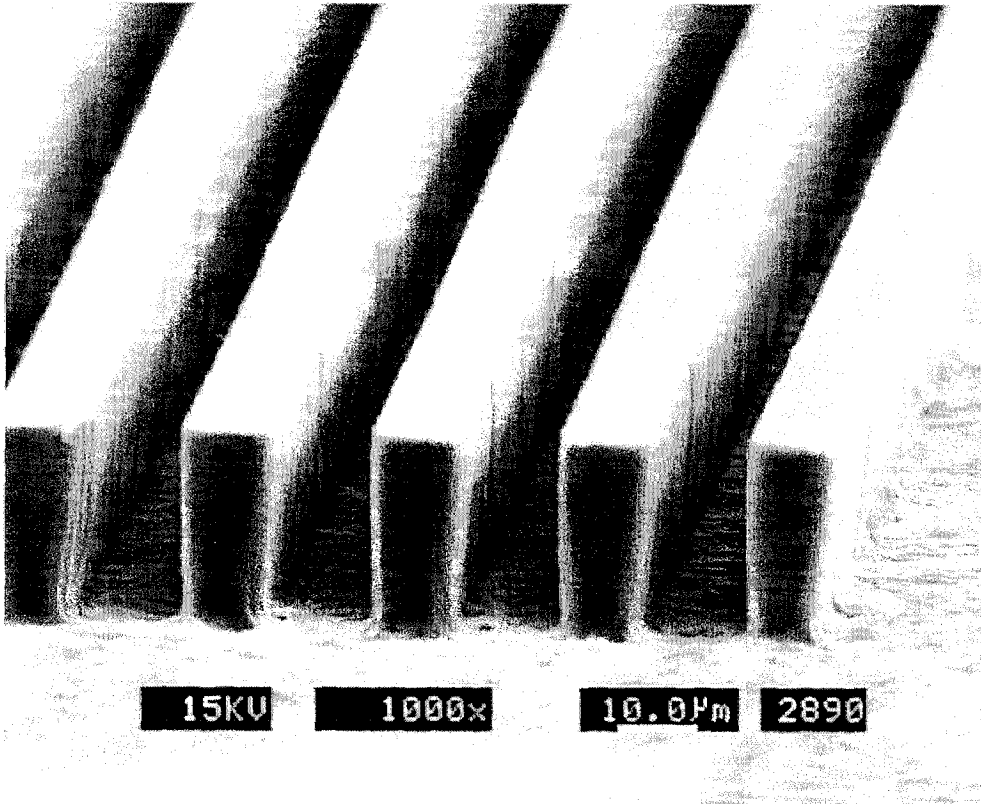


图 1

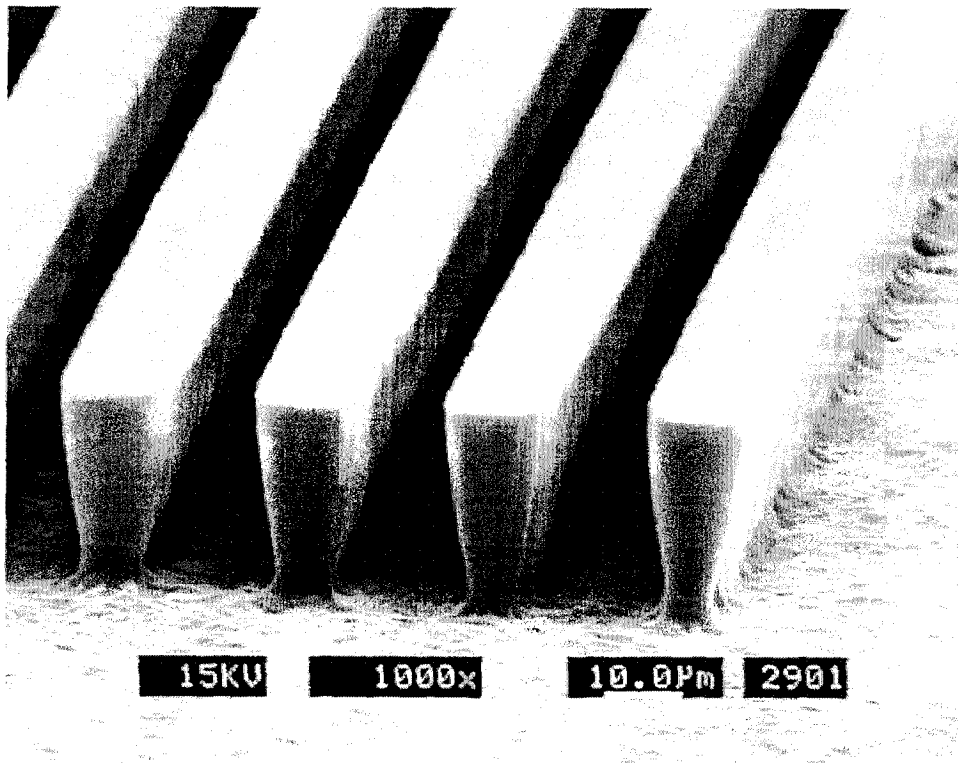


图 2

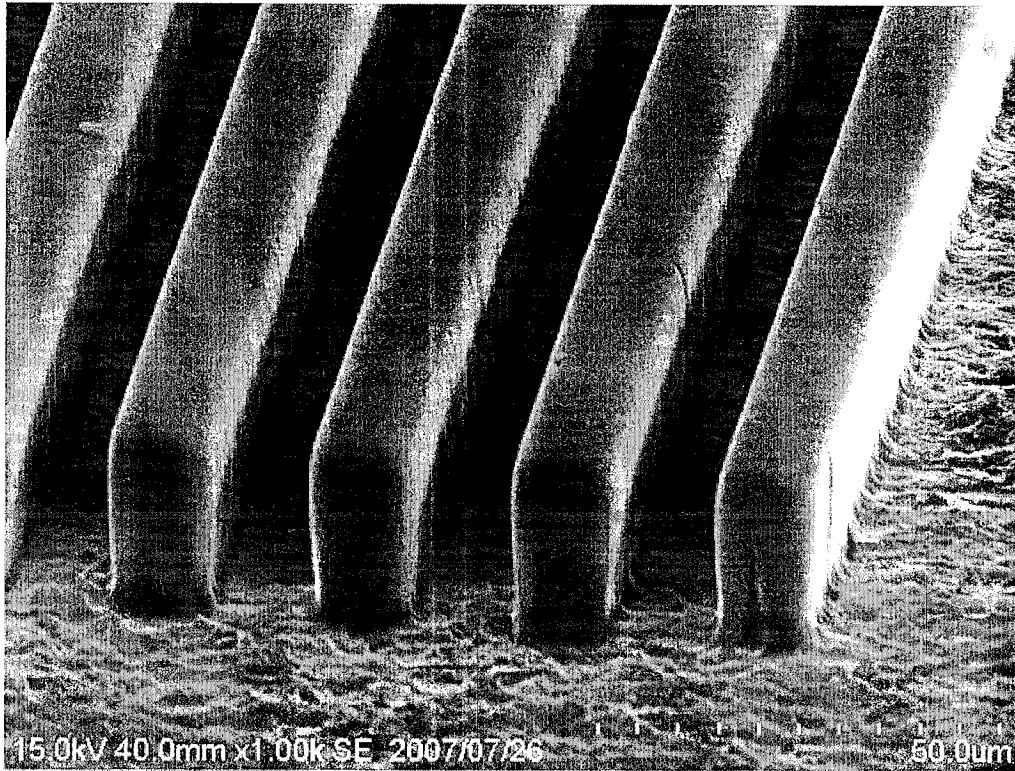


图 3

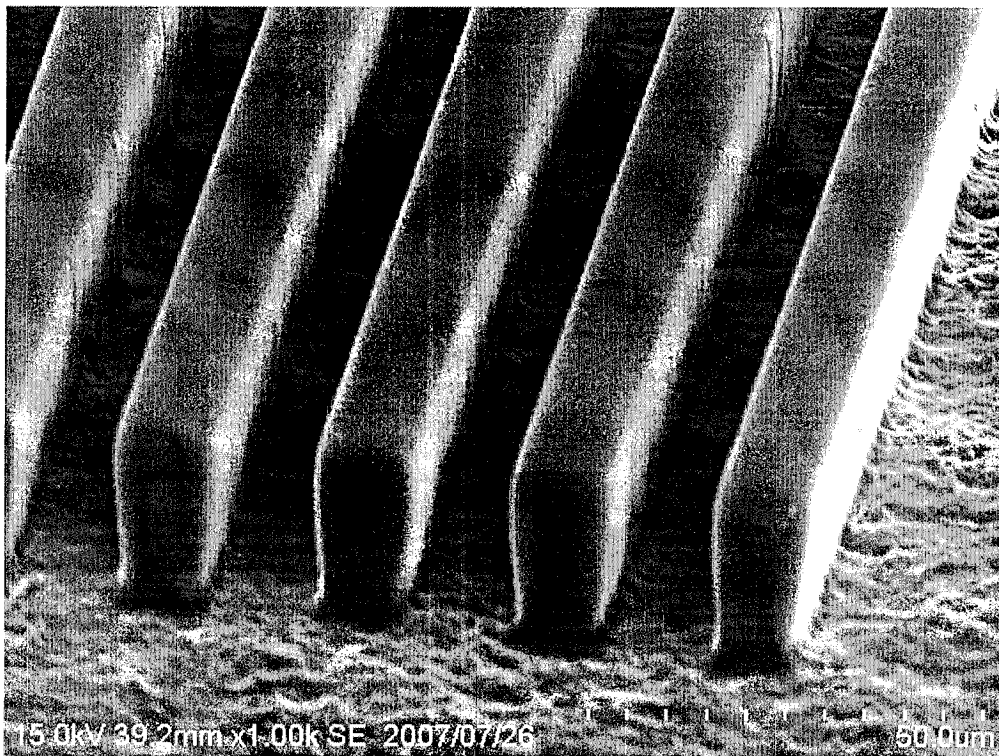


图 4