

(1)

玖、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於感光性樹脂膜及由該樹脂膜所構成之硬化膜。更詳細而言，本發明係有關適合以光蝕刻形成凸塊之感光性樹脂膜及由該樹脂膜所構成之硬化膜。

【先前技術】

光蝕刻係指將輻射敏感性樹脂組成物塗佈於加工物表面，藉由微影技術使塗膜形成圖案，以此為光罩，然後單獨或組合以化學蝕刻、電解蝕刻或電鍍為主之光電成形技術，製造各種精密零件的技術總稱，成為現在精密微細加工技術之主流。

近年，隨著行動電話等電子機器之小型化，而 LSI 之高集成化、多層化急速進行，對於將 LSI 搭載於電子機器之基板（印刷電路基板、以下僅稱為基板）要求多針（pin）安裝方法，例如 TAB 方式或覆晶方式之裸晶安裝等受矚目。這種多針（pin）安裝方法需要將被稱為連接用端子之凸塊（bump）之凸起電極以高精度配置於 LSI 晶片上，今後為了對應 LSI 之袖珍化，必須進一步提高凸塊之高精度。

關於凸塊形狀例如有球狀凸塊、香菇狀凸塊、直條狀凸塊等多種形狀，其高度以往為 $15\mu\text{m}$ 以上，更具體而言，高度 $20\sim 30\mu\text{m}$ 者為主流。

本發明人等關於形成這種高度之凸塊的材料提案一種

(2)

可作為提高與微影之顯像時之基材的密著性及對於鍍液之潤濕性及耐鍍液性之凸塊形成用及配線形成用材料之輻射敏感性樹脂組成物（日本特開2000-39709號公報）。此輻射敏感性樹脂組成物用於光蝕刻時，可得到對於鹼顯像液有良好之顯像性、對於 $20\mu\text{m}$ 以上之膜厚具有充分之解像性、與顯像時之基材的密著性、對於鍍液之潤濕性及耐鍍液性之凸塊形成用材料，可以高精度形成高度 $20\sim 30\mu\text{m}$ 之凸塊。

但是藉此凸塊連接LSI晶片與基板時，因LSI晶片與基板之熱膨脹係數不同而產生應力，有時造成兩者間不相連。為了抑制這種接觸不良，提高元件之可靠度時，增加連接部分之凸塊的金或凸塊的量，減緩應力較理想。此時如以往增加凸塊之間隔（以下也稱間距）時，增加金或焊料部分之面積可確保金或焊料的量，但是隨著凸塊之高精度化，間距變窄時，無法提高金或焊料的面積，因此，凸塊的高度變高，以確保金或焊料的量。

但是太高之凸塊（以下也稱為高凸塊）藉由光蝕刻以高精度形成於LSI晶片（以下有時也僅稱為晶片）上時，使用通常形成凸塊用之輻射敏感性樹脂組成物所構成之材料時，有以下問題。

換言之，將具有形成高凸塊所需之膜厚之塗膜形成於晶片基材上有困難，即使可形成這種膜厚之塗膜也有穿透率低，輻射照射時表層雖可硬化，但是晶片基材附近部分無法充分硬化，無法以高精度得到所要的圖案的問題。

(6)

）輻射線自由基聚合引發劑所成，前述（C）輻射線自由基聚合引發劑為形成至少含有（A）前述共聚物，（B）前述化合物及（C）輻射線自由基聚合引發劑之乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，該塗膜之 365nm 之輻射線穿透率成為10%以上，且 405nm 之輻射線穿透率成為60%以上之種類及量的輻射線自由基聚合引發劑，其中對於該（A）成分100重量份時，含有20～40重量份較佳。

首先說明各成分。

<（A）鹼可溶性共聚物>

本發明之感光性樹脂膜所用之鹼可溶性共聚物係具有鹼可溶性之共聚物，係由含有（a）由 α -甲基-對羟基苯乙烯所衍生之構成單位、（b）由具有羧基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位、（c）由丙烯酸脂肪族酯所衍生之構成單位、（d）由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位所構成。

前述鹼可溶性共聚物係使用可衍生這些構成單位之化合物，在適當溶劑中進行自由基共聚可得到前述各構成單位（a）～（d）含有下述範圍的量。

（a）由 α -甲基-對羟基苯乙烯所衍生之構成單位

前述構成單位（a）係由 α -甲基-對羟基苯乙烯所衍生，主要是調節前述鹼可溶性共聚物之分子量。

前述（A）鹼可溶性共聚物中由 α -甲基-對羟基苯乙烯所衍生之構成單位（a）的量為1～30重量%，更理想為

(7)

5~20重量%。前述(A)鹼可溶性共聚物中構成單位(a)的量為上述範圍內時，可充分提高製得之(A)共聚物的分子量，可形成膜厚為50 μ m以上之塗膜，且製得之感光性樹脂膜的解像度良好。

(b)由具有羧基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位

該構成單位(b)係由具有羧基之自由基聚合性化合物(但是不包括下述相當於(d)具有多環脂肪族基者，以下稱為羧基化合物)所衍生，主要是調節前述(A)鹼可溶性共聚物之鹼可溶性。

這種羧基化合物例如有丙烯酸、甲基丙烯酸、八豆酸等單羧酸；馬來酸、富馬酸、檸檬酸、中康酸、衣康酸等二羧酸；2-琥珀醯乙基(甲基)丙烯酸酯、2-馬來醯乙基(甲基)丙烯酸酯、2-六氫苯二甲醯乙基(甲基)丙烯酸酯、 ω -羧基-聚己內酯單丙烯酸酯(市售品例如有 Alonix M-5300(商品名，東亞合成(股)製)、苯二甲酸單羧乙基丙烯酸酯(市售品例如有 Alonix M-5400(商品名，東亞合成(股)製)、丙烯酸二聚物(市售品例如有 Alonix M-5600(商品名，東亞合成(股)製)等具有羧基之(甲基)丙烯酸衍生物等。這些化合物可單獨一種或組合兩種以上使用。這些當中較理想者為丙烯酸、甲基丙烯酸、2-六氫苯二甲醯乙基(甲基)丙烯酸酯。

前述(A)鹼可溶性共聚物中由具有羧基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位(b)的量通常為5~20重量

(8)

%，理想為10～15重量%。前述(A)鹼可溶性共聚物中構成單位(b)的量為上述範圍內時，製得之感光性樹脂膜對於鹼顯像液之溶解性優異，顯像後無膜殘留，可達成充分之解像度。

(c)由丙烯酸脂肪族酯所衍生之構成單位

該(c)構成單位係由丙烯酸脂肪族酯所衍生，只要是抑制(A)鹼可溶性共聚物之聚合性，調整分子量及聚合率。本說明書中，丙烯酸脂肪族酯係指(d)下述具有多環脂肪族基之化合物以外者，取代或非取代之脂肪族丙烯酸酯(但是不包括相當於前述(b)之羧基化合物者)。

丙烯酸脂肪族酯例如有丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸第二丁酯、丙烯酸第三丁酯、丙烯酸異丙酯、丙烯酸正己酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸十二烷酯等非取代之丙烯酸烷酯；苯甲基丙烯酸酯等芳基烷基丙烯酸酯；2-甲氧基乙基丙烯酸酯、3-丁氧基丁基丙烯酸酯等烷氧基烷基丙烯酸酯；苯氧基乙基丙烯酸酯等芳氧基烷基丙烯酸酯；2-羥乙基丙烯酸酯、2-羥丙基丙烯酸酯等羥烷基丙烯酸酯；乙基卡必醇丙烯酸酯、四氫糠基丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇丙烯酸酯、2-丙烯醯氧基乙基-2-2-羥丙基丙烯酸酯、二甲基胺基乙基丙烯酸酯、嗎啉基乙基丙烯酸酯等具有其他取代基之烷基丙烯酸酯等。這些當中非取代之烷基丙烯酸酯較佳。這些化合物可單獨或組合兩種以上使用。

前述(A)鹼可溶性共聚物中由丙烯酸脂肪族酯所衍

(9)

生之構成單位 (c) 的量通常為 20 ~ 40 重量 % , 理想為 25 ~ 35 重量 % 。前述 (A) 鹼可溶性共聚物中構成單位 (c) 的量在上述範圍內時, 可適度控制 (A) 鹼可溶性共聚物之分子量及聚合反應率, 可調節製得之感光性樹脂膜之物理強度。

(d) 由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位

該構成單位 (d) 由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生, 主要是調節前述 (A) 鹼可溶性共聚物之玻璃轉化溫度。

這種具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物例如可使用三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸氧基乙基 (甲基) 丙烯酸酯、異冰片基 (甲基) 丙烯酸酯、三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基 (甲基) 丙烯酸酯等。這些可單獨或組合兩種以上使用。

其中較佳者為異冰片基 (甲基) 丙烯酸酯、三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基 (甲基) 丙烯酸酯, 更理想為組合使用異冰片基 (甲基) 丙烯酸酯及三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基 (甲基) 丙烯酸酯。如此組合使用異冰片基 (甲基) 丙烯酸酯及三環 [5.2.1.0^{2,6}] 癸基 (甲基) 丙烯酸酯可提高製得之感光性樹脂膜之疏水性, 賦予耐鍍液性。

前述 (A) 鹼可溶性共聚物中由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位 (d) 的量通常為 30 ~ 60 重量 % , 理想為 35 ~ 55 重量 % 。前述 (A) 鹼可溶性共聚物中構成單位 (d) 的量在上述範圍內時, 可將前

(10)

述 (A) 鹼可溶性共聚物之玻璃轉化溫度調整為 60°C 以上。如上述，前述 (A) 鹼可溶性共聚物之玻璃轉化溫度為 60°C 以上，更理想為 $60\sim 100^{\circ}\text{C}$ 時，經由圖案形成後之硬化膜，在晶片上，提高加熱下進行鍍敷時之耐鍍液性，此外可降低未硬化狀態之感光性樹脂膜的黏性。

聚合溶劑、聚合觸媒等

製造前述 (A) 鹼可溶性共聚物所使用之聚合溶劑，例如有甲醇、乙醇、乙二醇、二乙二醇等醇類；四氫呋喃、二噁烷等環狀醚類；乙二醇單甲醚、乙二醇單乙醚、乙二醇二甲醚、乙二醇二乙醚、二乙二醇單甲醚、二乙二醇單乙醚、二乙二醇二甲醚、二乙二醇二乙醚、二乙二醇乙基甲醚、丙二醇單甲醚、丙二醇單乙醚等多元醇之烷醚類；乙二醇乙醚乙酸酯、二乙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇之烷醚乙酸酯類；甲苯、二甲苯等芳香族烴類；丙酮、甲乙酮、甲基異丁酮、環己酮、4-羥基-4-甲基-2-戊酮、二丙酮醇等酮類；醋酸乙酯、醋酸丁酯、2-羥基丙酸乙酯、2-羥基-2-甲基丙酸甲酯、2-羥基-2-甲基丙酸乙酯、乙氧基醋酸乙酯、羥基醋酸乙酯、2-羥基-3-甲基丁酸甲酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-甲氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸乙酯、3-乙氧基丙酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、乳酸乙酯等酯類。

其中較理想者為環狀醚類、多元醇之烷醚類、多元醇之烷醚乙酸酯類、酮類、酯類等。

(11)

自由基共聚之聚合觸媒可使用一般之自由基聚合引發劑。例如有 2, 2'-偶氮二異丁腈、2, 2'-偶氮雙(2, 4-二甲基戊腈)、2, 2'-偶氮雙(4-甲氧基-2, 4-二甲基戊腈)等之偶氮化合物;過氧化苯醌、過氧化月桂醌、第三丁基過三甲基乙烯酯、1, 1'-雙(第三丁基過氧)環己烷等之有機過氧化物及過氧化氫等。自由基聚合引發劑使用過氧化物時, 過氧化物與還原劑組合可作為氧化還原引發劑。

以上述自由基共聚所製得之(A)鹼可溶性共聚物之重量平均分子量(M_w)係以凝膠透色譜法之聚苯乙烯換算, 通常為1, 000~100, 000, 理想為2, 000~50, 000, 更理想為3, 000~20, 000之範圍。

如上述, 從提高製得之硬化膜之耐鍍液性、抑制未硬化狀態之感光性樹脂膜的黏性的觀點, 前述(A)鹼可溶性共聚物之玻璃轉化溫度為60℃以上, 更理想為60~100℃。

<(B)具有至少一個之乙烯性不飽和雙鍵之化合物>

本發明使用之(B)具有至少一個之乙烯性不飽和雙鍵之化合物(以下稱為乙烯性不飽和化合物(B))係分子中具有至少一個之乙烯性不飽和基, 在常溫下為液體或固體之化合物, 一般乙烯性不飽和基可使用例如(甲基)丙烯酸酯基之(甲基)丙烯酸酯化合物, 或具有乙烯基之化合物。

(12)

前述（甲基）丙烯酸酯化合物分爲單官能性化合物與多官能性化合物，可使用其中任一化合物。

這種乙烯性不飽和化合物（B）之單官能性化合物例如有2-羥乙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥丙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥丁基（甲基）丙烯酸酯、甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、丙基（甲基）丙烯酸酯、異丙基（甲基）丙烯酸酯、丁基（甲基）丙烯酸酯、異丁基（甲基）丙烯酸酯、第三丁基（甲基）丙烯酸酯、戊基（甲基）丙烯酸酯、異戊基（甲基）丙烯酸酯、己基（甲基）丙烯酸酯、庚基（甲基）丙烯酸酯、辛基（甲基）丙烯酸酯、異辛基（甲基）丙烯酸酯、2-乙基己基（甲基）丙烯酸酯、壬基（甲基）丙烯酸酯、癸基（甲基）丙烯酸酯、異癸基（甲基）丙烯酸酯、十一烷基（甲基）丙烯酸酯、十二烷基戊基（甲基）丙烯酸酯、月桂基（甲基）丙烯酸酯、十八烷基（甲基）丙烯酸酯、硬脂醯基（甲基）丙烯酸酯、四氫糠基（甲基）丙烯酸酯、丁氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、乙氧基二乙二醇（甲基）丙烯酸酯、苯甲基（甲基）丙烯酸酯、環己基（甲基）丙烯酸酯、苯氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇單（甲基）丙烯酸酯、甲氧基乙二醇（甲基）丙烯酸酯、乙氧基乙基（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、苯氧基聚乙二醇（甲基）丙烯酸酯、苯氧基聚丙二醇（甲基）丙烯酸酯、甲氧基聚丙二醇（甲基）丙烯酸酯、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸氧基乙基（甲基）丙

多官能性化合物例如有三羥甲基丙烷（甲基）丙烯酸酯、乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、四乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇二（甲基）丙烯酸酯、1，4-丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、丁二醇二（甲基）丙烯酸酯、丙二醇二（甲基）丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二（甲基）丙烯酸酯、1，6-己二醇二（甲基）丙烯酸酯、新戊二醇二（甲基）丙烯酸酯、三（2-羥乙基）異氰尿酸酯三（甲基）丙烯酸酯、三（2-羥乙基）異氰尿酸酯二（甲基）丙烯酸酯、三環癸烷二甲醇二（甲基）丙烯酸酯、將（甲基）丙烯酸附加於雙酚 A 之二縮水甘油醚之環氧基（甲基）丙烯酸酯、雙酚 A 二（甲基）丙烯酸酯氧基乙醚、雙酚 A 二（甲基）丙烯酸酯氧基乙氧基乙醚、雙酚 A 二（甲基）丙烯酸酯氧基矽烷

(14)

氧甲基乙醚、四羥甲基丙烷四(甲基)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、二季戊四醇六(甲基)丙烯酸酯等。

這些乙烯性不飽和化合物(B)可直接使用市售品。市售之乙烯性不飽和化合物(B)之具體例有以 Alonix M-210、M-309、M-310、M-400、M-7100、M-8030、M-8060、M-8100、M-9050、M-240、M-245、M-6100、M-6200、M-6250、M-6300、M-6400、M-6500(以上為東亞合成(股)製)、KAYARAD R-551、R-712、TMPTA、HDDA、TPGDA、PEG400DA、MANDA、HX-220、HX-620、R-604、DPCA-20、DPCA-30、DPCA-60、DPCA-120(以上為日本化藥(股)製)、BISCOAT#295、300、260、312、335HP、360、GPT、3PA、400(以上為大阪有機化學工業(股)製)等。

這些乙烯性不飽和化合物(B)可單獨一種或組合兩種以上使用，對於具有鹼可溶性之共聚物(A)100重量份時，使用30~80重量份，理想為40~65重量份。前述乙烯性不飽和化合物(B)在上述範圍內時，製得之感光性樹脂膜在曝光時，感度量好，且與前述共聚物(A)之相容性優異，提高塗液之保存安定性。曝光時之硬化性良好，因此適合形成50 μ m以上之厚膜。

<(C)輻射線自由基聚合引發劑>

(15)

本發明使用之輻射線自由基聚合引發劑（C）係使形成乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，該塗膜之 365nm 之輻射線穿透率成為 10% 以上，理想為 $12\sim 30\%$ ，且 405nm 之輻射線穿透率成為 60% 以上，理想為 $65\sim 80\%$ 之輻射線自由基聚合引發劑。

輻射線係指紫外線、可見光、遠紫外線、X光、電子射線等，通常，感光性樹脂之硬化光源使用水銀燈，感光性樹脂之硬化時，通常利用波長 365nm 之i線及波長 405nm 之h線。

其中i線為高能量，硬化性高，不易因氧阻礙硬化，但是因短波長而容易被吸收，用於厚膜之感光性樹脂之硬化時，由時能量無法充分到達感光性樹脂膜之底部，無法得到所要之圖案形狀。具體而言，形成圖案後之感光性樹脂膜斷面之形狀為非矩形，而是感光性樹脂膜之表層部，其底部成為空洞的台狀，有時無法得到所要之圖案形狀。

h線之能量比i線低，硬化所需之時間長，感光性樹脂膜表面之硬化受氧阻礙，有時形成圖案後之殘膜率明顯降低，但是波長大於i線，因此光穿透率高，及使用於厚膜之感光性樹脂膜時，能量也容易到達感光性樹脂膜之底部，形成圖案後之感光性樹脂膜斷面之形狀為矩形，容易得到所要之圖案形狀。

本發明係考慮這種i線與h線之特性，如前述使用使形成乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，該塗膜之 365nm 及 405nm 之輻射線穿透率分別成為特定數值以上之

(17)

該塗膜之 365nm 之輻射線之吸光係數為 15000m^{-1} 以下，且 405nm 之輻射線之吸光係數為 40000m^{-1} 以下之種類及量者。

這種輻射線自由基聚合引發劑例如有 2, 4, 6-三甲基苯醯基二苯基氧化膦、雙(2, 6-二甲氧基苯醯基)-2, 4, 4-三甲基戊基氧化膦等之醯基氧化膦類；2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯基乙烷-1-酮、苯甲基二甲基縮酮、苯甲基- β -甲氧基以基縮醛、1-苯基-1, 2-丙烷二酮-2-(鄰-乙氧基羰基)肟等。市售品例如有 LCYRIN TPO (BASF (股) 製)、IRGACURE 651 (Ciba Specialty Chemicals (股) 製) 等。這些化合物可單獨或組合兩種以上使用。

其重較佳為併用 2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯基乙烷-1-酮與 2, 4, 6-三甲基苯醯基二苯基氧化膦。

這些輻射線自由基聚合引發劑係對於鹼可溶性共聚物 (A) 100重量份時，使用 20~40重量份，理想為 20~30重量份，更理想為 22~27重量份。

前述輻射線自由基聚合引發劑使用量為上述範圍內時，可提高 i 線與 h 線兩波長之穿透率，可使感光性樹脂膜之表層部及底部可充分硬化。可抑制感光性樹脂膜因氧使自由基失去活性（感度降低）的影響，因此可得到高精度之所要的圖案。也可提高塗佈液之相溶性及保存安定性。

併用 (e) 2, 2-二甲氧基-1, 2-二苯基乙烷-1-酮與 (f) 2, 4, 6-三甲基苯醯基二苯基氧化膦時，對於前述鹼可溶性共聚物 (A) 100重量份時，使用 (e) 2, 2-二

(18)

甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮 17~30重量份，理想為 17~22重量份，使用 (f) 2,4,6-三甲基苯醌基二苯基氧化磷 3~10重量份，更理想為 3~8重量份。

< 其他成分 >

本發明除了上述鹼可溶性共聚物 (A)，乙烯性不飽和化合物 (B) 及輻射線自由基聚合引發劑 (C) 外，必要時可使用溶劑、各種添加劑等之成分。

有機溶劑可使用使鹼可溶性共聚物 (A) 及各成分均勻溶解，且不與各成分反應者。這種有機溶劑可使用與製造 (A) 鹼可溶性共聚物所使用之聚合溶劑相同的溶劑，也可併用高沸點溶劑，例如有 N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、N-甲基甲醯苯胺、N-甲基乙醯苯胺、N,N-二甲基乙醯胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基亞碲、苯甲基乙基醚、二己基醚、乙醯丙酮、異佛爾酮、己酸、辛酸、1-辛醇、1-壬醇、苯甲醇、醋酸苯甲酯、苯甲酸乙酯、草酸二乙酯、順丁烯二酸二乙酯、 γ -丁內酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、苯基乙氧基乙醇乙酸酯等。

這些有機溶劑中，從溶解性、與各成分間之反應性及塗膜形成之容易度的觀點，理想為使用乙二醇單乙醚、二乙二醇單甲醚等多元醇之烷醚類；乙基乙二醇乙醚乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯等多元醇之烷醚乙酸酯類；3-乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、2-羥基丙酸乙酯等酯類；二丙酮醇等之酮類。上述溶劑之使用量係依據用途、

(19)

塗佈方法而定。

本發明之感光性樹脂膜中可添加熱聚合禁止劑。這種熱聚合禁止劑例如有焦棓酚、對苯醌、氫醌、甲基藍、第三丁基兒茶酚、單苯甲醚、甲基氫醌、戊基醌、戊氧基氫醌、正丁基苯酚、苯酚、氫醌單丙醚、4, 4'-(1-甲基亞乙基)雙(2-甲基苯酚)、4, 4'-(1-甲基亞乙基)雙(2, 6-二甲基苯酚)、4, 4'-[1-[4-(1-(4-羥苯基)-1-甲基乙基)苯基]亞乙基]雙酚、4, 4', 4''-亞乙基三(2-甲基苯酚)、4, 4', 4''-亞乙基三苯酚、1, 1, 3-三(2, 5-二甲基-4-羥苯基)-3-苯基丙烷等。這些化合物之使用量係對於(A)鹼可溶性共聚物100重量份時，使用5重量份以下為佳。

本發明之感光性樹脂膜中可添加界面活性劑，以提高塗佈性、消泡性、平坦性等。界面活性劑例如有BM-1000、BM-1100(以上為BM Chemie公司製)、Megafak F142D、F172、F173、F183(以上為大日本油墨(股)製)、Flolard FC-135、FC-170C、FC-430、FC-431(以上為住友3M(股)製)、Sarflon S-112、S-113、S-131、S-141、S-145(以上為旭玻璃(股)製)、SH-28PA、190、193、SZ-6032、SF-8428(以上為東麗Dowcorning silicone(股)製)等之商品名所市售之氟系界面活性劑。這些界面活性劑之使用量係對於(A)鹼可溶性共聚物100重量份時，使用5重量份以下。

本發明之感光性樹脂膜中可使用粘著助劑，以提高與

(20)

晶片基材之粘著性。粘著助劑例如可使用官能性矽烷偶合劑。官能性矽烷系偶合劑係指具有羧基、甲基丙烯醯氧基、異氰酸酯基、環氧基等之反應性取代基之矽烷系偶合劑，具體而言例如有三甲氧基矽烷基苯甲酸、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、乙烯基三乙醯氧基矽烷、乙烯基三甲氧基矽烷、 γ -異氰酸酯基丙基三乙氧基矽烷、 γ -環氧基丙氧基丙基三甲氧基矽烷、 β -(3,4-環氧基環己基)乙基三甲氧基矽烷等。粘著助劑之使用量係對於(A)鹼可溶性共聚物100重量份時，使用20重量份以下為佳。

形成本發明之感光性樹脂膜時，為了微調整對於鹼顯像液之溶解性，在塗佈液中可添加乙酸、丙酸、正丁酸、異丁酸、正戊酸、異戊酸、苯甲酸、肉桂酸等之單羧酸；乳酸、2-羥基丁酸、3-羥基丁酸、水楊酸、間羥苯甲酸、對羥苯甲酸、2-羥基肉桂酸、3-羥基肉桂酸、4-羥基肉桂酸、5-羥基異苯二甲酸、丁香苷酸等之羥基單羧酸；乙二酸、丁二酸、戊二酸、己二酸、馬來酸、依康酸、六氫苯二甲酸、苯二甲酸、異苯二甲酸、對苯二甲酸、1,2-環己烷二羧酸、1,2,4-環己烷三羧酸、偏苯三酸、均苯三酸、環戊烷四羧酸、丁烷四羧酸、1,2,5,8-萘四羧酸等之多元羧酸類；依康酸酐、丁二酸酐、檸檬酸酐、十二烯基丁二酸酐、三苯胺基甲酸酐、馬來酸酐、六氫苯二甲酸酐、甲基四氫苯二甲酸酐、hymic 酸酐、1,2,3,4-丁烷四羧酸二酐、環戊烷四羧酸二酐、苯二甲酸酐、均苯

(21)

三酸酐、偏苯三酸酐、苯甲酮四羧酸酐、乙二醇雙偏苯三酸酐、甘油三偏苯三酸酐等之酸酐。

本發明之感光性樹脂膜中，必要時可添加填充材料、著色劑、粘度調整劑等。

填充材料例如有氧化矽、氧化鋁、滑石、皂土、氧化鋯矽酸鹽、粉末玻璃等。

著色劑例如有氧化鋁白、黏土、碳酸鋇、硫酸鋁等之體質顏料；鋅白、鉛白、黃鉛、鉛丹、群青、藍青、氧化鈦、鉻酸鋅、氧化鐵、碳黑等之無機顏料；亮洋紅 6B、顏料紅 6B、顏料紅 R、聯苯胺黃、酞青藍、酞青綠等之有機顏料；洋紅、若丹明等之鹼性染料；直接猩紅、直接橙等之直接染料；羅色靈(roccelline)、metanil 黃等之酸性顏料。

粘度調整劑例如有皂土、氧化矽凝膠、鋁粉等。這些添加劑之使用量，只要是不影響組本發明之目的的範圍內即可，理想為前述(A)、(B)、(C)之成分之合計量100重量%時，使用50重量%以下。

<感光性樹脂膜及由該感光性樹脂膜所構成之硬化膜>

使用上述各成分形成本發明之感光性樹脂膜，首先混合上述各成分調製輻射敏感性樹脂組成物。

調製輻射敏感性樹脂組成物時，若未添加填充材料及顏料時，將前述(A)、(B)、(C)之各成分及必要時及其他成分以公知的方法混合、攪拌即可，而添加填充材料及顏料時，使用分解棒、均質器、3輥研磨機等之分散機，將這些成分混合、分散即可。必要時使用濾網、薄膜過濾器

(22)

等過濾各成分或製得之樹脂組成物。

使用上述製得之樹脂組成物形成本發明之感光性樹脂膜，將該樹脂組成物塗佈於晶片基材上，加熱除去溶劑可在晶片基材上形成所要之感光性樹脂膜，或將該樹脂組成物預先塗佈於可撓性之基質薄膜上，經乾燥形成感光性樹脂膜，使用時將該感光性樹脂膜貼於晶片基材上。

此時在基質薄膜上所形成之感光性樹脂膜在未使用時，其上層合保護膜來保存較佳。

基質薄膜例如有聚對苯二甲酸乙二醇酯、聚乙烯、聚丙烯、聚碳酸酯、聚醚砜、聚氯乙烯等之合成樹脂薄膜。基質薄膜之厚度理想為 $15\sim 125\mu\text{m}$ 。

感光性樹脂膜之形成可使用刮刀塗佈機、棒塗佈機、滾筒塗佈機、簾幕塗佈機、凸模塗佈機、旋轉塗佈機、網版印刷等。製得之感光性樹脂膜之厚度在去除溶劑後之乾燥膜厚為 $50\mu\text{m}$ 以上，理想為 $50\sim 150\mu\text{m}$ ，更理想為 $50\sim 100\mu\text{m}$ 。上述製得之感光性樹脂膜之乾燥膜厚為 $50\mu\text{m}$ 以上時，可以光蝕刻形成高凸塊。

形成上述感光性樹脂膜時的乾燥條件係因樹脂組成物中之各成分之種類、使用比例、塗膜之厚度而異，一般為 $60\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、理想為 $80\sim 150^{\circ}\text{C}$ ， $5\sim 20$ 分鐘。乾燥時間太短時，顯像時之密著狀態不佳，時間太長時，過熱導致解像度降低。

使用本發明之感光性樹脂膜，然後對晶片基材進行電鍍處理形成高凸塊時，在該晶片基材表面必須塗覆金屬。

(23)

晶片基材表面以金屬塗覆的方法無特別限定，例如有蒸鍍金屬的方法、濺鍍的方法等。

如上述，設置於晶片基材上之感光性樹脂膜經由具有所定圖案形狀之光罩，照射波長 $300\sim 500\text{nm}$ 之紫外線或可見光，使凸塊圖案以外之曝光部產生光硬化，藉由鹼顯像去除非曝光部，可得到本發明之硬化膜。

光源可使用例如低壓水銀燈、高壓水銀燈、超高壓水銀燈、金屬鹵素燈、氬氣體雷射等。光照射量係因組成物中之各成分之種類、使用比例、塗膜之厚度等而異，例如使用高壓水銀燈時，光照射量為 $100\sim 1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。

顯像方法係以鹼性水溶液作為顯像液使用，溶解去除不要之非曝光部，僅留下曝光部，得到所定圖案之硬化膜。

顯像液可使用例如氫氧化鈉、氫氧化鉀、碳酸鈉、矽酸鈉、偏矽酸鈉、氨水、乙基胺、正丙胺、二乙胺、二正丙胺、三乙胺、甲基二乙胺、二甲基乙醇胺、三乙醇胺、四甲基氫氧化銨、四乙基氫氧化銨、吡咯、哌啶、1,8-二氮雜雙環[5.4.0]-7-十一烯、1,5-二氮雜雙環[4.3.0]-5-壬烷等鹼類之水溶液。

前述鹼類之水溶液中添加適量之甲醇、乙醇等之水溶性有機溶劑或界面活性劑之水溶液，也可作為顯像液使用。

顯像時間係因組成物中之各成分之種類、使用比例、塗膜之厚度等而異，通常為 $30\sim 360$ 秒，顯像方法可使用浸漬法、攪拌法、噴霧法、淋浴顯像法等。顯像後，流水洗

(24)

淨30～90秒，使用空氣噴槍等進行風乾或以加熱板、烤箱等加熱下進行乾燥。

本發明之感光性樹脂膜即使僅以前述之光照射也可充分硬化，可配合用途以追加之光照射(以下稱為「後曝光」)或加熱，進一步硬化。後曝光可與前述輻射照射方法相同的方法進行曝光，光照射量無特別限定，使用高壓水銀燈時，較佳為 $100\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。加熱時的方法係使用加熱板、烤箱等之加熱裝置，以所定溫度例如 $60\sim 100^\circ\text{C}$ ，所定時間例如在加熱板上為5～30分鐘，在烤箱中為5～60分鐘之加熱處理即可。此後處理可得到具有良好特性之所定圖案之硬化膜。

將具有上述形成圖案之硬化膜之晶片基材浸漬於電鍍用之各種電鍍液中，設定電流值及通電時間進行電鍍得到所要之電鍍厚度，將前述硬化膜剝離可形成斷面之底邊與側壁略呈直角之直條狀之高凸塊。

所使用之剝離液例如有第四級銨鹽之水溶液或第四級銨鹽與二甲亞碲之混合溶液。

發明的效果

依據本發明之感光性樹脂膜及由該膜所構成之硬化膜時，可在晶片基材上容易以高精度形成以往所不易形成之具有 $50\mu\text{m}$ 以上之高凸塊。藉此可抑制元件之接觸不良，提高元件之可靠度。

(25)

【實施方式】

實施例

以下依據實施例更具體說明本發明。但本發明不受此限。

合成例 1

(鹼可溶性共聚物 A-1之合成)

將附設回流器之燒瓶經氮取代後，投入 2，2'-偶氮異丁腈(聚合引發劑)3.0g、乳酸乙酯(溶劑)100g 後進行攪拌直到聚合引發劑溶解。接著投入 α -甲基-對羟基苯乙烯 15g、甲基丙烯酸 10g、正丁基丙烯酸酯 30g、異冰片基丙烯酸酯 20g、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸基(甲基)丙烯酸酯後，開始緩慢攪拌。接著將溶液之溫度升高至 80℃，此溫度下聚合 6 小時。

然後將反應生成物滴入大量之甲醇中，使反應生成物凝固。此凝固物經水洗後，再溶解於與凝固物同重量之四氫呋喃中，滴入大量之甲醇中，使之再度凝固。重複三次再溶解及凝固操作後，將製得之凝固物以 40℃ 真空乾燥 48 小時，得到目的之共聚物 A-1。

合成例 2

(鹼可溶性共聚物 A-2~A11及 CA1~CA6之合成)

依據下述表 1 之組成除了改變化合物之種類與量外，其餘與合成例 1 之共聚物 A1 之合成相同，合成共聚物 A-2~

(26)

A11及 CA1～CA6。

表 1

共聚物	玻璃轉化 溫度(°C)	a(成分(g))		b(成分(g))		c(成分(g))		d(成分(g))			其他(g)
		a1	a2	b1	b2	c1	c2	d1	d2	d3	e1
A1	61.5	15		10			30	20		25	
A2	81	15		10		30		20		25	
A3	70	15		10			30		20	25	
A4	60.1	15		15			30	25		15	
A5	64.2	20		10			25	40		5	
A6	75.1	5		15			25	20		35	
A7	60.8	15		10			25	45		5	
A8	71.5	5		10			30			55	
A9	94.6	20		10		30				40	
A10	87.4	5		15			25			55	
A11	77.4	20		15		5	20		40		
CA1	28	35		15			50				
CA2	27.4	40		10			50				
CA3	125.2	20		20			15			45	
CA4	26.4	30		10			50			10	
CA5	85.1		20	20			20			40	
CA6	121.4	10		10	15					45	20

a1：α-甲基-對羟基苯乙炔

a2：α-甲基-間羟基苯乙炔

b1：甲基丙烯酸

b2：2-六氫苯二甲醯乙基甲基丙烯酸酯

c1：乙基丙烯酸酯

c2：正丁基丙烯酸酯

d1：異冰片基丙烯酸酯

d2：三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸基丙烯酸酯d3：三環〔5.2.1.0^{2,6}〕甲基癸基丙烯酸酯

e1：正丁基甲基丙烯酸酯

實施例 1

<樹脂組成物之調製>

(27)

添加上述合成例1製得之共聚物 A-1 100g、輻射線自由基聚合引發劑：2，2-二甲氧基-1，2-二苯基乙烷-1-酮 18g、2，4，6-三甲基苯醌基二苯基磷氧化物 6g、乙烯性不飽和化合物 Alonix M-8060：50g、界面活性劑 NBX-15(Neox(股)製)0.3g、溶劑乳酸乙酯 90g 後，經攪拌形成均勻之溶液。

此組成物溶液以孔徑 $10\mu\text{m}$ 之膠囊過濾器過濾得到輻射敏感性液狀樹脂組成物。

< 感光性樹脂膜之製作 >

藉由濺鍍在矽晶圓上形成 $\text{TiW}1000\text{\AA}$ ，接著形成 $\text{Cu}1000\text{\AA}$ 之薄膜的基板上，使用旋轉器塗佈前述輻射敏感性液狀樹脂組成物後，在加熱板上以 120°C 進行5分鐘預烘烤形成膜厚 $70\mu\text{m}$ 之感光性樹脂膜。

< 感光性樹脂膜及硬化膜之特性評價 >

(1) 穿透率評價

在厚度 1mm 之石英基板上，以上述方法形成膜厚 $70\mu\text{m}$ 之感光性樹脂膜後，使用 HITACHI Spectrophotometer U-2010，以塗佈時使用之石英基板為參考，測定 365 與 450nm 之穿透率。

(2) 解像度評價

對於上述感光性樹脂膜，經由解像度測定用之圖案光

(28)

罩，使用超高壓水銀燈(OSRAM 公司製 HBO-1000W/D)以 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外線進行曝光。以四甲基氫氧化銨 2.38% 水溶液顯影後，流水洗淨，旋轉乾燥得到試驗物之圖案狀硬化膜。再以掃描型電子顯微鏡觀察此硬化膜，測定解像度。解像度係以 $75 \times 75\mu\text{m}$ 之正方形圖案之解像來判斷，無光阻殘留之解像，且側壁之角度為 $85 \sim 95^\circ$ 時，以「A」表示，此範圍外以「B」表示。

(3) 密著性評價

與基板之密著性係使用掃描型電子顯微鏡觀察顯像後之光阻硬化膜之斷面，在開口部週邊或晶圓端部未發現光阻之突起時，以「A」表示，發現光阻之突起或光阻之剝離時，以「B」表示。

(4) 殘膜率評價

殘膜率係測定顯像後之膜厚所得者。殘膜率係指以預烘烤後之膜厚除以顯像後之膜厚，乘以 100 之數值。殘膜率之數值為 90% 以上時，以「A」表示，90% 以下時，以「B」表示。

(5) 耐電鍍性及剝離性之評價

將具有上述製得之圖案狀硬化膜的基板作為試驗物，進行銅電鍍，然後使用剝離液 THB-S2(JSR 公司製)，以 40°C 攪拌 20 分鐘，經浸漬得到被試驗物。電鍍係使用日本電

(29)

鍍 enziars 股份 公司 製 Microfab CU200，以 25°C 、 $3\text{mA}/\text{dm}^2$ 、進行 40 鐘電鍍，形成 $60\mu\text{m}$ 之凸塊。

耐電鍍性之評價係以剝離後的電鍍形狀為轉印光阻圖案；換言之，凸塊寬度為光阻圖案之 103% 以內；電鍍未由光阻開口部滲出、析出為標準，滿足此條件時，以「A」表示，未滿足此條件時，以「B」表示。

剝離性之評價係以掃描型電子顯微鏡觀察以上述方法剝離硬化膜的被試驗物，未發現殘留時，以「A」表示，發現殘留時，以「B」表示。

這些評價結果如表 3 所示。

實施例 2～16

除依據表 2 改變組成外，與實施例 1 相同調製輻射敏感性液狀樹脂組成物，與實施例 1 相同評價感光性樹脂膜及硬化膜之特性。

這些評價結果如表 3 所示。

比較例 1～12

除依據表 2 改變組成外，與實施例 1 相同調製輻射敏感性液狀樹脂組成物，與實施例 1 相同評價感光性樹脂膜及硬化膜之特性。

這些評價結果如表 3 所示。

(30)

表 2

	共聚物(g)		乙烯性不飽和化合物(g)					自由基聚合引發劑(g)				
			B1	B2	B3	B4	B5	C1	C2	C3	C4	C5
實施例 1	A1	100	50					6	18			
實施例 2	A2	100	50					6	18			
實施例 3	A3	100	50					6	18			
實施例 4	A4	100	50					6	18			
實施例 5	A5	100	50					6	18			
實施例 6	A6	100	50					6	18			
實施例 7	A7	100	50					6	18			
實施例 8	A8	100	50					6	18			
實施例 9	A9	100	50					6	18			
實施例 10	A10	100	50					6	18			
實施例 11	A11	100	50					6	18			
實施例 12	A2	100	30					6	18			
實施例 13	A2	100	70					6	18			
實施例 14	A2	100		30			20	6	18			
實施例 15	A2	100			30		20	6	18			
實施例 16	A2	100			20	10	20	6	18			
比較例 1	CA1	100	50					6	18			
比較例 2	CA2	100	50					6	18			
比較例 3	CA3	100	50					6	18			
比較例 4	CA4	100	50					6	18			
比較例 5	CA5	100	50					6	18			
比較例 6	CA6	100	50					6	18			
比較例 7	A2	100	20					6	18			
比較例 8	A2	100	90					6	18			
比較例 9	A2	100	50							3.34	3.34	2.01
比較例 10	A2	100	50					44	24			
比較例 11	A2	100		30			20			3.34	3.34	2.01
比較例 12	A2	100		30			20	44	24			

B1：東亞合成(股)Alonix M-806

B2：季戊四醇三丙烯酸酯

B3：三羥甲基丙烷三丙烯酸酯

B4：二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯

B5：二季戊四醇五丙烯酸酯

C1：2，4，6-三甲基苯醌基二苯基磷氧化物

C2：2，2-二甲氧基-1，2-二苯基乙烷-1-酮

C3：(1，2'-雙咪唑基)-1，2'-二環苯基-3，3'，4，4'-四苯基

C4：4，4'-雙(二乙胺基)二苯甲酮

C5：氫硫基苯並噻唑

(31)

表 3

	透過率(%)		解像度 (圖案形狀)	密著性	殘膜率	耐鍍液性	剝離性
	365nm	405nm					
實施例 1	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 2	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 3	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 4	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 5	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 6	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 7	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 8	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 9	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 10	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 11	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 12	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 13	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 14	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 15	16.6	70	A	A	A	A	A
實施例 16	16.6	70	A	A	A	A	A
比較例 1	16.6	70	A	A	B	B	A
比較例 2	16.6	70	B	A	B	B	-
比較例 3	16.6	70	B	B	B	B	-
比較例 4	16.6	70	B	A	B	B	-
比較例 5	16.6	70	B	B	B	B	-
比較例 6	16.6	70	B	B	B	B	-
比較例 7	16.6	70	B	A	B	B	A
比較例 8	16.6	70	A	A	A	A	B
比較例 9	<1	<1	B	B	A	A	A
比較例 10	<1	20.1	B	B	A	A	A
比較例 11	<1	<1	B	B	A	A	B
比較例 12	<1	20.1	B	B	A	A	B

產業上之利用性

本發明之感光性樹脂膜及硬化膜適用於以光蝕刻形成凸塊，可用於半導體產業。

伍、中文發明摘要

發明之名稱：感光性樹脂膜及其所成之硬化膜

本發明之未硬化狀態之感光性樹脂膜，其特徵係由含有（A）特定之鹼可溶性共聚物，（B）至少具有一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物，（C）形成乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，使該塗膜之 365nm 之輻射線穿透率成為10%以上，且 405nm 之輻射線穿透率成為60%以上之輻射線自由基聚合引發劑所成，

對於該（A）成分100重量份時，含有（C）輻射線自由基聚合引發劑20～40重量份，乾燥膜厚為 $50\mu\text{m}$ 以上，可在晶片基材上容易以高精度形成以往所不易形成之具有 $50\mu\text{m}$ 以上之高凸塊，藉此可抑制元件之接觸不良，提高元件之可靠度。

陸、英文發明摘要

發明之名稱：

柒、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)**發明專利說明書**99. 10. 28
年 月 日修正替換頁**公告本**

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：093109115

※申請日期：93 年 04 月 01 日

※IPC 分類：G03F 7/004 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 感光性樹脂膜及其所成之硬化膜

(英) Photosensitive resin film and cured film thereof

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) J S R 股份有限公司

(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英) 1. YOSHIDA, YOSHINORI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英) 6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 岩永伸一郎

(英) IWANAGA, SHIN-ICHIRO

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

2. 姓 名：(中) 木村徹

(英) KIMURA, TOORU

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

3. 姓 名：(中) 西川耕二

(英) NISHIKAWA, KOUJI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

肆、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)**發明專利說明書**99. 10. 28
年 月 日修正替換頁**公告本**

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：093109115

※申請日期：93 年 04 月 01 日

※IPC 分類：G03F 7/004 (2006.01)

壹、發明名稱：

(中) 感光性樹脂膜及其所成之硬化膜

(英) Photosensitive resin film and cured film thereof

貳、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) J S R 股份有限公司

(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則

(英) 1. YOSHIDA, YOSHINORI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號

(英) 6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

參、發明人：(共 3 人)

1. 姓 名：(中) 岩永伸一郎

(英) IWANAGA, SHIN-ICHIRO

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

2. 姓 名：(中) 木村徹

(英) KIMURA, TOORU

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

3. 姓 名：(中) 西川耕二

(英) NISHIKAWA, KOUJI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號 J S R 株式會社內

(英)

肆、聲明事項：◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

99年10月28日 修正

752436

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】
1. 日本 ; 2003/04/01 ; 2003-098392 ☒有主張優先權

99年10月28日修正

(3)

【發明內容】

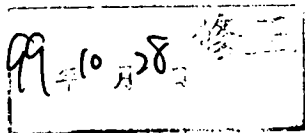
發明之揭示

本發明人等有鑒於上述問題，而精心研究結果發現，由含有（A）特定之鹼可溶性共聚物，（B）具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物，（C）含有使形成乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，該塗膜之 365nm 之輻射線穿透率成為10%以上，且 405nm 之輻射線穿透率成為60%以上之輻射線自由基聚合引發劑所成，對於該（A）成分100重量份時，含有（C）輻射線自由基聚合引發劑20~40重量份，乾燥膜厚為 $50\mu\text{m}$ 以上之未硬化狀態之感光性樹脂膜時，即可適合形成高凸塊，遂完成本發明。

換言之，本發明之目的係提供適合藉由光蝕刻形成凸塊之感光性樹脂膜及由該膜所構成之硬化膜。更詳細而言，本發明之目的係提供適合刻形具有 $50\mu\text{m}$ 以上之高度之凸塊的感光性樹脂膜及由該膜所構成之硬化膜。

具體而言，本發明之未硬化狀態之感光性樹脂膜，其特徵係由含有（A）含有（a）由 α -甲基-對羥基苯乙烯所衍生之構成單位1~30重量%、（b）由具有羧基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位5~20重量%、（c）由丙烯酸脂肪族酯所衍生之構成單位20~40重量%、（d）由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位30~60重量%所成之鹼可溶性共聚物，（B）具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物，（C）形成乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，使該塗膜之 365nm 之輻射

(4)



線穿透率成爲10%以上，且405nm之輻射線穿透率成爲60%以上之輻射線自由基聚合引發劑所成，對於該(A)成分100重量份時，含有(C)輻射線自由基聚合引發劑20~40重量份，乾燥膜厚爲50 μ m以上。

前述感光性樹脂膜係對於該(A)鹼可溶性共聚物100重量份時，含有(B)具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物30~80重量份較佳。

前述感光性樹脂膜中，該(A)鹼可溶性共聚物之玻璃轉化溫度爲60℃以上較佳。

前述感光性樹脂膜中，構成(A)鹼可溶性共聚物之(d)由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位爲異冰片基(甲基)丙烯酸酯及三環[5.2.1.0^{2,6}]癸基(甲基)丙烯酸酯所衍生者較佳。

本發明之感光性樹脂膜，其中(C)輻射線自由基聚合引發劑爲含有(e)2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮及(f)2,4,6-三甲基苯醌基二苯基膦氧化物所成，對於該(A)鹼可溶性共聚物100重量份時，含有該(e)2,2-二甲氧基-1,2-二苯基乙烷-1-酮17~30重量份，含有該(f)2,4,6-三甲基苯醌基二苯基膦氧化物3~10重量份較佳。

本發明之硬化膜，其特徵係由含有(A)含有(a)由 α -甲基-對羥基苯乙烯所衍生之構成單位1~30重量%、(b)由具有羧基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位5~20重量%、(c)由丙烯酸脂肪族酯所衍生之構成單

(5)

99.10.28

位 20~40 重量%、(d) 由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位 30~60 重量% 的量所成之鹼可溶性共聚物，(B) 具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物，(C) 形成乾燥膜厚 70 μ m 之未硬化狀態之塗膜時，使該塗膜之 365nm 之輻射線穿透率成為 10% 以上，且 405nm 之輻射線穿透率成為 60% 以上之輻射線自由基聚合引發劑，所成，其中對於該 (A) 成分 100 重量份時，含有輻射線自由基聚合引發劑 (C) 20~40 重量份，使乾燥膜厚為 50 μ m 以上之未硬化狀態之感光性樹脂膜產生光硬化所形成的。

實施例發明之最佳形態

以下更具體說明本發明。

本發明之未硬化狀態之感光性樹脂膜，其特徵係由含有 (A) 特定之鹼可溶性共聚物，(B) 具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物，(C) 含有使形成乾燥膜厚 70 μ m 之未硬化狀態之塗膜時，該塗膜之 365nm 之輻射線穿透率成為 10% 以上，且 405nm 之輻射線穿透率成為 60% 以上之輻射線自由基聚合引發劑所成，對於該 (A) 成分 100 重量份時，含有輻射線自由基聚合引發劑 (C) 20~40 重量份，乾燥膜厚為 50 μ m 以上。

換言之，本發明之未硬化狀態之感光性樹脂膜之乾燥膜厚為 50 μ m 以上，且由含有 (A) 特定之鹼可溶性共聚物，(B) 具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物，(C)

(16)

991028

種類及量的 (C) 輻射線自由基聚合引發劑，在晶片基材上形成具有膜厚 $50\mu\text{m}$ 以上之感光性樹脂膜時，藉由照射 i 線與 h 線，在該感光性樹脂膜之表層部及底部可充分硬化，可得到高精度之所要的圖案。

換言之，藉由提高雙方之穿透率可抑制由感光性樹脂膜之表面穿透內部之光的衰減，使感光性樹脂膜整體均勻硬化，可得到在形成圖案部份之斷面之底邊與側壁略呈直角之硬化膜。藉此可以高精度形成直條狀之高凸塊。

這種穿透率之測定，具體而言係以下述方法來進行。

首先調製含有所定量之 (A) 鹼可溶性共聚物、(B) 具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物、(C) 輻射線自由基聚合引發劑之組成物的乳酸乙酯 (65 重量%)，以旋轉塗佈法在厚度 1mm 之石英基板上形成塗膜，然後使用加熱板以 120°C 烘烤 5 分鐘，使溶劑揮散形成塗膜。此時控制旋轉塗佈時之轉數，使預烤後之塗膜的膜厚成為 $70\mu\text{m}$ 。

使用分光光度計 (例如 HITACHI Spectrophotometer U-2010)，以不含塗膜之石英基板為參考，測定石英基板上形成之塗膜在波長範圍 $300\sim 500\text{nm}$ 之穿透率。

測定後之穿透率係套用公式 $\varepsilon = \log(I_0/I)/L$ ，可得到吸光係數 ε (ε 為吸光係數， I 為穿透塗膜隨後之光的強度 (cd)， I_0 為穿透塗膜隨前之光的強度 (cd)， L 為塗膜之乾燥膜厚 (m))。

因此，本發明用之 (C) 輻射線自由基聚合引發劑理想為具有在形成乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，

99.10.28
年 月 日修正本

拾、申請專利範圍

第 093109115 號專利申請案

中文申請專利範圍修正本

民國 99 年 10 月 28 日修正

1. 一種未硬化狀態之感光性樹脂膜，其特徵係由含有 (A) 含有 (a) 由 α -甲基-對羥基苯乙烯所衍生之構成單位 1~30 重量%、(b) 由具有羧基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位 5~20 重量%、(c) 由丙烯酸脂肪族酯所衍生之構成單位 20~40 重量%、(d) 由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位 30~60 重量% 之量所成之鹼可溶性共聚物，(B) 具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物，(C) 形成乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，使該塗膜之 365nm 之輻射線穿透率成為 10% 以上，且 405nm 之輻射線穿透率成為 60% 以上之輻射線自由基聚合引發劑所成，對於前述 (A) 成分 100 重量份時，含有前述輻射線自由基聚合引發劑 (C) 20~40 重量份，乾燥膜厚為 $50\mu\text{m}$ 以上。

2. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂膜，其中對於該 (A) 鹼可溶性共聚物 100 重量份時，含有 (B) 具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物 30~80 重量份。

3. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂膜，其中該 (A) 鹼可溶性共聚物之玻璃轉化溫度為 60°C 以上。

4. 如申請專利範圍第 1 項之感光性樹脂膜，其中乾燥膜厚為 $50\sim 150\mu\text{m}$ 。

(2)

5.如申請專利範圍第1項之感光性樹脂膜，其中乾燥膜厚為 $70\mu\text{m}$ 以上。

6.一種硬化膜，其特徵係由含有（A）含有（a）由 α -甲基-對羟基苯乙烯所衍生之構成單位1~30重量%、（b）由具有羧基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位5~20重量%、（c）由丙烯酸脂肪族酯所衍生之構成單位20~40重量%、（d）由具有多環脂肪族基之自由基聚合性化合物所衍生之構成單位30~60重量%之量所成之鹼可溶性共聚物，（B）具有至少一個乙烯性不飽和雙鍵之化合物，（C）形成乾燥膜厚 $70\mu\text{m}$ 之未硬化狀態之塗膜時，使該塗膜之 365nm 之輻射線穿透率成為10%以上，且 405nm 之輻射線穿透率成為60%以上之輻射線自由基聚合引發劑所成，其中對於該（A）成分100重量份時，含有該（C）輻射線自由基聚合引發劑20~40重量份，使乾燥膜厚為 $50\mu\text{m}$ 以上之未硬化狀態之感光性樹脂膜產生光硬化所形成的。