



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I461851 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

- (21)申請案號：098144789 (22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 24 日
- (51)Int. Cl. : **G03F7/039 (2006.01)** **G03F7/022 (2006.01)**
G03F7/004 (2006.01) **C08F20/00 (2006.01)**
G03F7/40 (2006.01) **H01L21/027 (2006.01)**
- (30)優先權：2008/12/26 日本 2008-334127
2009/04/30 日本 2009-110997
2009/10/23 日本 2009-244379
- (71)申請人：日立化成股份有限公司(日本) HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD. (JP)
日本
- (72)發明人：松谷寬 MATSUTANI, HIROSHI (JP)；上野巧 UENO, TAKUMI (JP)；尼古拉斯
艾利山德拉 NICOLAS, ALEXANDRE (FR)；山下幸彥 YAMASHITA, YUKIHIKO
(JP)；七海憲 NANAUMI, KEN (JP)；谷本明敏 TANIMOTO, AKITOSHI (JP)
- (74)代理人：詹銘文；蕭錫清
- (56)參考文獻：
TW 200813628A JP 2008-268788A
- 審查人員：李惟德
- 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：9 共 86 頁

(54)名稱

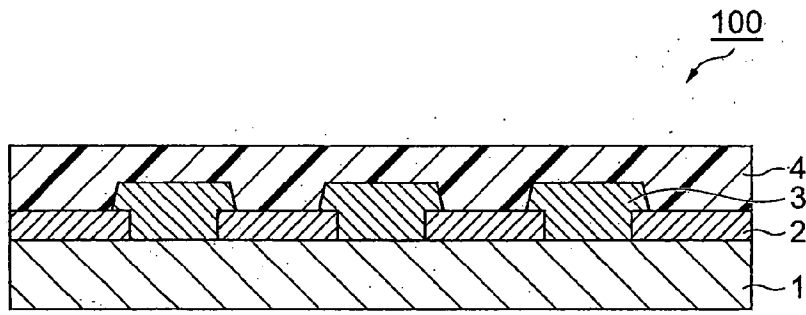
正型感光性樹脂組成物、光阻圖案的製造方法、半導體裝置以及電子元件

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD OF FABRICATING
PHOTORESIST PATTERN, SEMICONDUCTOR DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE

(57)摘要

本發明之正型感光性樹脂組成物含有：具有酚性羥基之鹼溶性樹脂、可由於光而生成酸之化合物、熱交聯劑、及丙烯酸系樹脂。藉由本發明之正型感光性樹脂組成物，可提供一種可用鹼水溶液進行顯影，且可形成高感度及解像度，黏著性及耐熱衝擊性優異之光阻圖案的正型感光性樹脂組成物。

The positive photosensitive resin composition contains an alkali-soluble resin having a phenolic hydroxyl group, a compound which generates an acid due to light, a heat-crosslinking agent, and an acrylic resin. By using the positive photosensitive resin composition of the invention, a positive photosensitive resin composition which is developable with an aqueous alkali solution and forms a photoresist pattern having high sensitivity and resolution and excellent adhesion and heat resistance is provided.



- 1 . . . 半導體基板
- 2 . . . 保護膜
- 3 . . . 第 1 導體層
- 4 . . . 層間絕緣膜
- 100 . . . 構造物

圖 1

公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號: 98144789 ~~G03F~~ 2/09 (2006.01)※申請日: 98.12.24 ※IPC 分類: ~~G03F~~ 2/02 (2006.01)一、發明名稱: (中文/英文) ~~G03F~~ 2/04 (2006.01)正型感光性樹脂組成物、光阻圖案的製造方法、半導體裝置以及電子元件 ~~G03F~~ 2/00 (2006.01)

POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN
COMPOSITION, METHOD OF FABRICATING
PHOTORESIST PATTERN, SEMICONDUCTOR DEVICE
AND ELECTRONIC DEVICE

~~G03F~~ 2/00 (2006.01)

H01L 21/00 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明之正型感光性樹脂組成物含有：具有酚性羥基之鹼溶性樹脂、可由於光而生成酸之化合物、熱交聯劑、及丙烯酸系樹脂。藉由本發明之正型感光性樹脂組成物，可提供一種可用鹼水溶液進行顯影，且可形成高感度及解像度，黏著性及耐熱衝擊性優異之光阻圖案的正型感光性樹脂組成物。

三、英文發明摘要：

The positive photosensitive resin composition contains an alkali-soluble resin having a phenolic hydroxyl group, a compound which generates an acid due to light, a

heat-crosslinking agent, and an acrylic resin. By using the positive photosensitive resin composition of the invention, a positive photosensitive resin composition which is developable with an aqueous alkali solution and forms a photoresist pattern having high sensitivity and resolution and excellent adhesion and heat resistance is provided.

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖 1

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1：半導體基板

2：保護膜

3：第 1 導體層

4：層間絕緣膜

100：構造物

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明是關於一種正型感光性樹脂組成物、光阻圖案的製造方法、半導體裝置以及電子元件。

【先前技術】

近年來，隨著半導體構件之高積體化、大型化之發展，產生封裝（package）基板之薄型化、小型化的要求。伴隨於此，要求由兼具更優異之電氣特性、耐熱性、機械特性等之材料形成半導體構件之表面保護層、層間絕緣膜或者具有重新佈線層之封裝基板（以下有時稱為半導體裝置）之絕緣層。聚醯亞胺樹脂是可滿足此種要求特性的材料之一，例如開始研究賦予了聚醯亞胺樹脂感光特性之感光性聚醯亞胺的用途。若使用感光性聚醯亞胺，則具有可簡略化圖案形成步驟，縮短繁雜之製造步驟的優點（例如日本專利特開昭 49-115541 號公報、日本專利特開昭 59-108037 號公報）。

聚醯亞胺樹脂之硬化膜通常是利用旋塗（spin coat）等方法將使四羧酸二酐（tetracarboxylic dianhydride）與二胺（diamine）反應而得之聚醯亞胺前驅物（聚醯胺酸）溶液（所謂之清漆）薄膜化，進行熱脫水閉環而形成的（例如參照日本聚醯亞胺研究會編「最新聚醯亞胺～基礎與應用～」（2002年））。聚醯亞胺樹脂經過該脫水閉環之過程而硬化。然而，於使用了聚醯亞胺前驅物之聚醯亞胺樹脂之情形時，存在如下問題：於硬化時產生由脫水（醯亞

胺化)所引起之體積收縮,且產生膜厚損失以及尺寸精度降低。而且,於最近,期望於低溫下之膜形成製程(process),從而要求具有如下性能的聚醯亞胺樹脂:可於低溫下進行脫水閉環,且脫水閉環後的膜之物性與高溫下脫水閉環而成之膜相比並不遜色。然而,若將聚醯亞胺前驅物於低溫下硬化,則醯亞胺化並不完全,因此存在所形成之硬化膜變脆等其物性降低之問題。

另一方面,開始對使用了如聚醯亞胺前驅物那樣無需脫水閉環,且具有較高之耐熱性的其他聚合物之感光性樹脂進行研究(例如:J. Photopolym. Sci. Technol. 2005年、第18卷、p.321-325、國際公開第2004/006020號小冊子、日本專利特開2006-106214號公報、日本專利特開2004-2753號公報、日本專利特開2004-190008號公報、日本專利第3812654號公報)。

於近年來,於具有重新佈線層之半導體裝置的表面保護膜以及覆蓋(cover coat)層之用途中,自減輕環境負擔之觀點考慮,要求可利用鹼水溶液進行顯影,且可形成具有較高之耐熱性的圖案的正型感光性樹脂組成物。

而且,自減輕由於高溫對半導體裝置之損害(damage)之觀點考慮,要求包含可於低溫下進行硬化且無需脫水閉環之聚合物的正型感光性樹脂組成物。

【發明內容】

因此,本發明之目的在於提供可於低溫下硬化,且可利用鹼水溶液進行顯影,且可形成感度及解像度非常高、

黏著性及耐熱衝擊性優異之光阻圖案的正型感光性樹脂組成物；使用該正型感光性樹脂組成物的光阻圖案的製造方法；具有由該方法所形成之光阻圖案之半導體裝置；以及包含該半導體裝置之電子元件。

本發明提供一種正型感光性樹脂組成物，其含有：(A) 具有酚性羥基之鹼溶性樹脂、(B) 可由於光而生成酸之化合物、(C) 熱交聯劑、及 (D) 丙烯酸系樹脂。

藉由該正型感光性樹脂組成物，可於低溫下硬化，可形成感度及解像度非常高、黏著性優異、具有良好之耐熱衝擊性的光阻圖案。由本發明之正型感光性樹脂組成物而獲得此種效果的原因未必明確，但本發明者等人考慮如下。

本發明者等人認為：上述正型感光性樹脂組成物使用了 (D) 丙烯酸系樹脂、其中特別是後述之特定結構的丙烯酸系樹脂，因此於製成硬化膜時形成源自 (D) 丙烯酸系樹脂之非常微細之領域 (domain) (微相分離狀態)。若形成此種微相分離狀態，則於產生應力時，源自 (D) 丙烯酸系樹脂之微細之領域的布朗運動 (Brownian motion) 活化，應力成為熱而發散，由此可緩和應力，藉由該應力之緩和可使耐熱衝擊性提高。

而且，藉由將 (D) 成分與上述 (A) 成分～(C) 成分共同使用，本發明之正型感光性樹脂組成物可同時達成非常高之感度、解像性以及黏著性。

本發明者等人採用殘留應力作為上述應力緩和之指標，可確認由本發明之正型感光性樹脂組成物所得之硬化

膜的殘留應力較小。於此處，殘留應力越小，越可評價為耐熱衝擊性優異。

而且，自可使正型感光性樹脂組成物硬化時之體積收縮變得更小，而且可廉價地獲得之方面考慮，較好的是本發明之 (A) 成分為酚樹脂 (phenol resin)。

另外，較好的是 (A) 成分包含：(A1) 不具有不飽和烴基之酚樹脂、與 (A2) 具有不飽和烴基之改性酚樹脂。

而且，自可進一步提高對於鹼水溶液之溶解性之方面考慮，較好的是 (A2) 成分是利用酚性烴基與多元酸酐之反應進一步改性之化合物。

另外，自可使機械特性 (斷裂伸長率、彈性模數以及殘留應力) 提高之方面考慮，(A2) 成分較好的是使用經具有碳數為 4~100 之不飽和烴基之化合物改性之酚樹脂。對由含有該改性酚樹脂之正型感光性樹脂組成物所形成之感光性樹脂組成物層進行曝光、顯影後，若進行加熱，則改性酚樹脂於分子中具有源自具有碳數為 4~100 之不飽和烴基之化合物的雙鍵，因此該雙鍵交聯而充分進行經圖案化之感光性樹脂膜的硬化。因此，所形成之光阻圖案的機械特性提高。而且，由於將改性酚樹脂與上述 (A1) 成分共同使用，故本發明之正型感光性樹脂組成物可同時達成非常高的感度、解像度以及黏著性。

而且，自進一步提高形成光阻圖案時之感度及解像度，以及硬化後之光阻圖案的黏著性、機械特性以及耐熱衝擊性之方面考慮，較好的是所述 (A1) 成分之重量 M_{A1}

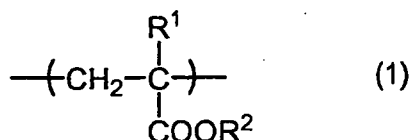
與所述(A2)成分之重量 M_{A2} 的比 M_{A1}/M_{A2} 為 5/95~95/5。

而且，自進一步提高形成光阻圖案時之感度之方面考慮，較好的是(B)成分為鄰醌二疊氮(o-quinonediazido)化合物。

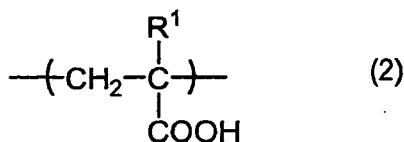
而且，自進一步提高形成光阻圖案時之解像性之方面考慮，較好的是相對於所述(A)成分之含量 100 重量份，所述(B)成分之含量為 3 重量份~100 重量份。

而且，較好的是所述(D)成分是具有下述通式(1)~通式(3)所表示之結構單元之一種或者 2 種或 2 種以上的丙烯酸系樹脂。

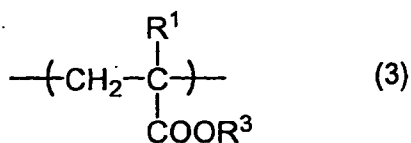
[化 1]



[化 2]



[化 3]



[於通式(1)~通式(3)中， R^1 表示氫原子或甲基，

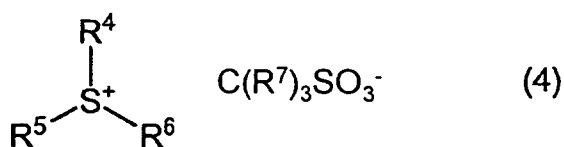
R^2 表示碳數為 4~20 之烷基， R^3 表示具有一級、二級或三級胺基之一價有機基。]

而且，更好的是所述 (D) 成分是具有上述通式 (1) 所表示之結構單元以及上述通式 (2) 所表示之結構單元的丙烯酸系樹脂，進一步更好的是具有上述通式 (1) 所表示之結構單元、上述通式 (2) 所表示之結構單元以及上述通式 (3) 所表示之結構單元的丙烯酸系樹脂。

而且，較好的是本發明之正型感光性樹脂組成物進一步含有 (E) 可由於熱而生成酸之化合物。藉此，除上述效果之外，可藉由使用鹼水溶液之顯影而形成圖案熔融較少、具有優異之解像度、且充分地抑制龜裂產生，並且具有優異之黏著性及耐熱衝擊性的光阻圖案。

較好的是所述 (E) 成分具有下述通式 (1) 所表示之結構。

[化 4]



[於通式 (4) 中， R^4 、 R^5 以及 R^6 分別獨立地表示烷基或芳基， R^7 表示氫或氟。]

而且，較好的是本發明之正型感光性樹脂組成物進一步含有 (F) 彈性體。藉此，所得之光阻圖案於柔軟性方面變得更優異，且可進一步提高光阻圖案之機械特性以及

耐熱衝擊性。

而且，本發明提供一種光阻圖案的製造方法，其包含：對使用上述本發明之正型感光性樹脂組成物而形成之感光性樹脂膜進行曝光之步驟、利用鹼水溶液對曝光後之所述感光性樹脂膜進行顯影而圖案化之步驟、對圖案化之所述感光性樹脂膜進行加熱之步驟。藉由此種製造方法，由於使用了上述之正型感光性樹脂組成物，因此可形成感度及解像度非常高，且具有良好之黏著性及耐熱衝擊性的光阻圖案。

較好的是本發明之光阻圖案的製造方法包含將圖案化之所述感光性樹脂膜於 200°C 或小於 200°C 進行加熱之步驟。由此可充分防止由於對電子元件之熱而造成的損害。

另外，本發明提供一種半導體裝置，其具有由上述製造方法所形成之光阻圖案作為層間絕緣膜或者表面保護層。該半導體裝置具有由上述正型感光性樹脂組成物所形成之光阻圖案，因此可發揮出優異之效果。

本發明之半導體裝置之較好的型態可列舉：

具有由上述製造方法所形成之光阻圖案作為覆蓋層的半導體裝置；

具有由上述製造方法所形成之光阻圖案作為重新佈線層用核心的半導體裝置；

具有由上述製造方法所形成之光阻圖案作為用以保持作為外部連接端子之導電性球之軸環的半導體裝置；以及

具有由上述製造方法所形成之光阻圖案作為底部填充

物的半導體裝置。

而且，本發明提供一種電子元件，其包含上述本發明之半導體裝置。此種電子元件具有由本發明之正型感光性樹脂組成物所形成之光阻圖案，因此可靠性非常優異。

[發明之效果]

藉由本發明，可提供一種可於低溫下硬化、可用鹼水溶液進行顯影，且可形成高感度及解像度、黏著性及耐熱衝擊性優異之光阻圖案的正型感光性樹脂組成物。藉由本發明之正型感光性樹脂組成物，可用小於等於 200°C 之低溫加熱製程而形成光阻圖案，因此可防止由於熱而對電子元件造成之損害，且以更高之良率 (yield) 提供可靠性較高之半導體裝置。

而且，本發明提供一種使用正型感光性樹脂組成物而形成感度及解像度非常高、具有良好之黏著性及耐熱衝擊性之光阻圖案的方法，具有由該方法所形成之光阻圖案的半導體裝置、以及包含該半導體裝置之電子元件。由本發明之方法所形成之光阻圖案具有良好之形狀與特性，且硬化時之體積收縮較小，因此尺寸穩定性較好。

為讓本發明之上述和其他目的、特徵和優點能更明顯易懂，下文特舉較佳實施例，並配合所附圖式，作詳細說明如下。

【實施方式】

以下，根據需要參照圖式，對本發明之較佳實施形態加以詳細說明。另外，於圖式中，對同一要素標註同一符

號，且省略重複之說明。而且，上下左右等位置關係若無特別之限定，則依據圖式中所示之位置關係。另外，圖式之尺寸比例並非對圖示之比例加以限定。而且，本說明書中之「(甲基)丙烯酸酯」表示「丙烯酸酯」以及與所述「丙烯酸酯」對應之「甲基丙烯酸酯」。同樣地，「(甲基)丙烯酸醯基」表示「丙烯酸醯基」以及與所述「丙烯酸醯基」對應之「甲基丙烯酸醯基」。

[正型感光性樹脂組成物]

本發明之正型感光性樹脂組成物含有：(A) 具有酚性羥基之鹼溶性樹脂、(B) 可藉由光生成酸之化合物、(C) 熱交聯劑、及(D) 丙烯酸系樹脂。以下，對正型感光性樹脂組成物中所含有之各成分加以說明。

<(A) 成分>

(A) 成分：具有酚性羥基之鹼溶性樹脂

(A) 成分是於分子中具有酚性羥基，且對於鹼性顯影液可溶之樹脂。(A) 成分之具有酚性羥基之鹼溶性樹脂例如可列舉聚羥基苯乙烯 (polyhydroxystyrene) 以及包含羥基苯乙烯作為單體單元之共聚物等羥基苯乙烯系樹脂、酚樹脂、聚(羥基醯胺)等聚苯并噁唑前驅物、聚苯醚 (polyhydroxyphenylene ether)、以及聚萘酚 (polynaphthol) 等。(A) 成分可僅由該些樹脂中之一種而構成，而且亦可包含 2 種或 2 種以上而構成。

自價格低、對比度 (contrast) 高或者硬化時之體積收縮小之方面考慮，該些化合物中較好的是酚樹脂，特別好

的是酚醛清漆型酚樹脂。而且，自電氣特性（絕緣性）優異或硬化時之體積收縮小之方面考慮，羥基苯乙烯系樹脂亦較好。

酚樹脂為苯酚或其衍生物與醛類之聚縮合產物（polycondensation product）。聚縮合是於酸或鹼等觸媒之存在下進行的。將使用酸觸媒時獲得之酚樹脂特別地稱為酚醛清漆型酚樹脂。酚醛清漆樹脂之具體例可列舉苯酚/甲醛酚醛清漆樹脂、甲酚/甲醛酚醛清漆樹脂、苯二甲酚（xylylenol）/甲醛酚醛清漆樹脂、間苯二酚（resorcinol）/甲醛酚醛清漆樹脂以及苯酚-萘酚/甲醛酚醛清漆樹脂。

用以獲得酚樹脂之苯酚衍生物例如可列舉鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、鄰乙基苯酚、間乙基苯酚、對乙基苯酚、鄰丁基苯酚、間丁基苯酚、對丁基苯酚、2,3-二甲苯酚、2,4-二甲苯酚、2,5-二甲苯酚、2,6-二甲苯酚、3,4-二甲苯酚、3,5-二甲苯酚、2,3,5-三甲基苯酚以及 3,4,5-三甲基苯酚等烷基苯酚（alkylphenol），甲氧基苯酚以及 2-甲氧基-4-甲基苯酚等烷氧基苯酚（alkoxyphenol），乙烯基苯酚以及烯丙基苯酚等烯基苯酚、苄基苯酚等芳烷基苯酚，甲氧基羰基苯酚等烷氧羰基苯酚，苯甲醯氧基苯酚等芳基羰基苯酚，氯酚等鹵化苯酚，兒茶酚（catechol）、間苯二酚（resorcinol）以及鄰苯三酚（pyrogallol）等多羥基苯（polyhydroxy benzene），雙酚 A 以及雙酚 F 等雙酚， α -萘酚或者 β -萘酚等萘酚衍生物，對羥基苯基-2-乙醇、對羥基苯基-3-丙醇以及對羥基苯基-4-丁醇等羥基烷基苯

酚，羥乙基甲酚等羥烷基甲酚，雙酚之單環氧乙烷加成物、雙酚之單環氧丙烷加成物等含有醇性羥基之苯酚衍生物，對羥基苯乙酸、對羥基苯基丙酸、對羥基苯基丁酸、對羥基肉桂酸、羥基苯甲酸、羥基苯基苯甲酸、羥基苯氧基苯甲酸以及雙酚酸等含有羧基之苯酚衍生物。而且，亦可將雙羥甲基-對甲酚等上述苯酚衍生物之羥甲基化物作為苯酚衍生物使用。

另外，酚樹脂亦可為將上述苯酚或者苯酚衍生物與如間二甲苯之類的酚以外之化合物一起同醛類進行聚縮合而所得之產物。於此情形時，較好的是聚縮合中所使用之酚以外之化合物相對於苯酚衍生物之莫耳比不足 0.5。

上述苯酚衍生物以及酚化合物以外之化合物可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。

用以獲得酚樹脂之醛類例如可選自甲醛、乙醛、糠醛 (furfural)、苯甲醛 (benzaldehyde)、羥基苯甲醛 (hydroxybenzaldehyde)、甲氧基苯甲醛、羥基苯基乙醛、甲氧基苯基乙醛、巴豆醛 (crotonaldehyde)、氯乙醛、氯苯基乙醛、丙酮 (acetone)、甘油醛、乙醛酸、乙醛酸甲酯、乙醛酸苯酯、乙醛酸羥基苯酯、甲醯基乙酸、甲醯基乙酸甲酯、2-甲醯基丙酸、2-甲醯基丙酸甲酯、丙酮酸 (pyruvic acid)、乙醯丙酸 (levulinic acid)、4-乙醯基丁基酸、丙酮二甲酸 (acetonedicarboxylic acid) 以及 3,3'-4,4'-二苯甲酮四甲酸。而且，於反應中亦可使用三聚甲醛 (para-formaldehyde)、三噁烷 (trioxane) 等甲醛之前驅

物。該些化合物可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。

羥基苯乙烯系樹脂例如可使用於觸媒(自由基起始劑)之存在下，使導入了保護基之羥基苯乙烯的乙烯性不飽和雙鍵聚合(乙烯聚合)，進一步脫保護而獲得的化合物。而且，亦可使用如 PHS-B (杜邦公司之商品名) 之類的分支型聚(羥基苯乙烯)。

於此處，羥基苯乙烯之保護基可使用烷基或矽烷基等先前公知之保護基。而且亦可使苯乙烯、(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸酯等含有乙烯基之單體與導入了保護基之羥基苯乙烯進行共聚。

較好的是(A)成分之重量平均分子量為 500~500,000 左右。此處，重量平均分子量是依照凝膠滲透層析法進行測定，由標準聚苯乙烯校正曲線進行換算而得之值。

較好的是本發明中之(A)成分包含(A1)不具有不飽和烴基之酚樹脂及/或羥基苯乙烯系樹脂與(A2)具有不飽和烴基之改性酚樹脂，更好的是所述(A2)成分是利用酚性羥基與多元酸酐之反應進一步改性之化合物。

而且，自可進一步提高機械特性(斷裂伸長率、彈性模數以及殘留應力)之觀點考慮，(A2)成分較好的是使用經具有碳數為 4~100 之不飽和烴基之化合物改性之酚樹脂。

(A2)具有不飽和烴基之改性酚樹脂通常是苯酚或者其衍生物與具有不飽和烴基之化合物(較好的是碳數為 4

~100 之化合物) (以下有時僅稱為「含有不飽和烴基之化合物」) 之反應產物 (以下稱為「不飽和烴基改性苯酚衍生物」) 與醛類之聚縮合產物, 或者酚樹脂與含有不飽和烴基之化合物之反應產物。

此處之苯酚衍生物可使用與作為 (A) 成分之酚樹脂之原料而所述之苯酚衍生物相同的化合物。

自光阻圖案之黏著性及耐熱衝擊性之觀點考慮, 較好的是含有不飽和烴基之化合物的不飽和烴基包含大於等於 2 個不飽和基。而且, 自製成樹脂組成物時之相溶性以及硬化膜之可撓性之觀點考慮, 含有不飽和烴基之化合物較好的是碳數為 8~80 之化合物, 更好的是碳數為 10~60 之化合物。

含有不飽和烴基之化合物例如是碳數為 4~100 之不飽和烴、具有羧基之聚丁二烯、環氧化聚丁二烯、亞麻醇 (linoleyl alcohol)、油醇、不飽和脂肪酸以及不飽和脂肪酸酯。較合適的不飽和脂肪酸可列舉巴豆酸 (crotonic acid)、肉豆蔻烯酸 (myristoleic acid)、棕櫚油酸 (palmitoleic acid)、油酸 (oleic acid)、反油酸 (elaidic acid)、反 11-十八烯酸 (vaccenic acid)、鱈油酸、芥子酸 (erucic acid)、二十四烯酸 (nervonic acid)、亞麻油酸、 α -次亞麻油酸、桐酸、十八碳四烯酸、花生油酸 (arachidonic acid)、二十碳五烯酸、鮭魚酸 (clupanodonic acid) 以及二十二碳六烯酸。該些化合物中, 特別是碳數為 8~30 之不飽和脂肪酸與碳數為 1~10 之 1 元醇至 3 元醇之酯更

好，碳數為 8~30 之不飽和脂肪酸與作為 3 元醇之丙三醇之酯特別好。

碳數為 8~30 之不飽和脂肪酸與丙三醇之酯可作為植物油而商業性獲得。植物油有碘值 (iodine value) 小於等於 100 之不乾性油、碘值超過 100 且不足 130 之半乾性油或者碘值大於等於 130 之乾性油。不乾性油例如可列舉橄欖油、牽牛花籽油、何首烏籽油、茶梅油、椿油、蓖麻油以及花生油。半乾性油例如可列舉玉米油、棉籽油以及芝麻油。乾性油例如可列舉桐油、亞麻仁油、大豆油、胡桃油、紅花子油、葵花籽油、荏子油以及芥子油。而且，亦可使用對該些植物油進行加工而得之加工植物油。

於上述植物油中，自於苯酚或其衍生物或者酚樹脂與植物油之反應中，防止隨著進行過度之反應而凝膠化，提高良率之觀點考慮，較好的是使用不乾性油。另一方面，自提高光阻圖案之黏著性、機械特性以及耐熱衝擊性之觀點考慮，較好的是使用乾性油。於乾性油中，自可更有效且確實地發揮本發明之效果之方面考慮，較好的是桐油、亞麻仁油、大豆油、胡桃油以及紅花子油，更好的是桐油以及亞麻仁油。

該些含有不飽和烴基之化合物可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。

於製備 (A2) 成分時，首先使上述苯酚衍生物與上述含有不飽和烴基之化合物反應，製作不飽和烴基改性苯酚衍生物。較好的是於 50°C~130°C 下進行所述反應。苯酚

衍生物與含有不飽和烴基之化合物之反應比例，自提高硬化膜（光阻圖案）之可撓性之觀點考慮，較好的是相對於苯酚衍生物 100 重量份，含有不飽和烴基之化合物為 1 重量份～100 重量份，更好的是 5～50 重量份。若含有不飽和烴基之化合物不足 1 重量份，則存在硬化膜之可撓性降低之傾向；若含有不飽和烴基之化合物超過 100 重量份，則存在硬化膜之耐熱性降低之傾向。於上述反應中，亦可視需要使用對甲苯磺酸、三氟甲磺酸（trifluoromethane sulfonate）等作為觸媒。

使由上述反應而生成之不飽和烴基改性苯酚衍生物與醛類進行聚縮合，藉此生成經含有不飽和烴基之化合物改性之酚樹脂。醛類可使用與作為用以獲得酚樹脂所使用之醛類而所述之醛類相同之化合物。

上述醛類與上述不飽和烴基改性苯酚衍生物之反應為聚縮合反應，可使用先前公知之酚樹脂之合成條件。較好的是於酸或鹼等觸媒之存在下進行反應，更好的是使用酸觸媒。酸觸媒例如可列舉鹽酸、硫酸、甲酸、乙酸、對甲苯磺酸以及草酸。該些酸觸媒可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。

較好的是上述反應通常於反應溫度 100°C ～ 120°C 下進行。而且，反應時間因所使用之觸媒之種類或量而有所不同，通常為 1 小時～50 小時。於反應結束後，將反應產物於小於等於 200°C 之溫度下進行減壓脫水而獲得經含有不飽和烴基之化合物改性之酚樹脂。另外，反應中可使用

甲苯、二甲苯、甲醇等溶劑。

經含有不飽和烴基之化合物改性之酚樹脂亦可將上述不飽和烴基改性苯酚衍生物與如間二甲苯之類的酚以外之化合物一同與醛類進行聚縮合而獲得。於此情形時，較好的是酚以外之化合物相對於使苯酚衍生物與含有不飽和烴基之化合物反應而獲得之化合物的莫耳比不足 0.5。

(A2) 成分亦可使所述 (A1) 成分之酚樹脂與含有不飽和烴基之化合物反應而獲得。

與酚樹脂反應之含有不飽和烴基之化合物可使用與上述之含有不飽和烴基之化合物相同之化合物。

較好的是酚樹脂與含有不飽和烴基之化合物之反應通常於 50°C ~ 130°C 下進行。而且，酚樹脂與含有不飽和烴基之化合物之反應比例，自提高硬化膜（光阻圖案）之可撓性之觀點考慮，較好的是相對於酚樹脂 100 重量份，含有不飽和烴基之化合物為 1 重量份 ~ 100 重量份，更好的是 2 重量份 ~ 70 重量份，進一步更好的是 5 重量份 ~ 50 重量份。若含有不飽和烴基之化合物不足 1 重量份，則存在硬化膜之可撓性降低之傾向，若含有不飽和烴基之化合物超過 100 重量份，則存在於反應中凝膠化之可能性變高之傾向以及硬化膜之耐熱性降低之傾向。此時，亦可視需要使用對甲苯磺酸、三氟甲磺酸等作為觸媒。另外，反應中可使用甲苯、二甲苯、甲醇、四氫呋喃等溶劑。

藉由進一步使多元酸酐與由如上方法而生成之經含有不飽和烴基之化合物改性之酚樹脂中殘存之酚性烴基反應

而酸改性之酚樹脂亦可用作 (A2) 成分。藉由以多元酸酐進行酸改性，可導入羧基，進一步提高 (A2) 成分對於鹼水溶液 (顯影液) 之溶解性。

多元酸酐若具有含有多個羧基之多元酸的羧基脫水縮合而形成之酸酐基，則並無特別限定。多元酸酐例如可列舉鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐、戊十二烷基琥珀酸(penta dodecenyl succinic anhydride)、馬來酸酐、伊康酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、耐地酸酐、3,6-內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、四溴鄰苯二甲酸酐以及偏苯三甲酸酐等二元酸酐，聯苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、二苯醚四甲酸二酐、丁烷四甲酸二酐、環戊烷四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐以及二苯甲酮四甲酸二酐等芳香族四元酸二酐。該些化合物可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。該些化合物中，較好的是多元酸酐為二元酸酐，更好的是選自由四氫鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐以及六氫鄰苯二甲酸酐所組成之群組的一種或一種以上。於此情形時，具有可形成具有更良好之形狀的光阻圖案之優點。

酚性羥基與多元酸酐之反應可於 $50^{\circ}\text{C} \sim 130^{\circ}\text{C}$ 下進行。於該反應中，相對於酚性羥基 1 莫耳，較好的是使 0.1 莫耳 \sim 0.8 莫耳之多元酸酐與其反應，更好的是使 0.15 莫耳 \sim 0.6 莫耳之多元酸酐與其反應，進一步更好的是使 0.2 莫耳 \sim 0.4 莫耳之多元酸酐與其反應。若多元酸酐不足 0.1

莫耳，則存在顯影性降低之傾向，若多元酸酐超過 0.8 莫耳，則存在未曝光部之耐鹼性降低之傾向。

另外，自使反應迅速地進行之觀點考慮，於上述反應中亦可視需要含有觸媒。觸媒可列舉三乙胺等三級胺、氯化三乙基苺基銨等四級銨鹽、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物、三苯基磷等磷化合物。

經多元酸酐進一步改性之酚樹脂之酸值 (acid value) 較好的是 30 mgKOH/g~200 mgKOH/g，更好的是 40 mgKOH/g~170 mgKOH/g，進一步更好的是 50 mgKOH/g~150 mgKOH/g。若酸值不足 30 mgKOH/g，則存在與酸值處於上述範圍之情形相比，鹼顯影需要較長時間之傾向，若酸值超過 200 mgKOH/g，則存在與酸值處於上述範圍之情形相比，未曝光部之耐顯影酸鹼性降低之傾向。

於本發明中，若考慮對於鹼水溶液之溶解性、或者感光特性（感度、解像度）與機械特性（斷裂伸長率、彈性模數以及殘留應力）之平衡，則所述 (A1) 成分之分子量以重量平均分子量計較好的是 500~150,000，更好的是 500~100,000，特別好的是 1,000~50,000。

若考慮對於鹼水溶液之溶解性、或者感光特性與硬化膜物性之平衡，則具有不飽和烴基之改性酚樹脂 (A2) 之分子量以重量平均分子量計較好的是 1,000~500,000，更好的是 2,000~200,000，進一步更好的是 2,000~100,000，最好的是 5,000~50,000。此處，重量平均分子量是藉由凝膠滲透層析法進行測定，以標準聚苯乙烯校正曲線換算而

得之值。

自形成光阻圖案時之感度與解像性、以及硬化後之光阻圖案的黏著性、機械特性及耐熱衝擊性之方面考慮，正型感光性樹脂組成物於併用不具有不飽和烴基之酚樹脂或者羥基苯乙烯系樹脂 (A1) 與具有不飽和烴基之改性酚樹脂 (A2) 作為 (A) 成分之情形時，(A1) 成分之重量 M_{A1} 與所述 (A2) 成分之重量 M_{A2} 的比 M_{A1}/M_{A2} 較好的是 5/95~95/5，更好的是 10/90~90/10，特別好的是 15/85~85/15。

而且，(A) 具有酚性羥基之鹼溶性樹脂可含有進一步使多元酸酐反應而進行了酸改性的酚樹脂。藉由使 (A) 成分含有以多元酸酐進行了酸改性之酚樹脂，可進一步提高 (A) 成分對於鹼水溶液 (顯影液) 之溶解性。

所述多元酸酐例如可列舉鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐、辛烯基琥珀酸酐、戊十二烷基琥珀酸、馬來酸酐、伊康酸酐、四氫鄰苯二甲酸酐、六氫鄰苯二甲酸酐、甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基六氫鄰苯二甲酸酐、耐地酸酐、3,6-內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、甲基內亞甲基四氫鄰苯二甲酸酐、四溴鄰苯二甲酸酐、偏苯三甲酸酐等二元酸酐，聯苯四甲酸二酐、萘四甲酸二酐、二苯醚四甲酸二酐、丁烷四甲酸二酐、環戊烷四甲酸二酐、均苯四甲酸二酐、二苯甲酮四甲酸二酐等脂肪族、芳香族四元酸二酐等。該些化合物可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。該些化合物中，較好的是多元酸酐為二元酸酐，例如更好的是

選自由四氫鄰苯二甲酸酐、琥珀酸酐以及六氫鄰苯二甲酸酐所組成之群組的一種或一種以上。

上述反應可於 50°C ~ 130°C 下進行。於上述反應中，相對於酚性羥基 1 莫耳，較好的是使 0.10 莫耳 ~ 0.80 莫耳之多元酸酐與其反應，更好的是使 0.15 莫耳 ~ 0.60 莫耳之多元酸酐與其反應，進一步更好的是使 0.20 莫耳 ~ 0.40 莫耳之多元酸酐與其反應。

另外，自使反應迅速地進行之觀點考慮，於上述反應中亦可視需要含有觸媒。觸媒可列舉三乙胺等三級胺、氯化三乙基苺基銨等四級銨鹽、2-乙基-4-甲基咪唑等咪唑化合物、三苯基磷等磷化合物等。

< (B) 成分 >

作為 (B) 成分之可由於光而生成酸之化合物可用作光敏劑。此種 (B) 成分具有如下之功能：藉由光照射而生成酸，使進行了光照射之部分於鹼水溶液中之可溶性增大。(B) 成分可使用通常被稱為光酸產生劑 (photoacid generator) 的化合物。(B) 成分之具體例可列舉鄰醌二疊氮化合物、芳基重氮鹽、二芳基鏷鹽、三芳基銻鹽等。自感度高之方面考慮，該些化合物中較好的是鄰醌二疊氮化合物。

鄰醌二疊氮化合物例如可使用於脫鹽酸劑之存在下使鄰醌二疊氮磺醯氯與羥基化合物或胺基化合物等進行縮合反應而所得之化合物。

反應中所使用之鄰醌二疊氮磺醯氯例如可列舉苯醌

-1,2-二疊氮基-4-磺醯氯、萘醌-1,2-二疊氮基-5-磺醯氯、萘醌-1,2-二疊氮基-4-磺醯氯。

反應中所使用之羥基化合物例如可列舉對苯二酚、間苯二酚、鄰苯三酚、雙酚 A、雙(4-羥基苯基)甲烷、1,1-雙(4-羥基苯基)-1-[4-{1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基}苯基]乙烷、2,2-雙(4-羥基苯基)六氟丙烷、2,3,4-三羥基二苯甲酮、2,3,4,4'-四羥基二苯甲酮、2,2',4,4'-四羥基二苯甲酮、2,3,4,2',3'-五羥基二苯甲酮、2,3,4,3',4',5'-六羥基二苯甲酮、雙(2,3,4-三羥基苯基)甲烷、雙(2,3,4-三羥基苯基)丙烷、4b,5,9b,10-四氫-1,3,6,8-四羥基-5,10-二甲基茛苳并[2,1-a]茛苳、三(4-羥基苯基)甲烷、三(4-羥基苯基)乙烷。

反應中所使用之胺基化合物例如可列舉對苯二胺、間苯二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯甲烷、4,4'-二胺基二苯基砜、4,4'-二胺基二苯基硫醚、鄰胺基苯酚、間胺基苯酚、對胺基苯酚、3,3'-二胺基-4,4'-二羥基聯苯、4,4'-二胺基-3,3'-二羥基聯苯、雙(3-胺基-4-羥基苯基)丙烷、雙(4-胺基-3-羥基苯基)丙烷、雙(3-胺基-4-羥基苯基)砜、雙(4-胺基-3-羥基苯基)砜、雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷、雙(4-胺基-3-羥基苯基)六氟丙烷。

反應中所使用之脫鹽酸劑可列舉碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、氫氧化鉀、三甲胺、三乙胺、吡啶等。而且，反應溶劑可使用二噁烷、丙酮、丁酮、四氫呋喃、二乙醚、N-甲基吡咯烷酮等。

較好的是鄰醌二疊氮磺醯氯與羥基化合物及/或胺基

化合物以如下方式進行調配：相對於鄰醌二疊氮磺醯氯 1 莫耳，羥基與胺基之莫耳數之合計為 0.5~1。脫鹽酸劑與鄰醌二疊氮磺醯氯之較好的配比為 0.95/1 莫耳當量~1/0.95 莫耳當量之範圍。

上述反應之較好的反應溫度為 0°C~40°C，較好之反應時間為 1 小時~10 小時。

自曝光部與未曝光部之溶解速度差、感度之許可範圍之方面考慮，(B) 成分之調配量較好的是相對於 (A) 成分 100 重量份為 3 重量份~100 重量份，更好的是 5 重量份~50 重量份，特別好的是 5 重量份~30 重量份。

< (C) 成分 >

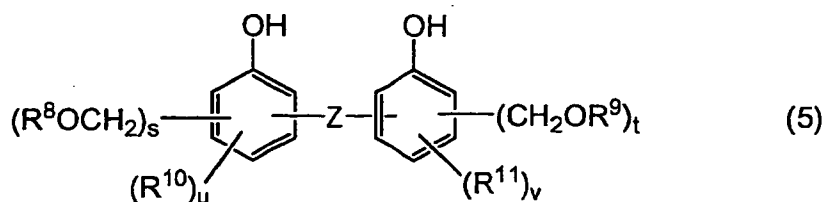
藉由含有作為 (C) 成分之熱交聯劑，於對圖案形成後之感光性樹脂膜進行加熱使其硬化時，(C) 成分與 (A) 成分反應而形成交聯結構。藉此可於低溫下硬化，且可防止膜較脆或者膜熔融。(C) 成分具體而言可使用具有酚性羥基之化合物、具有羥基甲基胺基之化合物、具有環氧基之化合物作為較好之成分。

另外，此處之「具有酚性羥基之化合物」並不包含 (A) 具有酚性羥基之鹼溶性樹脂。作為熱交聯劑之具有酚性羥基之化合物不僅可作為熱交聯劑，而且亦可使以鹼水溶液進行顯影時曝光部之溶解速度增加，使感度提高。此種具有酚性羥基之化合物之分子量較好的是小於等於 2000。考慮到對於鹼水溶液之溶解性、以及感光特性與機械特性之平衡，數量平均分子量較好的是 94~2000，更好的是 108

~2000，特別好的是 108~1500。

具有酚性羥基之化合物可使用先前公知之化合物，但自使曝光部之溶解促進效果與防止感光性樹脂膜於硬化時熔融之效果的平衡性優異之方面考慮，特別好的是下述通式 (5) 所表示之化合物。

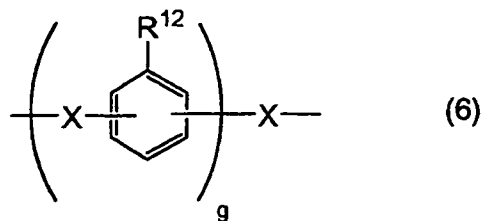
[化 5]



[於通式 (5) 中，Z 表示單鍵或者 2 價有機基， R^{13} 、 R^{14} 、 R^{15} 以及 R^{16} 分別獨立地表示氫原子或者一價有機基，s 及 t 分別獨立地表示 1~3 之整數，u 以及 v 分別獨立地表示 0~4 之整數。]

於通式 (5) 中，Z 為單鍵之化合物為聯苯二酚（二羥基聯苯）衍生物。而且，Z 所表示之 2 價有機基可列舉亞甲基、乙烯基、丙烯基等碳數為 1~10 之亞烷基（alkylene group），亞乙基（ethylidene）等碳數為 2~10 之亞烷基，伸苯基等碳數為 6~30 之伸芳基，該些烴基之氫原子的一部分或全部被氟原子等鹵素原子取代之基、磺醯基、羰基、醚鍵、硫醚鍵、醯胺鍵等。該些基中，較好的是 Z 為下述通式 (6) 所表示之 2 價有機基。

[化 6]



[於通式(6)中，X表示單鍵、亞烷基(例如碳原子數為1~10之亞烷基)、亞烷基(例如碳數為2~10之亞烷基)、該些基之氫原子的一部分或全部被鹵素原子取代之基、磺醯基、羰基、醚鍵、硫醚鍵或者醯胺鍵。R¹²表示氫原子、羥基、烷基或者鹵烷基，g表示1~10之整數。多個R¹²可相互相同亦可相互不同。]

具有羥基甲基胺基之化合物可列舉(聚)(N-羥基甲基)三聚氰胺、(聚)(N-羥基甲基)甘脲、(聚)(N-羥基甲基)苯并胍胺、(聚)(N-羥基甲基)脲等羥甲基之全部或者一部分被烷基醚化之含氮化合物。此處，烷基醚之烷基可列舉甲基、乙基、丁基、或者該些基混合而成之基，亦可含有部分自身縮合而成之寡聚物成分。具體而言可列舉六(甲氧基甲基)三聚氰胺、六(丁氧基)三聚氰胺、四(甲氧基甲基)甘脲、四(丁氧基)甘脲、四(甲氧基甲基)脲。

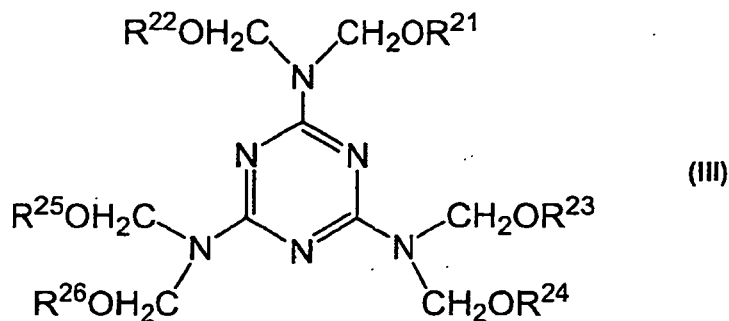
具有環氧基之化合物可使用先前公知之化合物。其具體例可列舉雙酚A型環氧樹脂、雙酚F型環氧樹脂、酚類酚醛清漆型環氧樹脂、甲酚酚醛清漆型環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、縮水甘油胺、雜環式環氧樹脂、聚烷二醇二縮水甘油醚。

而且，(C)成分除上述化合物以外，可使用雙[3,4-雙(羥基甲基)苯基]醚或 1,3,5-三(1-羥基-1-甲基乙基)苯等具有羥基甲基之芳香族化合物、雙(4-馬來醯亞胺基苯基)甲烷或 2,2-雙[4-(4'-馬來醯亞胺基苯氧基)苯基]丙烷等具有馬來醯亞胺基之化合物、具有降冰片烯骨架之化合物、多官能丙烯酸酯化合物、具有氧雜環丁基之化合物、具有乙烯基之化合物、嵌段化異氰酸酯化合物。

上述(C)成分中，自提高感度與耐熱性之觀點考慮，較好的是具有酚性羥基之化合物以及具有羥基甲基胺基之化合物，自可進一步提高解像度以及塗膜之延伸之觀點考慮，更好的是具有羥基甲基胺基之化合物，特別好的是羥基甲基胺基之全部或者一部分被烷基醚化之具有烷氧基甲基胺基之化合物，最好的是羥基甲基胺基之全部被烷基醚化之具有烷氧基甲基胺基之化合物。

所述羥基甲基胺基之全部被烷基醚化之具有烷氧基甲基胺基之化合物中，特別好的是下述通式(III)所表示之化合物。

[化 7]



[於通式 (III) 中， $R^{21} \sim R^{26}$ 分別獨立地表示碳數為 1 ~ 10 之烷基。]

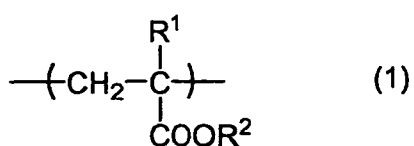
自顯影時間、未曝光部殘膜率之許可範圍、以及硬化膜之特性之方面考慮，(C) 成分之調配量較好的是相對於 (A) 成分 100 重量份為 1 重量份 ~ 50 重量份，更好的是 2 重量份 ~ 30 重量份，特別好的是 3 重量份 ~ 25 重量份。而且，上述熱交聯劑可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。

< (D) 成分 >

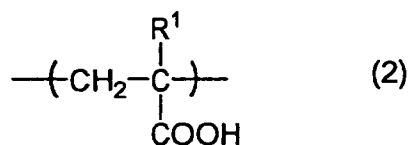
藉由含有作為 (D) 成分之丙烯酸系樹脂，可維持良好之感光特性，且可提高耐熱衝擊性。

所述丙烯酸系樹脂較好的是具有下述通式 (1) ~ 通式 (3) 所表示之結構單元之一種或者 2 種或 2 種以上的丙烯酸系樹脂。

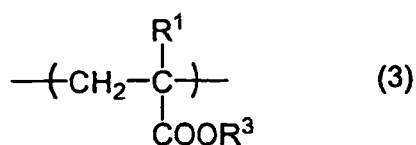
[化 8]



[化 9]



[化 10]

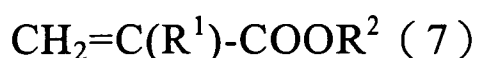


[於通式(1)~通式(3)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數為4~20之烷基， R^3 表示具有一級、二級或三級胺基之一價有機基。]

其中，藉由含有具有上述通式(1)所表示之結構單元以及上述通式(2)所表示之結構單元的丙烯酸系樹脂，可維持良好之感光特性，且提高耐熱衝擊性，因此更好，而且自進一步提高與(A)成分之相溶性、光阻圖案於基板上之黏著性、機械特性以及耐熱衝擊性之觀點考慮，更好的是含有具有上述通式(1)所表示之結構單元、上述通式(2)所表示之結構單元以及上述通式(3)所表示之結構單元的丙烯酸系樹脂。(D)成分可僅包含上述丙烯酸系樹脂之一種，亦可包含2種或2種以上。

丙烯酸系樹脂具有上述通式(1)所表示之結構單元之情形時，自可提高感度、解像度以及耐熱衝擊之觀點考慮， R^1 較好的是碳數為4~16之烷基，更好的是碳數為4之烷基(正丁基)。賦予通式(1)所表示之結構單元的聚合性單體可列舉(甲基)丙烯酸烷基酯。

(甲基)丙烯酸烷基酯例如可列舉下述通式(7)所表示之化合物等。



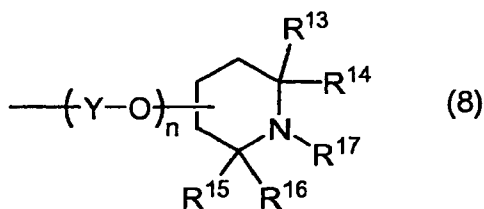
此處，於上述通式(7)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數為4~20之烷基。而且，以 R^2 所表示之碳數為4~20之烷基例如可列舉丁基、戊基、己基、庚基、辛基、壬基、癸基、十一烷基、十二烷基、十三烷基、十四烷基、十五烷基、十六烷基、十七烷基、十八烷基、十九烷基、二十烷基以及該些基之結構異構物(structural isomer)。上述通式(7)所表示之聚合性單體例如可列舉(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸戊酯、(甲基)丙烯酸己酯、(甲基)丙烯酸庚酯、(甲基)丙烯酸辛酯、(甲基)丙烯酸壬酯、(甲基)丙烯酸癸酯、(甲基)丙烯酸十一烷基酯、(甲基)丙烯酸十二烷基酯、(甲基)丙烯酸十三烷基酯、(甲基)丙烯酸十四烷基酯、(甲基)丙烯酸十五烷基酯、(甲基)丙烯酸十六烷基酯、(甲基)丙烯酸十七烷基酯、(甲基)丙烯酸十八烷基酯、(甲基)丙烯酸十九烷基酯、(甲基)丙烯酸二十烷基酯等。該些聚合性單體可單獨使用或者將2種或2種以上組合使用。

而且，賦予通式(2)所表示之結構單元的聚合性單體可列舉丙烯酸以及甲基丙烯酸。

賦予通式(3)所表示之結構單元的聚合性單體例如可列舉(甲基)丙烯酸胺基乙酯、(甲基)丙烯酸-N-甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸-N-乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二乙基胺基乙酯、(甲基)丙烯酸胺基丙酯、(甲基)丙烯酸-N-甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二甲基胺基丙酯、(甲基)丙烯酸-N-乙基胺基丙

酯、(甲基)丙烯酸-N,N-二乙基胺基丙酯、胺基乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基胺基乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-乙基胺基乙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二乙基胺基乙基(甲基)丙烯酸醯胺、胺基丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二甲基胺基丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N-乙基胺基丙基(甲基)丙烯酸醯胺、N,N-二乙基胺基丙基(甲基)丙烯酸醯胺、(甲基)丙烯酸哌啶-4-基酯、(甲基)丙烯酸-1-甲基哌啶-4-基酯、(甲基)丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、(甲基)丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基酯、(甲基)丙烯酸(哌啶-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸-2-(哌啶-4-基)乙酯等。該些聚合性單體可單獨使用或者將 2 種或 2 種以上組合使用。該些化合物中，特別是自進一步提高光阻圖案於基板上之黏著性、機械特性以及耐熱衝擊性之觀點考慮，特別好的是於通式 (3) 中， R^3 為下述通式 (8) 所表示之一價有機基。

[化 11]



[於通式 (8) 中，Y 表示碳數為 1~5 之亞烷基， R^{13} ~ R^{17} 分別獨立地表示氫原子或者碳數為 1~20 之烷基，n 為 0~10 之整數]

賦予通式 (3) 中， R^3 為上述通式 (8) 所表示之一價有機基所表示之結構單元的聚合性單體例如可列舉(甲基)丙烯酸哌啶-4-基酯、(甲基)丙烯酸-1-甲基哌啶-4-基酯、(甲基)丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯、(甲基)丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基酯、(甲基)丙烯酸(哌啶-4-基)甲酯、(甲基)丙烯酸-2-(哌啶-4-基)乙酯等。該些化合物中，甲基丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基酯可作為 FA-711MM 而商業性獲得，甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯可作為 FA-712HM 而商業性獲得(均由日立化成工業股份有限公司製造)。

於作為 (D) 成分之丙烯酸系樹脂中，上述通式 (1) 所表示之結構單元之組成比，較好的是相對於 (D) 成分之總量為 50 mol%~95 mol%，更好的是 60 mol%~90 mol%，特別好的是 70 mol%~85 mol%。藉由使上述通式 (1) 所表示之結構單元的組成比為 50 mol%~95 mol%，可進一步提高正型感光性樹脂組成物之硬化膜的耐熱衝擊性。

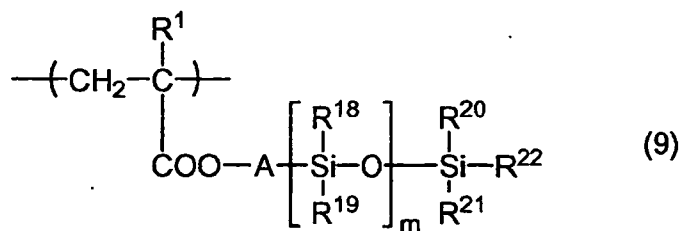
而且，於作為 (D) 成分之丙烯酸系樹脂中，上述通式 (2) 所表示之結構單元之組成比，較好的是相對於 (D) 成分之總量為 5 mol%~35 mol%，更好的是 10 mol%~30 mol%，特別好的是 15 mol%~25 mol%。藉由使上述通式 (2) 所表示之結構單元的組成比為 5 mol%~35 mol%，可進一步提高與 (A) 成分之相溶性、以及正型感光性樹脂組成物之顯影性。

而且，自可進一步提高與 (A) 成分之相溶性、光阻圖案於基板上之黏著性、機械特性以及耐熱衝擊性之觀點考慮，更好的是 (D) 丙烯酸系樹脂具有所述通式 (1) 以及通式 (2) 所表示之結構單元、與上述通式 (3) 所表示之結構單元。藉由使 (D) 丙烯酸系樹脂之結構單元為上述組合，可使 (D) 丙烯酸系樹脂與 (A) 具有酚性羥基之鹼溶性樹脂之相互作用變良好，且相溶性進一步提高。

於作為 (D) 成分之丙烯酸系樹脂中，具有上述通式 (3) 所表示之結構單元之情形時的組成比，較好的是相對於 (D) 成分之總量為 0.3 mol%~10 mol%，更好的是 0.4 mol%~6 mol%，特別好的是 0.5 mol%~5 mol%。

而且，自可進一步提高感度之觀點考慮，(D) 丙烯酸系樹脂較好的是具有下述通式 (9) 所表示之結構單元。

[化 12]



[於通式 (9) 中， R^1 表示氫原子或甲基，A 表示碳數為 1~5 之亞烷基， R^{18} ~ R^{22} 分別獨立地表示碳數為 1~6 之烷基，m 為 1~100 之整數]

賦予通式 (9) 所表示之結構單元的聚合性單體例如可列舉甲基丙烯酸醯基改性聚矽氧油，可分別作為

X-22-174DX、X-22-2426、X-22-2475（均由信越化學工業股份有限公司製造）而商業性獲得。

於作為（D）成分之丙烯酸系樹脂中，具有上述通式（9）所表示之結構單元之情形時的組成比，較好的是相對於（D）成分之總量為 1 mol%~10 mol%，更好的是 2 mol%~5 mol%，特別好的是 3 mol%~5 mol%。

而且，本發明之（D）丙烯酸系樹脂亦可添加賦予通式（1）、通式（2）、通式（3）、以及通式（9）所表示之結構單元之聚合性單體以外的聚合性單體而合成。

此種聚合性單體例如可列舉苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、(甲基)丙烯酸苄基酯、(甲基)丙烯酸-4-甲基苄基酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基乙基酯、(甲基)丙烯酸-2-羥基丙基酯、(甲基)丙烯酸-3-羥基丙基酯、(甲基)丙烯酸-4-羥基丁基酯、丙烯腈、乙烯基正丁基醚等乙烯醇之酯類、(甲基)丙烯酸四氫呋喃甲基酯、(甲基)丙烯酸縮水甘油酯、(甲基)丙烯酸-2,2,2-三氟乙酯、(甲基)丙烯酸-2,2,3,3-四氟丙酯、(甲基)丙烯酸、 α -溴(甲基)丙烯酸、 α -氯(甲基)丙烯酸、 β -呋喃基(甲基)丙烯酸、 β -苯乙基(甲基)丙烯酸、馬來酸、馬來酸酐、馬來酸單甲酯、馬來酸單乙酯、馬來酸單異丙酯等馬來酸單酯、富馬酸、肉桂酸、 α -氰基肉桂酸、伊康酸、巴豆酸、丙炔酸等。該些聚合性單體可單獨使用或者將 2 種或 2 種以上組合使用。

（D）成分之重量平均分子量較好的是 2,000~100,000，更好的是 3,000~60,000，特別好的是 5,000~

50,000，最好的是 10,000~40,000。若重量平均分子量不足 2,000，則存在硬化膜之耐熱衝擊性降低之傾向，若重量平均分子量超過 100,000，則存在與 (A) 成分之相溶性以及顯影性降低之傾向。

自黏著性、機械特性及耐熱衝擊性、以及感光特性之觀點考慮，(D) 成分之調配量較好的是相對於 (A) 成分之總量 100 重量份為 1 重量份~50 重量份，更好的是 3 重量份~30 重量份，特別好的是 5 重量份~20 重量份。

< (E) 成分 (可由於熱而生成酸之化合物) >

較好的是上述正型感光性樹脂組成物進一步含有 (E) 可由於熱而生成酸之化合物。藉由使用 (E) 成分，可抑制圖案之熔融。(E) 成分可於對顯影後之感光性樹脂膜進行時產生酸，自更低之溫度開始 (A) 成分與 (C) 成分之反應、即熱交聯反應，因此可提高硬化膜之耐熱性，抑制圖案之熔融。而且，可藉由熱而生成酸之化合物多數情況下亦為可藉由光照射而產生酸之化合物，因此若使用此種化合物，則可增大曝光部於鹼水溶液中之溶解性。因此，未曝光部與曝光部對於鹼水溶液之溶解性之差變得更大，從而使解像性提高。然而，於本發明中使用與所述 (B) 成分不同之化合物作為 (E) 成分。

此種可由於熱而生成酸之化合物例如較好的是可藉由加熱至 50°C~250°C (更好的是 50°C~200°C) 之溫度而生成酸之化合物。可由於熱而生成酸之化合物之具體例是與所述 (B) 成分之可由於光而生成酸之化合物不同之化合

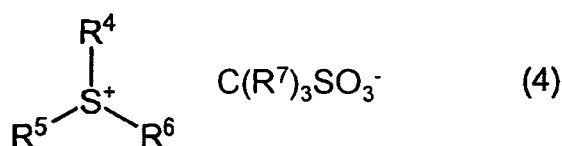
物，可列舉具有可由於熱而生成酸之功能的鎘鹽等由強酸與鹼形成之鹽或者鹽亞胺磺酸鹽。

鎘鹽例如可列舉芳基重氮鎘鹽、二苯基鎘鹽等二芳基鎘鹽；二(第三丁基苯基)鎘鹽等二(烷基芳基)鎘鹽；如三甲基鎘鹽之類的三烷基鎘鹽；二甲基苯基鎘鹽等二烷基單芳基鎘鹽；二苯基甲基鎘鹽等二芳基單烷基鎘鹽；三芳基鎘鹽。

該些化合物中較好的是對甲苯磺酸之二(第三丁基苯基)鎘鹽、三氟甲磺酸之二(第三丁基苯基)鎘鹽、三氟甲磺酸之三甲基鎘鹽、三氟甲磺酸之二甲基苯基鎘鹽、三氟甲磺酸之二苯基甲基鎘鹽、九氟丁磺酸之二(第三丁基苯基)鎘鹽、樟腦磺酸之二苯基鎘鹽、乙磺酸之二苯基鎘鹽、苯磺酸之二甲基苯基鎘鹽、甲苯磺酸之二苯基甲基鎘鹽。

另外，更好的是如下述通式(1)所示之鎘鹽，進一步更好的是甲磺酸之三烷基鎘鹽，特別好的是三甲基鎘鹽。

[化 13]



[於通式(4)中， R^4 、 R^5 以及 R^6 分別獨立地表示烷基或芳基， R^7 表示氫或氟。]

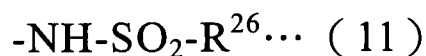
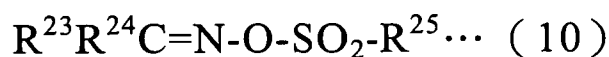
所述芳基較好的是苯基或者具有取代基之苯基。

而且，由強酸與鹼所形成之鹽，除上述鎘鹽之外，亦

可使用由如下之強酸與鹼所形成之鹽，例如吡啶鎊鹽。強酸可列舉如對甲苯磺酸、苯磺酸之類的芳基磺酸，樟腦磺酸，如三氟甲磺酸、九氟丁磺酸之类的全氟烷磺酸，如甲磺酸、乙磺酸、丁磺酸之类的烷磺酸。鹼可列舉吡啶、如 2,4,6-三甲基吡啶之类的烷基吡啶、如 2-氯-N-甲基吡啶之类的 N-烷基吡啶、鹵化-N-烷基吡啶等。

醯亞胺磺酸鹽例如可使用萘甲醯亞胺磺酸鹽或鄰苯二甲醯亞胺磺酸鹽。

而且，可由於加熱而生成酸之化合物除上述化合物之外，亦可使用具有下述通式 (10) 所表示之結構之化合物或者具有下述通式 (11) 所表示之磺醯胺結構之化合物。



於通式 (10) 中， R^{23} 例如是氰基， R^{24} 例如是甲氧基、苯基、苄基。而且， R^{25} 例如是對甲基苄基、苄基等芳基，甲基、乙基、異丙基等烷基，三氟甲基、九氟丁基等全氟烷基。

於通式 (11) 中， R^{26} 例如是甲基、乙基、丙基等烷基、苄基、苄基等芳基，三氟甲基、九氟丁基等全氟烷基。與通式 (11) 所表示之磺醯胺結構之 N 原子鍵結之基例如可列舉 2,2'-雙(4-羥基苄基)六氟丙烷或 2,2'-雙(4-羥基苄基)

丙烷、二(4-羥基苯基)醚。

使用可由於加熱而生成酸之化合物之情形時之調配量，較好的是相對於(A)成分 100 重量份為 0.1 重量份～30 重量份，更好的是 0.15 重量份～20 重量份，進一步更好的是 0.2 重量份～20 重量份，特別好的是 0.2 重量份～10 重量份，最好的是 0.5 重量份～10 重量份。

< (F) 成分 (彈性體) >

於本發明中，可進一步併用彈性體。藉此，所得之光阻圖案於柔軟性之方面變得更優異，且可進一步提高光阻圖案之機械特性及耐熱衝擊性。彈性體可使用先前公知之化合物，但較好的是構成彈性體之聚合物的玻璃轉移溫度 (glass transition temperature, Tg) 為 20°C 或 20°C 以下。

此種彈性體例如可列舉苯乙烯系彈性體、烯烴系彈性體、聚氨酯系彈性體、聚酯系彈性體、聚醯胺系彈性體、以及聚矽氧系彈性體。而且，所述彈性體亦可為微粒子狀之彈性體。該些彈性體可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。

本發明之正型感光性樹脂組成物中可使用溶劑。藉由使本發明之正型感光性樹脂組成物含有溶劑，可發揮使於基板上之塗佈變容易，可形成均勻厚度之塗膜的效果。溶劑例如可列舉 γ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸苄酯、乙酸正丁酯、乙氧基丙酸乙酯、3-甲氧基丙酸甲酯、N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲基亞砷、六甲基磷醯胺、環丁砷、二

乙基酮、二異丁基酮、甲基戊基酮、環己酮、丙二醇單甲醚、丙二醇單丙醚、丙二醇單丁醚、二丙二醇單甲醚。該些溶劑可單獨使用一種或者將 2 種或 2 種以上組合使用。

而且，於使用溶劑之情形時的含量並無特別之限定，較好的是調整至正型感光性樹脂組成物中之溶劑的比例成為 20 wt%~90 wt%。

<其他成分>

上述正型感光性樹脂組成物除上述 (A) 成分~(F) 成分以及溶劑以外，亦可含有溶解促進劑、溶解抑制劑、偶合劑、以及界面活性劑或調平劑 (leveling agent) 等成分。

(溶解促進劑)

藉由將溶解促進劑調配於上述正型感光性樹脂組成物中，可使以鹼水溶液進行顯影時之曝光部的溶解速度增加，使感度及解像性提高。溶解促進劑可使用先前公知之化合物。其具體例可列舉具有羧基、磺酸、磺醯胺基之化合物。

使用此種溶解促進劑之情形時的調配量可由相對於鹼水溶液之溶解速度而決定，例如相對於 (A) 成分 100 重量份，可設為 0.01 重量份~30 重量份。

(溶解抑制劑)

溶解抑制劑是抑制 (A) 成分對於鹼水溶液之溶解性的化合物，用於控制殘膜厚、顯影時間或對比度。溶解抑制劑之具體例為硝酸二苯基鎂、硝酸雙(對第三丁基苯基)

鏷、溴化二苯基鏷、氯化二苯基鏷、碘化二苯基鏷等。自感度與顯影時間之許可範圍之方面考慮，使用溶解抑制劑之情形時的調配量較好的是相對於(A)成分100重量份為0.01重量份~20重量份，更好的是0.01重量份~15重量份，特別好的是0.05重量份~10重量份。

(偶合劑)

藉由將偶合劑調配於上述正型感光性樹脂組成物中，可提高所形成之硬化膜與基板之接著性。偶合劑例如可列舉有機矽烷化合物、鋁螯合化合物。

有機矽烷化合物例如可列舉乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -縮水甘油氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧基丙基三甲氧基矽烷、脲丙基三乙氧基矽烷、甲基苯基矽烷二醇、乙基苯基矽烷二醇、正丙基苯基矽烷二醇、異丙基苯基矽烷二醇、正丁基苯基矽烷二醇、異丁基苯基矽烷二醇、第三丁基苯基矽烷二醇、二苯基矽烷二醇、乙基甲基苯基矽烷醇、正丙基甲基苯基矽烷醇、異丙基甲基苯基矽烷醇、正丁基甲基苯基矽烷醇、異丁基甲基苯基矽烷醇、第三丁基甲基苯基矽烷醇、乙基正丙基苯基矽烷醇、乙基異丙基苯基矽烷醇、正丁基乙基苯基矽烷醇、異丁基乙基苯基矽烷醇、第三丁基乙基苯基矽烷醇、甲基二苯基矽烷醇、乙基二苯基矽烷醇、正丙基二苯基矽烷醇、異丙基二苯基矽烷醇、正丁基二苯基矽烷醇、異丁基二苯基矽烷醇、第三丁基二苯基矽烷醇、苯基矽烷三醇、1,4-雙(三羥基矽烷基)苯、1,4-雙(甲基二羥基矽烷基)苯、1,4-雙(乙基二羥基矽烷

基)苯、1,4-雙(丙基二羥基矽烷基)苯、1,4-雙(丁基二羥基矽烷基)苯、1,4-雙(二甲基羥基矽烷基)苯、1,4-雙(二乙基羥基矽烷基)苯、1,4-雙(二丙基羥基矽烷基)苯、1,4-雙(二丁基羥基矽烷基)苯、3-雙(2-羥基乙基)胺基丙基三乙氧基矽烷。

使用偶合劑之情形時的調配量較好的是相對於(A)成分 100 重量份為 0.1 重量份~20 重量份，更好的是 0.5 重量份~10 重量份。

(界面活性劑或者調平劑)

藉由將界面活性劑或者調平劑調配於上述正型感光性樹脂組成物中，可提高塗佈性，例如防止條紋(膜厚不均)，且可提高顯影性。此種界面活性劑或者調平劑例如可列舉聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油基醚、聚氧乙烯辛基苯酚醚 (polyoxyethylene octyl phenol ether)。市售品有 Megafac F171、F773、R-08 (大日本油墨化學工業股份有限公司製造、商品名)、Fluorad FC430、FC431 (住友 3M 股份有限公司、商品名)、organosiloxane polymer KP341、KBM303、KBM403、KBM803 (信越化學工業股份有限公司製造、商品名)。

於使用界面活性劑或調平劑之情形時，其合計調配量較好的是相對於(A)成分 100 重量份為 0.001 重量份~5 重量份，更好的是 0.01 重量份~3 重量份。

上述正型感光性樹脂組成物可使用氫氧化四甲基銨 (tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 等鹼水溶液進

行顯影。另外，藉由使用上述正型感光性樹脂組成物，可形成感度及解像度非常高，且具有良好之黏著性及耐熱衝擊性的光阻圖案。

[光阻圖案的製造方法]

其次，對光阻圖案的製造方法加以說明。本發明之光阻圖案的製造方法包括：對包含上述正型感光性樹脂組成物之感光性樹脂膜進行曝光之步驟，利用鹼水溶液對曝光後之感光性樹脂膜進行顯影而圖案化之步驟，對圖案化之感光性樹脂膜進行加熱之步驟。以下，對各步驟加以說明。

<塗佈・乾燥（成膜）步驟>

首先，將上述正型感光性樹脂組成物塗佈於支撐基板上，進行乾燥而形成感光性樹脂膜。於該步驟中，首先使用旋轉器（spinner）等將上述正型感光性樹脂組成物旋轉塗佈於玻璃基板、半導體、金屬氧化物絕緣體（例如 TiO_2 、 SiO_2 等）、氮化矽等之支撐基板上，形成塗膜。使用加熱板（hot plate）、烘箱（oven）等對形成了該塗膜之支撐基板進行乾燥。藉此於支撐基板上形成感光性樹脂膜。

<曝光步驟>

其次，於曝光步驟中，經由遮罩（mask）而對形成於支撐基板上之感光性樹脂膜照射紫外線、可見光線、放射線等活性光線。於上述正型感光性樹脂組成物中，（A）成分對 i-光線（i-line）之透明性高，因此可適宜使用 i-光線進行照射。另外，於曝光後亦可視需要進行曝光後加熱（Post Exposure Bake, PEB）。曝光後加熱之溫度較好的

是 $70^{\circ}\text{C} \sim 140^{\circ}\text{C}$ ，曝光後加熱之時間較好的是 1 分鐘 \sim 5 分鐘。

<顯影步驟>

於顯影步驟中，以顯影液除去曝光步驟後之感光性樹脂膜的曝光部，藉此將感光性樹脂膜圖案化。顯影液例如可適宜使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、矽酸鈉、氨、乙胺、二乙胺、三乙胺、三乙醇胺、氫氧化四甲基銨 (TMAH) 等之鹼水溶液。該些之水溶液之鹼濃度較好的是 $0.1 \text{ wt}\% \sim 10 \text{ wt}\%$ 。另外，亦可於上述顯影液中添加醇類或界面活性劑而使用。該些化合物分別可於如下範圍內進行調配：相對於顯影液 100 重量份較好的是 0.01 重量份 \sim 10 重量份、更好的是 0.1 重量份 \sim 5 重量份之範圍。

<加熱處理步驟>

其次，於加熱處理步驟中，藉由對圖案化之感光性樹脂膜進行加熱處理，可形成由加熱後之感光性樹脂膜所形成之光阻圖案。自充分防止由於對電子元件之熱而造成之損害之方面考慮，加熱處理步驟中之加熱溫度較好的是 250°C 或 250°C 以下，更好的是 225°C 或 225°C 以下，進一步更好的是 $140^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$ 。

加熱處理例如可使用石英管爐、加熱板、快速退火爐 (Rapid thermal anneal)、垂直式擴散爐、紅外線硬化爐、電子束硬化爐、以及微波硬化爐等烘箱而進行。而且，可選擇於大氣中、或者於氮氣等惰性環境中之任一種，但於氮氣下進行之方法可防止圖案氧化而較好。上述較好之加

熱溫度之範圍低於先前之加熱溫度，因此可將對支撐基板或電子元件之損害抑制為較小。因此，藉由使用本發明之光阻圖案的製造方法，可良率較好地製造電子元件。而且，關係到製程之省能源化。另外，藉由本發明之正型感光性樹脂組成物，於感光性聚醯亞胺等中所見之加熱處理步驟中之體積收縮（硬化收縮）較小，因此可防止尺寸精度降低。

加熱處理步驟中之加熱處理時間若為足夠使正型感光性樹脂組成物硬化的時間即可，若兼顧作業效率則較好的大概為小於等於 5 小時。

而且，除上述烘箱之外，亦可使用微波硬化裝置或頻率可變微波硬化裝置而進行加熱處理。藉由使用該些裝置，可於將基板或電子元件之溫度保持為例如小於等於 200°C 之狀態下僅對感光性樹脂膜有效地進行加熱。

於頻率可變微波硬化裝置中，一面使微波之頻率變化一面將微波照射為脈衝狀，因此可防止定波，且可對基板面進行均勻之加熱，於此方面而言較好。而且，於基板如後述之電子零件那樣包含金屬佈線之情形時，若一面使微波之頻率變化一面將微波照射為脈衝狀，則可防止自金屬放電等之產生，且可保護電子零件免受破壞，因此較好。另外，若使用頻率可變微波進行加熱，則與使用烘箱之情形時相比，即使降低硬化溫度，硬化膜物性亦不降低，因此較好（參照 J. Photopolym. Sci. Technol., 18, 327-332 (2005)）。

頻率可變微波之頻率為 0.5 GHz~20 GHz 之範圍，於實用性方面而言較好的 1 GHz~10 GHz 之範圍，更好的是 2 GHz~9 GHz 之範圍。而且，較好的是使照射之微波之頻率連續性變化，但實際上是使頻率階段性變化而進行照射。此時，照射單一頻率之微波之時間儘可能短的話，難以產生定波或自金屬放電等，因此照射時間較好的是 1 毫秒或 1 毫秒以下，特別好的是 100 微秒或 100 微秒以下。

照射之微波的輸出功率由於裝置之大小或被加熱體之量而不同，大概為 10 W~2000 W 之範圍，於實際使用上更好的是 100 W~1000 W，特別好的是 100 W~700 W，最好的是 100 W~500 W。若輸出功率為小於等於 10 W 則難以於短時間內加熱被加熱體，若輸出功率為大於等於 2000 W 則容易造成急遽之溫度上升，因此欠佳。

而且，較好的是使微波開閉為脈衝狀而進行照射。藉由將微波照射為脈衝狀，可保持設定之加熱溫度，而且可避免對硬化膜或基材之損害，於此方面而言較好。照射一次脈衝狀之微波的時間因條件而有所不同，較好的是大概為小於等於 10 秒。

藉由如上所述之光阻圖案的製造方法，可獲得感度及解像度非常高，具有良好之耐熱性的光阻圖案。

[半導體裝置之製造步驟]

其次，基於圖式對半導體裝置之製造步驟加以說明而作為本發明之光阻圖案的製造方法之一例。圖 1~圖 5 是表示具有多層佈線結構之半導體裝置之製造步驟之一實施

形態的概略剖面圖。

首先，準備圖 1 所示之構造物 100。構造物 100 包含：具有電路構件之 Si 基板等半導體基板 1、具有露出電路構件之規定圖案且包覆半導體基板 1 之二氧化矽膜等保護膜 2、形成於露出之電路構件上的第 1 導體層 3、由藉由旋塗法等保護膜 2 及第 1 導體層 3 上成膜之聚醯亞胺樹脂等所形成之層間絕緣膜 4。

其次，藉由在層間絕緣膜 4 上形成具有窗部 6A 之感光性樹脂層 5，而獲得圖 2 所示之構造物 200。感光性樹脂層 5 例如可藉由利用旋塗法塗佈氯化橡膠系、酚系酚醛清漆系、聚羥基苯乙烯系、聚丙烯酸酯系等感光性樹脂而形成。窗部 6A 可藉由利用公知之照相蝕刻技術使規定部分之層間絕緣膜 4 露出而形成。

對層間絕緣膜 4 進行蝕刻而形成窗部 6B 後，除去感光性樹脂層 5 而獲得圖 3 所示之構造物 300。於層間絕緣膜 4 之蝕刻中可使用乾式蝕刻方法，所述乾式蝕刻方法使用氧、四氟化碳等氣體。藉由該蝕刻，選擇性除去與窗部 6A 對應的部分層間絕緣膜 4，獲得以使第 1 導體層 3 露出之方式設置有窗部 6B 的層間絕緣膜 4。其次，使用並不腐蝕自窗部 6B 露出之第 1 導體層 3 而僅腐蝕感光性樹脂層 5 之蝕刻溶液，除去感光性樹脂層 5。

進一步於與窗部 6B 對應的部分形成第 2 導體層 7，獲得圖 4 所示之構造物 400。於第 2 導體層 7 之形成中，可使用公知之照相蝕刻技術。藉此可進行第 2 導體層 7 與第

1 導體層 3 之電性連接。

最後，於層間絕緣膜 4 以及第 2 導體層 7 上形成表面保護層 8，獲得圖 5 所示之半導體裝置 500。於本實施形態中，以如下之方式形成表面保護層 8。首先，利用旋塗法將上述實施形態之正型感光性樹脂組成物塗佈於層間絕緣膜 4 以及第 2 導體層 7 上，加以乾燥而形成感光性樹脂膜。其次，經由描繪有與窗部 6C 對應之圖案的遮罩對規定部分進行光照射後，以鹼水溶液進行顯影而將感光性樹脂膜圖案化。其後，藉由加熱使感光性樹脂膜硬化，形成作為表面保護層 8 之膜。該表面保護層 8 保護第 1 導體層 3 以及第 2 導體層 7 免受來自外部之應力、 α 射線等，所得之半導體裝置 500 之可靠性優異。

另外，於上述實施形態中表示了具有 2 層佈線結構之半導體裝置的製造方法，於形成 3 層或 3 層以上之多層佈線結構之情形時，可重複進行上述步驟而形成各層。即，藉由重複進行形成層間絕緣膜 4 之各步驟、以及形成表面保護層 8 之各步驟，可形成多層圖案。而且，於上述例中，不僅僅是表面保護層 8，層間絕緣膜 4 亦可使用本發明之正型感光性樹脂組成物而形成。

[電子零件]

其次，對本發明之電子零件加以說明。本發明之電子零件具有以上述的製造方法所形成之光阻圖案作為層間絕緣膜或者表面保護層。具體而言，上述光阻圖案可作為半導體裝置之表面保護層或層間絕緣膜、多層佈線板之層間

絕緣膜等而使用。本發明之電子零件除具有使用上述正型感光性樹脂組成物而形成之表面保護層或層間絕緣膜以外並無特別之限制，可以設為各種結構。

而且，上述正型感光性樹脂組成物之應力緩和性、接著性等亦優異，因此可作為近年開發之各種結構之封裝（package）中之各種結構材料（structural material）而使用。圖 6 以及圖 7 中表示此種半導體裝置之一例的剖面結構。

圖 6 是表示作為半導體裝置之一實施形態的佈線結構的概略剖面圖。圖 6 中所示之半導體裝置 600 包含：矽晶片 23；層間絕緣膜 11，設置於矽晶片 23 之其中一面側；Al 佈線層 12，形成於層間絕緣膜 11 上，且具有包含墊部 15 之圖案；絕緣層 13（例如 P-SiN 層）以及表面保護層 14，於墊部 15 上形成開口且依序積層於層間絕緣膜 11 以及 Al 佈線層 12 上；島狀之核心 18，於表面保護層 14 上配置於開口附近；重新佈線層 16，以於絕緣層 13 以及表面保護層 14 之開口內與墊部 15 相接且與核心 18 之與表面保護層 14 相反之側的面相接之方式於表面保護層 14 上延伸。另外，半導體裝置 600 亦包含：覆蓋層 19，覆蓋表面保護層 14、核心 18 以及重新佈線層 16 而被形成，且於核心 18 上之重新佈線層 16 之部分形成有開口；導電性球 17，於覆蓋層 19 之開口將位障金屬 20 挾持於其之間而與重新佈線層 16 連接；軸環 21，保持導電性球；底部填充物 22，設置於導電性球 17 周圍之覆蓋層 19 上。導電性球

17 作為外部連接端子使用，可由焊錫、金等而形成。底部填充物 22 是用以於封裝半導體裝置 600 時緩和應力而設置的。

圖 7 是表示作為半導體裝置之一實施形態的佈線結構的概略剖面圖。於圖 7 之半導體裝置 700 中，於矽晶片 23 上形成有 Al 佈線層（未圖示）以及 Al 佈線層之墊部 15，於其上部形成有絕緣層 13，進一步形成有構件之表面保護層 14。於墊部 15 上形成有重新佈線層 16，該重新佈線層 16 延伸至與導電性球 17 之連接部 24 的上部。另外，於表面保護層 14 之上形成有覆蓋層 19。重新佈線層 16 經由位障金屬 20 而與導電性球 17 連接。

於圖 6、圖 7 之半導體裝置中，上述正型感光性樹脂組成物不僅可作為用以形成層間絕緣層 11 或表面保護層 14 之材料而使用，而且可作為用以形成覆蓋層 19、核心 18、軸環 21、底部填充物 22 等之材料而使用。使用上述正型感光性樹脂組成物之硬化體與 Al 佈線層 12 或重新佈線層 16 等金屬層或密封劑等之接著性優異，應力緩和效果亦較高，因此於表面保護層 14、覆蓋層 19、核心 18、焊錫等軸環 21、於倒裝晶片等中使用之底部填充物 22 等中使用有該硬化體的半導體裝置變得可靠性極其優異。

本發明之正型感光性樹脂組成物特別適合於圖 6 以及圖 7 之具有重新佈線層 16 之半導體裝置的表面保護層 14 及/或覆蓋層 19 中使用。

所述表面保護層或者所述覆蓋層之膜厚較好的是 3

$\mu\text{m}\sim 20\ \mu\text{m}$ ，更好的是 $5\ \mu\text{m}\sim 15\ \mu\text{m}$ 。

如上所述，藉由使用上述正型感光性樹脂組成物，可於先前必須大於等於 300°C 之上述加熱處理步驟中，使用小於等於 200°C 之低溫加熱進行硬化。於所述加熱處理步驟中，加熱溫度較好的是 $100^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ ，更好的是 $150^\circ\text{C}\sim 200^\circ\text{C}$ 。另外，本發明之正型感光性樹脂組成物於感光性聚醯亞胺等中所見之加熱處理步驟中之體積收縮（硬化收縮）較小，因此可防止尺寸精度降低。正型感光性樹脂組成物之硬化膜具有較高之玻璃轉移溫度。因此，成為耐熱性優異之表面保護層或者覆蓋層。其結果可良率較好地以高產率獲得可靠性優異之半導體裝置等電子零件。

以上，對本發明之較合適的實施形態進行了說明，但本發明並不受其限制。

實施例

於以下，基於實施例對本發明加以具體之說明，但本發明並不限定於此。

[實施例 1～實施例 12、比較例 1～比較例 3]

以下例示實施例 1～實施例 12、比較例 1～比較例 3 中所使用之材料。

[(A) 成分]

A1：甲酚酚醛清漆樹脂（甲酚/甲醛酚醛清漆樹脂、間甲酚/對甲酚（莫耳比）=60/40、聚苯乙烯換算重量平均分子量=12,000、旭有機材工業公司製造、商品名「EP4020G」）

A2：4-羥基苯乙烯/甲基丙烯酸甲酯=50/50（莫耳比）之共聚物（聚苯乙烯換算重量平均分子量=10000、丸善石油化學公司製造、商品名「MARUKA LYNCUR CMM」）

A3：以如下之合成例 1 之方式合成 A3。

合成例 1：經具有碳數為 4~100 之不飽和羥基之化合物改性之酚樹脂的合成

將苯酚 100 重量份、亞麻仁油 43 重量份以及三氟甲磺酸 0.1 重量份加以混合，於 120°C 下攪拌 2 小時，獲得植物油改性苯酚衍生物 (a)。接著，將植物油改性苯酚衍生物 (a) 130 g、三聚甲醛 16.3 g 以及草酸 1.0 g 加以混合，於 90°C 下攪拌 3 小時。接著，升溫至 120°C，於減壓下攪拌 3 小時後，於反應液中添加琥珀酸酐 29 g 以及三乙胺 0.3 g，於大氣壓下、100°C 下攪拌 1 小時。將反應液冷卻至室溫，獲得作為反應產物之經具有碳數為 4~100 之不飽和羥基之化合物改性之酚樹脂（以下稱為「A3」）（酸值：120 mgKOH/g）。該 A3 之由 GPC 法之標準聚苯乙烯換算而求出之重量平均分子量約為 25,000。

比較合成例 1：未具有酚性羥基之鹼溶性樹脂（A4）之合成

於具有攪拌機以及溫度計之 0.5 升燒瓶中，放入 4,4'-二氨基二苯基醚 4.00 g，溶解於經充分脫水之 N,N-二甲基乙醯胺 16.68 g 中，然後緩緩添加 2,2-雙(3,4-二羧基苯基)-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷二酐 8.88 g。然後於室溫（25°C）下攪拌 24 小時，獲得聚醯胺酸（聚醯亞胺前驅物）（以下

稱為「A4」)之溶液。

[(B)成分]

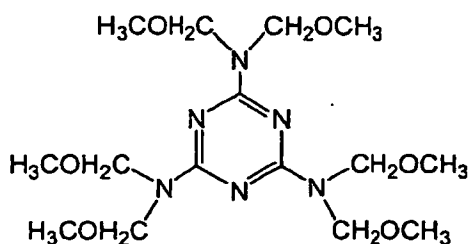
B1：1,1-雙(4-羥基苯基)-1-[4-{1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基}苯基]乙烷之 1-萘醌-2-二疊氮基-5-磺酸酯(酯化率約為 90%、AZ ELECTRONIC MATERIALS 公司製造、商品名「TPPA528」)

B2：三(4-羥基苯基)甲烷之 1-萘醌-2-二疊氮基-5-磺酸酯(酯化率約為 95%)

[(C)成分]

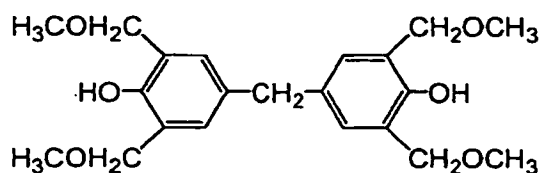
C1：六(甲氧基甲基)三聚氰胺(SANWA CHEMICAL CO., LTD.製造、商品名「NIKALAC MW-30HM」、下述結構式所表示之化合物)

[化 14]



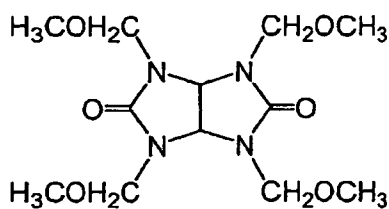
C2：1,1-雙{3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥基苯基}甲烷(本州化學工業公司製造、商品名「TMOM-pp-BPF」、下述結構式所表示之化合物)

[化 15]



C3 : N,N',N'',N'''-四(甲氧基甲基)甘脲 (SANWA CHEMICAL CO., LTD. 製造、商品名「NIKALAC MX-270」、下述結構式所表示之化合物)

[化 16]



[(D) 成分]

合成例 2：丙烯酸系樹脂 D1 之合成

於具有攪拌機、氮氣導入管以及溫度計之 500 ml 三口燒瓶中稱取甲苯 75 g、異丙醇 (IPA) 75 g，添加另外稱取的丙烯酸丁酯 (BA) 85 g、丙烯酸月桂酯 (DDA) 24 g、丙烯酸 (AA) 14 g 以及甲基丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基酯 (商品名：FA-717MM、日立化成工業股份有限公司製造) 7.9 g 之聚合性單體以及偶氮雙異丁腈 (azobisisobutyronitrile, AIBN) 0.13 g。一面於室溫下以約 270 rpm 之攪拌轉速進行攪拌，一面以 400 ml/min 之流量流通氮氣 30 分鐘，除去溶氧 (dissolved oxygen)。然後停止氮氣之流入，密閉燒瓶，於恆溫水槽中以約 25 分鐘升溫至 65°C。保持該溫度 14 小時而進行聚合反應，獲得丙烯酸系樹脂 D1。此時之聚合率為 98%。

而且，該 A3 之由 GPC 法之標準聚苯乙烯換算所求得之重量平均分子量 (MW) 約為 36,000。

合成例 3~合成例 5：丙烯酸系樹脂 D2~丙烯酸系樹脂 D4 之合成

除使用表 1 中所示之聚合性單體以外，以與合成例 2 相同之方式分別合成丙烯酸系樹脂 D2~丙烯酸系樹脂 D4。將合成之丙烯酸系樹脂 D2~丙烯酸系樹脂 D4 之重量平均分子量示於表 1 中。

[表 1]

聚合性單體	D1	D2	D3	D4
FA-711MM	7.9 g (35 mmol)	11 g (50 mmol)	0.56 g (2.5 mmol)	2.3 g (10 mmol)
FA-711HA	—	—	0.74 g (3.5 mmol)	3.0 g (14 mmol)
BA	85 g (670 mmol)	90 g (700 mmol)	86 g (680 mmol)	84 g (660 mmol)
DDA	24 g (100 mmol)	24 g (100 mmol)	—	—
AA	14 g (200 mmol)	14 g (200 mmol)	14 g (200 mmol)	14 g (200 mmol)
X-22-2475	—	—	15 g (36 mmol)	15 g (36 mmol)
重量平均分子量	36,000	30,000	20,000	23,000

FA-771MM：甲基丙烯酸-1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基酯
[1,1,2,6,6-pentamethylpiperidine-4-yl methacrylate] (日立化成工業股份有限公司製造)

FA-712HM：甲基丙烯酸-2,2,6,6-四甲基哌啶-4-基酯
(日立化成工業股份有限公司製造)

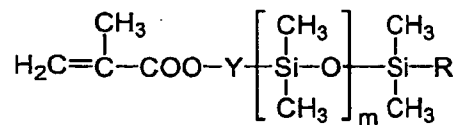
BA：丙烯酸正丁酯

DDA：丙烯酸月桂酯

AA：丙烯酸

X-22-2475：甲基丙烯醯基改性聚矽氧油（官能基當量：420 g/mol、信越化學工業股份有限公司製造、下述結構式所表示之化合物）

[化 17]



（於上述式中，Y 表示 2 價有機基，R 表示一價有機基，m 為 1~10 之整數。）

表 1 中之 X-22-2475 之莫耳數是根據官能基當量而算出的。

[正型感光性樹脂組成物之製備]

以表 2 中所示之重量調配 (A) 成分~(D) 成分，並調配乳酸乙酯 120 g 作為 (E) 成分、以及脲丙基三乙氧基矽烷之 50% 甲醇溶液 2 g 作為偶合劑，用 3 μm 孔之鐵氟龍（註冊商標）過濾器對其進行加壓過濾，製備實施例 1~實施例 12 以及比較例 1~比較例 3 之正型感光性樹脂組成物。

[正型感光性樹脂組成物之評價]

（感光特性：殘膜率、感度、解像度）

將實施例 1~實施例 12 以及比較例 1~比較例 3 中所

得之正型感光性樹脂組成物旋塗於矽基板上，於 120°C 下加熱 3 分鐘，形成膜厚為 11 μm ~13 μm 之塗膜。接著，使用 i-光線步進機（佳能股份有限公司製造、商品名「FPA-3000iW」），經由遮罩以 i-光線（365 nm）進行縮小投影曝光。於曝光後，使用氫氧化四甲基銨（TMAH）之 2.38% 水溶液進行顯影。顯影後之殘膜厚為初始膜厚之 80%~99% 左右。其後，以水進行沖洗，求出圖案形成所必需的最小曝光量以及開口之正方形洞圖案中最小圖案的大小。將最小曝光量作為感度之指標，將開口之正方形洞圖案中最小圖案的大小作為解像度之指標。將結果示於表 3 中。

另外，殘膜率利用下式算出。

$$\text{殘膜率 (\%)} = (\text{顯影後之塗膜的膜厚} / \text{顯影前之塗膜的膜厚}) \times 100$$

（硬化收縮率）

將實施例 1~實施例 12 以及比較例 1~比較例 3 中所得之正型感光性樹脂組成物旋塗於矽基板上，於 120°C 下加熱 3 分鐘，形成膜厚約為 12 μm ~14 μm 之塗膜。然後使用近接式曝光機（佳能股份有限公司製造、商品名「PLA-600FA」），經由遮罩以全波長對所述之塗膜進行曝光。於曝光後，使用 TMAH 之 2.38% 水溶液進行顯影，獲得 10 mm 寬之矩形圖案。然後使用以下之 (i) 或者 (ii) 之方法對矩形圖案進行加熱處理（硬化），獲得膜厚約為 10 μm 之硬化膜。另外，將硬化條件以及硬化前後之膜

厚之硬化收縮率 ($= [1 - (\text{硬化後之膜厚} / \text{硬化前之膜厚})] \times 100$) [%] 示於表 3 中。

(i) 使用垂直式擴散爐 (Koyo Thermo Systems Co., Ltd. 製造、商品名「 μ -TF」)，於氮氣中，於溫度為 175 °C (升溫時間為 1.5 小時) 對塗膜進行 2 小時之加熱處理。

(ii) 使用頻率可變型微波硬化爐 (Lambda Technology Ltd. 製造、商品名「Microcure2100」)，以微波輸出功率為 450 W、微波頻率為 5.9 GHz~7.0 GHz、溫度為 165 °C (升溫時間為 5 分鐘) 下進行 2 小時之加熱處理。

(硬化膜物性：T_g、斷裂伸長率、彈性模數)

將以與上述硬化收縮率之評價相同之方法所得之膜厚約為 10 μ m 之硬化膜自矽基板剝離，以精工電子公司製造之「TMA/SS600」測定剝離之膜的玻璃轉移溫度 (T_g)。於測定時，試樣之寬度為 2 mm、膜厚為 9 μ m~11 μ m，夾盤間距為 10 mm。荷重為 10 g，升溫速度為 5 °C/min。而且，使用島津製作所公司製造之「自動立體測圖儀 AGS-H100N」測定硬化膜之斷裂伸長率 (EL) 以及彈性模數 (YM)。試樣之寬度為 10 mm、膜厚為 9 μ m~11 μ m，夾盤間距為 20 mm。拉伸速度為 5 mm/min，測定溫度為室溫 (20 °C~25 °C) 左右。將於相同條件下所得之自硬化膜所得之 5 條或 5 條以上之試片的測定值之平均值作為「斷裂伸長率 (EL)」以及「彈性模數 (YM)」。將測定之 T_g、EL 以及 YM 示於表 3 中。較好的是 T_g 較高，較好的是斷裂伸長率較大，且較好的是彈性模數較小。

(殘留應力)

將實施例 1~實施例 12 以及比較例 1~比較例 3 中所
得之正型感光性樹脂組成物旋塗於 5 吋矽基板上，於 120
°C 下加熱 3 分鐘，形成膜厚約為 11 μm 之塗膜。以上述
(i) 或者 (ii) 之方法硬化基板上之塗膜。使用 Tencor 公
司製造之應力測定裝置 (FLX-2320 型) 測定硬化基板之殘
留應力。測定溫度為 23°C。將其結果於表 3 中。殘留應力
越小越好。

(相對介電係數)

將實施例 1~實施例 12 以及比較例 1~比較例 3 中所
得之正型感光性樹脂組成物旋塗於低電阻矽基板上，於
120°C 下加熱 3 分鐘，形成膜厚約為 11 μm 之塗膜。使用
上述 (i) 或者 (ii) 之方法對基板上之塗膜進行硬化。接
著，使用真空蒸鍍裝置於硬化膜上製成直徑為 2 mm 之鋁
電極。其次，使用於橫河電極公司製造之 LF Impedance
Analyzer HP4192A 上連接有介電體橫河電極公司製造之
Test Fixture HP16451 的測定裝置，測定鋁電極與矽基板之
間的充電容量 (charge capacity)。測定環境為室溫 (20
°C~25°C)、濕度 40~50%RH、測定頻率為 10 kHz、偏
壓 (bias voltage) 為 -35 V。由測定之電極之充電容量值與
電極附近之膜厚值而求出硬化膜之相對介電係數。將其結
果於表 3 中。相對介電係數越小越好。

(黏著性)

將實施例 1~實施例 12 以及比較例 1~比較例 3 中所

得之正型感光性樹脂組成物旋塗於基板（於矽基板上濺鍍形成 TiN 後，進一步於該 TiN 上濺鍍形成銅而成之基板）上，於 120°C 下加熱 3 分鐘，形成膜厚約為 12 μm ~14 μm 之塗膜。使用上述 (i) 或者 (ii) 之方法對該塗膜進行硬化，獲得膜厚約 10 μm 之硬化膜。將該硬化膜與基板一起切斷為小片，經由環氧樹脂層而將鋁製凸塊與硬化膜接合。其次，拉伸凸塊，測定剝離時之荷重。將其結果於表 3 中。黏著性越小越好。

（耐熱衝擊性）

將實施例 1~實施例 12 以及比較例 1~比較例 3 中所得之正型感光性樹脂組成物旋塗於形成了重新佈線之基板上，於 120°C 下加熱 3 分鐘，形成膜厚約為 20 μm 之塗膜。使用近接式曝光機（佳能股份有限公司製造、商品名「PLA-600FA」），經由遮罩以全波長對該塗膜進行曝光（800 mJ/cm^2 ）。於曝光後，以 TMAH 之 2.38% 水溶液進行顯影，用上述 (i) 或者 (ii) 之方法對形成了 200 μm 見方之通孔（via hole）的該塗膜進行硬化，製成覆蓋膜。於開口部分形成底層位障金屬後，撞擊焊錫球而製作具有與圖 7 所示之半導體裝置相同之佈線結構的測試零件。進一步對測試零件進行封裝及密封，獲得測試樣品。實施測試樣品之溫度循環試驗（-55°C~125°C、2000 循環），以目視觀察有無龜裂、剝落等不良現象，以如下之評價標準進行評價。將其結果於表 3 中。

a：即使是 2000 循環亦無龜裂或剝落等不良現象

b：1000 循環後無龜裂或剝落等不良現象，但 2000 循環後產生龜裂或剝落等不良現象

c：1000 循環後產生龜裂或剝落等不良現象

[表 2]

成分	材料	實施例												比較例			
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
(A)	A1	100	100	100	100	—	—	85	100	100	100	100	100	100	100	85	—
	A2	—	—	—	—	100	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	A3	—	—	—	—	—	100	15	—	—	—	—	—	—	—	15	—
A4		—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	100
(B)	B1	15	15	15	15	15	15	15	—	15	15	15	15	15	15	15	15
	B2	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—	—
(C)	C1	15	15	15	15	15	15	15	15	—	—	15	15	15	15	15	15
	C2	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—	—
	C3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	15	—	—	—	—	—	—
(D)	D1	10	—	—	—	10	10	10	10	10	10	5	20	—	—	10	—
	D2	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	D3	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	D4	—	—	—	10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

於表 2 中，數值表示調配量（單位：g）。

[表 3]

特性	實施例												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	
殘膜率 (%)	97	93	96	95	90	89	95	91	90	92	95	95	93	94	80	
感度 (mJ/cm ²)	340	350	300	310	450	380	330	420	300	380	400	310	500	500	800	
解像度 (μm)	8	8	8	8	8	10	8	10	10	10	8	10	8	10	30	
硬化條件	i	ii	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	i	
硬化收縮率 (%)	12	12	11	12	11	13	15	12	13	10	12	15	10	14	15	20
Tg (°C)	193	192	191	190	190	185	177	190	192	195	189	190	180	不能 測定	190	180
斷裂伸長率 (%)	19	18	15	18	15	10	25	22	14	11	12	10	23	1	10	20
彈性模數 (GPa)	2.0	2.1	2.2	2.0	2.1	2.3	2.0	2.0	2.3	2.5	2.5	2.5	2.0	3.5	2.9	3.5
殘留應力 (MPa)	21	18	23	20	22	24	18	19	22	23	23	24	17	30	25	30
相對介電係數 (-)	3.5	3.4	3.6	3.4	3.6	2.9	3.7	3.6	3.5	3.7	3.5	3.4	3.8	3.4	3.5	4.0
黏著性 (Kgf/cm ²) *	500	510	480	460	430	420	470	480	450	440	460	410	510	380	450	390
耐熱衝擊性	a	a	b	a	b	b	a	a	b	b	b	b	a	c	b	b

* : (1 Kgf/cm²=0.1 MPa)

如表 3 所明示那樣，可知實施例 1~實施例 12 之正型感光性樹脂組成物之感度非常高。而且，由實施例 1~實施例 12 之正型感光性樹脂組成物所形成之硬化膜均顯示出 15%或 15%以下之較低之收縮率。而且，實施例 1~實施例 12 之正型感光性樹脂組成物即使於 175°C 下硬化亦顯示出良好之 Tg 以及斷裂伸長率。而且，於實施例 1 之正型感光性樹脂組成物中，可確認於 165°C 下進行微波硬化（硬化條件 ii）之情形時，顯示出與在 175°C 下進行熱硬化（硬化條件 i）之情形時大致同等之 Tg 以及斷裂伸長率，可於更低溫下硬化。

另外，實施例 1~實施例 12 之正型感光性樹脂組成物

之硬化膜的彈性模數為 2.5 GPa 或 2.5 GPa 以下之低彈性模數。於硬化膜之彈性模數較低之情形時，存在形成了硬化膜之基板的殘留應力變低之傾向。如表 3 所明示那樣，形成了實施例 1～實施例 12 之正型感光性樹脂組成物之硬化膜的基板之殘留應力低至 25 MPa 或 25 MPa 以下。

其次，如表 3 所明示那樣，(A) 成分使用了作為 (A2) 成分之聚(羥基苯乙烯)之實施例 5 的正型感光性樹脂組成物之硬化膜的相對介電係數為小於等於 3 而良好。另外，自 Stud Pull 試驗與溫度循環試驗之結果可知：實施例 1～實施例 12 之正型感光性樹脂組成物之硬化膜對於銅之黏著性亦優異 (450 kgf/cm² 或 450 kgf/cm² 以上)。另外，耐熱衝擊性亦高，因此於溫度循環試驗後之測試樣品中並不產生龜裂或剝落等不良現象。

另一方面，不含 (D) 成分之比較例 1～比較例 2 的正型感光性樹脂組成物雖然解像度較高，但感度低至大於等於 500 mJ/cm²。而且，比較例 1 之正型感光性樹脂組成物的硬化膜之斷裂伸長率低至 1%，較脆，因此無法測定 Tg。而且，硬化膜之彈性模數較高，因此殘留應力變高。另外，光阻圖案對於銅之黏著性及耐熱衝擊性亦較低。

而且，(A) 成分使用作為無酚性羥基之鹼溶性樹脂的聚醯胺酸 (聚醯亞胺前驅物) 的比較例 1～比較例 3 的正型感光性樹脂組成物之感度、解像度以及黏著性較低。

[實施例 13～實施例 27]

<正型感光性樹脂組成物之製備>

(A) 準備 A1 及 A3 作為具有酚性羥基之鹼溶性樹脂。

A1：甲酚酚醛清漆樹脂（甲酚/甲醛酚醛清漆樹脂、間甲酚/對甲酚（莫耳比）=60/40、聚苯乙烯換算重量平均分子量 = 13000、旭有機材工業公司製造、商品名「EP4020G」）

A3：由合成例 1 所得之經具有碳數為 4~100 之不飽和羥基之化合物改性之酚樹脂

(B) 準備 B1 作為可由光而生成酸之化合物。

B1：1,1-雙(4-羥基苯基)-1-[4-{1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基}苯基]乙烷之 1-萘醌-2-二疊氮基-5-磺酸酯（酯化率約為 90%、AZ ELECTRONIC MATERIALS 公司製造、商品名「TPPA528」）

(C) 準備 C1~C3 作為熱交聯劑。

C1：六(甲氧基甲基)三聚氰胺（SANWA CHEMICAL CO., LTD. 製造、商品名「NIKALAC MW-30HM」）

C2：1,1-雙{3,5-雙(甲氧基甲基)-4-羥基苯基}甲烷（本州化學工業公司製造、商品名「TMOM-pp-BPF」）

C3：N,N',N'',N'''-四(甲氧基甲基)甘脲（SANWA CHEMICAL CO., LTD. 製造、商品名「NIKALAC MX-270」）

(D) 準備 D1 以及 D3 作為丙烯酸系樹脂。

D1：由合成例 2 所得之丙烯酸系樹脂 D1

D3：由合成例 4 所得之丙烯酸系樹脂 D3

(E) 準備 E1~E4 之可由於熱而產生酸之化合物作為成分。

E1：甲基硫酸三甲基銻（TSMS、Fluorochem 公司製造）

E2：三氟甲磺酸三對甲苯基銻（TSTMS、東京化成工業股份有限公司製造）

E3：三氟甲磺酸三甲基銻（MES、日立化成公司製造）

E4：對甲苯磺酸吡啶鎊（PTS、綠化學公司製造）

準備溶劑乳酸乙酯作為溶劑成分。

[正型感光性樹脂組成物之製備]

將（A）成分～（E）成分按照表 4、表 5 中所示之比例進行調配，進一步調配脲丙基三乙氧基矽烷之 50% 甲醇溶液 2 重量份作為偶合劑（接著助劑）。使用 3 μm 孔之鐵氟龍（註冊商標）過濾器對該溶液進行加壓過濾，製備實施例 13～實施例 23 之正型感光性樹脂組成物之溶液。表 4 中所示之各成分的配比之單位為重量份。

而且，並不使用（E）成分而將（A）成分～（D）成分按照表 5 中所示之比例進行調配，進一步調配脲丙基三乙氧基矽烷之 50% 甲醇溶液 2 重量份作為偶合劑（接著助劑）。使用 3 μm 孔之鐵氟龍（註冊商標）過濾器對該溶液進行加壓過濾，製備實施例 24～實施例 25 之正型感光性樹脂組成物之溶液。表 5 中所示之各成分的配比之單位為重量份。

[表 4]

成分		實施例						
		13	14	15	16	17	18	19
(A)	A1	80	80	80	80	80	80	80
	A3	20	20	20	20	20	20	20
(B)	B1	10	10	10	10	10	10	10
(C)	C1	10	10	10	10	10	10	10
	C2	—	—	—	—	—	—	—
	C3	—	—	—	—	—	—	—
(D)	D1	10	10	10	—	—	—	10
	D3	—	—	—	10	10	10	—
(E)	E1	3	—	—	2	2	1	—
	E2	—	3	—	—	—	—	—
	E3	—	—	3	—	—	—	—
	E4	—	—	—	—	—	—	3

[表 5]

成分		實施例							
		20	21	22	23	24	25	26	27
(A)	A1	80	80	80	80	80	80	80	80
	A3	20	20	20	20	20	20	20	20
(B)	B1	10	10	10	10	10	10	10	10
(C)	C1	—	—	—	—	10	10	10	10
	C2	10	10	10	—	—	—	—	—
	C3	—	—	—	10	—	—	—	—
(D)	D1	—	—	—	10	10	—	10	10
	D3	10	10	10	—	—	10	—	—
(E)	E1	3	—	—	3	—	—	0.4	0.25
	E2	—	3	—	—	—	—	—	—
	E3	—	—	3	—	—	—	—	—
	E4	—	—	—	—	—	—	—	—

[感光性樹脂組成物之評價]

使用上述實施例 13~實施例 27 中所得之感光性樹脂

組成物之溶液，以如下所示之方法進行圖案熔融之評價。將其結果示於表 6。

(圖案熔融)

經由解像度評價遮罩而照射 1000 mJ/cm^2 之後，以 2.38%TMAH 水溶液進行顯影。藉由加熱板對顯影後之圖案進行 $100^\circ\text{C}/5 \text{ min}$ 、 $120^\circ\text{C}/5 \text{ min}$ 、 $150^\circ\text{C}/5 \text{ min}$ 之加熱，對圖案之 $40 \mu\text{m}$ 之方形之形狀加以比較。

圖 8 是顯影後之圖案的模式剖面圖，圖 9 是硬化後之圖案的模式剖面圖。於圖 8、圖 9 中、101 表示 Si 晶圓，102 表示感光性樹脂組成物層，103 表示由感光性樹脂組成物之硬化物所形成之層。於本試驗中，對顯影後之圖案直徑 d_1 與硬化後之圖案直徑 d_2 加以比較，將圖案直徑之變化定義為下述式：

圖案直徑之變化 = $|\text{硬化後之圖案直徑} - \text{顯影後之圖案直徑}| / \text{顯影後之圖案直徑}$

，依照以下之評價標準進行評價。將其結果示於表 6。

A：0%~10%

B：11%~20%

C：21%~30%

D：31%或 31%以上

(顯影後殘膜率)

經由解像度評價遮罩照射 1000 mJ/cm^2 之後，以 2.38%TMAH 水溶液進行顯影，對未曝光部之顯影前與顯影後之膜厚加以比較，將顯影後殘膜率定義為下述式：

顯影後殘膜率 = 顯影後之未曝光部膜厚 / 顯影前膜厚
(塗佈膜厚)

，依照以下之評價標準進行評價。

A：0.95~1.0

B：0.90~0.94

C：0.80~0.89

D：0.79 或 0.79 以下

(硬化膜物性：Tg、斷裂伸長率、彈性模數)

將實施例 13~27 中所得之正型感光性樹脂組成物旋塗於矽基板上，於 120°C 下加熱 3 分鐘，形成膜厚約為 12 μm ~14 μm 之塗膜。然後使用近接式曝光機 (佳能股份有限公司製造、商品名「PLA-600FA」)，經由遮罩以全波長對所述之塗膜進行曝光。曝光後，使用 TMAH 之 2.38% 水溶液進行顯影，獲得 10 mm 寬之矩形圖案。然後，對於矩形圖案，使用垂直式擴散爐 (Koyo Thermo Systems Co., Ltd. 製造、商品名「 μ -TF」)，於氮氣中、溫度為 175°C (升溫時間為 1.5 小時) 對塗膜進行 2 小時之加熱處理 (硬化)，獲得膜厚約為 10 μm 之硬化膜。

將上述方法中所獲得之膜厚約為 10 μm 之硬化膜自矽基板剝離，以精工電子公司製造之「TMA/SS600」測定剝離之膜的玻璃轉移溫度 (Tg)。於測定時，試樣之寬度為 2 mm，膜厚為 9 μm ~11 μm ，夾盤間距為 10 mm。荷重為 10 g，升溫速度為 5°C/min。而且，使用島津製作所公司製造之「自動立體測圖儀 AGS-H100N」測定硬化膜

之斷裂伸長率 (EL) 以及彈性模數 (YM)。試樣之寬度為 10 mm、膜厚為 9 μm ~11 μm ，夾盤間距為 20 mm。拉伸速度為 5 mm/min，測定溫度為室溫 (20°C~25°C) 左右。將於相同條件下所得之自硬化膜所得之 5 條或 5 條以上試片的測定值之平均值作為「斷裂伸長率 (EL)」以及「彈性模數 (YM)」。將測定之 Tg、EL 以及 YM 示於表 6 中。

[表 6]

	曝光量 (mJ/cm ²)	顯影後殘 膜率	圖案熔融	Tg (°C)	EL (%)	YM (GPa)
實施例 13	1000	A	A	202	8	2.7
實施例 14	1000	B	B	200	10	2.7
實施例 15	1000	B	B	190	11	2.6
實施例 16	1000	A	A	194	17	2.1
實施例 17	1000	A	A	194	23	2.3
實施例 18	1000	A	A	196	27	2.3
實施例 19	1000	B	C	200	9	2.6
實施例 20	1000	B	A	200	7	2.3
實施例 21	1000	B	B	198	13	2.2
實施例 22	1000	B	B	194	10	2.3
實施例 23	1000	B	A	200	11	2.7
實施例 24	1000	B	D	189	10	2.6
實施例 25	1000	B	D	190	13	2.2
實施例 26	1000	A	C	193	18	2.5
實施例 27	1000	A	C	194	20	2.5

如表 6 所明示那樣，可知實施例 13~實施例 23、實施例 26 以及實施例 27 之正型感光性樹脂組成物抑制了圖案熔融。而且，可確認實施例 13~實施例 23、實施例 26 以及實施例 27 之正型感光性樹脂組成物即使添加了可由於

熱而產生酸之化合物，膜物性仍具有與實施例 24、實施例 25 中所示之未添加可由於熱而產生酸之化合物的材料同等之特性。

[產業之可利用性]

本發明之正型感光性樹脂組成物可用於搭載於電子元件上之半導體構件之表面保護層及層間絕緣膜、或者半導體封裝之重新佈線層之形成。

雖然本發明已以較佳實施例揭露如上，然其並非用以限定本發明，任何熟習此技藝者，在不脫離本發明之精神和範圍內，當可作些許之更動與潤飾，因此本發明之保護範圍當視後附之申請專利範圍所界定者為準。

【圖式簡單說明】

圖 1 是說明半導體裝置之製造步驟之一實施形態的概略剖面圖。

圖 2 是說明半導體裝置之製造步驟之一實施形態的概略剖面圖。

圖 3 是說明半導體裝置之製造步驟之一實施形態的概略剖面圖。

圖 4 是說明半導體裝置之製造步驟之一實施形態的概略剖面圖。

圖 5 是說明半導體裝置之製造步驟之一實施形態的概略剖面圖。

圖 6 是表示電子零件（半導體裝置）之一實施形態的概略剖面圖。

圖 7 是表示電子零件（半導體裝置）之一實施形態的概略剖面圖。

圖 8 是表示本發明之實施例之感光性樹脂組成物的顯影後之圖案的模式剖面圖。

圖 9 是表示本發明之實施例之感光性樹脂組成物的硬化後之圖案的模式剖面圖。

【主要元件符號說明】

- 1：半導體基板
- 2：保護膜
- 3：第 1 導體層
- 4：層間絕緣膜
- 5：感光性樹脂層
- 6A、6B、6C：窗部
- 7：第 2 導體層
- 8：表面保護層
- 11：層間絕緣膜
- 12：佈線層
- 12：底部填充物
- 13：絕緣層
- 14：表面保護層
- 15：墊部
- 16：重新佈線層
- 17：導電性球
- 18：核心

- 19：覆蓋層
- 20：位障金屬
- 21：軸環
- 22：底部填充物
- 23：矽晶片
- 24：連接部
- 100、200、300、400：構造物
- 101：Si 晶圓
- 102：感光性樹脂組成物層
- 103：由感光性樹脂組成物之硬化物所形成之層
- 500：半導體裝置
- 600：半導體裝置
- 700：半導體裝置
- d1：顯影後之圖案直徑
- d2：硬化後之圖案直徑

七、申請專利範圍：

1. 一種正型感光性樹脂組成物，含有：

具有酚性羥基之鹼溶性樹脂；

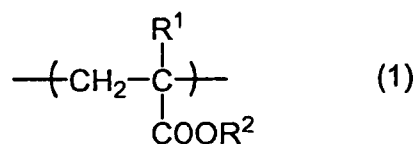
藉由光生成酸之化合物；

熱交聯劑；以及

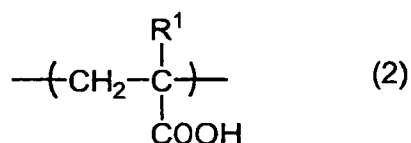
丙烯酸系樹脂，

所述丙烯酸系樹脂是具有下述通式(1)所表示之結構單元及下述通式(2)所表示之結構單元的丙烯酸系樹脂，

[化 1]



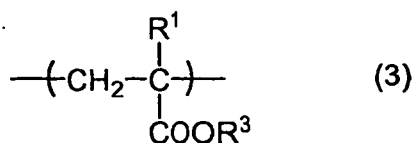
[化 2]



於通式(1)及通式(2)中， R^1 表示氫原子或甲基， R^2 表示碳數為4~20之烷基。

2. 如申請專利範圍第1項所述之正型感光性樹脂組成物，其中所述丙烯酸系樹脂更具有下述通式(3)所表示之結構單元，

[化 3]



於通式 (3) 中， R^1 表示氫原子或甲基， R^3 表示具有一級、二級或三級胺基之一價有機基。

3. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中所述具有酚性羥基之鹼溶性樹脂為酚樹脂。

4. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中所述具有酚性羥基之鹼溶性樹脂包含不具有不飽和烴基之酚樹脂、以及具有不飽和烴基之改性酚樹脂，

所述具有不飽和烴基之改性酚樹脂為經具有碳數為 4 ~100 之不飽和烴基之化合物改性之酚樹脂。

5. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中所述具有酚性羥基之鹼溶性樹脂包含不具有不飽和烴基之酚樹脂、以及具有不飽和烴基之改性酚樹脂，

所述不具有不飽和烴基之酚樹脂之重量 M_{A1} 與所述具有不飽和烴基之改性酚樹脂之重量 M_{A2} 的比 M_{A1}/M_{A2} 為 5/95~95/5。

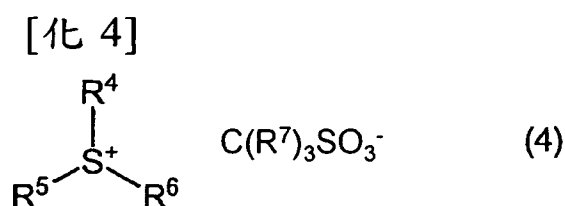
6. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中所述藉由光生成酸之化合物為鄰醌二疊氮化合物。

7. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中相對於所述具有酚性羥基之鹼溶性樹脂之含量 100 重量份，所述藉由光生成酸之化合物之含量為

3 重量份～100 重量份。

8. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之正型感光性樹脂組成物，更含有藉由熱生成酸之化合物。

9. 如申請專利範圍第 8 項所述之正型感光性樹脂組成物，其中所述藉由熱生成酸之化合物具有下述通式 (4) 所表示之結構，



於通式 (4) 中， R^4 、 R^5 以及 R^6 分別獨立地表示烷基或芳基， R^7 表示氫或氟。

10. 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之正型感光性樹脂組成物，更含有彈性體。

11. 一種光阻圖案的製造方法，包含：

對使用如申請專利範圍第 1 項至第 10 項中任一項所述之正型感光性樹脂組成物而形成之感光性樹脂膜進行曝光之步驟；

利用鹼水溶液對曝光後之所述感光性樹脂膜進行顯影而圖案化之步驟；以及

對圖案化之所述感光性樹脂膜進行加熱之步驟。

12. 如申請專利範圍第 11 項所述之光阻圖案的製造方法，其中包含將圖案化之所述感光性樹脂膜於 200°C 或小於 200°C 進行加熱之步驟。

13. 一種半導體裝置，包含由如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之光阻圖案的製造方法而形成之光阻圖案作為層間絕緣膜或者表面保護層。

14. 一種半導體裝置，包含由如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之光阻圖案的製造方法而形成之光阻圖案作為覆蓋層。

15. 一種半導體裝置，包含由如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之光阻圖案的製造方法而形成之光阻圖案作為重新佈線層用核心。

16. 一種半導體裝置，包含由如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之光阻圖案的製造方法而形成之光阻圖案作為用以保持作為外部連接端子之導電性球之軸環。

17. 一種半導體裝置，其包含由如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之光阻圖案的製造方法而形成之光阻圖案作為底部填充物。

18. 一種半導體裝置，包含由如申請專利範圍第 11 項或第 12 項所述之光阻圖案的製造方法而形成之光阻圖案作為重新佈線層用表面保護層及/或覆蓋層。

19. 一種電子元件，包含如申請專利範圍第 13 項至第 18 項中任一項所述之半導體裝置。

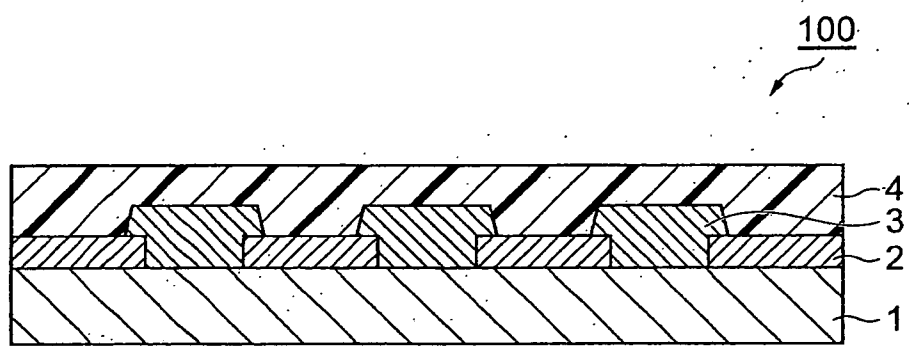


圖 1

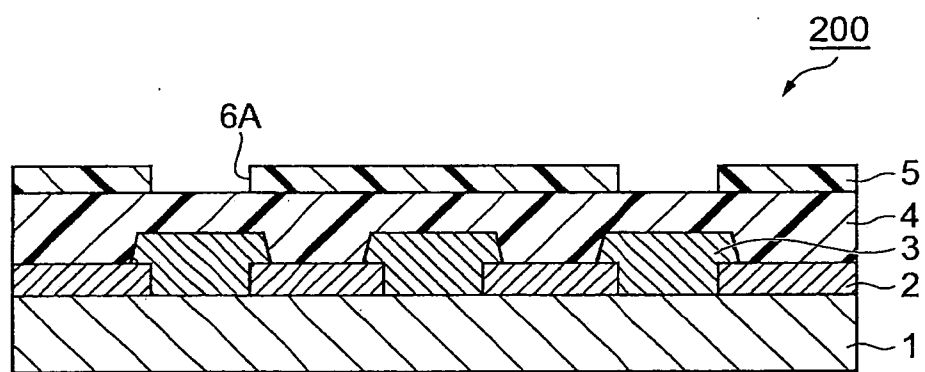


圖 2

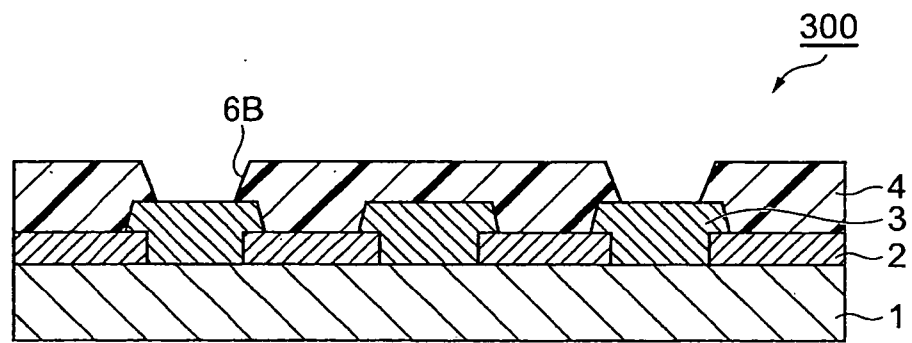


圖 3

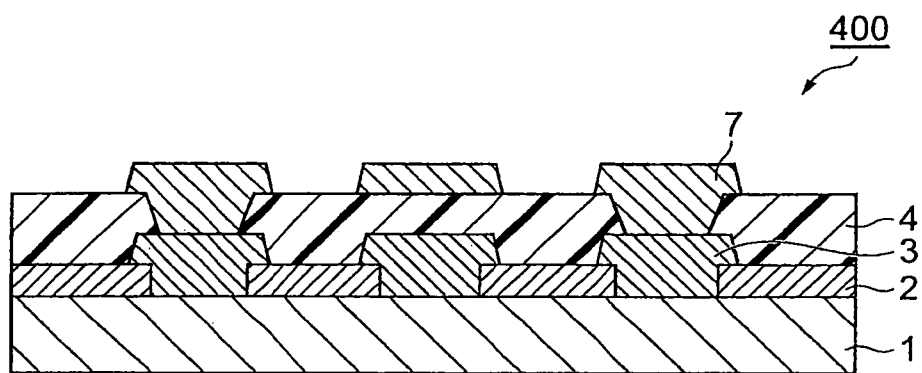


圖 4

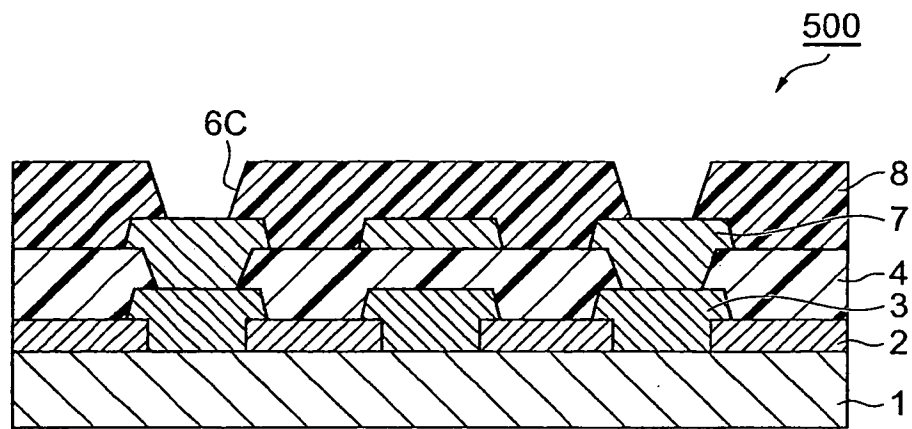


圖 5

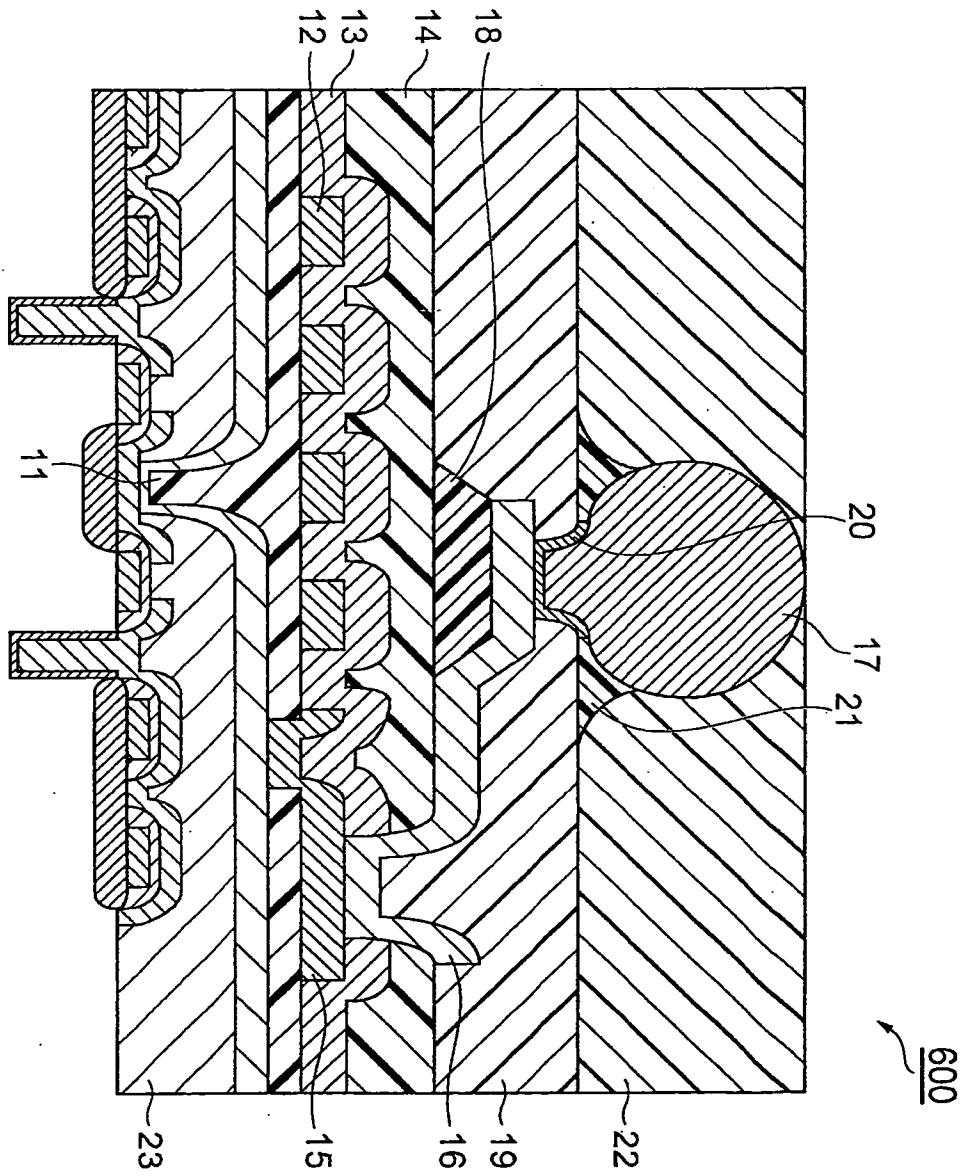


圖 6

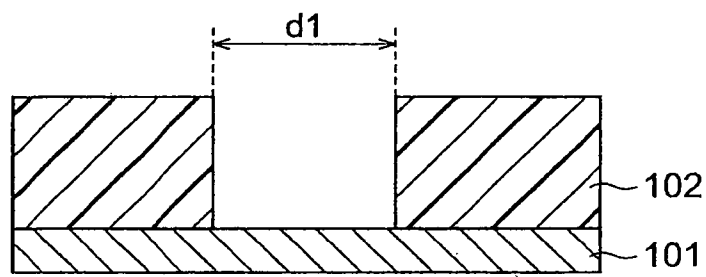


圖 8

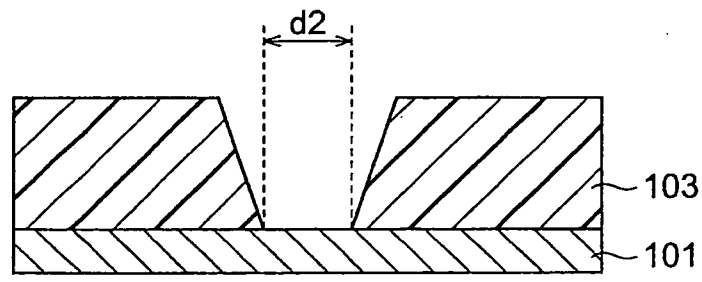


圖 9