



(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 I803009 B

(45)公告日：中華民國 112 (2023) 年 05 月 21 日

(21)申請案號：110137230

(22)申請日：中華民國 110 (2021) 年 10 月 06 日

(51)Int. Cl.：

G03F7/004 (2006.01)**G03F7/027 (2006.01)****G03F7/031 (2006.01)****G03F7/11 (2006.01)****G03F7/038 (2006.01)****H05K3/06 (2006.01)****H05K3/18 (2006.01)****H01L21/60 (2006.01)**

(30)優先權：2020/10/23 日本

2020-178027

(71)申請人：日商旭化成股份有限公司 (日本) ASAHI KASEI KABUSHIKI KAISHA (JP)
日本

(72)發明人：國松真一 KUNIMATSU, SHINICHI (JP)；小坂隼也 KOSAKA, JUNYA (JP)

(74)代理人：黃瑞賢

(56)參考文獻：

TW 200949433A

TW 201546547A

TW 201925250A

審查人員：黃珈菱

申請專利範圍項數：25 項 圖式數：3 共 53 頁

(54)名稱

感光性樹脂積層體

(57)摘要

本發明係提供一種感光性樹脂積層體，其包含支撐膜、及積層於上述支撐膜上之感光性樹脂層。上述感光性樹脂層係含有：30 質量%~70 質量%之鹼可溶性高分子、20 質量%~50 質量%之具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物、以及 0.01 質量%~20 質量%之光聚合起始劑。上述鹼可溶性高分子，係含有具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯作為共聚成分，且酸當量為 350 以上。上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以其總質量為基準，含有 50 質量%~100 質量%之丙烯酸酯單體，且雙鍵當量為 150 以上。上述感光性樹脂層之厚度係 30 μ m 以上。



I803009

【發明摘要】

【中文發明名稱】

感光性樹脂積層體

【中文】

本發明係提供一種感光性樹脂積層體，其包含支撐膜、及積層於上述支撐膜上之感光性樹脂層。上述感光性樹脂層係含有：30質量%~70質量%之鹼可溶性高分子、20質量%~50質量%之具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物、以及0.01質量%~20質量%之光聚合起始劑。上述鹼可溶性高分子，係含有具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯作為共聚成分，且酸當量為350以上。上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以其總質量為基準，含有50質量%~100質量%之丙烯酸酯單體，且雙鍵當量為150以上。上述感光性樹脂層之厚度係30 μ m以上。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

感光性樹脂積層體

【技術領域】

【0001】 本發明係關於一種感光性樹脂積層體。

【先前技術】

【0002】 一直以來，印刷配線板之製造、金屬之精密加工等係藉由光微影法製造。用於光微影法之感光性樹脂積層體，被分為將未曝光部溶解除去之負型、及將曝光部溶解除去之正型。

【0003】 簡單描述使用感光性樹脂積層體形成圖案之一般方法。首先，從感光性樹脂積層體剝離保護層。使用積層機，於覆銅積層板、濺鍍銅薄膜等基材上，按該基材、感光性樹脂層、及支撐體之順序積層感光性樹脂層及支撐體。經由具有期望之配線圖案之光罩，對感光性樹脂層進行曝光。從曝光後之積層體剝離支撐體，然後藉由顯影液將非曝光部或曝光部溶解或分散除去，藉此於基材上形成光阻圖案。將具備光阻圖案之基板供於鍍銅、鍍焊料等鍍處理，藉此可形成用於半導體等之凸塊(bump)。

【0004】 為了形成光阻圖案或半導體凸塊，已研究各種感光性樹脂積層體。例如，專利文獻1~7中已揭露一種感光性樹脂積層體，其具有含有特定之鹼可溶性高分子、光聚合性單體及光聚合性起始劑之感光性樹脂層。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

【0005】

〔專利文獻 1〕國際公開第 2009/078380 號

〔專利文獻 2〕日本特開 2011-227309 號公報

〔專利文獻 3〕國際公開第 2011/037182 號

〔專利文獻 4〕日本特開 2013-246387 號公報

〔專利文獻 5〕日本特開 2014-002285 號公報

〔專利文獻 6〕日本特開 2014-126701 號公報

〔專利文獻 7〕國際公開第 2019/088268 號

【發明內容】

〔發明所欲解決之技術問題〕

【0006】 近年來，要求配線微細化及高密度化，進而鍍工法作為金屬配線之形成法隨之擴展。以鍍工法形成之配線之形狀係取決於光阻圖案之形狀及厚度。鍍工法中，一般而言，使用具有厚膜之感光性樹脂層之感光性樹脂積層體，並要求高解析度、及感光性樹脂層有一部分未被除去而以錐狀殘留之現象(所謂「下擺張開」)的減少。

【0007】 若使用剝離液中之處理性差之感光性樹脂，則剝離後之硬化光阻不會溶解，而會以殘渣形式滯留於剝離液中。滯留之剝離殘渣，會引起剝離機之泵堵塞。因此，要求感光性樹脂之剝離液中之處理性(以下亦稱「剝離處理性」)。此外，用於除去硬化光阻圖案之剝離液，隨著除去的進行會消耗所含

有的成分。若使用成分消耗顯著之感光性樹脂，則若不提高剝離液建浴之頻率，便容易引起剝離殘渣等不良狀況，使生產力降低。因此，要求剝離液建浴之頻率減少(以下亦稱「剝離液疲勞性」。)。

【0008】 對於用於鍍工法之感光性樹脂，亦要求鍍處理時鍍潛入硬化光阻圖案之底部之現象(以下亦稱「鍍潛入」。)的減少。

【0009】 因此，本發明之目的在於提供一種感光性樹脂積層體，其可提升解析度、減少下擺張開、提升剝離液處理性及剝離液疲勞性、且可抑制鍍潛入。

〔技術手段〕

【0010】 以下項目，列舉本發明之實施態樣之例。

[1]

一種感光性樹脂積層體，其包含支撐膜、及積層於上述支撐膜上之感光性樹脂層，其特徵係，上述感光性樹脂層係含有：

- (A) 30 質量%~70 質量%之鹼可溶性高分子、
- (B) 20 質量%~50 質量%之具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物、以及
- (C) 0.01 質量%~20 質量%之光聚合起始劑；

上述鹼可溶性高分子，係含有具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯作為共聚成分，且酸當量為 350 以上；

上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，含有 50 質量%~100 質量%之丙烯酸酯單體，且雙鍵當量為 150 以上；

上述感光性樹脂層之厚度係 $30\mu\text{m}$ 以上。

[2]

如項目 1 所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子，係含有(甲基)丙烯酸苄酯作為共聚成分。

[3]

如項目 1 或 2 所述之感光性樹脂積層體，其中，將上述感光性樹脂層之膜厚設為 $T[\mu\text{m}]$ 、上述感光性樹脂層在波長 365nm 下之吸光度設為 A 時，滿足下式： $0 < A/T \leq 0.007$ 所示之關係。

[4]

如項目 1 至 3 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子，係含有 45 質量%~95 質量%之(甲基)丙烯酸苄酯作為共聚成分。

[5]

如項目 1 至 4 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子，係含有 50 質量%以上之(甲基)丙烯酸苄酯作為共聚成分。

[6]

如項目 1 至 4 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子，係含有 70 質量%以上之(甲基)丙烯酸苄酯作為共聚成分。

[7]

如項目 1 至 6 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係含有丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體。

[8]

如項目 7 所述之感光性樹脂積層體，其中，上述丙烯酸酯單體與上述甲基丙烯酸酯單體之質量比(丙烯酸酯單體/甲基丙烯酸酯單體)係 1.2 以上 25.0 以下。

[9]

如項目 1 至 8 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子，係不含苯乙烯及苯乙烯衍生物作為共聚成分。

[10]

如項目 1 至 9 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子之酸當量為 370 以上。

[11]

如項目 1 至 9 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子之酸當量為 410 以上。

[12]

如項目 1 至 11 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係不含具有三羥甲基丙烷骨架之化合物。

[13]

如項目 1 至 12 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係含有四官能以上之化合物。

[14]

如項目 1 至 13 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，含有 50 質量%~99 質量%之丙烯酸酯單體。

[15]

如項目 1 至 13 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，含有 60 質量%~99 質量%之丙烯酸酯單體。

[16]

如項目 1 至 13 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，含有 70 質量%~99 質量%之丙烯酸酯單體。

[17]

如項目 1 至 16 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述具有乙烯性

不飽和雙鍵之化合物之雙鍵當量為 200 以上。

[18]

如項目 1 至 17 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子與上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之質量比(A/B)係 1.40 以上。

[19]

如項目 1 至 17 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子與上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之質量比(A/B)係 1.60 以上。

[20]

如項目 1 至 17 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述鹼可溶性高分子與上述具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之質量比(A/B)係 1.80 以上。

[21]

如項目 1 至 20 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述光聚合起始劑，係含有 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

[22]

如項目 1 至 21 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述感光性樹脂層之膜厚係超過 40 μm 。

[23]

如項目 1 至 21 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述感光性樹脂層之膜厚係超過 70 μm 。

[24]

如項目 1 至 21 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述感光性樹脂層之膜厚係超過 100 μm 。

[25]

如項目 1 至 21 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述感光性樹脂層之膜厚係超過 150 μm 。

[26]

如項目 1 至 21 中任一項所述之感光性樹脂積層體，其中，上述感光性樹脂層之膜厚係超過 200 μm 。

〔發明之效果〕

【0011】 根據本發明，可提供一種感光性樹脂積層體，其可提升解析度、減少下擺形狀、提升剝離液處理性及剝離液疲勞性、且可抑制鍍潛入。

【圖式簡單說明】

【0012】

〔圖1〕圖1為表示光阻下擺(a)及鍍潛入(b)小之情形時的例子的SEM照片。

〔圖2〕圖2為表示光阻下擺(a)及鍍潛入(b)大之情形時的例子的SEM照片。

〔圖3〕圖3為表示使用剝離液疲勞性差之感光性樹脂形成銅柱，並將其剝離時之缺陷之SEM照片。

【實施方式】

【0013】 《感光性樹脂積層體》

本發明之感光性樹脂積層體，係包含支撐膜、及積層於上述支撐膜上之感光性樹脂層。感光性樹脂積層體理想係乾膜光阻。感光性樹脂層，依需要亦可於與支撐膜側相反之側之表面具有保護層。

【0014】 感光性樹脂層係含有：(A)30 質量%~70 質量%之鹼可溶性高分

子、(B)20 質量%~50 質量%之具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物、以及(C)0.01 質量%~20 質量%之光聚合起始劑。感光性樹脂層，依期望，除了(A)~(C)成分外，亦可含有(A)成分以外之高分子、(B)成分以外之單體、及(C)成分以外之起始劑、以及其他成分例如染料、抗氧化劑、可塑劑等。

【0015】 〈(A)鹼可溶性高分子〉

鹼可溶性高分子，係含有具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯作為共聚成分。鹼可溶性高分子之量，以感光性樹脂層之所有固形物成分質量為基準，為 30 質量%~70 質量%，理想為 40 質量%~70 質量%，更理想為 50 質量%~70 質量%。藉由含有具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯作為共聚成分，而具有縮短最小顯影時間、提升解析度、減少下擺張開、及提升耐鍍潛入性等之優點。又，本案說明書中，鹼可溶性高分子，係指可溶解於鹼性水溶液之高分子。(甲基)丙烯酸酯，係意指丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯；(甲基)丙烯酸，係意指丙烯酸或甲基丙烯酸。

【0016】 具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯之芳香族基，理想係具有 6~20 個碳原子之芳香族基，可列舉例如：苯基、苄基、聯苯基、及萘基等。芳香族基之氫原子，可不被取代、或被取代；於被取代之情形時，取代基可列舉：碳數 1~5 之烷基、羥基、鹵素基等。從縮短最小顯影時間、提升解析度、減少下擺張開、及進一步提升耐鍍潛入性之觀點而言，具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯，理想係含有(甲基)丙烯酸苄酯。鹼可溶性高分子中作為共聚成分所含之(甲基)丙烯酸苄酯之比率，以構成鹼可溶性高分子之所有單體之質量為基準，理想為 45 質量%以上，更理想為 50 質量%以上，更加理想為 60 質量%以上，更進一步理想為 70 質量%以上。若(甲基)丙烯酸苄酯之比率高，則剝離液處理性更

為良好。(甲基)丙烯酸苄酯之量，以構成鹼可溶性高分子之所有單體之量為基準，理想為未滿 100 質量%，更理想為 95 質量%以下，更加理想為 90 質量%以下。

【0017】 鹼可溶性高分子，其酸當量為 350 以上，理想為 370 以上，更理想為 380 以上，更加理想為 390 以上，更進一步理想為 400 以上，特別理想為 410 以上。酸當量，係指每一當量羧基之鹼可溶性高分子以克為單位之質量。藉由酸當量為 350 以上，而具有縮短最小顯影時間、提升解析度、防止剝離液疲勞性及保管時之光阻皺褶等之優點。酸當量之上限雖無限定，惟理想為例如 600 以下。藉由酸當量為 600 以下，可提升顯影性及剝離性。

【0018】 鹼可溶性高分子之重量平均分子量，理想為 5,000 以上 500,000 以下，更理想為 5,000 以上 300,000 以下，更加理想為 10,000 以上 200,000 以下，更進一步理想為 20,000 以上 100,000 以下。若重量平均分子量為 5,000 以上，則顯影凝集物減少，並可改善感光性樹脂積層體之邊緣熔融性、切屑性等未曝光膜之性狀。另一方面，若重量平均分子量為 500,000 以下，則對顯影液之溶解性提升。又，邊緣熔融性，係指抑制將感光性樹脂積層體捲成軋輥狀之情形時感光性樹脂層從軋輥之端面溢出之現象的性質。切屑性，係指抑制使用切割機將未曝光膜切斷之情形時碎屑飛濺之現象的性質。若切屑性差，則飛散之碎屑例如附著於感光性樹脂積層體之上表面等，且該碎屑可能於後續之曝光步驟中轉印至遮罩上而導致缺陷。

【0019】 鹼可溶性高分子，亦可含有具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯以外之共聚成分。該種共聚成分，可列舉例如：分子中具有至少一個聚合性不飽和基之羧酸、羧酸酯及酸酐，例如：(甲基)丙烯酸、富馬酸、桂皮酸、巴豆酸、

伊康酸、馬來酸酐、馬來酸半酯(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸烷酯；(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯醯胺；以及芳香族乙烯基化合物，例如：苯乙烯及苯乙烯衍生物。苯乙烯衍生物，可列舉例如：氧基苯乙烯、羥基苯乙烯、乙醯氧基苯乙烯、烷基苯乙烯、及鹵烷基苯乙烯等。

【0020】 (甲基)丙烯酸烷酯之烷基，可為直鏈狀、支鏈狀或環狀，其碳數，例如可為 1 以上、2 以上、3 以上、4 以上、5 以上或 6 以上，12 以下、11 以下、10 以下、9 以下或 8 以下。(甲基)丙烯酸烷酯之烷基，更具體而言，可列舉例如：甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、異丁基、三級丁基、戊基、己基、庚基、辛基、乙基己基、壬基、癸基、十一基、及十二基等。此等中，從縮短顯影時間及減少光阻圖案之下擺張開之觀點而言，更進一步理想為 2-乙基己基。合成鹼可溶性高分子時所使用之單體之一部分，例如使用(甲基)丙烯酸 2-乙基己酯，藉此可獲得含有丙烯酸 2-乙基己酯作為共聚成分之鹼可溶性高分子。

【0021】 鹼可溶性高分子中共聚成分之理想組合，可列舉例如：(甲基)丙烯酸及(甲基)丙烯酸苄酯；(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸苄酯及芳香族乙烯基化合物；以及(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯酸苄酯及(甲基)丙烯酸烷酯等。更具體而言，可列舉例如：甲基丙烯酸及甲基丙烯酸苄酯；丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯及苯乙烯；以及丙烯酸、甲基丙烯酸苄酯及丙烯酸 2-乙基己酯等。

【0022】 〈(B)具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物〉

感光性樹脂層，係以感光性樹脂層之所有固形物成分質量為基準，含有 20 質量%以上~50 質量%之具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，理想為含有 20 質量%~40 質量%。乙烯性不飽和雙鍵，係可在光聚合起始劑存在下，藉由照射光而

聚合並使感光性樹脂層硬化。

【0023】 具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係含有丙烯酸酯單體。丙烯酸酯單體之量，以具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，為 50 質量%以上，理想為 60 質量%以上，更理想為 70 質量%以上，更加理想為 80 質量%以上，更進一步理想為 90 質量%以上，亦可為 100 質量%。丙烯酸酯單體之量，以具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，為 100 質量%以下，理想為 99 質量%以下，更加理想為 95 質量%以下。藉由丙烯酸酯單體之量在上述範圍內，剝離液處理性、剝離液疲勞性及耐鍍潛入性有提升之傾向。具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，只要其含有丙烯酸酯單體，則亦可含有其他單體，例如甲基丙烯酸酯單體。具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物含有丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體之情形時，剝離液處理性、剝離液疲勞性及耐鍍潛入性等進一步提升之傾向，因而理想。從相同之觀點而言，丙烯酸酯單體與甲基丙烯酸酯單體之質量比(丙烯酸酯單體/甲基丙烯酸酯單體)，理想為 1.2 以上 25.0 以下，更理想為 1.2 以上 20.0 以下，更加理想為 1.2 以上 15.0 以下。

【0024】 具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，其雙鍵當量為 150 以上，理想為 160 以上，更理想為 170 以上，更加理想為 180 以上，更進一步理想為 190 以上，特別理想為 200 以上。若雙鍵當量為 150 以上，則耐鍍潛入性、剝離液處理性及剝離液疲勞性有提升之傾向。具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之雙鍵當量之上限值並無限定，例如可為 500 以下、400 以下、或 300 以下。本案說明書中，「雙鍵當量」係意指每一個乙烯性不飽和雙鍵之分子量。

【0025】 具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之官能基數，可為一官能，理想為二官能以上，更理想為三官能以上，更加理想為四官能以上，亦可為五官

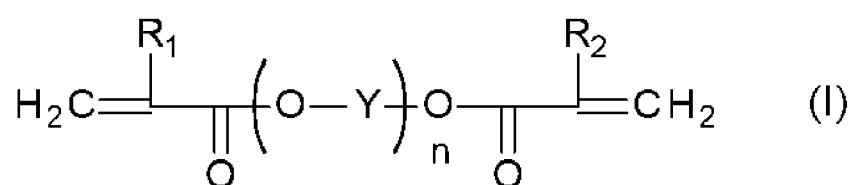
能以上或六官能以上。本案說明書中，「官能基數」係指化合物之每一分子之乙烯性不飽和雙鍵之數量，例如於丙烯酸酯單體之情形時，係定義為每一分子之丙烯醯基之數量。具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，藉由含有官能基數多之化合物，而有改善光阻圖案之耐鍍潛入性之傾向。該效果尤其在丙烯酸酯單體為四官能以上之丙烯酸酯單體之情形時為顯著。

【0026】 具有一官能之乙烯性雙鍵之化合物，可列舉例如：於(聚)烷二醇之一末端加成(甲基)丙烯酸之化合物；及於(聚)烷二醇之一末端加成(甲基)丙烯酸，並於另一末端加成不具乙烯性雙鍵之基團，例如加成烷基之化合物等。(聚)烷二醇之伸烷基，理想為碳數 2~10 之伸烷基，更理想為碳數 2~4 之伸烷基，可列舉例如：1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、伸丁基等。

【0027】 二官能以上之化合物，可列舉例如：以(聚)烷二醇、雙酚 A、三羥甲基丙烷、甘油、新戊四醇、或二新戊四醇等為骨架，並具有此等之羥基中至少二個或全部的氫被具有乙烯性不飽和雙鍵之官能基取代，理想為被具有(甲基)丙烯酸酯基之官能基取代，更理想為被具有丙烯酸酯基之官能基取代之結構的化合物。惟從耐鍍潛入性之觀點而言，具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，更理想係不含具有三羥甲基丙烷骨架之化合物。

【0028】 以(聚)烷二醇為骨架並具有二官能之乙烯性不飽和雙鍵之化合物，可列舉以下通式(I)所表示之化合物：

〔化 1〕



{式中，Y 分別獨立地表示伸烷基；R₁ 及 R₂ 分別獨立地表示甲基或氫原子；n 分別獨立地表示 1~50 之整數。}。

【0029】 上述通式(I)中，Y 分別獨立地理想為碳數 2~10 之伸烷基，更理想為碳數 2~4 之伸烷基，可列舉例如：1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、及伸丁基等。(Y-O)部分，可含有相異之環氧烷之重複單元，亦可由相同之環氧烷之重複單元所成。(Y-O)部分含有相異之環氧烷之情形時，其排列可為隨機、交替、或嵌段排列。n 表示 1~50 之整數，理想為 3~20 之整數，更理想為 6~10 之整數。

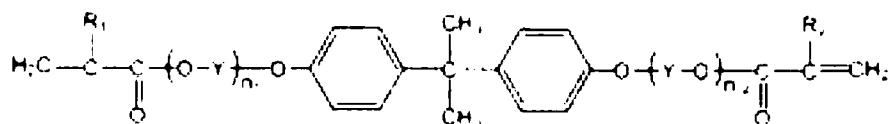
【0030】 上述通式(I)所表示之化合物，更具體而言，可列舉例如：

六乙二醇之二甲基丙烯酸酯、
七乙二醇之二甲基丙烯酸酯、
八乙二醇之二甲基丙烯酸酯、
九乙二醇之二甲基丙烯酸酯、
十乙二醇之二甲基丙烯酸酯、
六丙二醇之二甲基丙烯酸酯、
七丙二醇之二甲基丙烯酸酯、
八丙二醇之二甲基丙烯酸酯、
九丙二醇之二甲基丙烯酸酯、及
十丙二醇之二甲基丙烯酸酯等。

【0031】 上述通式(I)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體之雙鍵當量，從耐鍍潛入性、剝離液處理性及剝離液疲勞性之觀點而言，理想為 150 以上，更理想為 160 以上，更加理想為 170 以上，更進一步理想為 180 以上，並任意地為 500 以下、400 以下、或 300 以下。

【0032】 以雙酚 A 為骨架並具有二官能之乙烯性不飽和雙鍵之化合物，可列舉以下通式(II)所表示之化合物：

〔化 2〕



(11)

{式中，Y 分別獨立地表示伸烷基；R₁ 及 R₂ 分別獨立地表示甲基或氫原子；n₁ 及 n₂ 分別獨立地表示 1~100 之整數。}。因骨架具有芳香環，而有改善耐鍍潛入性之傾向。

【0033】 上述通式(II)中，Y 分別獨立地理想為碳數 2~10 之伸烷基，更理想為碳數 2~4 之伸烷基，可列舉例如：1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、伸丁基等。從賦予硬化膜柔軟性、提升膜強度、抑制顯影凝集性、及提高乙烯性不飽和雙鍵之反應性等觀點而言，理想係至少一個或全部的 Y 為 1,2-伸乙基。(Y-O)部分，可含有相異之環氧烷之重複單元，亦可由相同之環氧烷之重複單元所成。(Y-O)部分含有相異之環氧烷之情形時，其排列可為隨機、交替、或嵌段排列。n₁ 及 n₂ 分別獨立地表示 1~100 之整數，理想為 1~50 之整數，更理想為 1~20 之整數，更加理想為 1~10 之整數，且理想為 2 ≤ n₁ + n₂ ≤ 200，更理想為 2 ≤ n₁ + n₂ ≤ 100，更加理想為 2 ≤ n₁ + n₂ ≤ 40，特別理想為 2 ≤ n₁ + n₂ ≤ 20。

【0034】 上述通式(II)所表示之化合物，更具體而言，可列舉例如：

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 1 莫耳之環氧乙烷而形成之乙二醇的二丙烯酸酯、

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 2 莫耳之環氧乙烷而形成之乙二醇的二丙烯酸酯、

酸酯、

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 5 莫耳之環氧乙烷而形成之乙二醇的二丙烯酸酯、

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 6 莫耳之環氧乙烷及平均 2 莫耳之環氧丙烷而形成之烷二醇的二丙烯酸酯、

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 15 莫耳之環氧乙烷及平均 2 莫耳之環氧丙烷而形成之烷二醇的二丙烯酸酯、

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 1 莫耳之環氧乙烷而形成之乙二醇的二甲基丙烯酸酯、

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 2 莫耳之環氧乙烷而形成之乙二醇的二甲基丙烯酸酯、

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 5 莫耳之環氧乙烷而形成之乙二醇的二甲基丙烯酸酯、

於雙酚 A 之兩端分別加成平均 6 莫耳之環氧乙烷及平均 2 莫耳之環氧丙烷而形成之烷二醇的二甲基丙烯酸酯、及

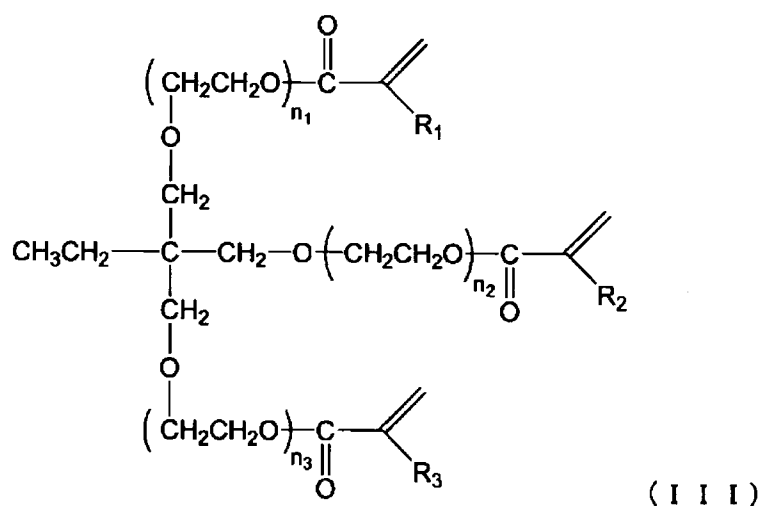
於雙酚 A 之兩端分別加成平均 15 莫耳之環氧乙烷及平均 2 莫耳之環氧丙烷而形成之烷二醇的二甲基丙烯酸酯等。

【0035】 上述通式(II)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體之雙鍵當量，從耐鍍潛入性、剝離液處理性及剝離液疲勞性之觀點而言，理想為 150 以上，更理想為 160 以上，更加理想為 170 以上，更進一步理想為 180 以上，並任意地為 500 以下、400 以下、或 300 以下。

【0036】 以三羥甲基丙烷為骨架並具有三官能之乙烯性不飽和雙鍵之化

合物，可列舉下述通式(III)所表示之化合物：

〔化 3〕



{式中， n_1 、 n_2 及 n_3 分別獨立地為 1~25 之整數，惟 $n_1+n_2+n_3$ 為 3~75 之整數； R_1 、 R_2 及 R_3 分別獨立地為甲基或氫原子。}。

【0037】 上述通式(III)中， n_1 、 n_2 及 n_3 分別獨立地為 1~25 之整數，理想為 1~10 之整數，更理想為 1~3 之整數。 $n_1+n_2+n_3$ 為 3~75 之整數，理想為 3~30 之整數，更理想為 3~15 之整數，更加理想為 3~9 之整數。從抑制光阻下擺之產生、提升膜強度、及賦予硬化膜柔軟性之觀點而言，理想係 $n_1+n_2+n_3$ 為 9 以上。從高解析度及密著性、良好的剝離特性之觀點、以及控制邊緣熔融性之觀點而言，理想係 $n_1+n_2+n_3$ 為 75 以下。

【0038】 上述通式(III)所表示之化合物之具體例，可列舉例如：

於三羥甲基丙烷之羥基之末端加成合計為平均 3 莫耳之環氧乙烷而形成之三丙烯酸酯、

於三羥甲基丙烷之羥基之末端加成合計為平均 9 莫耳之環氧乙烷而形成之三丙烯酸酯、

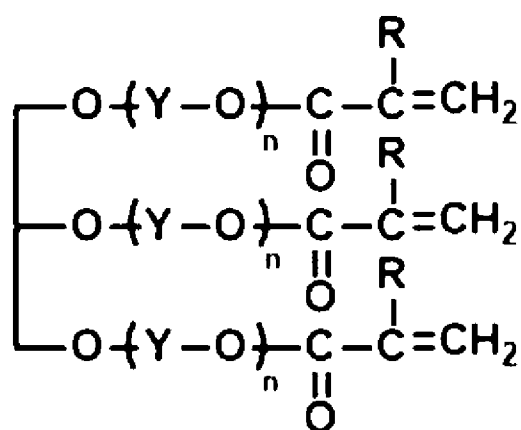
於三羥甲基丙烷之羥基之末端加成合計為平均 15 莫耳之環氧乙烷而形成之三丙烯酸酯、及

於三羥甲基丙烷之羥基之末端加成合計為平均 30 莫耳之環氧乙烷而形成之三丙烯酸酯、等。

【0039】 上述通式(III)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體之雙鍵當量，從耐鍍潛入性、剝離液處理性及剝離液疲勞性之觀點而言，理想為 150 以上，更理想為 160 以上，更加理想為 170 以上，更進一步理想為 180 以上，並任意地為 500 以下、400 以下、或 300 以下。

【0040】 以甘油為骨架並具有三官能之乙烯性不飽和雙鍵之化合物，可列舉下述式(VI)所表示之化合物：

〔化 4〕



(V I)

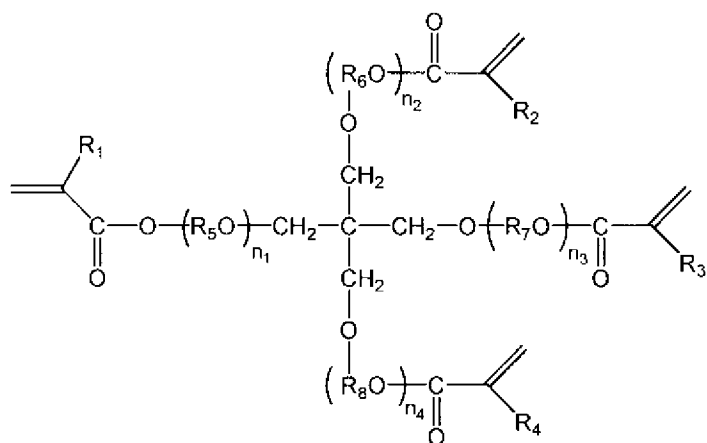
{式中，Y 分別獨立地表示伸烷基；R 分別獨立地表示甲基或氫原子；n 分別獨立地表示 0~200 之整數。}。

【0041】 通式(VI)中，Y 分別獨立地理想為碳數 2~10 之伸烷基，更理想為碳數 2~4 之伸烷基，可列舉例如：1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、及伸丁基等。從賦予硬化膜柔軟性、提升膜強度、抑制顯影凝集性、及提高乙烯性不飽和雙鍵之反應性等觀點而言，理想係至少一個或全部的 Y 為 1,2-伸乙基。(Y-O)部分，可含有相異之環氧烷之重複單元，亦可由相同之環氧烷之重複單元所成。(Y-O)部分含有相異之環氧烷之情形時，其排列可為隨機、交替、或嵌段排列。n 分別獨立地為 0~200 之整數，理想係至少一個 n 為 1~200 之整數，更理想係三個 n 為 1~200 之整數。通式(VI)中，n 亦可為 0，即亦可不存在環氧烷部分。從抑制光阻下擺之產生、提升膜強度、及賦予硬化膜柔軟性之觀點而言，理想係 n 之合計為 1 以上。從高解析度及密著性、良好的剝離特性之觀點、以及控制邊緣熔融性之觀點而言，理想係 n 之合計為 200 以下。

【0042】 上述通式(IV)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體之雙鍵當量，從耐鍍潛入性、剝離液處理性及剝離液疲勞性之觀點而言，理想為 150 以上，更理想為 160 以上，更加理想為 170 以上，更進一步理想為 180 以上，並任意地為 500 以下、400 以下、或 300 以下。

【0043】 以新戊四醇為骨架並具有四官能之乙烯性不飽和雙鍵之化合物，可列舉下述通式(V)所表示之化合物：

〔化 5〕



(V)

{式中， n_1 、 n_2 、 n_3 及 n_4 分別獨立地表示 1~25 之整數，且 $n_1+n_2+n_3+n_4$ 為 4~100 之整數； R_1 、 R_2 、 R_3 及 R_4 分別獨立地表示甲基或氫原子； R_5 、 R_6 、 R_7 、及 R_8 分別獨立地表示伸烷基，且於 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 分別複數存在之情形時，該複數個 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 可彼此相同亦可彼此相異。}。

【0044】 通式(V)中， R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 分別獨立地理想為碳數 2~10 之伸烷基，更理想為碳數 2~4 之伸烷基，可列舉例如：1,2-伸乙基、1,2-伸丙基、伸丁基等。從賦予硬化膜柔軟性、提升膜強度、抑制顯影凝集性、及提高乙烯性不飽和雙鍵之反應性等觀點而言，理想係至少一個或全部的 R_5 、 R_6 、 R_7 及 R_8 為 1,2-伸乙基。 $n_1+n_2+n_3+n_4$ 為 4~100，理想為 4~80，更理想為 4~40，更進一步理想為 4~20，特別理想為 4~16。從抑制光阻下擺之產生、提升膜強度、及賦予硬化膜柔軟性之觀點而言，理想係 $n_1+n_2+n_3+n_4$ 為 4 以上。從高解析度及密著性、良好的剝離特性之觀點、以及控制邊緣熔融性之觀點而言，理想係 $n_1+n_2+n_3+n_4$ 為 100 以下。

【0045】 上述通式(V)所表示之化合物之具體例，可列舉例如：

於新戊四醇之羥基之末端加成合計為平均 4 莫耳之環氧乙烷而形成之四丙

烯酸酯、

於新戊四醇之羥基之末端加成合計為平均 9 莫耳之環氧乙烷而形成之四丙

烯酸酯、

於新戊四醇之羥基之末端加成合計為平均 12 莫耳之環氧乙烷而形成之四丙

烯酸酯、

於新戊四醇之羥基之末端加成合計為平均 15 莫耳之環氧乙烷而形成之四丙

烯酸酯、

於新戊四醇之羥基之末端加成合計為平均 20 莫耳之環氧乙烷而形成之四丙

烯酸酯、

於新戊四醇之羥基之末端加成合計為平均 28 莫耳之環氧乙烷而形成之四丙

烯酸酯、及

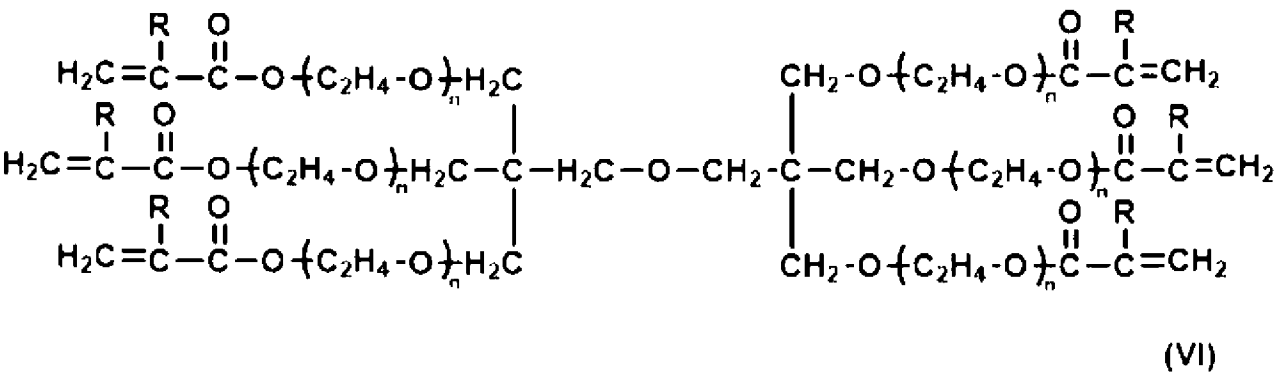
於新戊四醇之羥基之末端加成合計為平均 35 莫耳之環氧乙烷而形成之四丙

烯酸酯等。

【0046】 上述通式(V)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體之雙鍵當量，從耐鍍潛入性、剝離液處理性及剝離液疲勞性之觀點而言，理想為 150 以上，更理想為 160 以上，更加理想為 170 以上，更進一步理想為 180 以上，並任意地為 500 以下、400 以下、或 300 以下。

【0047】 以二新戊四醇為骨架並具有六官能之乙烯性不飽和雙鍵之化合物，可列舉下述通式(VI)所表示之化合物：

〔化 6〕



{式中，R 分別獨立地表示甲基或氫原子，且 n 分別獨立地為 0~30 之整數。}。通式(VI)中，n 亦可為 0，即亦可不存在環氧烷部分。

【0048】 通式(VI)中，n 分別獨立地為 0~30，理想為 1~20，更理想為 2~10，更加理想為 3~5 之整數。n 之合計為 0~180，理想為 6~120，更理想為 12~60，更加理想為 18~30。從抑制光阻下擺之產生、提升膜強度、及賦予硬化膜柔軟性之觀點而言，理想係 n 之合計為 1 以上。從高解析度及密著性、良好的剝離特性之觀點、以及控制邊緣熔融性之觀點而言，理想係 n 之合計為 180 以下。

【0049】 通式(VI)所表示之六丙烯酸酯化合物之具體例，可列舉例如：

二新戊四醇六丙烯酸酯、

於二新戊四醇之六個末端加成有合計為 1~36 莫耳之環氧乙烷而形成之六丙烯酸酯、

於二新戊四醇之六個末端加成有合計為 6~30 莫耳之環氧乙烷而形成之六丙烯酸酯、

於二新戊四醇之六個末端加成有合計為 12~30 莫耳之環氧乙烷而形成之六丙烯酸酯、

於二新戊四醇之六個末端加成有合計為 18~30 莫耳之環氧乙烷而形成之六

丙烯酸酯、及

於二新戊四醇之六個末端加成有合計為 1~10 莫耳之 ϵ -己內酯而形成之六丙烯酸酯等。

【0050】 上述通式(VI)所表示之(甲基)丙烯酸酯單體之雙鍵當量，從耐鍍潛入性、剝離液處理性及剝離液疲勞性之觀點而言，理想為 150 以上，更理想為 160 以上，更加理想為 170 以上，更進一步理想為 180 以上，並任意地為 500 以下、400 以下、或 300 以下。

【0051】 具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物中所含之丙烯酸酯單體，理想係通式(III)所表示之化合物、通式(V)所表示之化合物、及通式(VI)所表示之化合物中雙鍵當量為 150 以上之丙烯酸酯化合物之至少一種。惟從進一步提升耐鍍潛入性之觀點而言，更理想係不含通式(III)所表示之以三羥甲基丙烷為骨架之丙烯酸酯化合物。

【0052】 鹼可溶性高分子與具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之質量比(A/B)，理想係 1.40 以上，更理想係 1.60 以上，更加理想係 1.80 以上。若 A/B 之質量比在上述範圍內，則有提升剝離液處理性及剝離液疲勞性、抑制保管時之光阻皺褶之傾向。

【0053】 〈(C)光聚合起始劑〉

光聚合起始劑，係可在具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物存在下，藉由照射光而引發該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之聚合的化合物。

【0054】 感光性樹脂層中光聚合起始劑之量，以感光性樹脂層之所有固形物成分質量為基準，為 0.01 質量%~20 質量%，理想為 0.3 質量%~10 質量%，更理想為 1 質量%~5 質量%。若光聚合起始劑之量為 0.01 質量%以上，則可於

顯影後獲得具有足夠殘膜率之曝光圖案。若光聚合起始劑之量為 20 質量%以下，則使光充分透射至光阻底面而可獲得高解析度，並可抑制顯影液中之顯影凝集性。

【0055】 光聚合起始劑，可列舉例如：咪唑化合物、芳香族酮類、吡啶系化合物、及 N-芳基- α -胺基酸化合物。光聚合起始劑，可單獨使用一種，亦可併用二種以上。

【0056】 咪唑化合物，有光阻圖案之耐蝕潛入性、及抑制下擺張開之傾向。咪唑化合物，可列舉例如：具有脂肪族基之咪唑類，例如甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、1-異丁基-2-甲基咪唑、2-乙基-4-甲基咪唑、乙基咪唑、異丙基咪唑、2,4-二甲基咪唑、十一基咪唑、十七基咪唑等；及具有芳香族基之咪唑類，例如 1-苄基-2-甲基咪唑、苯基咪唑(2-苯基咪唑等)、2-苯基-4-甲基咪唑、2-苯基-4,5-二羥甲基咪唑、2-苯基-4-甲基-5-羥甲基咪唑、三芳基咪唑、或其等之二聚物等。其中，從耐蝕性及抑制下擺之產生之觀點而言，理想為具有芳香族基之咪唑類，更理想為三芳基咪唑(例如咯吩等)或其二聚物，更加理想為三芳基咪唑二聚物。

【0057】 三芳基咪唑二聚物，可列舉例如：2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(鄰氯苯基)-4,5-二(甲氧苯基)咪唑二聚物、2-(鄰氟苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、2-(鄰甲氧苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物、及 2-(對甲氧苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物等 2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

【0058】 從提升感度之觀點而言，理想為芳香族酮類。芳香族酮類，可列舉例如：二苯基酮、N,N'-四甲基-4,4'-二甲胺基二苯基酮(米其勒酮)、N,N'-四乙基-4,4'-二甲胺基二苯基酮、4-甲氧基-4'-二甲胺基二苯基酮、4,4'-雙(二乙胺

基)二苯基酮、2-苄基-2-二甲胺基-1-(4-(N-嗎啉基)苯基)-丁酮-1、2-甲基-1-[4-(甲硫基)苯基]-2-(N-嗎啉基)-丙酮-1 等。其中，理想為 4,4'-雙(二乙胺基)二苯基酮。

【0059】 從提升感度、以及兼顧高感度及抑制下擺張開之觀點而言，理想為吡啶系化合物。吡啶系化合物，可列舉例如：1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷、9-苯基吡啶、9-甲基吡啶、9-乙基吡啶、9-氯乙基吡啶、9-甲氧基吡啶、9-乙氧基吡啶、9-(4-甲基苯基)吡啶、9-(4-乙基苯基)吡啶、9-(4-正丙基苯基)吡啶、9-(4-正丁基苯基)吡啶、9-(4-三級丁基苯基)吡啶、9-(4-甲氧基苯基)吡啶、9-(4-乙氧基苯基)吡啶、9-(4-乙醯基苯基)吡啶、9-(4-二甲胺基苯基)吡啶、9-(4-氯苯基)吡啶、9-(4-溴苯基)吡啶、9-(3-甲基苯基)吡啶、9-(3-三級丁基苯基)吡啶、9-(3-乙醯基苯基)吡啶、9-(3-二甲胺基苯基)吡啶、9-(3-二乙胺基苯基)吡啶、9-(3-氯苯基)吡啶、9-(3-溴苯基)吡啶、9-(2-吡啶基)吡啶、9-(3-吡啶基)吡啶、及 9-(4-吡啶基)吡啶。此等中，就感度、解析度、取得性等觀點而言，理想為 1,7-雙(9,9'-吡啶基)庚烷或 9-苯基吡啶。

【0060】 從提升感度之觀點而言，理想為 N-芳基- α -胺基酸化合物。N-芳基- α -胺基酸化合物，可列舉例如：N-苯基甘胺酸、N-甲基-N-苯基甘胺酸、及 N-乙基-N-苯基甘胺酸等。

【0061】 光聚合起始劑之其他例子，可列舉例如：

2-乙基蒽醌、菲醌、2-三級丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-苯并蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、1-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、2-甲基-1,4-萘醌、2,3-二甲基蒽醌等醌類；

苯偶姻甲醚、苯偶姻乙醚、苯偶姻苯醚等苯偶姻醚化合物；

二苯乙二酮甲醇縮酮等二苯乙二酮衍生物；

香豆素系化合物；

1-苯基-3-(4-三級丁基-苯乙烯基)-5-(4-三級丁基-苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(4-聯苯)-5-(4-三級丁基-苯基)-吡啶啉、1-苯基-3-(4-聯苯)-5-(4-三級辛基-苯基)-吡啶啉等吡啶啉衍生物；等。

【0062】 〈染料〉

感光性樹脂層，亦可進一步含有染料。染料，可含有選自隱色染料、熒烷染料、及其他著色物質中之至少一種。感光性樹脂層藉由含有此等成分而曝光部分顯色，因此視認性提升。進一步地，於檢查機等讀取用於曝光之對位標記之情形時，曝光部與未曝光部的對比變大而易於辨識。

【0063】 隱色染料，可列舉：參(4-二甲胺基苯基)甲烷[隱色結晶紫]、雙(4-二甲胺基苯基)苯基甲烷[隱色孔雀綠]等。從對比變良好之觀點而言，隱色染料理想為隱色結晶紫。

【0064】 熒烷染料，可列舉例如：2-(二苄胺基)熒烷、2-苯胺基-3-甲基-6-二乙胺基熒烷、2-苯胺基-3-甲基-6-二丁胺基熒烷、2-苯胺基-3-甲基-6-N-乙基-N-異戊基胺基熒烷、2-苯胺基-3-甲基-6-N-甲基-N-環己基胺基熒烷、2-苯胺基-3-氯-6-二乙胺基熒烷、2-苯胺基-3-甲基-6-N-乙基-N-異丁基胺基熒烷、2-苯胺基-6-二丁胺基熒烷、2-苯胺基-3-甲基-6-N-乙基-N-四氫糠基胺基熒烷、2-苯胺基-3-甲基-6-(N-六氫吡啶基)胺基熒烷、2-(鄰氯苯胺基)-6-二乙胺基熒烷、及 2-(3,4-二氯苯胺基)-6-二乙胺基熒烷等。

【0065】 感光性樹脂層中隱色染料或熒烷染料之量，以感光性樹脂層之所有固形物成分質量為基準，理想為 0.1 質量%~10 質量%，更理想為 0.2 質量%~5 質量%，更加理想為 0.3 質量%~1 質量%。若該染料之量為 0.1 質量%以上，

則有提升曝光部分與未曝光部分的對比之傾向。若該染料之量為 10 質量%以下，則有感光性樹脂層之保存穩定性提升、抑制顯影時凝集物之產生之傾向。

【0066】 著色物質，可列舉例如：品紅、酞菁綠、金胺鹼、對品紅、結晶紫、甲基橙、尼羅藍 2B、孔雀綠(保土谷化學(股)製之 Aizen(註冊商標) MALACHITE GREEN)、鹼性藍 7(例如 Aizen(註冊商標)維多利亞純藍 BOH conc. 等)、鹼性藍 20、鑽石綠(保土谷化學(股)製之 Aizen(註冊商標) DIAMOND GREEN GH)等。

【0067】 感光性樹脂層中著色物質之量，以感光性樹脂層之所有固形物成分質量為基準，理想為 0.001 質量%~1 質量%。若著色物質之量為 0.001 質量%以上，則對比提升；若為 1 質量%以下，則有保存穩定性提升之傾向。

【0068】 〈鹵素化合物〉

感光性樹脂層，亦可進一步含有鹵素化合物，理想為與隱色染料組合而進一步含有鹵素化合物。若含有隱色染料與鹵素化合物之組合，則有密著性及對比提升之傾向。

【0069】 鹵素化合物，可列舉例如：溴戊烷、溴異戊烷、1,2-二溴-2-甲基丙烷、1,2-二溴乙烷、二苯溴甲烷、苄基溴、二溴甲烷、三溴甲基苯基砜、四溴化碳、磷酸三(2,3-二溴丙)酯、三氯乙醯胺、碘戊烷、碘異丁烷、1,1,1-三氯-2,2-雙(對氯苯基)乙烷、氯化三嗪化合物等。其中，鹵素化合物理想為三溴甲基苯基砜。如三溴甲基苯基砜之鹵素化合物，在與作為光聚合起始劑之吡啶系化合物併用之情形時其效果較大，從提升解析度、提升密著性、提升感度、提升對比、提升遮蔽膜耐穿刺性、抑制光阻下擺張開、及提升蝕刻耐性等之觀點而言為理想。

【0070】 從上述觀點而言，感光性樹脂層中鹵素化合物之含量，理想係基於感光性樹脂層之所有固形物成分質量，為 0.01 質量%。該含量更理想為 0.1 質量%以上，更加理想為 0.3 質量%以上，特別理想為 0.5 質量%以上。此外，從維持感光層之色相之保存穩定性之觀點、及抑制顯影時凝集物之產生之觀點而言，該含量理想為 3 質量%以下。該含量更理想為 2 質量%以下，更加理想為 1.5 質量%以下。

【0071】 〈抗氧化劑〉

感光性樹脂層，亦可進一步含有抗氧化劑。抗氧化劑，可提升感光性樹脂層之熱穩定性及保存穩定性。抗氧化劑，理想為選自自由基聚合抑制劑、苯并三唑類及羧基苯并三唑類所成群中至少一種之化合物。

【0072】 自由基聚合抑制劑，可列舉例如：對甲氧苯酚、對苯二酚、鄰苯三酚、萘胺、三級丁基鄰苯二酚、聯苯酚、氯化亞銅、2,6-雙三級丁基對甲苯酚、2,2'-亞甲基雙(4-甲基-6-三級丁基苯酚)、2,2'-亞甲基雙(4-乙基-6-三級丁基苯酚)、4,4'-硫基雙(6-三級丁基間甲苯酚)、4,4'-亞丁基雙(3-甲基-6-三級丁基苯酚)、1,1,3-參(2-甲基-4-羥基-5-三級丁基苯基)丁烷、苯乙烯化苯酚(例如：川口化學工業(股)製之商品名「ANTAGE SP」)、三苄基苯酚(例如：川口化學工業(股)製之商品名「TBP」，具有 1~3 個苄基之酚化合物)、及二苯基亞硝胺等。

【0073】 苯并三唑類，可列舉例如：1,2,3-苯并三唑、1-氯-1,2,3-苯并三唑、雙(N-2-乙基己基)胺基亞甲基-1,2,3-苯并三唑、雙(N-2-乙基己基)胺基亞甲基-1,2,3-甲苯并三唑、及雙(N-2-羥乙基)胺基亞甲基-1,2,3-苯并三唑等。

【0074】 羧基苯并三唑類，可列舉例如：4-羧基-1,2,3-苯并三唑、5-羧基-1,2,3-苯并三唑、N-(N,N-二-2-乙基己基)胺基亞甲基羧基苯并三唑、N-(N,N-二-

2-羥乙基)胺基亞甲基羧基苯并三唑、N-(N,N-二-2-乙基己基)胺基伸乙基羧基苯并三唑、及該等之混合物等。其中，理想為 4-羧基-1,2,3-苯并三唑與 5-羧基-1,2,3-苯并三唑之混合物，混合比以質量比計理想為約 1：1。

【0075】 抗氧化劑之合計含量，以感光性樹脂層之所有固形物成分質量為基準，理想為 0.01 質量%~3 質量%，更理想為 0.05 質量%~1 質量%。若抗氧化劑之量為 0.01 質量%以上，則感光性樹脂層之保存穩定性提高；若為 3 質量%以下，則有維持感度並抑制染料脫色之傾向。

【0076】 〈可塑劑〉

感光性樹脂層，視需要亦可含有可塑劑。可塑劑，可列舉例如：聚乙二醇、聚丙二醇、聚氧丙烯聚氧乙烯醚、聚氧乙烯單甲醚、聚氧丙烯單甲醚、聚氧乙炔聚氧丙烯單甲醚、聚氧乙炔單乙醚、聚氧丙烯單乙醚、聚氧乙炔聚氧丙烯單乙醚等二醇酯類；

鄰苯二甲酸二乙酯等鄰苯二甲酸酯類；

鄰甲苯磺酸醯胺、對甲苯磺酸醯胺、檸檬酸三丁酯、檸檬酸三乙酯、乙醯檸檬酸三乙酯、乙醯檸檬酸三正丙酯、乙醯檸檬酸三正丁酯等；

於雙酚 A 之兩末端加成環氧丙烷而形成之丙二醇、於雙酚 A 之兩末端加成環氧乙烷而形成之乙二醇等；

加成 1~3 莫耳亞硝基苯基羥胺而形成之鋁鹽等。

此等可單獨使用一種或組合使用二種以上。此等中，從耐鍍潛入性之觀點而言，理想為加成 3 莫耳亞硝基苯基羥胺而形成之鋁鹽。

【0077】 感光性樹脂層中可塑劑之量，以感光性樹脂層之所有固形物成分質量為基準，理想為 1 質量%~50 質量%，更理想為 1 質量%~30 質量%。若

可塑劑之量為 1 質量%以上，則抑制顯影時間之延遲、賦予硬化膜柔軟性；若為 50 質量%以下，則有抑制硬化不足及邊緣熔融之傾向。

【0078】 〈溶劑〉

感光性樹脂層，如後所述，能以將各成分溶解於溶劑而形成之溶液之形式塗布於支撐膜上，接著使其乾燥，藉此形成。所獲得之感光性樹脂層亦可含有殘存之溶劑。溶劑，可列舉例如：以甲基乙基酮(MEK)為代表之酮類；以甲醇、乙醇及異丙醇為代表之醇類等。

【0079】 〈膜厚〉

感光性樹脂層之膜厚，為 30 μm 以上，理想為超過 40 μm ，更理想為超過 70 μm ，更加理想為超過 100 μm ，更進一步理想為超過 150 μm ，特別理想為超過 200 μm 。鍍工法中，使用具有厚膜(30 μm 以上)之感光性樹脂層之感光性樹脂積層體。此外，藉由感光性樹脂層之膜厚較厚，可抑制積層空氣之產生，獲得更適合鍍工法之感光性樹脂積層體。感光性樹脂層之膜厚之上限無限定，例如可為 500 μm 以下、400 μm 以下或 300 μm 以下。

【0080】 〈吸光度〉

感光性樹脂積層體，理想係將感光性樹脂層之膜厚設為 $T(\mu\text{m})$ 、感光性樹脂層在波長 365nm 下之吸光度設為 A 時，滿足下式： $0 < A/T \leq 0.007$ 所示之關係。越是厚膜，尤其在 T 超過 100 μm 時，光難以抵達感光性樹脂層之底層使交聯變得困難，然而滿足上述關係之感光性樹脂積層體，係意指即使為厚膜，光亦容易抵達底層。因此與 $A/T > 0.007$ 之感光性樹脂積層體相比，從提升解析度、減少下擺張開、提升剝離液處理性及剝離液疲勞性之觀點而言為理想。

【0081】 〈支撐膜〉

支撐膜，理想係透明、使從曝光光源放射之光透射者。支撐膜，可列舉例如：聚對苯二甲酸乙二酯膜、聚乙烯醇膜、聚氯乙烯膜、氯乙烯共聚物膜、聚偏二氯乙烯膜、偏二氯乙烯共聚膜、聚甲基丙烯酸甲酯共聚物膜、聚苯乙烯膜、聚丙烯腈膜、苯乙烯共聚物膜、聚醯胺膜、及纖維素衍生物膜等。此等膜，視需要亦可使用經延伸者。支撐膜之霧度理想為 5 以下。支撐膜之厚度，較薄時就圖像形成性及經濟性之方面而言為有利，惟若亦考慮到維持強度之功能，則理想為 $10\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

【0082】 〈保護層〉

感光性樹脂積層體，亦可於感光性樹脂層之與支撐膜相反之側之表面具有保護層。保護層，擔任保護感光性樹脂層之角色。保護層，理想係對感光性樹脂層具有適當的密著力。亦即，理想係保護層對感光性樹脂層之密著力充分小於支撐膜對感光性樹脂層之密著力，保護層可輕易地從感光性樹脂積層體剝離。保護層，例如可使用聚乙烯膜、聚丙烯膜、日本專利特開昭 59-202457 號公報所示之剝離性優異之膜等。保護層之膜厚，理想為 $10\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ，更理想為 $10\sim 50\mu\text{m}$ 。

【0083】 《感光性樹脂積層體之製造方法》

感光性樹脂積層體，可藉由於支撐膜上依次積層感光性樹脂層、及依需要之保護層而製造。積層方法可採用已知之方法。例如，將用於感光性樹脂層之各成分與溶解此等之溶劑混合，獲得均勻之溶液(塗敷液)。溶劑，可列舉例如：以甲基乙基酮(MEK)為代表之酮類，以甲醇、乙醇及異丙醇為代表之醇類等。溶劑之量，理想係塗敷液之黏度在 25°C 下為 $500\sim 4,000\text{mPa}\cdot\text{s}$ 之量。可將該塗敷液塗布於支撐膜上，接著進行乾燥，從而於支撐膜上形成感光性樹脂層。塗

布可採用已知之方法，可列舉例如使用棒式塗布機、或輥式塗布機之方法。接著，依需要於感光性樹脂層上積層保護層，藉此可製造感光性樹脂積層體。

【0084】 《光阻圖案及半導體凸塊之形成方法》

使用本發明之感光性樹脂積層體，可形成光阻圖案。光阻圖案形成方法，可包含：

將感光性樹脂積層體之感光性樹脂層積層於基材上之步驟(積層步驟)；

對所積層之感光性樹脂積層體進行曝光之步驟(曝光步驟)；

對經曝光之感光性樹脂積層體進行顯影而形成光阻圖案之步驟(顯影步驟)；

以及

依期望，對所獲得之光阻圖案進行加熱之步驟(加熱步驟)。

【0085】 使用形成有光阻圖案之基材，可形成半導體凸塊。半導體凸塊形成方法，可包含：

依期望之除渣及鍍前處理步驟；

對形成有光阻圖案之基材進行鍍銅或鍍焊料，藉此形成半導體凸塊之步驟(鍍步驟)；

依期望，對形成有光阻圖案之基材進行蝕刻之步驟(蝕刻步驟)；以及

依期望，從基材剝離光阻圖案之步驟(剝離步驟)。

【0086】 以下例示使用感光性樹脂積層體、及作為基材之濺鍍銅薄膜形成光阻圖案及半導體凸塊之一系列之方法。

【0087】 (1)積層步驟

例如，在剝離感光性樹脂積層體之保護層的同時，例如使用熱輥積層機使其密著於濺鍍銅薄膜等基材上。濺鍍銅薄膜，理想為藉由濺鍍裝置於矽晶圓上

形成有銅層之濺鍍銅矽晶圓。

【0088】 (2)曝光步驟

曝光步驟，例如可為：

對積層於上述基材上之感光性樹脂積層體之感光性樹脂層，在使其與具有期望之配線圖案之遮罩膜密著之狀態下，經由該遮罩膜施予曝光之步驟；

將期望之配線圖案藉由直接成像曝光法施予曝光之步驟；或

藉由經由透鏡投影光罩之像之曝光法施予曝光之步驟。

【0089】 (3)顯影步驟

曝光步驟後，將感光性樹脂層上之支撐膜剝離，並使用鹼性水溶液之顯影液，將未曝光部(於負型之情形時)或曝光部(於正型之情形時)顯影除去，從而可於基材上形成光阻圖案。鹼性水溶液，可使用 Na_2CO_3 或 K_2CO_3 之水溶液。鹼性水溶液，係配合感光性樹脂層之特性而適宜選擇，惟理想為使用濃度約 0.2~2 質量%且約 20~40°C 之 Na_2CO_3 水溶液。

【0090】 (4)加熱步驟

依期望，亦可進一步進行將所形成之光阻圖案例如在約 100°C~300°C 下加熱 1 分鐘~5 小時之步驟。藉由實施此加熱步驟，可進一步提升所獲得之硬化光阻圖案之密著性及耐藥品性。此情形之加熱，例如可使用熱風、紅外線、或遠紅外線方式之加熱爐。

【0091】 (5)除渣及鍍前處理

依期望，可將形成有光阻圖案之基材供於電漿處理及/或浸水處理，以進行除渣及鍍前處理。

【0092】 (6)鍍步驟

可對因顯影而露出之基材表面(例如：濺鍍銅薄膜之銅面)進行鍍銅或鍍焊料，藉此製造導體圖案。鍍液理想為硫酸銅鍍液。

【0093】 (7)蝕刻步驟

依期望，可對經過上述步驟而形成之光阻圖案，從上方噴塗蝕刻液，對未被該光阻圖案覆蓋之銅面進行蝕刻，從而形成電路圖案。蝕刻方法，可列舉酸性蝕刻、鹼性蝕刻等，以適合所使用之感光性樹脂積層體之方法進行。

【0094】 (8)剝離步驟

然後，可藉由具有強於顯影液之鹼性之水溶液處理積層體，從基材剝離光阻圖案。剝離液，理想為選自濃度約 2~5 質量%且溫度約 40~70°C之 NaOH 或 KOH 之水溶液；SPR920(產品名)；及 R-101(產品名)所成群中至少一種。又，亦可於剝離液中加入少量水溶性溶劑。

【0095】 上述所說明之感光性樹脂積層體、光阻圖案及半導體凸塊，例如可利用於半導體封裝之形成等。

〔實施例〕

【0096】 《測定及評價方法》

〈酸當量〉

酸當量之測定，係使用滴定裝置(例如：平沼產業(股)製之平沼自動滴定裝置(COM-555))，藉由使用0.1mol/L之氫氧化鈉水溶液之電位差滴定法進行。

【0097】 〈吸光度〉

感光性樹脂積層體在波長 365nm 下之吸光度(A)，係使用紫外-可見光(UV-Vis)測定裝置((股)日立先端科技製之 U-3010 型分光光度計)測定。從感光性樹脂

積層體剝離保護膜，並測定 365nm 下之吸光度，將所獲得之值設為吸光度(A)。
使用空氣作為空白試樣。

【0098】 〈積層空氣〉

觀察積層後之晶圓基材，計算感光性樹脂與晶圓間產生之直徑 1 μ m 以上之氣泡個數，並分級如下。

E(優)：氣泡數為 0 個

G(良)：氣泡數為 1 個以上 5 個以下

F(可)：氣泡數為 6 個以上 10 個以下

P(不可)：氣泡數為 11 個以上

【0099】 〈最小顯影時間〉

將未曝光部分之感光性樹脂層完全溶解所需之最少時間設為「最小顯影時間」進行測定，並分級如下。

E(優)：最小顯影時間之值為 300 秒以下

G(良)：最小顯影時間之值超過 300 秒，且為 320 秒以下

F(可)：最小顯影時間之值超過 320 秒，且為 340 秒以下

P(不可)：最小顯影時間之值超過 340 秒

【0100】 〈解析度〉

將正常地形成硬化光阻圖案之最小之圓孔遮罩值設為解析度，並分級如下。

E(優)：解析度 100 μ m 以下

G(良)：超過 100 μ m，且 120 μ m 以下

F(可)：超過 120 μ m 且 130 μ m 以下

P(不可)：超過 130 μ m

【0101】 〈光阻下擺張開〉

將 150 μm 之圓孔圖案化，將經除渣處理之基板割斷，並對光阻底部之下擺長度進行 SEM 觀察。分級如下。光阻下擺小之情形時的例子示於圖 1(a)，光阻下擺大之情形時的例子示於圖 2(a)。

E(優)：下擺長度 3 μm 以下；

G(良)：超過 3 μm ，且 4 μm 以下；

F(可)：超過 4 μm ，且 5 μm 以下；

P(不可)：超過 5 μm

【0102】 〈耐鍍潛入性〉

鍍銅後，對剝離硬化光阻後之基板之 150 μm 圓孔銅立柱底部進行 SEM 觀察，並分級如下。鍍潛入小之情形時的例子示於圖 1(b)，鍍潛入大之情形時的例子示於圖 2(b)。

E(優)：無鍍銅潛入

G(良)：1 μm 寬度以下之鍍銅潛入

F(可)：超過 1 μm 寬度，且 3 μm 寬度以下之鍍銅潛入

P(不可)：超過 3 μm 寬度之鍍銅潛入

【0103】 〈剝離液處理性〉

曝光：

從支撐膜側對感光性樹脂積層體進行曝光，從而製作硬化光阻。曝光使用 Ultratech Prisma ghi 步進機(Ultratech(股)製)。以曝光量 390mJ/cm² 實施。

【0104】 顯影：

從曝光後之感光性樹脂積層體剝離聚乙烯膜，並歷經「最小顯影時間」之

2 倍時間噴灑 30°C 之 1 質量%Na₂CO₃ 水溶液而進行顯影。然後，剝離聚對苯二甲酸乙二酯膜而獲得硬化光阻。

【0105】 剝離處理性評價 1：

將所獲得之硬化光阻 1.4cm³ 浸漬於 65°C、3%NaOH 之剝離液 30mL 中 75 分鐘。然後過濾殘存之硬化膜，進行真空乾燥，並將所獲得之過濾物之質量除以最初浸漬之硬化光阻之質量，藉此求得殘膜率，評價剝離處理性。分級如下。

E(優)：殘膜率之值為 0%

G(良)：殘膜率之值超過 0%，且為 10%以下

F(可)：殘膜率之值超過 10%，且為 25%以下

P(不可)：殘膜率之值超過 25%

【0106】 剝離處理性評價 2：

於上述剝離處理性評價 1 中，剝離液使用 SPR920 而以相同方式進行評價。

E(優)：殘膜率之值為 0%

G(良)：殘膜率之值超過 0%，且為 10%以下

F(可)：殘膜率之值超過 10%，且為 25%以下

P(不可)：殘膜率之值超過 25%

【0107】 剝離處理性評價 3：

於上述剝離處理性評價 1 中，剝離液使用 R-101 而以相同方式進行評價。

E(優)：殘膜率之值為 0%

G(良)：殘膜率之值超過 0%，且為 10%以下

F(可)：殘膜率之值超過 10%，且為 25%以下

P(不可)：殘膜率之值超過 25%

【0108】 〈剝離液疲勞性〉**剝離液疲勞性評價 1：**

將以前述「剝離液處理性」項目中所記載之條件進行曝光、顯影而獲得之硬化光阻 1.4cm³ 浸漬於 65°C、3%NaOH 之剝離液 30mL 中 75 分鐘後，過濾殘存之硬化膜，而獲得濾液(疲勞剝離液)。然後，將以前述條件進行曝光、顯影而獲得之硬化光阻 0.007cm³ 浸漬於此疲勞剝離液 30mL 中 75 分鐘後，過濾殘存之硬化膜，進行真空乾燥，並將所獲得之過濾物之質量除以浸漬之硬化光阻之質量，藉此求得殘膜率，評價剝離處理性。分級如下。

E(優)：殘膜率之值為 0%

G(良)：殘膜率之值超過 0%，且為 10%以下

F(可)：殘膜率之值超過 10%，且為 25%以下

P(不可)：殘膜率之值超過 25%

【0109】 剝離液疲勞性評價 2：

於上述剝離液疲勞性評價 1 中，使用以 SPR920 製作之疲勞剝離液而以相同的方式進行評價。

E(優)：殘膜率之值為 0%

G(良)：殘膜率之值超過 0%，且為 10%以下

F(可)：殘膜率之值超過 10%，且為 25%以下

P(不可)：殘膜率之值超過 25%

【0110】 剝離液疲勞性評價 3：

於上述剝離液疲勞性評價 1 中，使用以 R-101 製作之疲勞剝離液而以相同的方式進行評價。

E(優)：殘膜率之值為 0%

G(良)：殘膜率之值超過 0%，且為 10%以下

F(可)：殘膜率之值超過 10%，且為 25%以下

P(不可)：殘膜率之值超過 25%

【0111】 圖 3 為使用剝離液疲勞性差之感光性樹脂形成銅柱，並將硬化光阻剝離時之 SEM 照片。銅柱間有剝離殘渣滯留。

【0112】 〈保管時光阻皺褶〉

將感光性樹脂積層體 8cm×20cm 捲在直徑 8.5cm 之塑膠瓶上，在 23℃、50%RH 之條件下放置一定時間，評價光阻表面之皺褶之產生度，並分級如下。

E(優)：經過 12 小時以上後未產生皺褶

G(良)：在超過 6 小時後、12 小時以內產生皺褶

F(可)：在超過 3 小時後、6 小時以內產生皺褶

P(不可)：在 3 小時以內產生皺褶

【0113】 《實施例 1》

〈感光性樹脂積層體之製作〉

以表 2 所示之組成(惟各成分之數字係表示作為固形物成分之配合量(質量份)。)將下述表 1 所示之材料攪拌及混合，從而獲得感光性樹脂之塗敷液。使用棒式塗布機將所獲得之塗敷液均勻塗布於作為支撐膜之 16 μ m 厚之聚對苯二甲酸乙二酯膜(東麗(股)製之 FB-40)之表面，並於 95℃之乾燥機中乾燥 12 分鐘，從而形成感光性樹脂層。乾燥後之感光性樹脂層之厚度(T)為 60 μ m。

【0114】 於感光性樹脂層未積層支撐膜之表面上貼合作為保護層之 19 μ m 厚之聚乙烯膜(塔瑪波里(Tamapoly)(股)製之 GF-18)，從而獲得感光性樹脂積層

體。感光性樹脂積層體在波長 365nm 下之吸光度(A)為 0.4067。評價結果示於以下之表 4。

【0115】 〈半導體凸塊之製作〉

基材：

於製作銅立柱之情形時，基材係使用藉由佳能安內華製之濺鍍裝置(L-440S-FHL)於 6 英吋之矽晶圓上形成有 2000 埃(Å)厚度之銅層之濺鍍銅矽晶圓。

【0116】 積層：

在剝離感光性樹脂積層體之聚乙烯膜的同時，於預熱至 70°C之矽晶圓上，藉由熱輥積層機(大成積層機(股)製之 VA-400III)以輥溫度 70°C進行積層。空氣壓力設為 0.20MPa，積層速度設為 0.18m/min.。

【0117】 曝光：

使用具有從 100μm 至 150μm 以 10μm 為單位遞增之圓孔圖案之玻璃銘遮罩，藉由 Ultratech Prisma ghi 步進機(Ultratech(股)製)以 390mJ/cm² 進行曝光。於基材面測得之照度為 2400mW/cm²。

【0118】 顯影：

從曝光後之積層體剝離聚對苯二甲酸乙二酯膜，並使用旋轉顯影機(瀧澤產業(股)製之旋轉顯影機 AD-1200)，在 30°C下以 200mL/min.之流量噴灑 1 質量 %Na₂CO₃ 水溶液，從而進行顯影。

【0119】 除渣及鍍前處理：

以低壓電漿裝置(神港精機(股)製之 EXAM)在 50Pa、133W、O₂40mL/min.、CF₄1mL/min.1500sec 之條件下對基材進行電漿處理，並實施鍍前處理。

【0120】 硫酸銅鍍：

進行鍍銅如下，並如後所述剝離基材，從而製作銅立柱。於 SC-50 MU MA(MICROFAB(註冊商標)製)968mL 中添加 SC-50 R1(同公司製)20mL、SC-50 R2(同公司製)12mL，從而製作硫酸銅鍍液。對鍍前處理後之基材(6cm×12.5cm)使用所製作之硫酸銅鍍液，藉由哈林槽均勻鍍裝置(山本鍍金試驗器股份有限公司製)，調節電流值使銅以每分鐘 1 μ m 之高度析出，而進行鍍 100 分鐘。所獲得之鍍銅被膜之厚度為 100 μ m 厚。

剝離：

利用 3%NaOH、SPR920(KANTO-PPC 製)、R-101(三菱瓦斯化學(股)製)之剝離液藉由進行 65°C、70 分鐘加熱，從而將施有鍍處理之基材剝離。

【0121】 《實施例 2~20、比較例 1~7》

除了如表 1~3 所示變更材料及組成以外，以與實施例 1 相同之方式形成感光性樹脂積層體、光阻圖案及半導體凸塊，並進行評價。評價結果示於表 4 及 5。

【0122】 [表 1]

表1.

A-1	具有甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯(質量比為20/80)之組成、酸當量為430、重量平均分子量為2萬5千之共聚物之50%(固形物成分)MEK溶液
A-2	具有甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯(質量比為20/80)之組成、酸當量為430、重量平均分子量為7萬之共聚物之50%(固形物成分)MEK溶液
A-3	具有甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯(質量比為22/78)之組成、酸當量為390、重量平均分子量為5萬之共聚物之50%(固形物成分)MEK溶液
A-4	具有甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯(質量比為24/76)之組成、酸當量為359、重量平均分子量為5萬之共聚物之50%(固形物成分)MEK溶液
A-5	具有甲基丙烯酸甲酯/甲基丙烯酸/丙烯酸正丁酯(質量比為65/20/15)之組成、酸當量為430、重量平均分子量為5萬之共聚物之45%MEK溶液
A-6	具有甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯(質量比為25/75)之組成、酸當量為344、重量平均分子量為5萬之共聚物之50%(固形物成分)MEK溶液
A-7	具有甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯/苯乙烯(質量比為20/50/30)之組成、酸當量為430、重量平均分子量為5萬之共聚物之50%(固形物成分)MEK溶液
A-8	具有甲基丙烯酸/甲基丙烯酸苄酯/丙烯酸2-乙基己酯(質量比為20/60/20)之組成、酸當量為430、重量平均分子量為6萬之共聚物之54%(固形物成分)MEK溶液
B-1	於新戊四醇之末端加成合計為平均4莫耳之環氧乙烷而形成之四丙烯酸酯(雙鍵當量132)
B-2	於新戊四醇之末端加成合計為平均9莫耳之環氧乙烷而形成之四丙烯酸酯(雙鍵當量187)
B-3	於新戊四醇之末端加成合計為平均15莫耳之環氧乙烷而形成之四丙烯酸酯(雙鍵當量253)
B-4	於三羥甲基丙烷之末端加成合計為平均3莫耳之環氧乙烷而形成之三丙烯酸酯(雙鍵當量143)
B-5	於三羥甲基丙烷之末端加成合計為平均9莫耳之環氧乙烷而形成之三丙烯酸酯(雙鍵當量231)
B-6	於雙酚A之兩端分別加成5莫耳之環氧乙烷而形成之二丙烯酸酯(雙鍵當量388)
B-7	於二新戊四醇之末端具有合計為平均24莫耳之環氧乙烷之六丙烯酸酯(雙鍵當量267)
B-8	於雙酚A之兩端分別加成5莫耳之環氧乙烷而形成之二甲基丙烯酸酯(雙鍵當量401)
B-9	九乙二醇二甲基丙烯酸酯(雙鍵當量275)
B-10	七丙二醇二甲基丙烯酸酯(雙鍵當量280)
C-1	2-(鄰氯苯基)-4,5-二苯基咪唑二聚物
C-2	4,4'-雙(二乙胺基)二苯基酮
D-1	隱色結晶紫
D-2	Aizen 維多利亞純藍BOH conc.
E-1	4-羧基苯并三唑與5-羧基苯并三唑之1：1混合物
F-1	加成3莫耳亞硝基苯基脛胺而形成之鋁鹽

【0123】〔表2〕

表2.

	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13
A-1	60	60	60	60	60	60	60	60	30	30	30	30	30
A-2									30	30	30	30	30
A-3													
A-4													
A-5													
A-6													
A-7													
A-8													
B-1													
B-2											30		
B-3												30	
B-4													
B-5													30
B-6													
B-7	33	33	33	50	43	37	33	30	30	30			
B-8								3					
B-9									3				
B-10										3	3	3	3
C-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
C-2	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.042	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
D-1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
D-2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
F-1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
合計質量份	96.565	96.565	96.565	113.565	106.565	100.565	96.582	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565

【0124】〔表 3〕

表3.

	實施例14	實施例14	實施例15	實施例15	實施例16	實施例16	實施例17	實施例18	實施例18	實施例19	實施例20	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
A-1	30	60	60	60	60									60	60	60	60	60
A-2	30																	
A-3					60													
A-4								60										
A-5												60						
A-6													60					
A-7								60										
A-8									60									
B-1														33				33
B-2																		
B-3																		
B-4														33				
B-5																		
B-6	30																	
B-7		18	21	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33		15	33		
B-8		15	12												18			
B-9																		
B-10	3																	
C-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
C-2	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.04
D-1	5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
D-2	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
E-1	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01
F-1	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
合計質量份	101.065	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.565	96.58

【0125】〔表 4〕

表 4.	實施例1	實施例2	實施例3	實施例4	實施例5	實施例6	實施例7	實施例8	實施例9	實施例10	實施例11	實施例12	實施例13
A成分之發泡量	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430	430
B成分之雙鍵當量	267	267	267	267	267	267	267	279	268	268	195	255	235
B成分中之丙烯酸酯比率	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	91%	91%	91%	91%	91%	91%
A成分/B成分之質量比	1.82	1.82	1.82	1.20	1.40	1.62	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
膜厚T [μm]	60	120	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240
吸光度A	0.4067	0.7447	1.4202	1.2147	1.2923	1.3665	1.9201	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202
A/T	0.0068	0.0062	0.0059	0.0051	0.0054	0.0057	0.0080	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059
積回空氣	F	G	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
最小顯影時間	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E
解析度	E	E	E	E	E	E	G	E	E	E	E	E	E
光阻之擴張開	E	E	E	E	E	E	G	E	E	E	E	E	E
耐蝕潛入性	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	F
斜離度處理性1	G	G	G	F	G	G	G	E	E	E	G	E	E
斜離度處理性2	G	G	G	F	G	G	G	E	E	E	G	E	E
斜離度處理性3	G	G	G	F	G	G	G	E	E	E	G	E	E
斜離度疲勞性1	F	F	F	F	F	F	F	E	E	E	G	E	E
斜離度疲勞性2	F	F	F	F	F	F	F	E	E	E	G	E	E
斜離度疲勞性3	F	F	F	F	F	F	F	E	E	E	G	E	E
保管時光正數值	E	E	E	F	F	G	E	E	E	E	E	E	E

【0126】〔表5〕

表5.	實施例14	實施例15	實施例16	實施例17	實施例18	實施例19	實施例20	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7
	A成分之酸當量	430	430	430	390	359	430	430	344	430	430	430	430	430
	B成分之雙鍵當量	378	328	316	267	267	267	267	267	132	143	340	267	132
	B成分中之內烯鍵比率	91%	55%	64%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	100%	45%	100%	100%
	A成分/B成分之質量比	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82	1.82
	膜厚T[μm]	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	240	25	240
	吸光度A	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	1.4202	0.2097	1.861
	A/T	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0059	0.0087	0.0078
	積層空氣	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	E	P	E
	最小顯影時間	E	E	E	E	E	F	P	G	E	E	E	E	E
	解析度	F	E	E	E	E	E	P	G	E	E	E	E	F
	光阻下擺張開	E	E	E	E	E	E	P	E	E	E	E	E	P
	耐蝕潛入性	G	E	E	E	E	E	P	E	E	P	G	E	P
	剝離液處理性1	E	F	G	F	F	G	G	P	P	P	P	G	P
	剝離液處理性2	E	F	G	G	F	G	G	P	P	P	P	G	P
	剝離液處理性3	E	F	G	G	F	G	G	P	P	P	P	G	P
	剝離液疲勞性1	E	F	G	F	F	F	F	P	P	P	P	F	P
	剝離液疲勞性2	E	F	G	F	F	F	F	P	P	P	P	F	P
	剝離液疲勞性3	E	F	G	F	F	F	F	P	P	P	P	F	P
	保管時光阻皺褶	E	E	E	E	E	E	E	P	E	E	E	E	E

〔產業利用性〕

【0127】 本發明之感光性樹脂積層體，可用於光阻圖案及半導體凸塊之形成；光阻圖案及半導體凸塊，例如可利用於半導體封裝之形成等。

【符號說明】 無

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種感光性樹脂積層體，其包含支撐膜、及積層於該支撐膜上之感光性樹脂層，其特徵係，以感光性樹脂層之所有固形物成分質量為基準，該感光性樹脂層係含有：

(A) 30質量%~70質量%之鹼可溶性高分子、

(B) 20質量%~50質量%之具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物、以及

(C) 0.01質量%~20質量%之光聚合起始劑；

該鹼可溶性高分子，係含有具有芳香族基之(甲基)丙烯酸酯作為共聚成分，且酸當量為350以上；

該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，含有50質量%~100質量%之丙烯酸酯單體，且雙鍵當量為150以上；

該感光性樹脂層之膜厚係30 μm 以上；

將該感光性樹脂層之膜厚設為T[μm]、該感光性樹脂層在波長365nm下之吸光度設為A時，滿足下式： $0 < A/T \leq 0.007$ 所示之關係。

【請求項2】如請求項1所述之感光性樹脂積層體，其中，該鹼可溶性高分子，係含有(甲基)丙烯酸苄酯作為共聚成分。

【請求項3】如請求項2所述之感光性樹脂積層體，其中，以構成鹼可溶性高分子之所有單體之質量為基準，該鹼可溶性高分子，係含有45質量%~95質量%之(甲基)丙烯酸苄酯作為共聚成分。

【請求項4】如請求項2所述之感光性樹脂積層體，其中，以構成鹼可溶性高分子之所有單體之質量為基準，該鹼可溶性高分子，係含有50質量%以上之(甲

基)丙烯酸苄酯作為共聚成分。

【請求項5】如請求項2所述之感光性樹脂積層體，其中，以構成鹼可溶性高分子之所有單體之質量為基準，該鹼可溶性高分子，係含有70質量%以上之(甲基)丙烯酸苄酯作為共聚成分。

【請求項6】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係含有丙烯酸酯單體及甲基丙烯酸酯單體。

【請求項7】如請求項6所述之感光性樹脂積層體，其中，該丙烯酸酯單體與該甲基丙烯酸酯單體之質量比(丙烯酸酯單體/甲基丙烯酸酯單體)係1.2以上25.0以下。

【請求項8】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該鹼可溶性高分子，係不含苯乙烯及苯乙烯衍生物作為共聚成分。

【請求項9】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該鹼可溶性高分子之酸當量為370以上。

【請求項10】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該鹼可溶性高分子之酸當量為410以上。

【請求項11】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係不含具有三羥甲基丙烷骨架之化合物。

【請求項12】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係含有四官能以上之化合物。

【請求項13】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，含有50質量%~99質量%之丙烯酸酯單體。

【請求項14】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，含有60質量%~99質量%之丙烯酸酯單體。

【請求項15】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物，係以該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之總質量為基準，含有70質量%~99質量%之丙烯酸酯單體。

【請求項16】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之雙鍵當量為200以上。

【請求項17】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該鹼可溶性高分子與該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之質量比(A/B)係1.40以上。

【請求項18】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該鹼可溶性高分子與該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之質量比(A/B)係1.60以上。

【請求項19】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該鹼可溶性高分子與該具有乙烯性不飽和雙鍵之化合物之質量比(A/B)係1.80以上。

【請求項20】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該光聚合起始劑，係含有2,4,5-三芳基咪唑二聚物。

【請求項21】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該感光性樹脂層之膜厚係超過40 μm 。

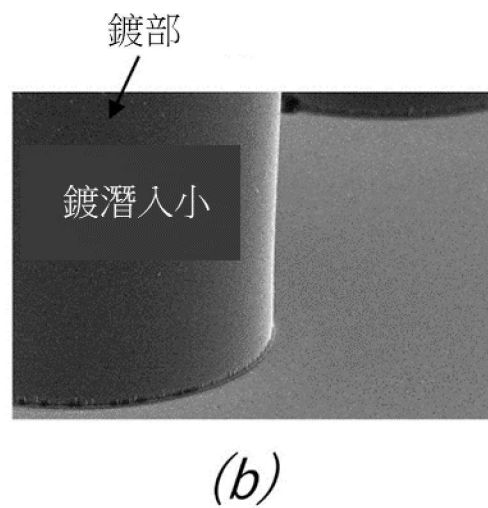
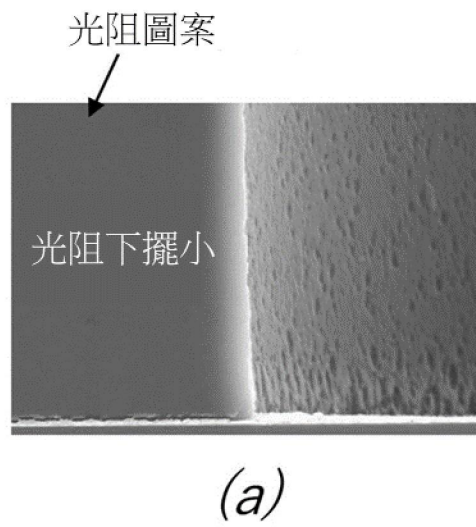
【請求項22】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該感光性樹脂層之膜厚係超過70 μm 。

【請求項23】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該感光性樹脂層之膜厚係超過100 μm 。

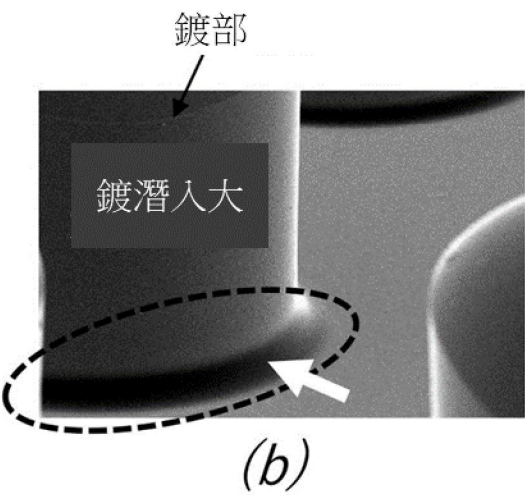
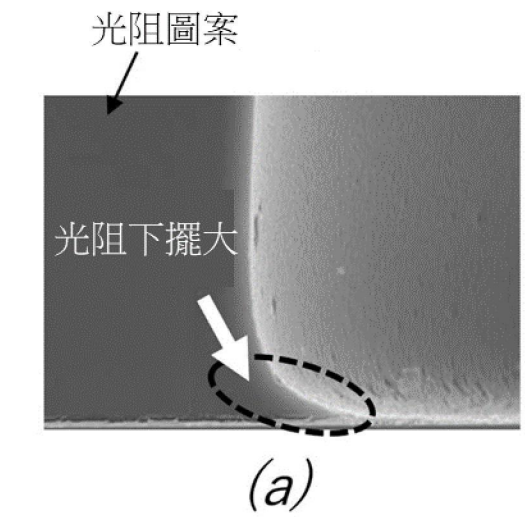
【請求項24】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該感光性樹脂層之膜厚係超過 $150\mu\text{m}$ 。

【請求項25】如請求項1或2所述之感光性樹脂積層體，其中，該感光性樹脂層之膜厚係超過 $200\mu\text{m}$ 。

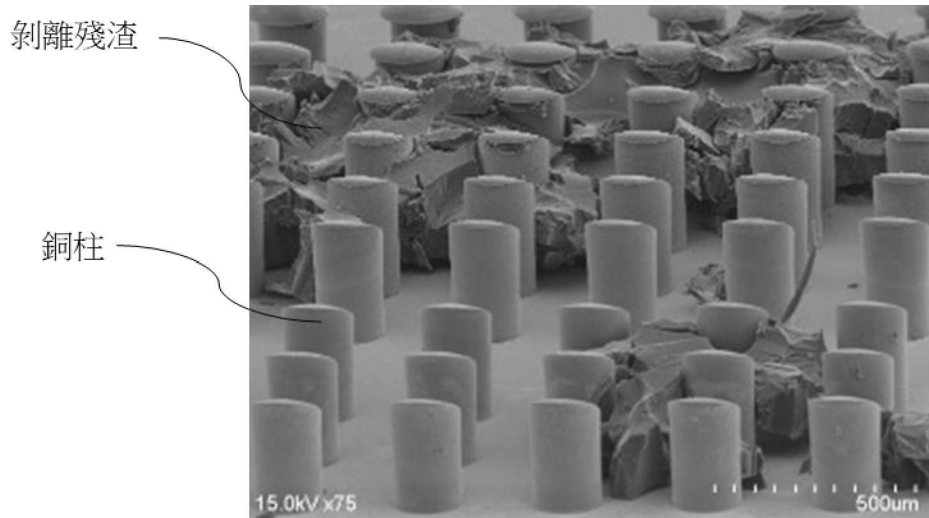
【發明圖式】



【圖 1】



【圖 2】



【圖 3】