



(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 I872143 B

(45) 公告日：中華民國 114 (2025) 年 02 月 11 日

- (21) 申請案號：109137210 (22) 申請日：中華民國 109 (2020) 年 10 月 27 日
- (51) Int. Cl. : **G03F7/004 (2006.01)** **G03F7/023 (2006.01)**
G03F7/039 (2006.01) **G03F7/20 (2006.01)**
G03F7/40 (2006.01) **G01N3/32 (2006.01)**
H01L23/485 (2006.01)
- (30) 優先權：2020/02/26 日本 2020-030134
2020/02/26 日本 2020-030486
- (71) 申請人：日商力森諾科股份有限公司 (日本) RESONAC CORPORATION (JP)
日本
- (72) 發明人：滿倉一行 MITSUKURA, KAZUYUKI (JP)；今津裕貴 IMAZU, YUKI (JP)；青木
優 AOKI, YU (JP)；小峰卓也 KOMINE, TAKUYA (JP)
- (74) 代理人：李世章；彭國洋
- (56) 參考文獻：
JP 2010-160419A JP 2018-095721A
JP 2018-203959A
- 審查人員：游瀚霆
- 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：7 共 55 頁

(54) 名稱

感光性樹脂組成物、感光性樹脂組成物的選別方法、圖案硬化膜的製造方法及半導體裝置的製造方法

(57) 摘要

本公開係有關一種感光性樹脂組成物的選別方法，其中，以 $100 \sim 2000 \text{ mJ/cm}^2$ 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣下以 $150 \sim 250^\circ\text{C}$ 進行 1 ~ 3 小時的熱處理，來製作膜厚 $10 \mu\text{m}$ 、寬度 10mm 的硬化膜的長條樣品，在設定溫度成為 25°C 、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件 (1) 或設定溫度成為 -55°C 、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 120MPa 之條件 (2) 下，進行重複拉伸長條樣品之疲勞試驗，選別在疲勞試驗中直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數成為 100 循環以上之感光性樹脂組成物。



I872143

【發明摘要】

【中文發明名稱】感光性樹脂組成物、感光性樹脂組成物的選別方法、圖案硬化膜的製造方法及半導體裝置的製造方法

【中文】

本公開係有關一種感光性樹脂組成物的選別方法，其中，以 100~200 $0\text{mJ}/\text{cm}^2$ 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣下以 150~250°C 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 10 μm 、寬度 10mm 的硬化膜的長條樣品，在設定溫度成為 25°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5 mm/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件（1）或設定溫度成為-55°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 120MPa 之條件（2）下，進行重複拉伸長條樣品之疲勞試驗，選別在疲勞試驗中直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數成為 100 循環以上之感光性樹脂組成物。

【指定代表圖】無。

【代表圖之符號簡單說明】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 感光性樹脂組成物、感光性樹脂組成物的選別方法、圖案硬化膜的製造方法及半導體裝置的製造方法

【技術領域】

【0001】 本發明係有關一種感光性樹脂組成物、感光性樹脂組成物的選別方法、圖案硬化膜的製造方法及半導體裝置的製造方法。

【先前技術】

【0002】 為了實現半導體裝置的高速傳輸和小型化，提出有複雜地組合具有不同物性之材料而高密度化之半導體封裝。在該種半導體封裝中，由於對半導體元件及再配線層的應力變大，因此需要緩解應力的同時，具有較高的機械可靠性之材料。

【0003】 為了降低對形成於半導體元件之 Low-k 材料的應力，需要能夠緩解應力的表面保護膜，在扇外型封裝中需要相比以往能夠承受更高的應力之層間絕緣膜。又，為了降低半導體元件的低耐熱性和半導體封裝的應力，要求在 250°C 以下的溫度下熱硬化使用於表面保護膜及層間絕緣膜之材料。

【0004】 對於該種要求，提出有將由包含能夠在低溫下硬化的聚醯亞胺樹脂、聚苯并呋啶樹脂或酚樹脂之感光性樹脂組成物形成之圖案硬化膜用作表面保護膜或層間絕緣膜（例如參考專利文獻 1~5）。

【0005】 [專利文獻 1]日本特開 2008-309885 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2007-57595 號公報

[專利文獻 3]日本特開 2008-076583 號公報

[專利文獻 4]國際公開第 2010/073948 號

[專利文獻 5]日本特開 2018-185480 號公報

【0006】 在用於形成表面保護膜或層間絕緣膜之感光性樹脂組成物中，為了降低應力、翹曲、對半導體元件的損傷，要求即使在 250°C 以下的溫度下硬化亦具有較高的可靠性之材料，再者，從環境負荷、安全性及裝置面的制約而言，強烈要求能夠用鹼性水溶液顯影之感光性材料。然而，該等材料在應力高的封裝形態中難以滿足充分的機械可靠性，有時在保護膜或絕緣膜上發生裂紋。

【發明內容】

【0007】 本公開的目的為，提供一種形成能夠用鹼性水溶液顯影，即使在 250°C 以下硬化時亦不會發生裂紋等，且具有較高的機械可靠性及熱衝擊可靠性之硬化膜之感光性樹脂組成物的簡單的選別方法、利用該選別方法選別出之感光性樹脂組成物、使用利用該選別方法選別出之感光性樹脂組成物之圖案硬化膜的製造方法及半導體裝置的製造方法。

【0008】 本公開的一方面係有關一種感光性樹脂組成物的選別方法，其中，以 100~2000mJ/cm² 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣下以 150~250°C 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 10μm、寬度 10mm 的硬化膜的長條樣品，在設定溫度成為 25°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件下，進行

重複拉伸長條樣品之疲勞試驗，選別在疲勞試驗中直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數成為 100 循環以上之感光性樹脂組成物。

【0009】 上述長條樣品的疲勞試驗可以在設定溫度成為 -55°C 、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 120MPa 之條件下進行。

【0010】 本公開的另一方面係有關一種感光性樹脂組成物，其中，以 $100\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣下以 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 10 μm 、寬度 10mm 的硬化膜的長條樣品，在設定溫度成為 25°C 、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件或設定溫度成為 -55°C 、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 120MPa 之條件下，進行重複拉伸前述長條樣品之疲勞試驗時，直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數為 100 循環以上。

【0011】 本公開的另一方面係有關一種圖案硬化膜的製造方法，其包括：將利用上述感光性樹脂組成物的選別方法選別出之感光性樹脂組成物塗佈於基板的局部或整個表面並乾燥以形成樹脂膜之步驟；對前述樹脂膜的至少一部分進行曝光之步驟；使曝光後的樹脂膜顯影以形成圖案樹脂膜之步驟；及加熱前述圖案樹脂膜之步驟。

【0012】 本公開的另一方面係有關一種半導體裝置的製造方法，其中，作為層間絕緣層或表面保護層具備藉由上述圖案硬化膜的製造方法形成之圖案硬化膜。

[發明效果]

【0013】 依據本公開，能夠提供一種能夠用鹼性水溶液顯影，即使在 250°C 以下硬化時亦不會發生裂紋等，且形成具有較高的機械可靠性及熱衝擊可靠性之硬化膜之感光性樹脂組成物的簡單的選別方法。

【0014】 本公開提供一種選別感光性樹脂組成物之方法，其中，將感光性樹脂組成物使用於表面保護膜或層間絕緣膜時，不產生因溫度循環試驗等中的熱衝擊引起之裂紋，藉由 25°C 或以往未見過之低溫度亦即-55°C 下的疲勞試驗選別材料。25°C 及-55°C 下的抗疲勞破壞性與熱衝擊可靠性（封裝可靠性）有關連，藉由簡單且能夠立即評價之疲勞試驗，能夠在短時間內簡單地評價在樣品製作和評價時需要時間之熱衝擊可靠性（封裝可靠性）。當使用選別出之感光性樹脂組成物製造圖案硬化膜時，能夠製造不會因溫度循環試驗產生裂紋等之熱衝擊可靠性優異之半導體裝置。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖 1 係說明半導體裝置的製造步驟的一實施形態之概要剖面圖。

圖 2 係說明半導體裝置的製造步驟的一實施形態之概要剖面圖。

圖 3 係說明半導體裝置的製造步驟的一實施形態之概要剖面圖。

圖 4 係說明半導體裝置的製造步驟的一實施形態之概要剖面圖。

圖 5 係說明半導體裝置的製造步驟的一實施形態之概要剖面圖。

圖 6 係表示電子部件（半導體裝置）的一實施形態之概要剖面圖。

圖 7 係表示電子部件（半導體裝置）的一實施形態之概要剖面圖。

【實施方式】

【0016】 以下，對用於實施本公開之形態進行詳細說明。但是，本發明並不限定於以下實施形態。在本說明書中，“步驟”一詞並不僅係獨立的步驟，即使無法與其他步驟明確區分時，只要實現其步驟所期望的作用，則亦包含於本用語中。在本說明書中，“層”一詞在以俯視圖觀察時，除了在整個表面形成之形狀的結構之外，還包括在一部分形成之形狀的結構。

【0017】 在本說明書中，利用“~”所示之數值範圍表示將記載於“~”前後之數值分別作為最小值及最大值而包含之範圍。在本說明書中階段性地所記載之數值範圍內，某一階段的數值範圍的上限值或下限值可以替換為其他階段的數值範圍的上限值或下限值。又，在本說明書中所記載之數值範圍內，該數值範圍的上限值或下限值可以替換為實施例所示之值。

【0018】 在本說明書中提及組成物中的各成分的量時，在組成物中存在多種與各成分相應之物質時，除非另有說明，則指在組成物中存在之該多種物質的總計量。在本說明書中，“(甲基)丙烯酸”係指“丙烯酸”及與其對應之“甲基丙烯酸”中的至少一個。對(甲基)丙烯酸酯等其他類似表現亦相同。

【0019】 [感光性樹脂組成物的選別方法]

本實施形態之感光性樹脂組成物的選別方法的一態樣中，以 100~200 0mJ/cm² 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣下以 150~250°C 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 10μm、寬度 10mm 的硬化膜的長條樣品，在設定溫度成為 25°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5 mm/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件下，進行重複拉伸長條樣品

之疲勞試驗，選別在疲勞試驗中直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數成為 100 循環以上之感光性樹脂組成物。

【0020】 本實施形態之感光性樹脂組成物的選別方法的另一態樣中，以 $100\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣下以 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 $10\mu\text{m}$ 、寬度 10mm 的硬化膜的長條樣品，在設定溫度成為 -55°C 、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 $5\text{mm}/\text{min}$ 、重複負載的應力成為 120MPa 之條件下，進行重複拉伸長條樣品之疲勞試驗，選別在疲勞試驗中直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數成為 100 循環以上之感光性樹脂組成物。

【0021】 以下，對本實施形態之感光性樹脂組成物的選別方法的順序進行詳細說明。首先，將感光性樹脂組成物塗佈於基材上，並乾燥以形成樹脂膜。基材的種類並無特別限定，例如能夠使用在表面形成有銅之矽晶圓。感光性樹脂組成物可以利用旋轉塗佈機塗佈於矽晶圓的銅表面上。藉由將樹脂膜曝光及顯影，在銅上形成樹脂圖案。樹脂膜的曝光條件可以為 $500\sim 1500\text{mJ}/\text{cm}^2$ 或 $800\sim 1200\text{mJ}/\text{cm}^2$ 。藉由利用鹼性水溶液等顯影液將曝光後的樹脂膜顯影以獲得樹脂圖案。能夠藉由在氮氣下加熱樹脂圖案來形成樹脂圖案的硬化膜。樹脂圖案的加熱溫度可以為 $160\sim 230^\circ\text{C}$ 或 $180\sim 220^\circ\text{C}$ ，加熱時間可以為 1.5~2.5 小時或 1.8~2.2 小時。藉由將形成有樹脂圖案的硬化膜之基材浸漬於銅蝕刻液中，可獲得用於疲勞試驗測定的長條樣品（長條狀硬化膜）。

【0022】 本實施形態之感光性樹脂組成物的選別方法中，進行長條樣品的疲勞試驗，選別直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數成為 100 循環以上

之感光性樹脂組成物。能夠在以下（1）或（2）中的任一條件下進行疲勞試驗。

條件（1）：在設定溫度成為 25°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件下，重複拉伸長條樣品（0~100MPa）。

條件（2）：在設定溫度成為-55°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 120MPa 之條件下，重複拉伸長條樣品（0~120MPa）。

【0023】 藉由選別在疲勞試驗中直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數成為 100 循環以上之感光性樹脂組成物，能夠獲得熱衝擊可靠特性優異之硬化膜，從而能夠降低在半導體封裝的溫度循環試驗中產生裂紋等。將在疲勞試驗中在長條樣品上發生斷裂之拉伸次數定義為“抗疲勞破壞性”。長條樣品斷裂時的拉伸次數為 250 循環以上為較佳，500 循環以上為更佳，800 循環以上為進一步較佳，1000 循環以上為特佳。

【0024】 依據利用本實施形態之感光性樹脂組成物的選別方法選別之感光性樹脂組成物，即使為銅與樹脂的線膨脹係數差、源自密封材料等有機材料的應力、翹曲較大的封裝，亦能夠抑制樹脂層的裂紋，即使在應力較高的封裝形態中，亦能夠製造對因溫度循環引起之熱衝擊的可靠性優異之半導體裝置。

【0025】 在設定溫度為 25°C、夾頭之間的距離為 20mm、試驗速度為 5mm/min 的條件下，對實施了 100 循環疲勞試驗後的長條樣品進行拉伸之拉伸試驗中的長條樣品的斷裂伸長率係 10~60%為較佳。硬化膜的伸長

率為 10%以上時，容易緩解應力，而應力集中在半導體元件或其他有機構件而趨於提高半導體封裝的可靠性。硬化膜的伸長率為 60%以下時，溫度循環時硬化膜趨於不易變得脆弱。關於硬化膜的伸長率，從能夠更加緩解應力之方面而言，15%以上為更佳，從提高裂紋耐性之方面而言，20%以上為進一步較佳。

【0026】 關於伸長率，藉由使用 Shimadzu Corporation 製的帶特殊恆溫槽的拉力測試儀 (AG-1kNXplus)，在設定溫度為 -55°C 、夾頭之間的距離為 20mm、試驗速度為 5mm/min 的條件下，對實施了 100 循環條件 (1) 或條件 (2) 的疲勞試驗後的樣品進行拉伸，並測定斷裂時的伸長率而獲得。

【0027】 在上述拉伸試驗中測定之長條樣品(感光性樹脂組成物的硬化膜)的屈服應力係 120~200MPa 為較佳。屈服應力為 120MPa 以上時，在應力較高的封裝中，硬化膜不易發生塑性變形，從而對重複應力不易產生不良情況。硬化膜的屈服應力為 200MPa 以下時，趨於提高耐衝擊性。從能夠維持熱歷程後的裂紋耐性之方面而言，硬化膜的屈服應力係 125MPa 以上為更佳，140MPa 以上為進一步較佳。

【0028】 關於屈服應力，在上述拉伸試驗中，將以橫軸為伸長率，且以縱軸為應力來標繪而獲得之曲線的表示 5%的伸長率之標繪圖中的切線與表示 15%的伸長率之標繪圖中的切線的交點的應力的值設為屈服應力而獲得。

【0029】 在上述拉伸試驗中，在重複拉伸次數成為 2~1000 之 3 個不同的應力條件下進行測定，以橫軸為所斷裂之重複拉伸次數，且以縱軸為所測定之應力條件而標繪，從而能夠求出從 3 點獲得之近似直線的 1000 循

環時的應力值作為感光性樹脂組成物的硬化膜的極限應力。硬化膜的極限應力係 120MPa 以上為較佳，從能夠維持熱歷程後的裂紋耐性之方面而言，125MPa 以上為更佳。

【0030】 在上述拉伸試驗中測定之長條樣品的楊氏模量係 0.5~2.8GPa 為較佳。硬化膜的楊氏模量為 0.5GPa 以上時，施加應力時硬化膜不易變形，變得容易抑制應力集中在搭載於半導體封裝之楊氏模量較高的材料上。硬化膜的楊氏模量為 2.8GPa 以下時，由硬化膜緩解應力而變得不易對半導體元件帶來損傷。硬化膜的楊氏模量係 1.0~2.7GPa 為更佳，1.4~2.6GPa 為進一步較佳。

【0031】 在上述拉伸試驗中，能夠由以橫軸為伸長率，且以縱軸為應力而標繪獲得之曲線的 0~5% 的延伸範圍內的傾斜率計算出楊氏模量。

【0032】 本實施形態之感光性樹脂組成物的硬化膜的玻璃轉移溫度 (Tg) 係 150°C 以上為較佳，170°C 以上為更佳，180°C 以上為進一步較佳。藉由硬化膜的 Tg 為 150°C 以上，能夠降低溫度循環試驗等中的溫度變化時的應力。硬化膜的 Tg 的上限值可以為 300°C 以下。

【0033】 關於 Tg，能夠藉由使用 UBM 公司製的動態黏彈性測定裝置，在夾頭之間的距離 20mm、頻率 10Hz、升溫速度 5°C/分鐘以及 40~260°C 的溫度範圍的條件下測定上述長條樣品的黏彈性，從而獲得表示 $\tan\delta$ 的最大值之溫度作為玻璃轉移溫度。

【0034】 本實施形態之感光性樹脂組成物的硬化膜的線膨脹係數係 20~100ppm/°C ($20\times 10^{-6}\sim 100\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) 為較佳。藉由硬化膜的線膨脹係數為 100ppm/°C 以下，能夠抑制溫度發生變化時的應力。硬化膜的線膨脹係數

為 20ppm/°C 以上時，容易抑制裂紋的發生。

【0035】 本實施形態之感光性樹脂組成物的硬化膜相對於電鍍銅基板之附著率係 75%以上為較佳。附著率為 75%以上時，施加應力時硬化膜從作為基底之電鍍銅圖案剝離，應力趨於集中在搭載在半導體封裝上之相對於電鍍銅之附著率較高的材料上。附著率越高越好，90%以上為更佳，95%以上為進一步較佳，100%為特佳。

【0036】 附著率能夠按以下順序測定。首先，以硬化後的膜厚成為 10 μ m 的方式，利用旋轉塗佈機將感光性樹脂組成物塗佈於電鍍銅基板，並在氮氣下、200°C、2 小時的條件下，進行加熱以形成硬化膜。接下來，在大氣壓空氣氛圍下、溫度-65~150°C、停止時間 15 分鐘的條件下，對硬化膜重複實施 200 次以-65°C 為開始溫度及結束溫度而發生變化之溫度循環試驗之後，利用以 JISK5600-5-6 規定之橫切法將硬化膜切斷為晶格狀。進行切斷為晶格狀之硬化膜的膠帶剝離試驗，而計算出附著於電鍍銅基板之晶格（硬化膜）的比例（附著率）。

【0037】 實施形態之感光性樹脂組成物在進行上述疲勞試驗時，直到長條樣品斷裂為止的拉伸次數為 100 循環以上。感光性樹脂組成物可以為正型感光性樹脂組成物，亦可以為負型感光性樹脂組成物。感光性樹脂組成物例如能夠包含（A）鹼可溶性樹脂、（B）熱硬化性樹脂及（C）感光劑。以下，對感光性樹脂組成物能夠含有之各成分進行詳細說明。

【0038】 （（A）成分：鹼可溶性樹脂）

從提高鹼顯影性之觀點而言，本實施形態之感光性樹脂組成物作為（A）成分能夠包含鹼可溶性樹脂。在本說明書中，鹼可溶性樹脂係指可溶於

鹼性水溶液（顯影液）之樹脂。再者，鹼性水溶液係四甲基氫氧化銨（TMAH）水溶液、金屬氫氧化物水溶液、有機胺水溶液等鹼性溶液。通常，顯影時使用濃度為 2.38 質量%的 TMAH 水溶液。例如能夠如下確認（A）成分可溶於鹼顯影液。

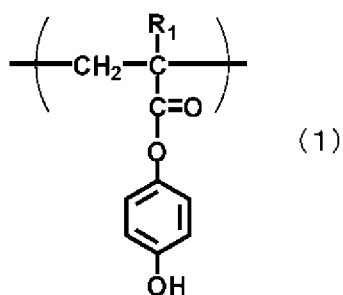
【0039】 將在任意溶劑中溶解樹脂而獲得之清漆旋轉塗佈於矽晶圓等基板上而形成，藉此設為膜厚 5 μ m 左右的塗膜。將該塗膜在 TMAH 水溶液、金屬氫氧化物水溶液或有機胺水溶液中的任一個中且在 20~25 $^{\circ}$ C 下浸漬。該結果，塗膜能夠均勻溶解時，能夠視為其樹脂可溶於鹼顯影液。

【0040】 作為（A）成分，只要係溶解於 2.38 質量%TMAH 水溶液者，則並無特別限定，具有酚羥基或羧基之化合物為較佳。

【0041】 作為具有酚羥基之化合物，例如可舉出聚醯亞胺樹脂、聚苯并呋啶樹脂、聚醯胺樹脂、與苯酚-甲醛的縮合物亦即酚醛清漆樹脂、甲酚與甲醛縮合酚醛清漆樹脂、苯酚-萘酚/甲醛縮合酚醛清漆樹脂、聚羥基苯乙烯或其共聚物、苯酚-苯二甲醇縮合樹脂、甲酚-苯二甲醇縮合樹脂、苯酚-二環戊二烯縮合樹脂及具有酚羥基之丙烯酸聚合物。

【0042】 作為具有酚羥基之丙烯酸聚合物，並無特別限定，能夠使用由下述通式（1）表示之丙烯酸聚合物。式（1）中， R_1 表示氫原子或甲基。

【0043】 【化學式 1】



【0044】 從降低圖案形成性及熱壓接時的空隙之觀點而言，具有酚羥基之丙烯酸聚合物的酚羥基當量係 200~700g/eq 為較佳。

【0045】 具有酚羥基之丙烯酸聚合物可以係與由式(1)表示之結構單元一起具有除了由式(1)表示之結構單元之外(以下，簡稱為“其他結構單元”。)之共聚物。其他結構單元係源自能夠與具有由式(1)表示之結構單元之單體共聚的單體之結構單元。具有其他結構單元之單體並無特別限定，但能夠使用(甲基)丙烯酸酯化合物或乙烯基化合物。

【0046】 作為具有其他結構單元之單體，例如可舉出甲基丙烯酸酯、乙基丙烯酸酯、丙基丙烯酸酯、丁基丙烯酸酯、辛基丙烯酸酯、甲氧基甲基丙烯酸酯、甲氧基乙基丙烯酸酯、乙氧基乙基丙烯酸酯、丁氧基乙基丙烯酸酯、甲氧基乙氧基乙基丙烯酸酯、丙烯酸、甲基丙烯酸、羥基乙基丙烯酸酯、羥基甲基丙烯酸乙酯、丙烯腈、甲基丙烯腈、乙基丙烯腈、丙烯酸二羥基二環戊烯基、甲基丙烯酸二羥基二環戊烯基、衣康酸二羥基二環戊烯基、順丁烯二酸二羥基二環戊烯基、反丁烯二酸二羥基二環戊烯基、丙烯酸二羥基二環戊烯氧基乙基、甲基丙烯酸二羥基二環戊烯氧基乙基、衣康酸二羥基二環戊烯氧基乙基、順丁烯二酸二羥基二環戊烯氧基乙基、反丁烯二酸二羥基二環戊烯氧基乙基、甲基丙烯酸乙烯基、丙烯酸乙烯基、甲基丙烯酸 1,1-二甲基丙烯基、丙烯酸 1,1-二甲基丙烯基、甲基丙烯酸 3,3-二甲基丁烯、丙烯酸 3,3-二甲基丁烯、衣康酸二乙烯基、順丁烯二酸二乙烯基、反丁烯二酸二乙烯基、二環戊二烯、甲基二環戊二烯、伸乙基降冰片烯、1,1-二甲基丙烯基甲基丙烯酸酯、1,1-二甲基丙烯基丙烯酸酯、3,3-二甲基丁烯甲基丙烯酸酯、3,3-二甲基丁烯丙烯酸酯、乙烯基 1,1-二甲基丙

烯基醚、乙烯基 3,3-二甲基丁烯醚、1-丙烯醯氧基-1-苯基乙烯、1-丙烯醯氧基-2-苯基乙烯、1-甲基丙烯醯氧基-1-苯基乙烯及 1-甲基丙烯醯氧基-2-苯基乙烯。

【0047】 (A) 成分可以包含具有羧基之化合物。作為具有羧基之化合物，並無特別限定，但較佳使用在側鏈具有羧基之丙烯酸聚合物。

【0048】 作為 (A) 成分，可以混合使用 (A1) Tg 為 150°C 以上的鹼可溶性樹脂與 (A2) Tg 為 120°C 以下的鹼可溶性樹脂。藉由設為該種結構，可獲得具有更優異之可靠性之硬化膜。

【0049】 混合 (A1) Tg 為 150°C 以上的鹼可溶性樹脂與 (A2) Tg 為 120°C 以下的鹼可溶性樹脂時，相對於 (A1) 100 質量份，按 5~30 質量份摻合 (A2) 為較佳。(A2) 的摻合量為 5 質量份以上時，硬化膜的延伸受損而抗疲勞破壞性趨於下降，為 30 質量份以下時，硬化膜的強度受損而抗疲勞破壞性趨於下降。

【0050】 (A) 成分的 Tg 係，對將 (A) 成分進行薄膜化者，使用黏彈性分析儀（產品名稱“RSA-2”，RheometricScientific 公司製），在升溫速度 5°C/min、頻率 1Hz、測定溫度-150~300°C 的條件下測定時的 $\tan\delta$ 的峰值溫度。

【0051】 (A) 成分的重量平均分子量 (Mw) 控制在 2000~200000 的範圍內為較佳，3000~100000 為更佳，5000~80000 為進一步較佳。尤其，(A1) 的鹼可溶性樹脂的 Mw 係 2000~50000 為較佳，從可靠性的觀點而言，4000~30000 為更佳，從圖案形成時的解析度的觀點而言，2000~30000 為進一步較佳。又，(A2) 的鹼可溶性樹脂的 Mw 係 10000~100000

為較佳，從可靠性的觀點而言，15000~100000 為更佳，從圖案形成時的解析度的觀點而言，15000~70000 為進一步較佳。

【0052】 在本說明書中， M_w 係，藉由凝膠滲透層析(GPC)法測定，並利用標準聚苯乙烯檢量線換算而獲得之值。作為測定裝置，例如能夠使用高速液體層析儀（產品名稱“C-R4A”、Shimadzu Corporation 製）。

【0053】 從更加提高抗疲勞破壞性之觀點而言，(A) 成分可以包含具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂。作為具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂，從能夠任意調整醯亞胺基的濃度之方面而言，較佳使用聚合了具有醯亞胺基之(甲基)丙烯酸酯化合物之丙烯酸聚合物。作為具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂，還能夠使用鹼可溶性聚醯亞胺。從解析度的觀點而言，具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂與酚醛清漆樹脂或酚樹脂併用為較佳。

【0054】 具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂可以係具有醯亞胺基之(甲基)丙烯酸酯化合物與具有酚羥基或羧基之(甲基)丙烯酸酯化合物的共聚物。作為具有醯亞胺基之(甲基)丙烯酸酯化合物，例如可舉出 N-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲醯亞胺及 N-甲基丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲醯亞胺。基於具有醯亞胺基之(甲基)丙烯酸酯化合物之結構單元的比例以構成具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂之所有單體單元為基準，從能夠提高硬化膜的堅韌性之方面而言，10 質量%以上為較佳，從能夠充分賦予抗疲勞破壞性之方面而言，20 質量%以上為更佳，從不損傷鹼可溶性之方面而言，60 質量%以下為較佳。

【0055】 具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂的含量以(A) 成分的總量為基準，從能夠提高硬化膜的堅韌性之方面而言，10 質量%以上為較佳，從

進行熱歷程時能夠抑制劣化之方面而言，20 質量%以上為更佳，從能夠充分賦予抗疲勞破壞性之方面而言，30 質量%以上為進一步較佳。

【0056】 (A) 成分可以包含具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂和不具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂。藉此，能夠高度兼具感光性樹脂組成物的顯影時的微細加工性和硬化膜的抗疲勞破壞性。

【0057】 具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂的含量以感光性樹脂組成物中所包含之固體成分的總量為基準，從能夠提高硬化膜的強度之方面而言，5 質量%以上為較佳，從能夠提高疲勞破壞強度之方面而言，10 質量%以上為更佳，從硬化膜熱劣化後亦能夠維持充分的疲勞破壞強度之方面而言，20 質量%以上為進一步較佳，從提高硬化膜的韌性之方面而言，30 質量%以上為進一步較佳，從維持感光性樹脂組成物的顯影時的微細加工性之方面而言，80 質量%以下為較佳。感光性樹脂組成物中所包含之具有醯亞胺基之鹼可溶性樹脂係 30~80 質量%為特佳。

【0058】 ((B) 成分：熱硬化性樹脂)

本實施形態之感光性樹脂組成物包含 (B) 熱硬化性樹脂為較佳。作為 (B) 熱硬化性樹脂，例如可舉出丙烯酸酯樹脂、環氧樹脂、氰酸酯樹脂、順丁烯二醯亞胺樹脂、烯丙二醯亞胺樹脂、酚樹脂、脲樹脂、三聚氰胺樹脂、醇酸樹脂、不飽和聚酯樹脂、鄰苯二甲酸二烯丙酯樹脂、聚矽氧樹脂、間苯二酚三吡甲醚樹脂、三烯丙基氰酸樹脂、多異氰酸酯樹脂、含有三(2-羥基乙基)異氰脲酸酯之樹脂、含有偏苯三酸三烯丙酯之樹脂及由環戊二烯合成之熱硬化性樹脂。從感光性樹脂組成物的解析度、絕緣可靠性及與金屬的密合性的觀點而言，熱硬化性樹脂係具有選自羥甲基、烷氧基烷基

及環氧丙基之任一個之化合物為更佳。

【0059】 藉由將具有環氧丙基之化合物作為 (B) 成分摻合到感光性樹脂組成物中，加熱並硬化圖案形成後的樹脂膜時，與 (A) 成分反應而形成橋接結構。藉此，能夠防止硬化膜的脆化及熔融。作為具有環氧丙基之化合物，能夠使用以往公知者。作為具有環氧丙基之化合物，例如可舉出雙酚 A 環氧樹脂、雙酚 F 環氧樹脂、苯酚酚醛清漆環氧樹脂、甲酚酚醛清漆環氧樹脂、脂環式環氧樹脂、縮水甘油胺、雜環式環氧樹脂及聚亞烷基二醇二縮水甘油醚。

【0060】 從相對於鹼性水溶液之溶解性和硬化膜的物性的方面而言，相對於 (A) 成分 100 質量份，在感光性樹脂組成物中摻合具有環氧丙基之化合物時的量係 1~30 質量份為較佳，3~25 質量份為更佳。

【0061】 ((C) 成分：感光劑)

本實施形態之感光性樹脂組成物包含 (C) 感光劑為較佳。作為 (C) 感光劑，能夠使用藉由光照射生成自由基之光自由基聚合起始劑或藉由光照射生成酸之光酸產生劑。

【0062】 作為光自由基聚合起始劑，例如可舉出烷基苯基酮系光聚合起始劑、醯基磷系光聚合起始劑、奪分子內氫型光聚合起始劑及陽離子系光聚合起始劑。該等光聚合起始劑能夠購買 IGMResins 公司製的 Omnirad651、Omnirad184、Omnirad1173、Omnirad2959、Omnirad127、Omnirad907、Omnirad369、Omnirad379EG、Omnirad819、OmniradMBF、OmniradTPO、Omnirad784；BASF 公司製的 IrgacureOXE01、IrgacureOXE02、IrgacureOXE03、IrgacureOXE04 等。根據目的、用途等，可以單獨使用 1 種該等光自

由基聚合起始劑，亦可以併用 2 種以上該等光自由基聚合起始劑。

【0063】 光酸產生劑具有藉由光照射生成酸，且增大進行光照射之部分在鹼性水溶液中的可溶性之作用。作為光酸產生劑。例如可舉出鄰醌二疊氮化物、芳基重氮鹽、二芳基鎂鹽及三芳基銻鹽。該等中，從靈敏度高的方面而言，鄰醌二疊氮化物為較佳。作為鄰醌二疊氮化物，例如能夠使用藉由在脫鹽酸劑的存在下使鄰醌二疊氮磺醯氯與羥基化合物、胺基化合物等進行縮合反應而獲得之化合物。反應溫度可以為 0~40°C，反應時間可以為 1~10 小時。

【0064】 作為鄰醌二疊氮磺醯氯，例如可舉出苯醌-1,2-二疊氮-4-磺醯氯、萘醌-1,2-二疊氮-5-磺醯氯及萘醌-1,2-二疊氮-4-磺醯氯。

【0065】 作為羥基化合物，例如可舉出氫醌、間苯二酚三吡啶、五倍子酚、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-5,10-二甲基茚并[2,1-a]茚、三（4-羥基苯基）甲烷及三（4-羥基苯基）乙烷。

【0066】 作為胺基化合物，例如可舉出對伸苯基二胺、間伸苯基二胺、4,4'-二胺基二苯基醚、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯基砒、4,4'-二胺基二苯基硫化物、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）砒、雙（4-

-胺基-3-羥基苯基) 砜、雙(3-胺基-4-羥基苯基) 六氟丙烷及雙(4-胺基-3-羥基苯基) 六氟丙烷。

【0067】 從合成鄰醌二疊氮化物時的反應性的觀點和對樹脂膜進行曝光時在適當的吸收波長範圍內之觀點而言，使用使 1,1-雙(4-羥基苯基)-1-[4-{1-(4-羥基苯基)-1-甲基乙基} 苯基]乙烷與 1-萘醌-2-二疊氮-5-磺醯氯進行縮合反應而獲得之化合物、及使三(4-羥基苯基) 甲烷或三(4-羥基苯基) 乙烷與 1-萘醌-2-二疊氮-5-磺醯氯進行縮合反應而獲得之化合物為較佳。

【0068】 作為脫鹽酸劑，例如可舉出碳酸鈉、氫氧化鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、氫氧化鉀、三甲基胺、三乙基胺及吡啶。作為反應溶劑，例如可舉出二噁烷、丙酮、甲基乙基酮、四氫呋喃、二乙基醚及 N-甲基吡咯啉酮。

【0069】 以相對於 1 莫耳鄰醌二疊氮磺醯氯，羥基與胺基的莫耳數的總計成為 0.5~1 莫耳的方式，摻合鄰醌二疊氮磺醯氯與羥基化合物和/或胺基化合物為較佳。脫鹽酸劑與鄰醌二疊氮磺醯氯的較佳摻合比例在 0.95/1 ~ 1/0.95 莫耳當量的範圍內。

【0070】 從曝光部與非曝光部的溶解速度差與靈敏度的容許範圍的方面而言，相對於 (A) 成分 100 質量份，(C) 成分的含量係 3~100 質量份為較佳，5~50 質量份為更佳，5~30 質量份為進一步較佳。

【0071】 ((D) 成分：具有酚羥基之低分子化合物)

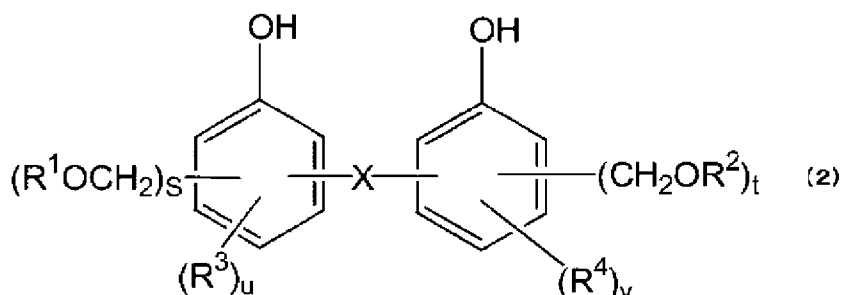
實施形態之感光性樹脂組成物能夠包含具有酚羥基之低分子化合物。具有酚羥基之低分子化合物用於增加用鹼性水溶液顯影時的曝光部的溶解速度，且提高靈敏度。藉由含有 (D) 成分，在加熱並硬化圖案形成後的樹

脂膜時，(D) 成分與 (A) 成分反應而形成橋接結構。藉此，能夠防止硬化膜的脆化及熔融。

【0072】 (D) 成分的分子量較佳為 2000 以下，考慮相對於鹼性水溶液之溶解性、及感光特性與硬化膜物性的平衡，以數平均分子量 (Mn) 計，94~2000 為較佳，108~2000 為更佳，108~1500 為進一步較佳。

【0073】 作為具有酚羥基之低分子化合物，能夠使用以往公知者，但由下述通式 (2) 表示之化合物對曝光部的溶解促進效果及防止樹脂膜硬化時之熔融之效果這兩個效果的平衡優異，因此特佳。

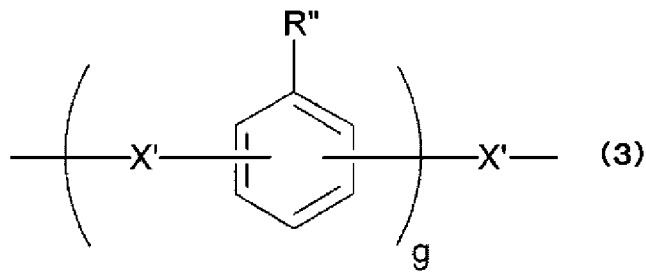
【0074】 【化學式 2】



【0075】 式 (2) 中，X 表示單鍵或 2 價有機基團，R¹、R²、R³ 及 R⁴ 分別獨立地表示氫原子或 1 價有機基團，s 及 t 分別獨立地表示 1~3 的整數，u 及 v 分別獨立地表示 0~4 的整數。

【0076】 在式 (2) 中，X 為單鍵之化合物係聯苯酚 (二羥基聯苯) 衍生物。作為由 X 表示之 2 價有機基團，例如可舉出亞甲基、伸乙基、伸丙基等碳數為 1~10 的伸烷基、伸乙基等碳數為 2~10 的亞烷基、伸苯基等碳數為 6~30 的伸芳基、由氟原子等鹵素原子取代該等羥基的氫原子的一部分或全部之基團、砜基、羰基、醚鍵、硫醚鍵及醯胺鍵。該等中，由下述通式 (3) 表示之 2 價有機基團為較佳。

【0077】 【化學式 3】



【0078】 式(3)中，X'表示單鍵、伸烷基(例如碳數為1~10的伸烷基)、亞烷基(例如碳數為2~10的亞烷基)、由鹵素原子取代該等氫原子的一部分或全部之基團、碲基、羰基、氧基、硫基或醯胺基，R''表示氫原子、羥基、烷基或鹵烷基，g表示1~10的整數，複數個R''可以彼此相同，亦可以互不相同。

【0079】 從顯影時間和非曝光部的殘留膜比率的容許範圍及硬化膜的特性的方面而言，相對於(A)成分100質量份，具有酚羥基之低分子化合物的摻含量係1~50質量份為較佳，2~30質量份為更佳，3~25質量份為進一步較佳。

【0080】 (其他成分)

實施形態之感光性樹脂組成物除了上述之外，可以還含有由加熱生成酸之化合物、彈性體、溶解促進劑、溶解抑制劑、偶合劑、溶劑、界面活性劑、調平劑等成分。

【0081】 (藉由加熱生成酸之化合物)

實施形態之感光性樹脂組成物能夠包括由加熱生成酸之化合物。藉由使用由加熱生成酸之化合物，加熱圖案樹脂膜時能夠產生酸，而促進(A)成分、(B)成分及(D)成分的反應亦即熱架橋反應，從而提高圖案硬化膜

的耐熱性。又，由加熱生成酸之化合物藉由光照射亦產生酸，因此增加曝光部在鹼性水溶液中的溶解性。藉此，非曝光部和曝光部相對於鹼性水溶液之溶解性之差變得更大，且更加提高解像度。

【0082】 由加熱生成酸之化合物例如係藉由加熱到 50~250°C 來生成酸者為較佳。作為由加熱生成酸之化合物，例如可舉出鎊鹽等由強酸和鹼形成之鹽及醯亞胺磺酸鹽。

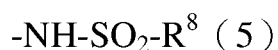
【0083】 作為鎊鹽，例如可舉出芳基重氮鹽、二苯基鎊鹽等二芳基鎊鹽；二芳基鎊鹽、二（三級丁基苯基）鎊鹽等二（烷基芳基）鎊鹽；三甲基鎊鹽等三烷基鎊鹽；二甲基苯基鎊鹽等二烷基單芳基鎊鹽；二苯基甲基鎊鹽等二芳基單烷基鎊鹽；三芳基鎊鹽。該等中，對甲苯磺酸的二（三級丁基苯基）鎊鹽、三氟甲烷磺酸的二（三級丁基苯基）鎊鹽、三氟甲烷磺酸的三甲基鎊鹽、三氟甲烷磺酸的二甲基苯基鎊鹽、三氟甲烷磺酸的二苯基甲基鎊鹽、九氟丁烷磺酸的二（三級丁基苯基）鎊鹽、樟腦磺酸的二苯基鎊鹽、乙磺酸的二苯基鎊鹽、苯磺酸的二甲基苯基鎊鹽、甲苯磺酸的二苯基甲基鎊鹽為較佳。

【0084】 作為由強酸和鹼形成之鹽，除了上述鎊鹽之外，還能夠使用如下由強酸和鹼形成之鹽，例如吡啶鎊鹽。作為強酸，例如可舉出對甲苯磺酸、苯磺酸等芳基磺酸；樟腦磺酸、三氟甲烷磺酸、九氟丁烷磺酸等全氟烷基磺酸；及甲烷磺酸、乙烷磺酸、丁烷磺酸等烷基磺酸。作為鹼，例如可舉出吡啶、2,4,6-三甲基吡啶等烷基吡啶、2-氯-N-甲基吡啶等 N-烷基吡啶及鹵化-N-烷基吡啶。

【0085】 作為醯亞胺磺酸鹽，例如可舉出萘甲醯亞胺磺酸鹽及酞醯亞

胺磺酸鹽。

【0086】 作為由加熱生成酸之化合物，除了上述者，還能夠使用具有由下述通式（4）表示之結構之化合物或具有由下述通式（5）表示之磺醯胺結構之化合物。



【0087】 式（4）中， R^5 例如為氰基， R^6 例如為甲氧基苯基、苯基等等， R^7 例如為對甲基苯基、苯基等芳基、甲基、乙基、異丙基等烷基、三氟甲基、九氟丁基等全氟烷基。

【0088】 式（5）中， R^8 例如為甲基、乙基、丙基等烷基、甲基苯基、苯基等芳基、三氟甲基、九氟丁基等全氟烷基。作為與由通式（5）表示之磺醯胺結構的 N 原子鍵結之基團，例如可舉出 2,2'-雙（4-羥基苯基）六氟丙烷、2,2'-雙（4-羥基苯基）丙烷及二（4-羥基苯基）醚。

【0089】 相對於（A）成分 100 質量份，使用藉由加熱生成酸之化合物時之摻合量可以為 0.1~30 質量份，0.2~20 質量份或 0.5~10 質量份。

【0090】 （彈性體）

實施形態之感光性樹脂組成物除了上述之外，可含有彈性體成分。彈性體用於對感光性樹脂組成物的硬化體賦予撓性。作為彈性體，能夠使用以往公知者，但構成彈性體之聚合物的 T_g 在 20°C 以下為較佳。

【0091】 作為彈性體，例如可舉出苯乙炔系彈性體、烯烴系彈性體、胺酯系彈性體、聚酯系彈性體、聚醯胺系彈性體、丙烯酸系彈性體及聚矽氧系彈性體。該等彈性體能夠單獨使用 1 種或組合 2 種以上而使用。

【0092】 相對於 (A) 成分 100 質量份，使用彈性體時的摻合量可以為 1~50 質量份或 5~30 質量份。彈性體的摻合量為 1 質量份以上時，硬化膜的耐熱衝擊性趨於提高，為 50 質量份以下時，解析度及所獲得之硬化膜的耐熱性不易降低，從而與其他成分的相溶性及分散性趨於不易降低。

【0093】 (溶解促進劑)

藉由將溶解促進劑摻合於感光性樹脂組成物，能夠增加用鹼性水溶液顯影時的曝光部的溶解速度，以提高靈敏度及解析度。作為溶解促進劑，能夠使用以往公知者。作為溶解促進劑，例如可舉出具有羧基、磺酸或磺醯胺基之化合物。能夠依據相對於鹼性水溶液之溶解速度，確定使用溶解促進劑時的摻合量，例如相對於 (A) 成分 100 質量份，能夠設為 0.01~30 質量份。

【0094】 (溶解抑制劑)

溶解抑制劑係抑制 (A) 成分相對於鹼性水溶液之溶解性之化合物，用於控制殘留膜厚度、顯影時間及對比度。作為溶解抑制劑，例如可舉出二苯基碘硝酸鹽、雙(對三級丁基苯基)碘硝酸鹽、二苯基碘溴化物、二苯基碘氯化物及二苯基碘化碘鎘。從靈敏度與顯影時間的容許範圍的方面而言，相對於 (A) 成分 100 質量份，使用溶解抑制劑時的摻合量可以為 0.01~20 質量份、0.01~15 質量份或 0.05~10 質量份。

【0095】 (偶合劑)

藉由將偶合劑摻合於感光性樹脂組成物，能夠提高所形成之圖案硬化膜的與基板的黏附性。作為偶合劑，例如可舉出有機矽烷化合物及鋁螯合物。

【0096】 作為有機矽烷化合物，例如可舉出乙烯基三乙氧基矽烷、 γ -環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、 γ -甲基丙烯醯氧丙基三甲氧基矽烷、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、三級丁基苯基矽烷二醇、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、三級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、三級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、三級丁基二苯基矽烷醇、苯基矽烷三醇、1,4-雙（三羥基矽烷）苯、1,4-雙（甲基二羥基矽烷）苯、1,4-雙（乙基二羥基矽烷）苯、1,4-雙（丙基二羥基矽烷）苯、1,4-雙（丁基二羥基矽烷）苯、1,4-雙（二甲基羥基矽烷）苯、1,4-雙（二乙基羥基矽烷）苯、1,4-雙（二丙基羥基矽烷）苯及 1,4-雙（二丁基羥基矽烷）苯。

【0097】 相對於（A）成分 100 質量份，使用偶合劑時的摻合量可以為 0.1~20 質量份或 0.5~10 質量份。

【0098】 （界面活性劑或調平劑）

藉由將界面活性劑或調平劑摻合於感光性樹脂組成物，能夠更加提高塗佈性。具體而言，例如藉由含有界面活性劑或調平劑，能夠進一步防止條紋（膜厚的不均），或更加提高顯影性。作為界面活性劑或調平劑，例如可舉出聚氧乙炔月桂基醚、聚氧乙炔硬脂基醚、聚氧乙炔油基醚、及聚氧

乙烯辛基苯酚醚。作為界面活性劑或調平劑的市售品，例如可舉出 MEGAF ACEF171、F173、R-08（DICCORPORATION 製、產品名稱）、FLUORAD FC430、FC431（Sumitomo3MLimited 製、產品名稱）、有機矽氧烷聚合物 K P341、KBM303、KBM403、KBM803（Shin-EtsuChemicalCo.,Ltd.製、產品名稱）。

【0099】 相對於（A）成分 100 質量份，使用界面活性劑或調平劑時的摻合量可以為 0.001~5 質量份或 0.01~3 質量份。

【0100】 （溶劑）

感光性樹脂組成物藉由含有用於溶解或分散各成分之溶劑，容易向基板上塗佈，從而發揮能夠形成均勻的厚度的塗膜之類的效果。

【0101】 作為溶劑，例如可舉出 γ -丁內酯、乳酸乙酯、丙二醇單甲醚乙酸酯、乙酸二苯乙二酮、正丁基乙酸酯、乙氧基乙基丙酸酯、3-甲基甲氧基丙酸酯、N-甲基-2-吡咯啉酮、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、四伸甲基砷、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、丙二醇單丁基醚及二丙二醇單甲醚。溶劑能夠單獨使用 1 種或組合 2 種以上而使用。

【0102】 溶劑的摻合量並無特別限定，但調整成感光性樹脂組成物中的溶劑的比例成為 20~90 質量%為較佳。

【0103】 本實施形態之感光性樹脂組成物能夠使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、矽酸鈉、氨、乙胺、二乙基胺、三乙基胺、三乙醇胺、氫氧化四甲銨（TMAH）等鹼性水溶液進行顯影。藉由使用本實施形態之感光性樹脂組成物，能夠以充分高的靈敏度及解像度形成具有良好的密合性及耐熱性之良

好形狀的阻劑圖案。

【0104】 [圖案硬化膜的製造方法]

本實施形態之圖案硬化膜（阻劑圖案）的製造方法具備：將上述感光性樹脂組成物塗佈於基板的局部或整個表面並乾燥以形成樹脂膜之步驟（塗佈/乾燥（成膜）步驟）；對樹脂膜的至少一部分進行曝光之步驟（曝光步驟）；使曝光後的樹脂膜顯影以形成圖案樹脂膜之步驟（顯影步驟）；及加熱被圖案化之圖案樹脂膜（感光性樹脂膜）之步驟（加熱處理步驟）。以下，對各步驟進行說明。

【0105】 （塗佈/乾燥（成膜）步驟）

首先，將本實施形態之感光性樹脂組成物塗佈於基板上並乾燥以形成樹脂膜。該步驟中，在玻璃基板、半導體、金屬氧化物絕緣體（例如 TiO_2 、 SiO_2 等）、氮化矽等基板上使用旋轉器等旋轉塗佈感光性樹脂組成物以形成塗膜。使用熱板、烘箱等乾燥形成有該塗膜之基板。乾燥溫度及乾燥時間並無特別限定，但可以為 $80\sim 140^\circ\text{C}$ 及 $1\sim 7$ 分鐘。藉此，在基板上形成感光性樹脂膜。

【0106】 （曝光步驟）

接著，在曝光步驟中，向形成於基板上之樹脂膜經由遮罩照射紫外線、可見光、放射線等光化射線。在上述感光性樹脂組成物中，（A）成分相對於 i 線之透明性較高，因此能夠較佳使用 i 線的照射。再者，曝光後，根據需要還能夠進行曝光後加熱（PEB）。曝光後加熱的溫度係 $70\sim 140^\circ\text{C}$ 、曝光後加熱的時間係 $1\sim 5$ 分鐘為較佳。

【0107】 （顯影步驟）

在顯影步驟中，藉由了利用顯影液去除曝光步驟後的樹脂膜的曝光部，樹脂膜被圖案化，從而獲得圖案樹脂膜。作為顯影液，例如較佳使用氫氧化鈉、氫氧化鉀、矽酸鈉、氨、乙胺、二乙基胺、三乙基胺、三乙醇胺、氫氧化四甲銨（TMAH）等鹼性水溶液。該等水溶液的鹼濃度可以為 0.1～10 質量%。在上述顯影液中還能夠添加醇類或界面活性劑來使用。相對於顯影液 100 質量份，該等可以分別以 0.01～10 質量份或 0.1～5 質量份的範圍摻合。使用顯影液進行顯影時，例如藉由噴淋顯影、噴霧顯影、浸漬顯影、攪拌顯影等方法，在樹脂膜上佈置顯影液，且在 18～40℃ 條件下放置 30～360 秒。放置後、藉由水洗且旋轉乾燥來清洗圖案樹脂膜。

【0108】（加熱處理步驟）

接下來，在加熱處理步驟中，能夠藉由加熱處理圖案樹脂膜而形成圖案硬化膜（阻劑圖案）。從充分防止相對於電子設備之因熱引起之損傷之方面而言，加熱處理步驟中的加熱溫度可以為 250℃ 以下，225℃ 以下或 140～200℃。

【0109】 例如能夠使用石英管爐、熱板、快速退火、立式擴散爐、紅外線硬化爐、電子束硬化爐、微波硬化爐等烘箱進行加熱處理。又，能夠選擇大氣中或氮氣等惰性氛圍中之任一個，但在氮氣下能夠防止圖案的氧化，因此較佳。由於上述加熱溫度的範圍比習知的加熱溫度低，因此能夠較小地抑制對基板及電子設備的損傷。因此，藉由使用本實施形態之圖案硬化膜的製造方法，能夠以高成品率製造電子設備。又，有助於製程的節能化。另外，依據本實施形態之感光性樹脂組成物，感光性聚醯亞胺等中所見之加熱處理步驟中的體積收縮（硬化收縮）較小，因此能夠防止尺寸

精度的降低。

【0110】 加熱處理步驟中的加熱處理時間只要係足以硬化感光性樹脂組成物之時間即可，但從與作業效率的平衡考慮，約 5 小時以下為較佳。

【0111】 除了上述烘箱之外，還能夠使用微波硬化裝置或變頻微波硬化裝置進行加熱處理。藉由使用該等裝置，能夠在使基板及電子設備的溫度保持為所期望的溫度(例如 200°C 以下)的狀態下，有效地只加熱樹脂膜。

【0112】 變頻微波硬化裝置中，改變頻率的同時以脈衝狀照射微波，因此能夠防止定波，從而能夠均勻地加熱基板表面。又，作為基板如後述之電子部件包括金屬配線時，改變頻率的同時以脈衝狀照射微波時，能夠防止產生來自金屬的放電等，從而能夠保護電子部件的破壞。另外，使用變頻微波加熱時，即使比與使用烘箱時相比，即使降低硬化溫度，硬化膜的物性亦難以降低(參閱 J.Photopolym.Sci.Technol.，18，327-332(2005))。

【0113】 變頻微波的頻率為 0.5~20GHz 的範圍，但實際上可以為 1~10GHz 的範圍或 2~9GHz 的範圍。又，雖然期望所照射之微波的頻率連續發生變化，但實際上以逐漸改變頻率的方式照射。此時，若盡量縮短照射單頻微波之時間，則越不易產生定波、來自金屬的放電等，因此微波的照射時間為 1 毫秒以下為較佳，100 微秒以下為更佳。

【0114】 所照射之微波的輸出還根據裝置的大小或被加熱體的量不同，但約在 10~2000W 的範圍內，實際使用時可以為 100~1000W、100~700W 或 100~500W。輸出在 10W 以上時，容易以短時間加熱被加熱體，在 2000W 以下時，不易引起急劇的溫度上升。

【0115】 以脈衝狀接入/斷開的方式照射微波為較佳。藉由以脈衝狀

照射微波，能夠保持所設定之加熱溫度，又，能夠避免對硬化膜及基材的損傷，從這方面而言為較佳。照射 1 次脈衝狀微波之時間根據條件不同，但在約 10 秒以下為較佳。

【0116】 依據如以上的圖案硬化膜的製造方法，可以以充分高的靈敏度及解像度，獲得具有良好的耐熱性之圖案硬化膜。本實施形態之圖案硬化膜能夠用作半導體元件的層間絕緣層或表面保護層。

【0117】 [半導體裝置的製造步驟]

作為本實施形態之圖案硬化膜（阻劑圖案）的製造方法的一例，根據附圖對半導體裝置的製造步驟進行說明。圖 1～圖 5 係表示具有多層配線結構之半導體裝置的製造步驟的一實施形態之概要剖面圖。

【0118】 首先，準備圖 1 所示之結構體 100。結構體 100 具備：Si 基板等半導體基板 1，具有電路元件；矽氧化膜等保護膜 2，具有暴露電路元件之規定的圖案且被覆半導體基板 1；第 1 導體層 3，形成於所暴露之電路元件上；層間絕緣層 4，藉由旋轉塗佈法等成膜於保護膜 2 及第 1 導體層 3 上且由聚醯亞胺樹脂等形成。

【0119】 接著，藉由在層間絕緣層 4 上形成具有窗部 6A 之感光性樹脂層 5，獲得圖 2 所示之結構體 200。例如藉由旋轉塗佈法塗佈氯化橡膠系、苯酚酚醛清漆系、聚羥基苯乙烯系、聚丙烯酸酯系等感光性樹脂而形成感光性樹脂層 5。窗部 6A 形成為藉由公知的照片雕刻技術來暴露規定部分的層間絕緣層 4。

【0120】 在蝕刻層間絕緣層 4 來形成窗部 6B 之後，去除感光性樹脂層 5，以獲得圖 3 所示的結構體 300。層間絕緣層 4 的蝕刻能夠使用利用氧

氣或四氟化碳等氣體之乾式蝕刻方法。藉由該蝕刻，選擇去除與窗部 6A 對應之部分的層間絕緣層 4，而獲得以暴露第 1 導體層 3 的方式設置有窗部 6B 之層間絕緣層 4。接下來，利用不會腐蝕從窗部 6B 暴露之第 1 導體層 3，而僅腐蝕感光性樹脂層 5 之蝕刻溶液去除感光性樹脂層 5。

【0121】 另外，在與窗部 6B 對應之部分形成第 2 導體層 7，以獲得圖 4 所示之結構體 400。形成第 2 導體層 7 時能夠使用公知的照片雕刻技術。藉此，進行第 2 導體層 7 與第 1 導體層 3 的電連接。

【0122】 最後，在層間絕緣層 4 及第 2 導體層 7 上形成表面保護層 8，而獲得圖 5 所示之半導體裝置 500。本實施形態中，如下形成表面保護層 8。首先，藉由旋轉塗佈法在層間絕緣層 4 及第 2 導體層 7 上塗佈上述實施形態之感光性樹脂組成物，並乾燥而形成樹脂膜。接著，經由在規定部分描繪了與窗部 6C 對應之圖案之遮罩進行光照射後，用鹼性水溶液顯影而對樹脂膜進行圖案化。之後，藉由加熱使樹脂膜硬化，而形成作為表面保護層 8 的膜。該表面保護層 8 係從來自外部的應力、 α 線等保護第 1 導體層 3 及第 2 導體層 7 者，所獲得之半導體裝置 500 的可靠性優異。

【0123】 再者，上述實施形態中示出了具有 2 層配線構造之半導體裝置的製造方法，但形成 3 層以上之多層配線構造時，能夠重複進行上述步驟，而形成各層。亦即，藉由重複進行形成層間絕緣層 4 之各步驟及形成表面保護層 8 之各步驟，能夠形成多層的圖案。又，在上述例中，利用本實施形態之感光性樹脂組成物不僅能夠形成表面保護層 8，還能夠形成層間絕緣層 4。

【0124】 [電子部件]

接著，對本實施形態之電子部件進行說明。本實施形態之電子部件作為層間絕緣層或表面保護層具有藉由上述製造方法形成之圖案硬化膜。電子部件包括半導體裝置、多層配線板、各種電子設備等。具體而言，上述圖案硬化膜能夠用作半導體裝置的表面保護層、層間絕緣層、多層配線板的層間絕緣層等。本實施形態之電子部件具有使用上述感光性樹脂組成物形成之表面保護層或層間絕緣層膜之外，並無特別限定，能夠採用各種結構。

【0125】 又，上述感光性樹脂組成物在應力緩解性、黏附性等上亦優異，因此亦能夠用作近年來開發之各種結構的封裝中的各種結構材料。圖 6 及圖 7 示出該種半導體裝置的一例的剖面結構。

【0126】 圖 6 係表示作為半導體裝置的一實施形態的配線結構之概要剖面圖。圖 6 所示之半導體裝置 600 具備：矽晶片 23；層間絕緣層 11，設置於矽晶片 23 的一面側；Al 配線層 12，設置於層間絕緣層 11 上，且包含墊板部 15 且具有圖案；絕緣層 13（例如 P-SiN 層）及表面保護層 14，在墊板部 15 上形成開口的同時，依次積層於層間絕緣層 11 及 Al 配線層 12 上；島狀芯體 18，在表面保護層 14 上配設於開口附近；再配線層 16，以在絕緣層 13 及表面保護層 14 的開口內與墊板部 15 相接，並且以與芯體 18 的和表面保護層 14 相反的一側面相接的方式在表面保護層 14 上延伸。另外，半導體裝置 600 具備：覆蓋層 19，覆蓋表面保護層 14、芯體 18 及再配線層 16 而形成，且在芯體 18 上的再配線層 16 部分形成有開口；導電球 17，在覆蓋層 19 的開口中，在中間夾著位障金屬 20 並與再配線層 16 連接；凸邊 21，保持導電球；及底部填充劑 22，設置於導電球 17 周圍的覆蓋層 1

9 上。導電球 17 用作外部連接端子，並由焊料、金等形成。底部填充劑 22 為了在安裝半導體裝置 600 時緩解應力而設置。

【0127】 圖 7 係表示作為半導體裝置的一實施形態的配線結構之概要剖面圖。在圖 7 的半導體裝置 700 中，在矽晶片 23 上形成有 Al 配線層（未圖示）及 Al 配線層的墊板部 15，在其上部形成絕緣層 13，進一步形成元件的表面保護層 14。在墊板部 15 上形成再配線層 16，該再配線層 16 延伸至與導電球 17 的連接部 24 的上部。另外，在表面保護層 14 上形成有覆蓋層 19。再配線層 16 經由位障金屬 20 與導電球 17 連接。

【0128】 在圖 6、圖 7 的半導體裝置中，上述感光性樹脂組成物不僅能夠用作用於形成層間絕緣層 11 及表面保護層 14 的材料，還能夠用作用於形成覆蓋層 19、芯體 18、凸邊 21、底部填充劑 22 等的材料。使用上述感光性樹脂組成物之硬化體與 Al 配線層 12、再配線層 16 等金屬層、密封材料等的黏附性優異，且應力緩和效果亦較高，因此將該硬化體使用於覆蓋層 19、芯體 18、焊料等凸邊 21、在倒裝晶片等中使用之底部填充劑 22 等之半導體裝置係可靠性極優異者。

【0129】 本實施形態之感光性樹脂組成物使用於圖 6 及圖 7 中的具有再配線層 16 之半導體裝置的表面保護層 14 及/或覆蓋層 19 為特佳。表面保護層或覆蓋層的膜厚例如可以為 3~20 μm 或 5~15 μm 。

【0130】 藉由使用本實施形態之感光性樹脂組成物，在以往需要 300 $^{\circ}\text{C}$ 以上之上述加熱處理步驟中，能夠進行利用 200 $^{\circ}\text{C}$ 以下低溫加熱之硬化。另外，由於本實施形態之感光性樹脂組成物在感光性聚醯亞胺等中所見之加熱處理步驟中的體積收縮（硬化收縮）較小，因此能夠防止尺寸精度的

降低。由本實施形態之感光性樹脂組成物形成之圖案硬化膜具有較高的玻璃轉移溫度，因此成為耐熱性優異之表面保護層。該結果，能夠以高成品率且高產率獲得可靠性優異之半導體裝置等電子部件。

[實施例]

【0131】 以下，舉出實施例更具體說明本發明。但是，本發明並不限定於以下實施例。

【0132】 以下示出用於製備實施例及比較例之感光性樹脂組成物之材料。

【0133】 ((A) 成分：鹼可溶性樹脂)

作為 (A) 成分，準備了 P-1~P-9。將 P-1~P-9 的 Mw 及 Tg 總括示於表 1。

【0134】 (P-1) 甲酚酚醛清漆樹脂 (間甲酚/對甲酚 (莫耳比) =60/40, Mw=12000, Tg=165°C, 產品名稱“EP4020G”, ASAHIYUKIZAI CORPORATION 製)

(P-2) 甲酚酚醛清漆樹脂 (間甲酚/對甲酚 (莫耳比) =60/40, Mw=4500, Tg=150°C, 產品名稱“EP4080G”, ASAHIYUKIZAI CORPORATION 製)

【0135】 (P-3)

在燒瓶中加入 35.6g 的 4-羥基苯基甲基丙烯酸酯、78.0g 的 2-羥基甲基丙烯酸乙酯、20.0g 的 N-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲醯亞胺 (產品名稱“M-140”, TOAGOSEICO., LTD. 製)、300g 的 N,N-二甲基乙醯胺 (DMAC)、6.43g 的偶氮二異丁腈 (AIBN), 並在氮氣氛圍下以 80°C 反應了 6 小時。對添加甲醇 200g 之後, 向 1000g 離子交換水緩慢滴加並析出之聚合物進行過

濾並乾燥而獲得了 P-3。

【0136】 (P-4)

在燒瓶中加入 44.5g 的 4-羥基苯基甲基丙烯酸酯、39.0g 的 2-羥基甲基丙烯酸乙酯、45.0g 的 N-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲醯亞胺、300g 的 DMAC、6.43g 的 AIBN，並在氮氣氛圍下以 80°C 反應了 6 小時。對添加甲醇 200g 之後，向 1000g 離子交換水緩慢滴加並析出之聚合物進行過濾並乾燥而獲得了 P-4。

【0137】 (P-5)

在燒瓶中加入 43.0g 的甲基丙烯酸、39.0g 的 2-羥基甲基丙烯酸乙酯、20.0g 的 N-丙烯醯氧基乙基六氫鄰苯二甲醯亞胺、300g 的 DMAC、5.10g 的 AIBN，並在氮氣氛圍下以 80°C 反應了 6 小時。對添加甲醇 200g 之後，向 1000g 離子交換水緩慢滴加並析出之樹脂進行過濾並乾燥而獲得了 P-5。

【0138】 (P-6)

在具備有攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置（氮氣流入管）及帶水分接收器的回流冷卻器之 300mL 燒瓶內裝入作為胺成分之 14.64g (0.04mol) 的 2,2-雙(3-胺基-4-羥基苯基)六氟丙烷（產品名稱“BIS-AP-AF”、Central GlassCo.,Ltd.製）、19.48g (0.045mol) 的聚氧丙烯二胺（產品名稱“D-400”、BASF 公司製）、2.485g (0.01mol) 的 3,3'- (1,1,3,3-四甲基二矽氧烷-1,3-二基)雙丙胺（產品名稱“BY16-871EG”、DowCorningTorayCo.,Ltd.製）、作為溶劑之 80g 的 N-甲基-2-吡咯啉酮（NMP），並攪拌而將胺成分溶解於溶劑中。在冰浴中冷卻上述燒瓶的同時，在燒瓶內的溶液中少量地逐步添加了 31g (0.1mol) 的 4,4'-氧雙鄰苯二甲酸二酐（ODPA）。結束添加後，吹入氮

氣的同時使溶液升溫到 180°C 並保溫 5 小時，而獲得了 P-6 的 NMP 溶液。

【0139】 (P-7)

在具備有攪拌機、溫度計、氮氣取代裝置（氮氣流入管）及帶水分接收器的回流冷卻器之燒瓶內裝入作為二胺之 7.15g (0.025mol) 的 5,5'-亞甲基雙（苯甲醯亞胺酸）（產品名稱“MBAA”、WAKAYAMASEIKACORPORATION 製、分子量 286）、25.98g (0.06mol) 的“D-400（聚氧丙二胺）”及 2.48g (0.01mol) 的“BY16-871EG（3,3'-（1,1,3,3-四甲基二矽氧烷-1,3-二基）雙丙基胺）”、作為溶劑之 110g 的 NMP，並攪拌而將二胺成分溶解於溶劑中。在冰浴中冷卻上述燒瓶的同時，在燒瓶內的溶液中少量地逐步添加了 31g (0.1mol) 的 ODPa。結束添加後，吹入氮氣的同時使溶液升溫到 180°C 並保溫 5 小時，而獲得了 P-7 的 NMP 溶液。

【0140】 (P-8)

在燒瓶中加入 44.5g 的 4-羥基苯基甲基丙烯酸酯、39.0g 的 2-羥基甲基丙烯酸乙酯、45.0g 的甲基丙烯酸甲酯、300g 的 DMAC、6.43g 的 AIBN，並在氮氣氛圍下以 80°C 反應了 6 小時。對添加甲醇 200g 之後，向 1000g 離子交換水緩慢滴加並析出之聚合物進行過濾並乾燥而獲得了 P-8。

【0141】 (P-9)

在具備有攪拌機、氮氣導入管及溫度計之 100mL 的三口燒瓶中，稱量 55g 的乳酸乙酯，並加入了分別稱量之 34.7g 的聚合物單體（丙烯酸正丁基（BA）、2.2g 的丙烯酸月桂基（LA）、3.9g 的丙烯酸（AA）、2.6g 的丙烯酸羥基丁基（HBA）、1.7g 的 1,2,2,6,6-五甲基哌啶-4-基甲基丙烯酸（產品名稱“FA-711MM”、HitachiChemicalCo.,Ltd.製）及 0.29g 的 AIBN。在室溫（25

°C) 下，以約 160rpm (min^{-1}) 的攪拌轉速攪拌的同時，以 400mL/分鐘的流量通入 30 分鐘氮氣，來去除了溶解氧。之後，停止氮氣的流入，密封燒瓶，並在恆溫水槽中經過約 25 分鐘升溫至 65°C。將該溫度保持 10 小時而進行聚合反應，而獲得了丙烯酸樹脂 P-9 的乳酸乙酯溶液。此時的聚合率為 99 %。

【0142】 【表 1】

	(A) 成分	醯亞胺基	Mw	Tg (°C)
P-1	甲酚醯醑清漆樹脂	無	12000	165
P-2	甲酚醯醑清漆樹脂	無	4500	150
P-3	具有酚羥基之丙烯酸樹脂	有	22000	100
P-4	具有酚羥基之丙烯酸樹脂	有	22000	140
P-5	具有羧基之丙烯酸樹脂	有	25000	120
P-6	具有羥基之聚醯亞胺	有	42000	65
P-7	具有羧基之聚醯亞胺	有	34000	55
P-8	具有酚羥基之丙烯酸樹脂	無	22000	100
P-9	具有羧基之丙烯酸樹脂	無	22000	-20

【0143】 ((B) 成分：熱硬化性樹脂)

(B-1)：4,4',4''-伸乙基三[2,6-(甲氧基甲基)苯酚] (產品名稱“HMOM-TPHAP”、HonshuChemicalIndustryCo.,Ltd.製)

(B-2)：雙酚 A 雙(三乙二醇環氧丙基醚)醚 (產品名稱“BEO-60E”、NewJapanChemicalco.,ltd.製)

【0144】 ((C) 成分：感光劑)

(C-1)：三(4-羥基苯基)甲烷的 1-萘醌-2-二疊氮-5-磺酸酯 (酯化率為約 95%)

【0145】 ((D) 成分：具有酚羥基之低分子化合物)

(D-1)：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 (產品名稱“TrsP-PA-MF”、HonshuChemicalIndustryCo.,Ltd.製)

【0146】 混合了表 2 所示之摻含量（質量份）的（A）～（D）成分、作為溶劑的乳酸乙酯 120 質量份及作為偶合劑的 3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷（產品名稱“KBE-403”、Shin-EtsuChemicalCo.,Ltd.製）的 50 質量%乙醇溶液 2 質量份。利用 3 μ m 孔的聚四氟乙烯樹脂製過濾器對混合物進行加壓過濾，而製備了感光性樹脂組成物。

【0147】 【表 2】

		實施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
(A)	P-1	60	60	60	60	60	-	-	80	60
	P-2	-	-	-	-	-	80	100	-	-
	P-3	-	-	40	-	-	-	-	-	-
	P-4	-	-	-	40	-	20	-	-	-
	P-5	-	-	-	-	40	-	-	-	-
	P-6	40	-	-	-	-	-	-	-	-
	P-7	-	40	-	-	-	-	-	-	-
	P-8	-	-	-	-	-	-	-	-	40
	P-9	-	-	-	-	-	-	-	20	-
(B)	B-1	15	15	15	15	15	15	15	15	15
	B-2	10	10	10	10	10	10	10	10	10
(C)	C-1	15	15	15	15	15	15	15	15	15
(D)	D-1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
KBM-403		1	1	1	1	1	1	1	1	1

【0148】 <感光性樹脂組成物的評價>

對感光性樹脂組成物進行了以下所示之評價。將其結果示於表 3。

【0149】（評價用樣品的製作）

在藉由濺射在表面形成了銅之 6 英吋矽晶圓上，藉由旋轉塗佈機以硬化後的膜厚成為 10 μ m 的方式塗佈感光性樹脂組成物，在熱板上以 100 $^{\circ}$ C 加熱 5 分鐘而形成了樹脂膜。經由以獲得寬度 10mm 的長條圖案的方式設計之光罩，使用高精度平行曝光機（產品名稱“EXM-1172-B- ∞ ”、ORCMANUFACTURINGCO.,LTD.製）在 1000mJ/cm² 的條件下對樹脂膜進行曝光，且使用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液進行顯影，藉此獲得了樹脂膜的長條圖案。

以在氮氣下，200°C、2 小時的條件，加熱長條圖案之後，浸漬於銅的蝕刻液中，而製作了膜厚 10 μ m、寬度 10mm 的硬化膜的長條樣品。

【0150】（抗疲勞破壞性）

使用 Shimadzu Corporation 製的帶特殊恆溫槽的拉力測試儀（AG-1kNX plus），在以下條件下分別實施了上述長條樣品的疲勞試驗。

條件（1）：在設定溫度成為 25°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件下，重複拉伸長條樣品（0~100MPa）。

條件（2）：在設定溫度成為-55°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 120MPa 之條件下，重複拉伸長條樣品（0~120MPa）。

【0151】 在各個條件下進行 3 次測定，將產生長條樣品的斷裂之拉伸次數的平均超過 1000 循環之情況設為“A”，將 100~1000 循環的情況設為“B”，將在少於 100 循環時產生斷裂之情況設為“C”來評價了抗疲勞破壞性。

【0152】（延伸）

在實施例中，對於在上述條件下實施了 100 循環疲勞試驗之後的長條樣品，使用 Shimadzu Corporation 製的帶特殊恆溫槽的拉力測試儀（AG-1kNXplus），在設定溫度為 25°C、夾頭之間的距離為 20mm、試驗速度為 5mm/min 的條件下拉伸，並測定了斷裂時的伸長率。

【0153】（屈服應力）

在上述拉伸試驗中，將以橫軸為伸長率，且以縱軸為應力來標繪而獲得之曲線中的表示 5%的伸長率之標繪圖中的切線與表示 15%的伸長率之

標繪圖中的切線的交點的應力的值設為屈服應力。

【0154】（楊氏模量）

在上述拉伸試驗中，由以橫軸為伸長率，且以縱軸為應力而標繪獲得之曲線中的 0~5% 的延伸範圍內的傾斜率計算出楊氏模量。

【0155】 在比較例中製作之長條樣品在疲勞試驗中少於 100 循環時發生斷裂，因此使用未進行疲勞試驗之長條樣品對比較例的延伸、屈服應力及楊氏模量進行了測定。

【0156】（玻璃轉移溫度）

使用 UBM 公司製的動態黏彈性測定裝置，在夾頭之間的距離 20mm、頻率 10Hz、升溫速度 5°C/分鐘以及 40~260°C 的溫度範圍的條件下測定前述長條樣品的黏彈性，且將表示 $\tan\delta$ 的最大值之溫度作為玻璃轉移溫度 (T_g)。

【0157】（附著率）

在電鍍銅基板的表面上，藉由旋轉塗佈機以硬化後的膜厚成為 10 μ m 的方式塗佈感光性樹脂組成物，在熱板上以 120°C 加熱 3 分鐘而形成了樹脂膜。接下來，在氮氣氛圍下、200°C、2 小時的條件下，進行加熱來硬化樹脂膜，而製作了用於評價附著率之樣品。

【0158】 對用於評價附著率之樣品，在大氣壓空氣氛圍下、溫度 -65~150°C、停止時間 15 分鐘的條件下，重複實施 200 次以 -65°C 為開始溫度及結束溫度而發生變化之溫度循環試驗之後，利用以 JISK5600-5-6 規定之橫切法切斷為晶格狀。接下來，在 25 質量的晶格（硬化膜）上，貼上每 2.5mm 寬度具備 10 \pm 1N 的附著強度之膠帶，在附著後 5 分鐘以內，以 0.5~1.

0 秒垂直地剝下膠帶。對硬化膜沿切割邊緣剝落之晶格或在交叉點上剝落之晶格的個數進行測定，來計算出附著於電鍍銅基板之晶格（硬化膜）的比例（附著率）。將附著率成為 100% 之情況設為“A”，將 75% 以上且小於 100% 之情況設為“B”，將小於 75% 之情況設為“C”來評價了附著率。

【0159】（可靠性）

在 400 μm 厚度的 8 英吋的矽晶圓上，藉由旋轉塗佈機以硬化後的膜厚成為 10 μm 的方式塗佈感光性樹脂組成物，在熱板上以 100 $^{\circ}\text{C}$ 加熱 5 分鐘之後，且在氮氣下、200 $^{\circ}\text{C}$ 、2 小時的條件下，進行加熱而製作了第 1 層硬化膜。藉由濺射裝置，以在 50nm 的 Ti 上形成 200nm 的 Cu 的方式形成晶種（seed）層，且對阻劑材料進行圖案形成，而電鍍成銅厚度成為 5 μm 。由 NMP 剝離阻劑材料，且藉由蝕刻去除 Cu 和 Ti，而製作了 350 μm 直徑的第 1 層銅圖案。對於銅圖案之外的部分，使用了藉由銅的網狀圖案以銅殘留比率成為 70% 的方式設計之光罩。

【0160】 接下來，藉由旋轉塗佈機以銅上的硬化後的膜厚成為 5 μm 的方式塗佈感光性樹脂組成物，在熱板上以 100 $^{\circ}\text{C}$ 加熱 5 分鐘之後，經由以在 350 μm 直徑的第 1 層銅圖案的中央部形成 80 μm 直徑的開口部之方式設計之光罩，並藉由步進曝光機（CERMAPRECISION,INC.製 Sc6k）進行 600mJ/cm² 的曝光之後，用 2.38 質量%的 TMAH 水溶液顯影，而開出 80 μm 直徑。在氮氣下、200 $^{\circ}\text{C}$ 、2 小時的條件下，進行加熱而製作了第 2 層硬化膜。

【0161】 藉由濺射裝置，以在 50nm 的 Ti 上形成 200nm 的 Cu 的方式形成晶種層，經由以在 350 μm 直徑的第 1 層銅圖案的中央部形成 240 μm

直徑的開口部之方式設計之光罩，對阻劑材料進行圖案形成，而電鍍成銅厚度成為 $5\mu\text{m}$ 。由 NMP 剝離阻劑材料，且藉由蝕刻去除 Cu 和 Ti，而製作了 $240\mu\text{m}$ 直徑的第 2 層銅圖案。對於銅圖案之外的部分，使用了以銅的網狀圖案成為 30% 的銅殘留比率的方式設計之光罩。在 $240\mu\text{m}$ 直徑的第 2 層銅圖案上塗佈焊劑，並搭載 $250\mu\text{m}$ 直徑的焊料球（SENJUMETALINDUSTRYCO.,LTD.製、ECOSOLDERBALLSM705），在氮氣氛圍下、在基於 JED EC（半導體技術協會；J-STD-020D）之輪廓條件下進行回焊後，清洗焊劑，而獲得了用於評價可靠性之封裝。

【0162】 在重複進行 1000 次在 -55°C 下為 15min 且在 125°C 下為 15min 之循環之 JESD22-A104conditionB 的規格之條件下，實施上述封裝的溫度循環試驗，並對 $240\mu\text{m}$ 直徑的第 2 層銅圖案的側壁觀察了 300 處。將產生裂紋之部位小於 5% 之情況設為“A”，將 5~20% 之情況設為“B”，將超過 20% 之情況設為“C”，並對封裝可靠性（熱衝擊可靠性）進行了評價。

【0163】 【表 3】

		實施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
(1)	疲勞破壞	1000< A	1000< A	1000< A	1000< A	1000< A	280 B	7 C	53 C	70 C
	延伸 (%)	35	30	25	15	15	12	6	12	7
	屈服應力 (MPa)	170	160	150	160	160	150	150	110	110
	楊氏模量 (GPa)	1.5	1.8	2.3	2.5	2.4	2.8	2.3	2.1	2.1
(2)	疲勞破壞	1000< A	1000< A	1000< A	1000< A	1000< A	280 B	7 C	53 C	70 C
	延伸 (%)	35	30	25	15	15	12	6	12	7
	屈服應力 (MPa)	170	160	150	160	160	150	150	110	110
	楊氏模量 (GPa)	1.5	1.8	2.3	2.5	2.4	2.8	2.3	2.1	2.1
附著率		A	A	A	A	A	B	C	C	C
Tg (°C)		190	190	200	220	220	200	200	200	200
可靠性		A	A	A	A	A	B	C	C	C

【0164】 如表 3 所示，能夠確認到條件 (1) 及 (2) 的疲勞試驗與封裝可靠性有關聯，藉由評價硬化膜的抗疲勞破壞性，能夠在短時間內簡單評價在樣品製作和評價時需要時間之熱衝擊可靠性 (封裝可靠性)。使用在疲勞試驗中選別出之抗疲勞破壞性在 100 循環以上的感光性樹脂組成物時，能夠形成熱衝擊可靠性 (封裝可靠性) 優異之圖案硬化膜，且使用該圖案硬化膜之半導體裝置的熱衝擊可靠性亦優異。

【符號說明】

【0165】

- 1: 半導體基板
- 2: 保護膜
- 3: 第 1 導體層
- 4: 層間絕緣層

- 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:層間絕緣層
- 12:Al 配線層
- 13:絕緣層
- 14:表面保護層
- 15:墊板部
- 16:再配線層
- 17:導電球
- 18:芯體
- 19:覆蓋層
- 20:位障金屬
- 21:凸邊
- 22:底部填充劑
- 23:矽晶片
- 24:連接部
- 100,200,300,400:結構體
- 500:半導體裝置
- 600:半導體裝置
- 700:半導體裝置

【發明申請專利範圍】

【請求項 1】

一種感光性樹脂組成物的選別方法，其中
以 $100\sim 2000\text{mJ/cm}^2$ 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣下以 $150\sim 250^\circ\text{C}$ 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 $10\mu\text{m}$ 、寬度 10mm 的硬化膜的長條樣品，

在設定溫度成為 25°C 、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5m/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件下，進行重複拉伸前述長條樣品之疲勞試驗，

選別在前述疲勞試驗中直到前述長條樣品斷裂為止的拉伸次數為 100 循環以上之感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

如請求項 1 所述之感光性樹脂組成物的選別方法，其中
在設定溫度為 25°C 、夾頭之間的距離為 20mm、試驗速度為 5mm/min 的條件下，對實施了 100 循環前述疲勞試驗後的長條樣品進行拉伸之拉伸試驗中的前述長條樣品的斷裂伸長率為 10~60%。

【請求項 3】

如請求項 2 所述之感光性樹脂組成物的選別方法，其中
前述拉伸試驗中的前述長條樣品的屈服應力為 120~200MPa。

【請求項 4】

如請求項 2 或請求項 3 所述之感光性樹脂組成物的選別方法，其中
前述拉伸試驗中的前述長條樣品的楊氏模量為 0.5~2.8GPa。

【請求項 5】

如請求項 1 至請求項 3 之任一項所述之感光性樹脂組成物的選別方法，
其中

前述硬化膜的玻璃轉移溫度為 150°C 以上。

【請求項 6】

一種感光性樹脂組成物的選別方法，其中

以 100~2000mJ/cm² 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣
下以 150~250°C 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 10μm、寬度 10mm
的硬化膜的長條樣品，

在設定溫度成為-55°C、夾頭之間的距離成為 20mm、試驗速度成為 5
mm/min、重複負載的應力成為 120MPa 之條件下，進行重複拉伸前述長條
樣品之疲勞試驗，

選別在前述疲勞試驗中直到前述長條樣品斷裂為止的拉伸次數為 100
循環以上之感光性樹脂組成物。

【請求項 7】

如請求項 6 所述之感光性樹脂組成物的選別方法，其中

在設定溫度為 25°C、夾頭之間的距離為 20mm、試驗速度為 5mm/min
的條件下，對實施了 100 循環前述疲勞試驗後的長條樣品進行拉伸之拉伸
試驗中的前述長條樣品的斷裂伸長率為 10~60%。

【請求項 8】

如請求項 7 所述之感光性樹脂組成物的選別方法，其中

前述拉伸試驗中的前述長條樣品的屈服應力為 120~200MPa。

【請求項 9】

如請求項 7 或請求項 8 所述之感光性樹脂組成物的選別方法，其中
前述拉伸試驗中的前述長條樣品的楊氏模量為 0.5~2.8GPa。

【請求項 10】

如請求項 6 至請求項 8 之任一項所述之感光性樹脂組成物的選別方法，
其中

前述硬化膜的玻璃轉移溫度為 150°C 以上。

【請求項 11】

一種感光性樹脂組成物，其中

以 100~2000mJ/cm² 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣
下以 150~250°C 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 10μm、寬度 10mm
的硬化膜的長條樣品，在設定溫度成為 25°C、夾頭之間的距離成為 20mm、
試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 100MPa 之條件下，進行重
複拉伸前述長條樣品之疲勞試驗時，直到前述長條樣品斷裂為止的拉伸次
數為 100 循環以上，並且該感光性樹脂組成物包含(A)鹼可溶性樹脂、(B)
熱硬化性樹脂、(C)感光劑及 (D) 具有酚羥基之低分子化合物。

【請求項 12】

一種感光性樹脂組成物，其中

以 100~2000mJ/cm² 對感光性樹脂組成物的樹脂膜進行曝光，在氮氣
下以 150~250°C 進行 1~3 小時的熱處理，來製作膜厚 10μm、寬度 10mm
的硬化膜的長條樣品，在設定溫度成為-55°C、夾頭之間的距離成為 20mm、
試驗速度成為 5mm/min、重複負載的應力成為 120MPa 之條件下，進行重

複拉伸前述長條樣品之疲勞試驗時，直到前述長條樣品斷裂為止的拉伸次數為 100 循環以上，並且該感光性樹脂組成物包含(A)鹼可溶性樹脂、(B)熱硬化性樹脂、(C)感光劑及(D)具有酚羥基之低分子化合物。

【請求項 13】

一種圖案硬化膜的製造方法，其係包括：

將利用請求項 1 至請求項 10 之任一項所述之感光性樹脂組成物的選別方法選別出之感光性樹脂組成物塗佈於基板的局部或整個表面並乾燥以形成樹脂膜之步驟；

對前述樹脂膜的至少一部分進行曝光之步驟；

使曝光後的樹脂膜顯影以形成圖案樹脂膜之步驟；及

加熱前述圖案樹脂膜之步驟。

【請求項 14】

一種半導體裝置的製造方法，其中，作為層間絕緣層或表面保護層具備藉由請求項 13 所述之圖案硬化膜的製造方法形成之圖案硬化膜。

【發明圖式】

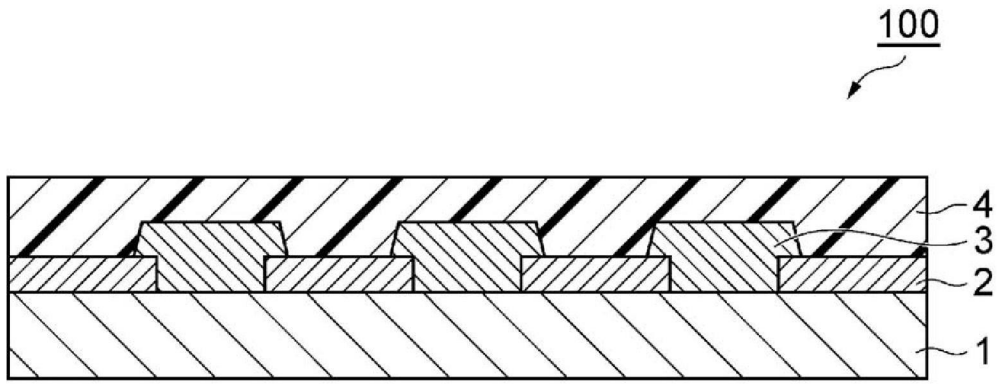


圖 1

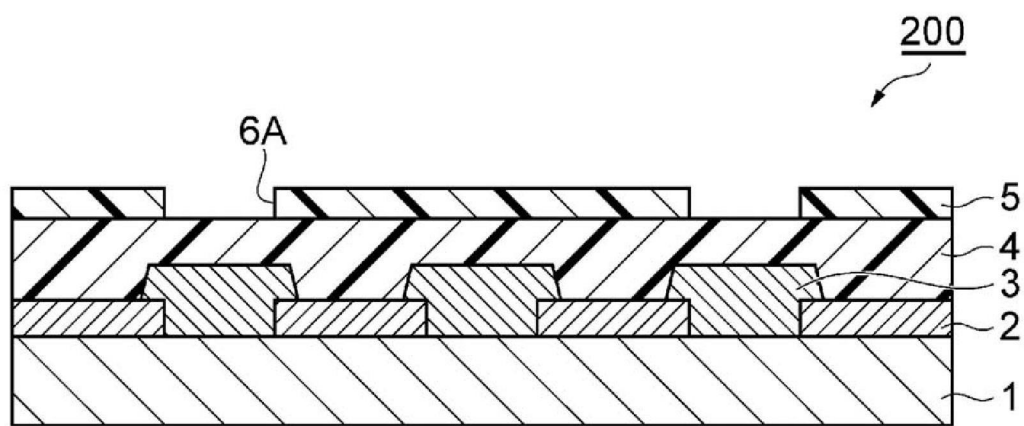


圖 2

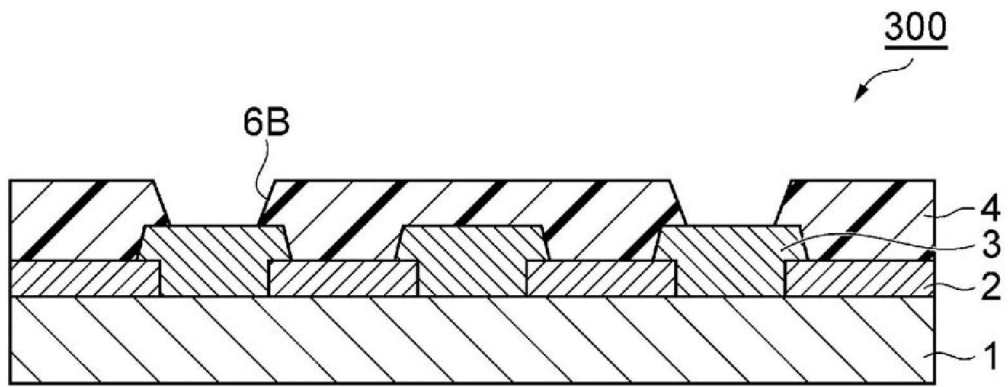


圖 3

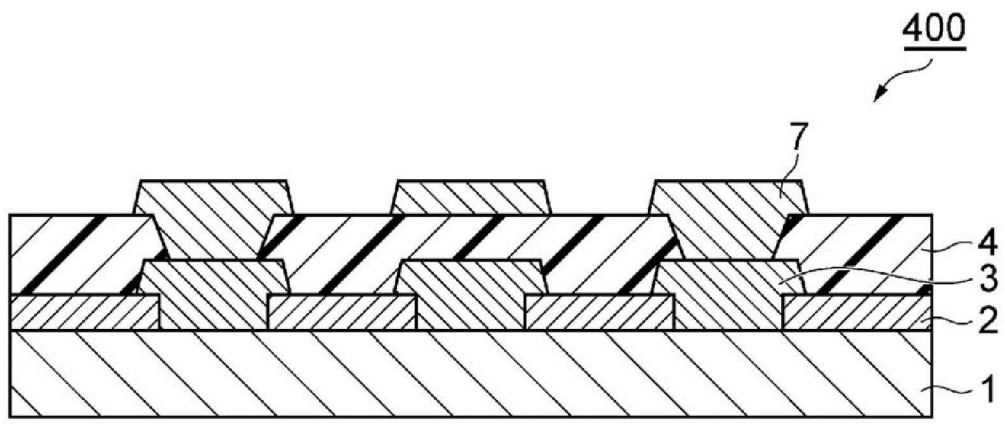


圖 4

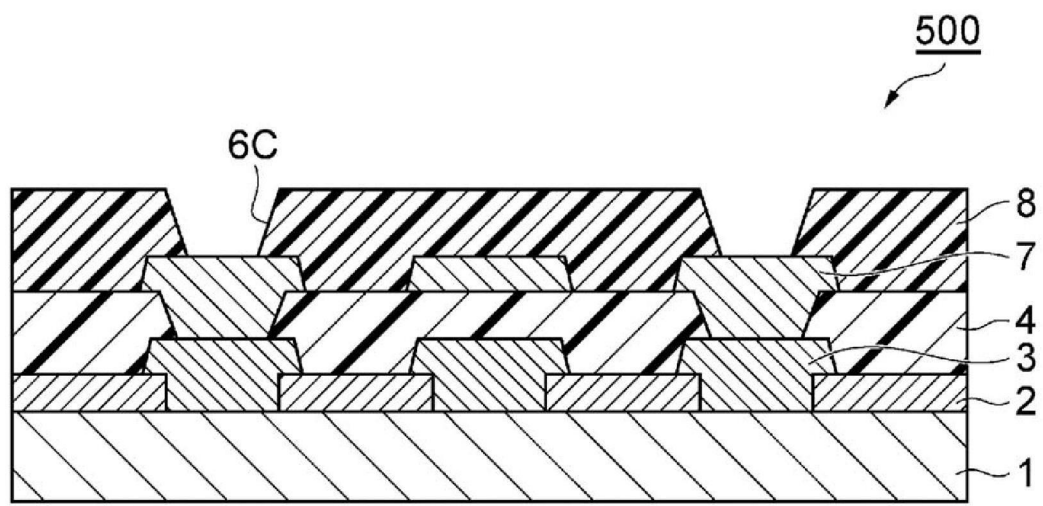


圖 5

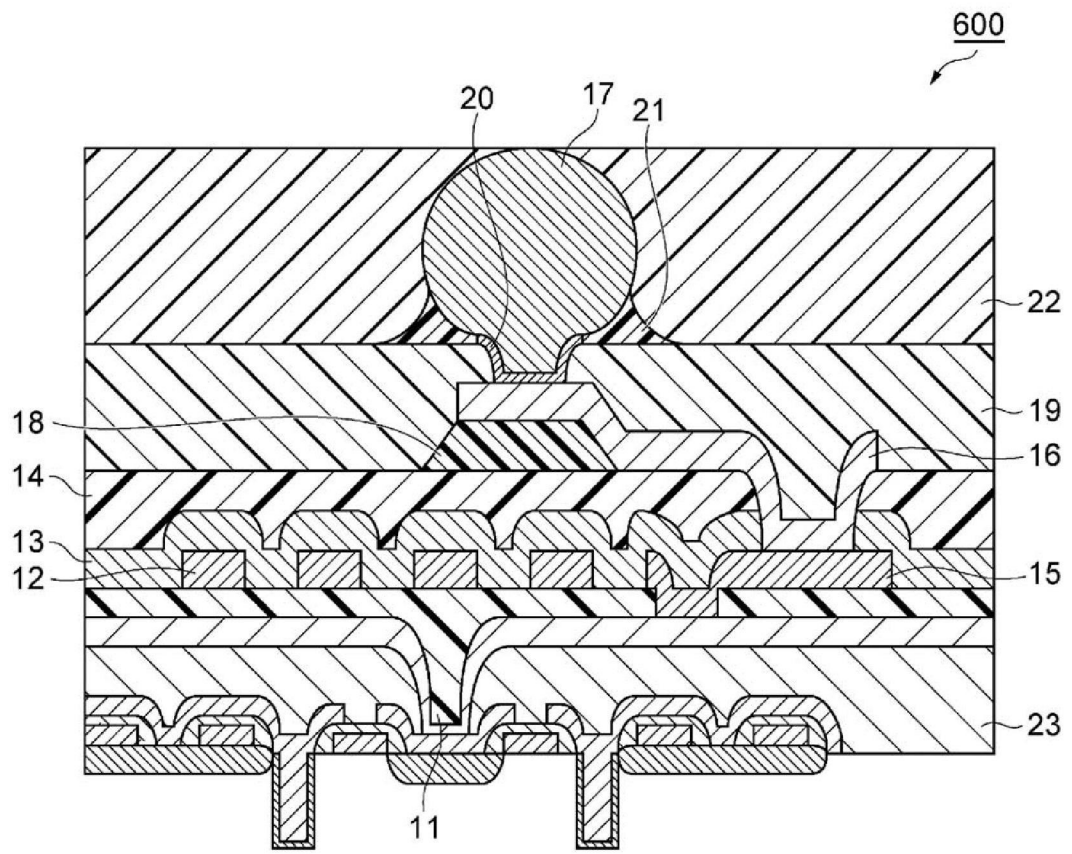


圖 6

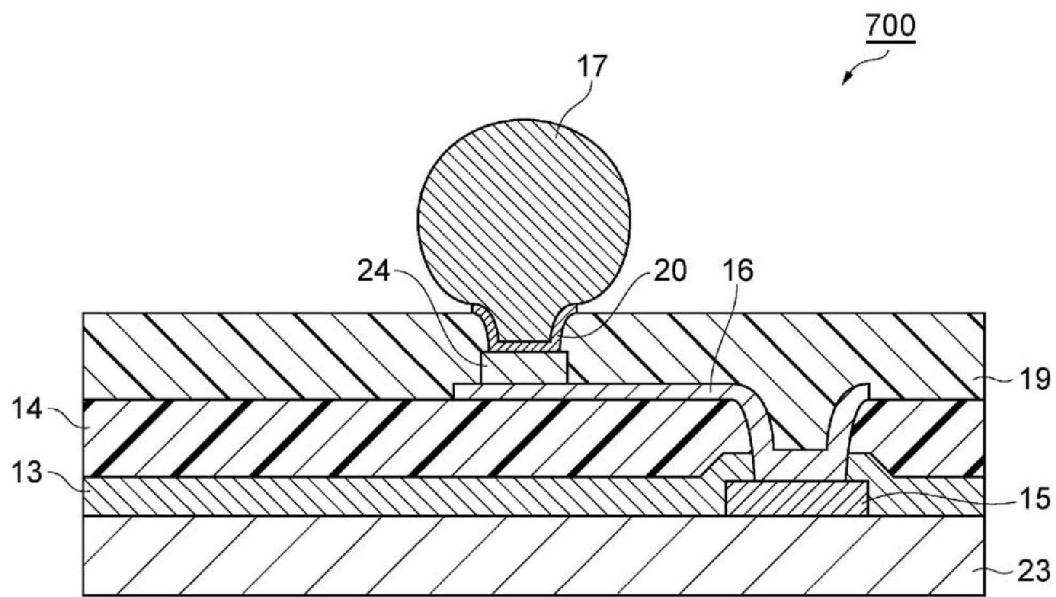


圖 7