

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4108243号
(P4108243)

(45) 発行日 平成20年6月25日(2008.6.25)

(24) 登録日 平成20年4月11日(2008.4.11)

(51) Int.Cl.

F I

G O 3 F 7/027 (2006.01)

G O 3 F 7/027

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 1 2

H O 1 L 23/12 (2006.01)

H O 1 L 23/12 L

請求項の数 3 (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2000-19857(P2000-19857)
 (22) 出願日 平成12年1月28日(2000.1.28)
 (65) 公開番号 特開2000-356852(P2000-356852A)
 (43) 公開日 平成12年12月26日(2000.12.26)
 審査請求日 平成18年12月13日(2006.12.13)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-107200
 (32) 優先日 平成11年4月14日(1999.4.14)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 303046277
 旭化成エレクトロニクス株式会社
 東京都新宿区西新宿一丁目23番7号
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100068238
 弁理士 清水 猛
 (74) 代理人 100095902
 弁理士 伊藤 穰
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (72) 発明者 森 徹
 静岡県富士市鯨島2番地の1 旭化成工業
 株式会社内

最終頁に続く

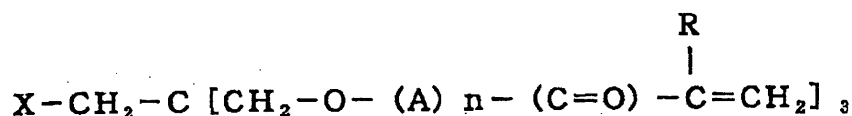
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂積層体

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

支持体と感光性樹脂層からなり、該感光性樹脂層が、(1)カルボキシル基含有量が酸当量で100～600、かつ重量平均分子量が2万～50万の重合体：20～90重量%、(2)下記式(1)で示される化合物、グリセリンプロピレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレート及びグリセリンエチレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上の重合性モノマー：10～60重量%、

【化1】



・・・(1)

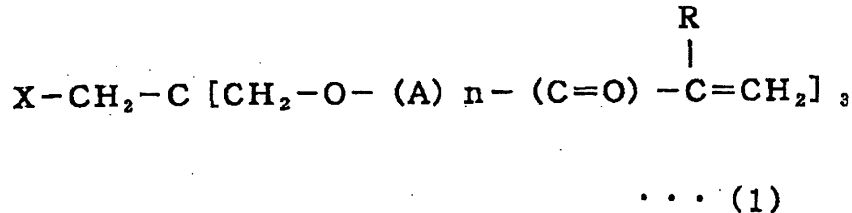
(ここで、Xは水素原子、メチル基または水酸基を表す。Aは $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ および $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の共重合体残基を表し、nは0～5の整数を表す。Rは水素原子またはメチル基を表す。)、及び(3)少なくとも1種のp-アミノフェニルケトン：0.001～0.1重量%を含み、該感光性樹脂層の膜厚が80～200μmであることを特徴

とするCSP製造用感光性樹脂積層体。

【請求項2】

支持体と感光性樹脂層からなり、該感光性樹脂層が、(1)カルボキシル基含有量が酸等量で100～600、重量平均分子量が2万～50万の重合体：20～90重量%、(2)少なくともi)下記式(1)で示される化合物、グリセリンプロピレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレートおよびグリセリンエチレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物、

【化2】



10

(ここで、Xは水素原子、メチル基または水酸基を表す。Aは $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}$ および $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ の共重合体残基を表し、nは0～5の整数を表す。Rは水素原子またはメチル基を表す。)及びii)アクリル酸エステル基を1個有する化合物を含む、2種以上の重合性モノマー：10～60重量%、並びに(3)少なくとも1種のp-アミノフェニルケトン：0.001～0.1重量%を含み、該感光性樹脂層の膜厚が80～200 μm であることを特徴とするCSP製造用感光性樹脂積層体。

20

【請求項3】

p-アミノフェニルケトンの含有量が0.01～0.08重量%であることを特徴とする請求項1または2に記載のCSP製造用感光性樹脂積層体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は感光性樹脂積層体に関し、特にCSP(Chip Size Package)製造に好適な感光性樹脂積層体に関するものである。

30

【0002】

【従来の技術】

CSPとは、LSIチップをパッケージ化された部品で、一般にLSIチップサイズと同等あるいはわずかに大きいパッケージのことであり、最近の電子機器の小型化に伴い急速に普及している。CSPには、パッケージのタイプにより、BGA(Ball Grid Array)タイプ、LGA(Land Grid Array)タイプ、SON(Small Outline Non-leaded)タイプ等がある。

【0003】

従来、LSIチップをCSPにパッケージ化する方法は、ウエーハ上で作ったLSIを個々のチップに裁断した後、外部端子を有する配線板にワイヤーボンディング、ソルダリング、超音波接合等の方法で接合してから、必要であれば有機樹脂で封止あるいはアンダーフィルする方法が用いられていた。

40

近年、シリコンウエーハ上に形成された複数のLSIに対して、裁断される前に一括して配線および外部端子を作り、必要であれば有機樹脂で封止することによりCSPあるいはBGA等の部品にしてから、個々の部品として裁断する方法が採られ始めた。この方法により作られた部品は一般にウエーハ・レベルCSPと呼ばれている。

【0004】

ウエーハ・レベルCSPを作る工程においては、LSIチップ端子と外部端子を接続するための配線が必要で、多くは導体をめっきによりつけることで形成されている。さらに詳しく述べると、金属層を施したウエーハ上に液状レジストを塗布・乾燥後、化学線を配線

50

パターンマスクを介して露光し、レジストを現像除去することにより、導体配線を形成させたい部分のみ開口させ、これに電解金属めっきを行い、必要な配線を形成させる。

【0005】

配線には、線状のものやビアホールを銅で充填した柱状のもの等がある。特に柱状の配線に関しては、めっき厚みが50 μm ~ 200 μmと厚くすることが求められている。

上記配線を形成させる際に、レジストとして液状のものが使用されているが、液状レジストは1回の塗布で所望の厚みが得られない場合、複数回の塗布が必要になり工程数が増える問題があった。また、複数回の塗布・乾燥の繰り返しにより最終的なレジスト厚みの均一性が悪化したり、均一にするための塗布方法が操作上複雑となった。

【0006】

また、めっき厚みが100 ~ 200 μmと厚い場合に、電気導体めっきの時間が長くなるため、めっき液に浸漬している間にレジストが基材から一部はがれ、その結果としてめっきのもぐりが発生し不良となりやすかった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記したCSPの製造上の問題点を解決できる感光性樹脂積層体を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記の課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、めっきによる配線形成のためのレジストとして、特定の重合性モノマーと光開始剤としてp-アミノフェニルケトンを含む感光性樹脂組成物の層を有する感光性樹脂積層体を用いることにより、ウエーハ上へのレジストの密着性が向上し、さらに導体めっき工程での耐めっき性が著しく改善されることを見出した。また、特定の重合性モノマーの組み合わせにより、前記性能向上に加えて、硬化レジストの剥離性も改善されることを見出した。

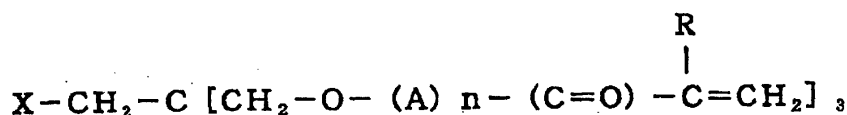
【0009】

即ち、本発明は以下の通りのものである。

1. 支持体と感光性樹脂層からなり、該感光性樹脂層が、(1)カルボキシル基含有量が酸当量で100 ~ 600、かつ重量平均分子量が2万 ~ 50万の重合体：20 ~ 90重量%、(2)下記式(1)で示される化合物、グリセリンプロピレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレート及びグリセリンエチレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレートからなる群から選ばれる1種または2種以上の重合性モノマー：10 ~ 60重量%。

【0010】

【化3】



... (1)

(ここで、Xは水素原子、メチル基または水酸基を表す。AはCH₂、CH(CH₃)、OおよびCH₂CH₂Oの共重合体残基を表し、nは0 ~ 5の整数を表す。Rは水素原子またはメチル基を表す。)、及び(3)少なくとも1種のp-アミノフェニルケトン：0.001 ~ 0.1重量%を含み、該感光性樹脂層の膜厚が80 ~ 200 μmであることを特徴とするCSP製造用感光性樹脂積層体。

2. 支持体と感光性樹脂層からなり、該感光性樹脂層が、(1)カルボキシル基含有量が酸等量で100 ~ 600、重量平均分子量が2万 ~ 50万の重合体：20 ~ 90重量%、(2)少なくともi)下記式(1)で示される化合物、グリセリンプロピレンオキサイド付加トリ(メタ)アクリレートおよびグリセリンエチレンオキサイド付加トリ(メタ)ア

10

20

30

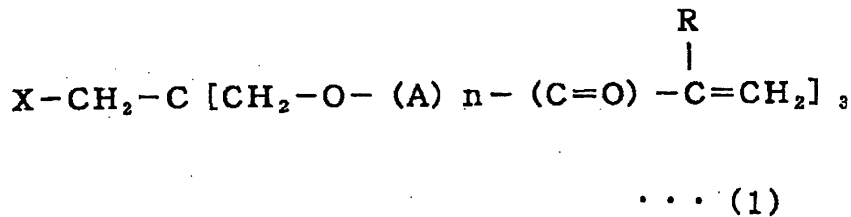
40

50

クリレートからなる群から選ばれる少なくとも一つの化合物。

【 0 0 1 1 】

【 化 4 】



10

(ここで、Xは水素原子、メチル基または水酸基を表す。Aは CH_2 、 $\text{CH}(\text{CH}_3)$ 、Oおよび CH_2 、 CH_2 、Oの共重合体残基を表し、nは0～5の整数を表す。Rは水素原子またはメチル基を表す。) 及び i i) アクリル酸エステル基を1個有する化合物を含む、2種以上の重合性モノマー：10～60重量%、並びに (3) 少なくとも1種のp - アミノフェニルケトン：0.001～0.1重量%を含み、該感光性樹脂層の膜厚が80～200 μm であることを特徴とするCSP製造用感光性樹脂積層体。

3. p - アミノフェニルケトンの含有量が0.01～0.08重量%であることを特徴とする上記1または2に記載のCSP製造用感光性樹脂積層体。

本発明の感光性樹脂積層体は、支持層と感光性樹脂組成物からなるもので、一般に支持フィルム上に感光性樹脂組成物を積層し、多くの場合、さらに該組成物上に保護用のフィルムが積層される。

20

【 0 0 1 2 】

本発明において、感光性樹脂層の成分である (1) の重合体に含まれるカルボキシル基の量は、酸当量で100～600である必要があり、300～400が好ましい。ここで酸当量とは、その中に1等量のカルボキシル基を有するポリマーの重量をいう。酸当量の測定は、0.1N水酸化ナトリウムで電位差滴定法により行われる。酸当量が100以下では、塗工溶媒またはモノマーとの相溶性が低下し、600以上では現像性や剥離性が低下する。

【 0 0 1 3 】

重合体の重量平均分子量は、2万～50万である必要があり、より好ましくは4万～20万である。分子量の測定はゲル パーミエーション クロマトグラフィー (GPC) により標準ポリスチレンの検量線を用いて行われる。50万以上であると現像性が低下し、2万以下では感光性樹脂積層体に用いた場合に感光性樹脂層の厚みを均一に維持することが困難になる。

30

重合体は、下記の2種類の単量体の中より各々1種またはそれ以上の単量体を用い、共重合させることにより得られる。第1の単量体は分子中に炭素 - 炭素二重結合等の重合性不飽和基を1個有するカルボン酸である。例えば (メタ) アクリル酸、フマル酸、ケイ皮酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸半エステル等である。第2の単量体は分子中に炭素 - 炭素二重結合等の重合性不飽和基を有する非酸性単量体であり、感光性樹脂層の現像性、エッチング工程での耐性、硬化膜の可とう性等の種々の特性を保持するように選ばれる。例えば、(メタ) アクリル酸メチル、(メタ) アクリル酸エチル、(メタ) アクリル酸プロピル、(メタ) アクリル酸ブチル、(メタ) アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ) アクリル酸2-ヒドロキシエチル等の(メタ) アクリル酸アルキル類、(メタ) アクリル酸ベンジル、酢酸ビニル等のビニルアルコールのエステル類、スチレンまたは重合可能なスチレン誘導体および(メタ) アクリロニトリル等がある。

40

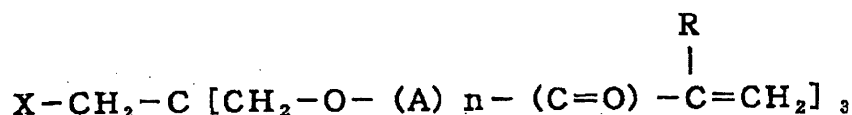
【 0 0 1 4 】

本発明の感光性樹脂層の成分である (2) の重合性モノマーについては、下記一般式 (1) で示される化合物を少なくとも含む必要がある。

【 0 0 1 5 】

50

【化 5】



... (1)

【 0 0 1 6 】

10

(ここで、Xは水素原子、メチル基または水酸基を表す。Aは $CH_2CH(CH_3)O$ および CH_2CH_2O の共重合体残基を表し、nは0～5の整数を表す。Rは水素原子またはメチル基を表す。)

このような化合物の具体例としては、グリセリンプロピレンオキシド付加トリ(メタ)アクリレート、グリセリンエチレンオキシド付加トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシド付加トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンエチレンオキシド付加トリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンプロピレンオキシドエチレンオキシド付加トリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート等が挙げられる。

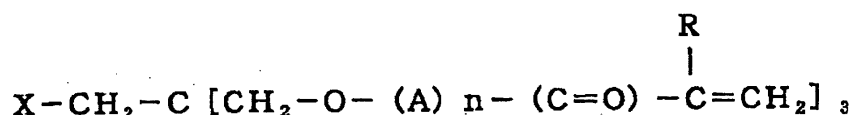
20

【 0 0 1 7 】

第二の発明によれば、感光性樹脂層の成分である(2)の重合性モノマーとしては、下記一般式(1)で示される化合物、

【 0 0 1 8 】

【化 6】



... (1)

30

【 0 0 1 9 】

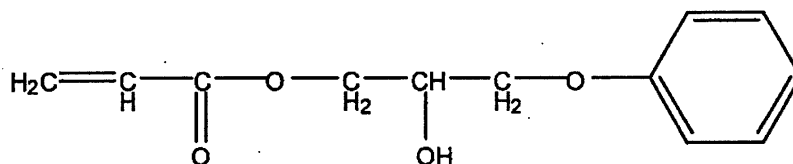
(ここで、Xは水素原子、メチル基または水酸基を表す。Aは $CH_2CH(CH_3)O$ および CH_2CH_2O の共重合体残基を表し、nは0～5の整数を表す。Rは水素原子またはメチル基を表す。)

及び(メタ)アクリル酸エステル基を1個有する化合物とを少なくとも含む必要がある。このような(メタ)アクリル酸エステル基を1個有する化合物の具体例としては、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート(下記化合物)、

40

【 0 0 2 0 】

【化 7】



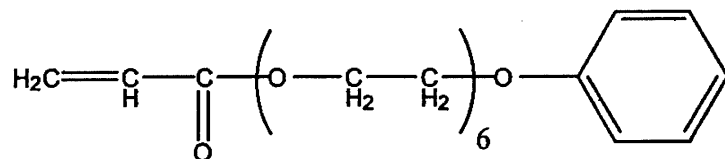
【 0 0 2 1 】

50

フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート（下記化合物）、

【 0 0 2 2 】

【 化 8 】

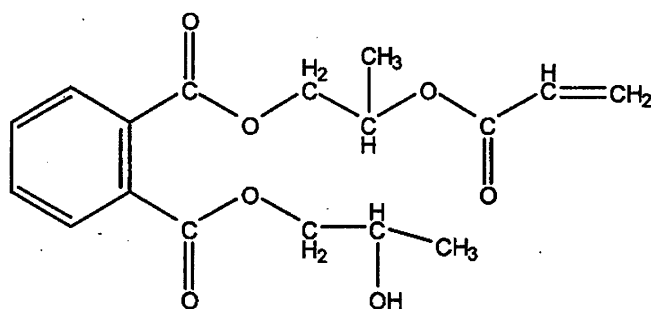


【 0 0 2 3 】

- ヒドロキシプロピル - (アクロイルオキシ) プロピルфтаレート（下記化合物）、

【 0 0 2 4 】

【 化 9 】

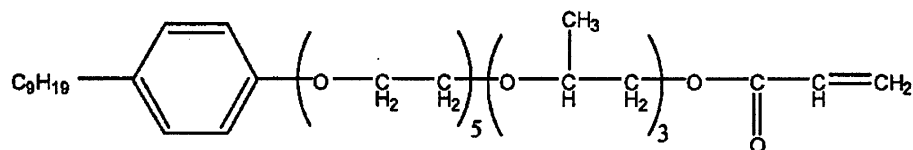


【 0 0 2 5 】

4 - ノルマルオクチルフェノキシペンタエチレングリコールトリプロピレングリコールアクリレート（下記化合物）

【 0 0 2 6 】

【 化 1 0 】



【 0 0 2 7 】

等が挙げられる。

本発明に用いられる重合性モノマーとしては、上記以外の末端エチレン性不飽和基を 1 個以上有する不飽和化合物を含んでもよい。このような化合物の例として、1, 4 - テトラメチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4 - シクロヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、オクタプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、2 - ジ（p - ヒドロキシフェニル）プロパンジ（メタ）アクリレート、グリセロールトリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ビスフェノール A ジグリシジルエーテルジ（メタ）アクリレート、イソシアヌル酸のエチレンオキサイド変性（メタ）アクリレート、ジアリルфтаレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ビス（ポリエチレングリコール（メタ）アクリレート）ポリプロピレングリコール、等がある。また

10

20

30

40

50

、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリレンジイソシアナートなどの多価イソシアナート化合物と、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシアクリレート化合物とのウレタン化反応物などの例をあげることができる。

【0028】

感光性樹脂層中に含有される重合性モノマーの量は、10～60重量%の範囲であり、好ましくは20～50重量%である。

本発明の感光性樹脂層には、少なくとも1種のp-アミノフェニルケトンを経開始剤として含むことが必要である。感光性樹脂層中に含有されるp-アミノフェニルケトンの量は、0.001～0.1重量%の範囲であり、好ましくは0.01～0.08重量%である。具体的な例として、p-アミノフェニルケトンについては、好ましいものとして例えばp-アミノベンゾフェノン、p-ブチルアミノフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、p-ジメチルアミノベンゾフェノン、p,p'-ビス(エチルアミノ)ベンゾフェノン、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン[ミヒラーズケトン]、p,p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、p,p'-ビス(ジブチルアミノ)ベンゾフェノン等が用いられる。

【0029】

p-アミノフェニルケトンの構造としてさらに好ましくは、p,p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンあるいはp,p'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノンが良い。

本発明の感光性樹脂層に含まれる他の開始剤としては、特に制限は無く、公知のあらゆる化合物を用いることができる。具体例としては、ベンジルジメチルケタール、ベンジエチルケタール、ベンジルジプロピルケタール、ベンジルジフェニルケタール、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインピロピルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、2,4,5-トリアリールイミダゾリル二量体、ベンゾフェノン、9-フェニルアクリジン等のアクリジン類、ジメトキシ-モルホリノ-メチルチオフェニルアセトフェノン、2,4,6-トリメチルベンゾイルホスホンオキシド、フェニルグリシン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1、チオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、2-フルオロチオキサントン、4-フルオロチオキサントン、2-クロロチオキサントン、4-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン、p-ジメチル安息香酸、p-ジエチル安息香酸及びp-ジイソプロピル安息香酸及びこれらと下記のアルコールのエステル化物が使用することができる。アルコールとしては、メチルアルコール、エチルアルコール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、n-アミルアルコール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコール、オクチルアルコール等がある。さらに1-フェニル-1,2-プロパンジオン-2-O-ベンゾイルオキシム、2,3-ジオキソ-3-フェニルプロピオン酸エチル-2-(O-ベンゾイルカルボニル)-オキシム等のオキシムエステル類がある。

【0030】

本発明に用いられる感光性樹脂の熱安定性、保存安定性を向上させるために、感光性樹脂層にラジカル重合禁止剤を含有させることは好ましいことである。例えば、p-メトキシフェノール、ハイドロキノン、ピロガロール、ナフチルアミン、tert-ブチルカテコール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)等がある。

【0031】

本発明の感光性樹脂層には染料、顔料等の着色物質を含有してもよい。例えばフクシン、フタロシアニングリーン、オーラミン塩基、カルコキシドグリーンS、パラマジエント、

10

20

30

40

50

クリスタルバイオレット、メチルオレンジ、ナイルブルー 2B、ピクトリアブルー、マラカイトグリーン、ベイシックブルー 20、ダイヤモンドグリーン等がある。

また、光照射により発色する発色系染料を含有しても良い。発色系染料としては、ロイコ染料とハロゲン化合物の組み合わせが良く知られている。ロイコ染料としては、例えばトリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコクリスタルバイオレット]、トリス(4-ジメチルアミノ-2-メチルフェニル)メタン[ロイコマラカイトグリーン]等が挙げられる。一方ハロゲン化合物としては臭化アミル、臭化イソアミル、臭化イソブチレン、臭化エチレン、臭化ジフェニルメチル、臭化ベンザル、臭化メチレン、トリプロモメチルフェニルスルホン、四臭化炭素、トリス(2,3-ジプロモプロピル)ホスフェート、トリクロロアセトアミド、ヨウ化アミル、ヨウ化イソブチル、1,1,1-トリクロロ-2,2-ビス(p-クロロフェニル)エタン、ヘキサクロロエタン等がある。

10

【0032】

さらに本発明の感光性樹脂層には、必要に応じて可塑剤等の添加剤を含有しても良い。例えばジエチルフタレート等のフタル酸エステル類、o-トルエンスルホン酸アミド、p-トルエンスルホン酸アミド、クエン酸トリブチル、クエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリエチル、アセチルクエン酸トリ-n-プロピル、アセチルクエン酸トリ-n-ブチル、ポリプロピレングリコール等が例示できる。

【0033】

本発明の感光性樹脂層の厚みは、必要な配線の厚みに対応して調整する。50~250 μ mであり、好ましくは80~200 μ mであり、さらに好ましくは100~150 μ mである。

20

本発明に用いられる支持体としては、紫外線に対して透明性の高いポリマーフィルムを用いる。例えばポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、ポリビニルアルコールフィルム、ポリ塩化ビニルフィルム、塩化ビニル共重合体フィルム、ポリ塩化ビニリデンフィルム、塩化ビニリデン共重合体フィルム、ポリメタクリル酸メチル共重合体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリアクリロニトリルフィルム、スチレン共重合体フィルム、ポリアミドフィルム、セルロース誘導体フィルム等が挙げられる。これらのフィルムは必要に応じ延伸されたものも使用可能である。

【0034】

保護フィルムを設ける場合、該保護フィルムと感光性樹脂層の密着力が支持体と感光性樹脂層の密着力より小さい特性を有するフィルムが選ばれる。例えばポリエリレンフィルム、ポリプロピレンフィルム等が挙げられる。

30

本発明の感光性樹脂積層体は、CSP製造において、以下のように用いられる。

まず、保護フィルムがある場合には、感光性樹脂積層体から保護フィルムを剥離した後、加熱された1対のロールにより基材と感光性樹脂積層体とを熱圧着(ラミネート)することで基材表面にレジスト膜を形成させる。ここで用いられる熱圧着装置(以下、ラミネーターという)としては、加熱ロールが2対以上ある多段式ラミネーターやロール部雰囲気減圧にしたいわゆる真空ラミネーターが挙げられる。この際の加熱ロールの温度は40~160、好ましくは60~120である。

40

【0035】

基材としては、個々のLSIチップに対しても適応できるが、シリコンウエーハがより好ましい。シリコンウエーハ表面は一般にチップ端子以外を有機樹脂により保護されており、さらにめっきをかけるためにスパッタリング等の方法で全面に下地金属層が設けられている場合が多い。

ラミネート後の感光性樹脂積層体は、支持体のついたままかあるいは支持体を剥離した後に、所望の配線が得られるように作られたマスクを介して化学線により露光する。化学線としては、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200~500nmの波長のものが好ましい。また、化学線によって露光された部分(感光性樹脂)は硬化する。

【0036】

50

露光装置としては、超高圧水銀灯を光源とした散乱露光機、平行露光機等が使用される。また、LSIの製造で一般的なマスクアライナ、ステッパーも使用できる。フィルターにより単色化された紫外線による露光も可能である。

また、露光した後速やかにウエーハを加熱する工程（PEB；Post Exposure Bake）を行っても良い。PEB工程により硬化レジストのウエーハとの密着性が向上する。加熱温度は50～100、加熱時間は30秒～10分が好ましい。

【0037】

露光後のレジストは無機または有機アルカリ液により現像する。その結果未露光部分が溶解除去され、露光部分のみに硬化レジストが残される。ここで用いられる現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液等が使用できる。ウエーハに残る微量の無機アルカリイオン（ナトリウムイオン、カリウムイオン）がCSPの性能に影響を及ぼす場合は、有機アルカリ液の使用が好ましい。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

【0038】

これに電解金属めっきを行うことによって、硬化レジストが無い部分に所望の厚みの金属を形成させる。金属としては、銅、ニッケル、クロム、金、はんだ等が挙げられるが、特に、銅めっきが多用される。所望のめっき厚みに対して同等またはより厚い硬化レジストが必要となる。感光性樹脂層の厚みは露光、現像後の硬化レジストの厚みとほぼ等しいため、めっき厚みに対して同等またはより厚い感光性樹脂積層を有する感光性樹脂積層体を使用する。

【0039】

上述のようにして導体配線を形成した後、硬化レジストを無機または有機アルカリ液により剥離除去する。一般に現像液に比べてアルカリ性が強く、液温度を高い条件で剥離する。ここで用いられる剥離液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン類、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン等の第2アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン類、2-アミノエタノール、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド等の第4級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液およびこれにメタノール、エタノール、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド等の有機溶剤を適量含んだ水溶液が使用できる。ウエーハに残る微量の無機アルカリイオン（ナトリウムイオン、カリウムイオン）がCSPの性能に影響を及ぼす場合は、有機アルカリ液の使用が好ましい。剥離方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

【0040】

硬化レジストの剥離後、フラッシュエッチング、プラズマエッチング、リアクティブイオンエッチング等の方法でウエーハ上の下地金属層を除去し、必要な配線のみを残す。さらに、必要に応じて有機樹脂で封止することによりCSPを作製する。ウエーハ上でCSPの集合体を作製した場合、ダイシングにより1個1個のCSPに切り離す。

【0041】

【発明の実施の形態】

以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明する。

実施例中の特性評価は、次の方法で測定した。

1) 解像度評価A

80 μm 幅のライン部と80 μm 幅のスペース部が交互に5本ずつ並んだマスクを、感光性樹脂積層体がラミネートされたウエーハ上に置き、オーク社製平行光露光機HMW-801で200 mJ/cm^2 露光した。支持体を剥がした後、30の1%炭酸ナトリウム水溶液を120秒間スプレーし、未露光部分の感光性樹脂層を現像除去し、5本並んでいるレジストパターンを形成させた。5本のレジストラインが独立して形成されている場合を、5本のレジストラインの一部がつながっているかあるいはウエーハ表面から剥がれている場合を×とした。

2) 解像度評価B

80 μm 幅のライン部と80 μm 幅のスペース部が交互に5本ずつ並んだマスクを、感光性樹脂積層体がラミネートされたウエーハ上に置き、キャノン社製マスクアライナPLA-501Fで11秒間露光した。露光機の照度を測定したところ、6.3 mW/cm^2 であり、計算すると70 mJ/cm^2 の露光量となった。露光後すぐに80のオープンにウエーハを入れ、2分間露光後ベークを行った。支持体を剥がした後、室温で2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いてパドル現像した。パドル現像の現像時間の合計は240秒間だった。未露光部分の感光性樹脂層を現像除去し、5本並んでいるレジストパターンを形成させた。5本のレジストラインが独立して形成されている場合を、5本のレジストラインの一部がつながっているかあるいはウエーハ表面から剥がれている場合を×とした。

【0042】

3) めっきもぐり評価

剥離後のウエーハを光学顕微鏡およびSEM(走査型電子顕微鏡)で観察し、めっきもぐりの状態を調べた。次のようなランクで判定した。

- ・・・めっきもぐりが全く無し
- ・・・めっきもぐりが5 μm 未満
- ×・・・めっきもぐりが5 μm 以上

4) 硬化レジストの剥離性評価

直径150 μm の(光を通さない)ドットが300 μm ピッチで縦100列、横100列(ドット総数:10000個)並んだパターンのマスクを、感光性樹脂積層体がラミネートされたウエーハ上に置き、キャノン社製マスクアライナPLA-501Fで11秒間露光した。支持体を剥がした後、室温で2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いてパドル現像し、約150 μm の円孔を作った。パドル現像の現像時間の合計は240秒間だった。このウエーハを硫酸銅めっき液中で90分間電解銅めっきし、円柱状の銅配線を作った。電流密度は5 A/dm^2 になるように調整した。銅めっきの高さは100 μm だった。めっき後のウエーハを50のアルカリ剥離液に浸漬10分間してレジストを剥離した。アルカリ剥離液は、メルテックス社製フィルムストリップ500の10%水溶液を用いた。剥離後のウエーハを観察し、次のようなランクで判定した。

- ・・・ウエーハ上に剥離残渣が全くなし。
- ・・・円柱状の銅配線周辺に剥離残渣がある割合が、面積として10%未満。
- ×・・・円柱状の銅配線周辺に剥離残渣がある割合が、面積として10%以上。

【0043】

【実施例1】

メチルメタクリレート/メタクリル酸/エチルアクリレート=55/25/20wt%で重量平均分子量が20万の重合体を60重量部、重合性モノマーとしてトリメチロールプロパントリアクリレート(30重量部、光開始剤として2、4、5-トリアリールイミダゾリル二量体を5重量部とp,p'-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノン0.05重量部および溶剤としてメチルエチルケトン(100重量部)を混合溶解した液を、支持体(16 μm 厚みのポリエチレンテレフタレートフィルム)にバーコーターを用いて塗布、乾燥し、保護フィルム(23 μm 厚みのポリエチレンフィルム)をかぶせることにより感光性樹脂積層体(感光性樹脂層の厚み:100 μm)を調製した。

<評価1>

5 インチのシリコンウエーハ上にアネルバ製スパッタリング装置により 2 0 0 0 オングストローム厚みのクロム層を形成し、さらに 2 0 0 0 オングストロームの銅層を形成させた。

【 0 0 4 4 】

これに上記で調製した感光性樹脂積層体を旭化成製ラミネーター A L - 7 0 により、保護フィルムを剥がしながら、感光性樹脂層の面がシリコンウエーハに密着するようにラミネートした。ラミネートはロール温度を 1 0 0 、圧力はエア圧で 3 k g / c m²、速度は 1 . 5 m / 分で行った。

感光性樹脂積層体がラミネートされたウエーハにマスクを置き、オーク社製平行光露光機 H M W - 8 0 1 で 2 0 0 m J / c m²露光した。

10

【 0 0 4 5 】

支持体を剥がした後、3 0 の 1 % 炭酸ナトリウム水溶液を 1 2 0 秒間スプレーし、未露光部分の感光性樹脂層を現像除去し、レジストパターンを形成させた。

解像度評価 A の結果は であった。

レジストが形成されたウエーハを、3 0 の酸性クリーナー（アトテックジャパン製 F R X ）に 3 分間浸漬することで脱脂を行った後、硫酸銅めっき液（メルテックス社製カパーグリーム 1 2 5 ）中で 6 時間電解銅めっきした。電流密度は 2 A / d m²になるように調整した。銅めっきの高さは、9 0 μ m だった。

めっき後のウエーハを 5 0 の 3 % 水酸化ナトリウム水溶液に 1 0 分間浸漬してレジストを剥離した。

20

めっきもぐりの評価は であった。

【 0 0 4 6 】

【実施例 2 ～ 6、比較例 1 ～ 5】

表 1、表 2 に示した感光性樹脂積層を有する感光性樹脂積層体を調製し、実施例 1 と同様の方法により、ウエーハ上の電気銅めっきの配線を形成させた。解像度評価およびめっきもぐり評価の結果も表 1、表 2 に示す。

表 1、表 2 中の感光性樹脂原料の略号の意味は下記の通りである。

A - 1 : メチルメタクリレート / メタクリル酸 / エチルアクリレート = 5 5 / 2 5 / 2 0 w t % で重量平均分子量が 2 0 万の重合体

A - 2 : メチルメタクリレート / メタクリル酸 / スチレン / ブチルメタクリレート = 4 5 / 2 5 / 2 0 / 1 0 w t % で重量平均分子量が 1 0 万の重合体

30

A - 3 : メチルメタクリレート / メタクリル酸 / スチレン / ブチルメタクリレート / アクリロニトリル = 3 7 / 2 2 / 9 / 1 9 / 1 3 w t % で重量平均分子量が 1 2 万の重合体

B - 1 : トリメチロールプロパントリアクリレート

B - 2 : トリメチロールプロパンエチレンオキサイド 6 モル付加トリアクリレート

$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} [\text{CH}_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_2 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2]_3$

B - 3 : トリメチロールプロパントリメタクリレート

B - 4 : ビス (トリエチレングリコールメタクリレート) ポリプロピレングリコール

$\text{CH}_2 = \text{C} (\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_3 -$

$- (\text{CH} (\text{CH}_3) \text{CH}_2 \text{O})_{12} - (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_3 -$

$- \text{CO} - \text{C} (\text{CH}_3) = \text{CH}_2$

40

B - 5 : ノナエチレングリコールジアクリレート

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_9 - \text{CO} - \text{CH} = \text{CH}_2$

B - 6 : ビスフェノール A のエチレンオキサイド付加ジメタクリレート

$\text{CH}_2 = \text{C} (\text{CH}_3) - \text{CO} - \text{O} - (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_5 -$

$- \text{C} (\text{CH}_3)_2 - \text{O} - (\text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{O})_5 -$

$- \text{CO} - \text{C} (\text{CH}_3) = \text{CH}_2$

(ここで、 はベンゼン環)

C - 1 : p , p ' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン

C - 2 : p , p ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

50

C - 3 : 2 - (o - クロロフェニル) - 4 ・ 5 - ジフェニルイミダゾリル二量体

C - 4 : ベンゾフェノン

C - 5 : 2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタ
ノン - 1 (チバガイギー社製、商標名 : イルガキュア - 3 6 9)

【 0 0 4 7 】

< 評価 2 >

5 インチのシリコンウエーハ上にアネルバ製スパッタリング装置により 2 0 0 0 オングスト
ローム厚みのクロム層を形成し、さらに 2 0 0 0 オングストロームの銅層を形成させた
。

これに実施例 1 と同じ方法で実施例 1 の感光性樹脂積層体をラミネートした。

10

感光性樹脂積層体がラミネートされたウエーハにマスクを置き、オーク社製平行光露光機
H M W - 8 0 1 で 2 0 0 m J / c m² 露光した。

支持体を剥がした後、3 0 の 1 % 炭酸ナトリウム水溶液を 1 2 0 秒間スプレーし、未露
光部分の感光性樹脂層を現像除去し、レジストパターンを形成させた。

【 0 0 4 8 】

解像度評価 A の結果は であった。

レジストが形成されたウエーハを、3 0 の酸性クリーナー (アトテックジャパン製 F R
X) に 3 分間浸漬することで脱脂を行った後、はんだめっき液 (メルテックス社製プルテ
イン L A ホウフ化はんだ浴) 中で 4 時間電解はんだめっきした。電流密度は 1 . 5 A /
d m² になるように調整した。はんだめっきの高さは、9 0 μ m だった。

20

めっき後のウエーハを 5 0 の 3 % 水酸化ナトリウム水溶液に 1 0 分間浸漬してレジスト
を剥離した。

めっきもぐりの評価は であった。

【 0 0 4 9 】

【 実施例 7 】

メチルメタクリレート / メタクリル酸 / エチルアクリレート = 5 5 / 2 5 / 2 0 w t % で
重量平均分子量が 2 0 万の重合体を 6 0 重量部、重合性モノマーとしてトリメチロールブ
ロパントリアクリレート 3 0 重量部、2 - ヒドロキシ - 3 - フェノキシプロピルアクリ
レート 1 0 重量部、光開始剤として 2、4、5 - トリアリールイミダゾリル二量体を 5 重
量部と p , p' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン 0 . 0 5 重量部および溶剤とし
てメチルエチルケトン 1 0 0 重量部を混合溶解した液を、支持体 (1 9 μ m 厚みのポリ
エチレンテレフタレートフィルム) にバーコーターを用いて塗布、乾燥し、保護フィルム
(3 0 μ m 厚みのポリエチレンフィルム) をかぶせることにより感光性樹脂積層体 (感光
性樹脂層の厚み : 1 2 0 μ m) を調製した。

30

【 0 0 5 0 】

5 インチのシリコンウエーハ上に日本真空製スパッターにより 2 0 0 0 オングストローム
厚みのクロム層を形成し、さらに 2 0 0 0 オングストロームの銅層を形成させた。

これに上記で調製した感光性樹脂積層体を旭化成製ラミネーター A L - 7 0 により、保護
フィルムを剥がしながら、感光性樹脂層の面がシリコンウエーハに密着するようにラミネ
ートした。ラミネートはロール温度を 1 0 0 、圧力はエア圧で 3 . 5 k g / c m²、
速度は 1 . 0 m / 分で行った。

40

【 0 0 5 1 】

感光性樹脂積層体がラミネートされたウエーハにマスクを置き、キャノン社製マスクア
ライナ P L A - 5 0 1 F で 1 1 秒露光した。露光機の照度を測定したところ、6 . 3 m W /
c m² であり、計算すると 7 0 m J / c m² の露光量となった。露光後すぐに 8 0 のオー
ブンにウエーハを入れ、2 分間露光後ベークを行った。

支持体を剥がした後、室温で 2 . 3 8 % テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を
用いてパドル現像した。パドル現像の現像時間の合計は 2 4 0 秒間だった。未露光部分の
感光性樹脂層を現像除去し、レジストパターンを形成させた。

【 0 0 5 2 】

50

解像度評価 B の結果は であった。

レジストが形成されたウエーハを、30 の酸性クリーナー（アトテックジャパン製 FR X）に3分間浸漬することで脱脂を行った後、硫酸銅めっき液（メルテックス社製カバークリーム125）中で6時間電解銅めっきした。電流密度は 2 A/dm^2 になるように調整した。銅めっきの高さは、90 μm だった。

めっき後のウエーハを50 の3%水酸化ナトリウム水溶液に浸漬10分間してレジストを剥離した。

【0053】

めっきもぐりの評価は であった。

直径150 μm のドットが並んだパターンのマスクを、感光性樹脂積層体がラミネートされたウエーハ上に置き、キャノン社製マスクアライナ PLA-501F で11秒間露光した。支持体を剥がした後、室温で2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いてパドル現像た。このウエーハを硫酸銅めっき液中で電解銅めっきし、円柱状の銅配線を作った。めっき後のウエーハを50 のアルカリ剥離液に浸漬10分間してレジストを剥離した。

硬化レジストの剥離性評価は であった。

【0054】

【実施例8～10、実施例1～2、6】

表3に示した感光性樹脂積層を有する感光性樹脂積層体を調製し、実施例7と同様の方法により、ウエーハ上の電気銅めっきの配線を形成させた。解像度評価、めっきもぐり評価および硬化レジストの剥離性評価の結果も表3に示す。前述した原料以外の感光性樹脂原料の略号の意味は下記の通りである。

B-7: 2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート

B-8: フェノキシヘキサエチレングリコールアクリレート

B-9: -ヒドロキシプロピル- ' - (アクロイルオキシ) プロピルフタレート

B-10: 4-ノルマルオクチルフェノキシペンタエチレングリコールトリプロピレングリコールアクリレート

【0055】

【表1】

	構成比 (数値はすべて重量%)					
	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例	実施例
	1	2	3	4	5	6
A-1	58.79			52.60		
A-2		62.47			63.03	
A-3			64.48			58.22
B-1	35.27			10.52		
B-2		31.23			4.50	
B-3			32.24			19.41
B-4				31.56		9.70
B-5						9.70
B-6					27.01	
C-1	0.06			0.05	0.05	0.05
C-2		0.05	0.05			
C-3	5.88		3.22	5.26		2.91
C-4		6.25			5.40	
C-5						
計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
解像度評価A	○	○	○	○	○	○
めっきもぐり評価	○	○	○	○	○	○

【0056】

【表2】

	構成比 (数値はすべて重量%)				
	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5
A-1	52.60			59.52	58.69
A-2		66.01			
A-3			58.22		
B-1				35.71	35.21
B-2					
B-3					
B-4	42.08				
B-5		28.29			
B-6			38.82		
C-1	0.05	0.05	0.05		0.23
C-2					
C-3	5.26		2.91		5.87
C-4		5.66			
C-5				4.76	
	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
解像度評価A	○	○	○	×	×
めっきもぐり評価	△	×	△	×	△

10

20

【 0 0 5 7 】

【 表 3 】

表 3

	構成比 (数値はすべて重量%)						
	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10	実施例 1	実施例 2	実施例 6
A-1	52.60	52.60	52.60		58.79		
A-2				60.84		62.47	
A-3							58.22
B-1	31.56	31.56	21.04	26.08	35.27		
B-2						31.23	
B-3							19.41
B-4							9.70
B-5							9.70
B-7	10.52						
B-8		10.52					
B-9			21.04				
B-10				8.69			
C-1	0.05	0.05	0.05	0.04	0.06		0.05
C-2						0.05	
C-3	5.26	5.26	5.26	4.35	5.88		2.91
C-4						6.25	
計	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
解像度評価B	○	○	○	○	○	○	○
めっきもぐり評価	○	○	○	○	○	○	○
剥離評価	○	○	○	○	×	×	△

30

40

【 0 0 5 8 】

【 発明の効果 】

以上説明したように、本願の第一の発明の感光性樹脂積層体を用いると、CSPの製造において、チップ端子と外部端子を接続する配線を形成させる際に、解像度が優れているため微細な配線を作ることができ、さらに導体めっき工程においてめっきもぐりの無い高品

50

質な導体配線が得られ、ＣＳＰの製造に極めて好適である。

また、本願の第二の発明によれば、さらに、めっき後のレジスト剥離が容易かつ良好で剥離残渣の無い高信頼性の回路を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 足立 輝彦

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成工業株式会社内

審査官 前田 佳与子

(56)参考文献 特開平 0 6 - 1 4 8 8 8 1 (J P , A)

特開平 0 7 - 1 6 8 3 5 7 (J P , A)

特開平 0 6 - 3 2 4 4 8 8 (J P , A)

特開平 0 3 - 1 0 0 1 8 5 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/00-7/42