



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380101785.1

[43] 公开日 2005 年 12 月 7 日

[11] 公开号 CN 1705914A

[22] 申请日 2003.10.16
 [21] 申请号 200380101785.1
 [30] 优先权
 [32] 2002.10.23 [33] JP [31] 308089/2002
 [86] 国际申请 PCT/JP2003/013233 2003.10.16
 [87] 国际公布 WO2004/038506 日 2004.5.6
 [85] 进入国家阶段日期 2005.4.21
 [71] 申请人 AZ 电子材料(日本)株式会社
 地址 日本国东京都
 [72] 发明人 西胁良典 牧井利道

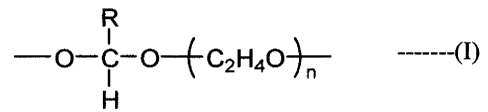
[74] 专利代理机构 北京三幸商标专利事务所
 代理人 刘激扬

权利要求书 2 页 说明书 19 页

[54] 发明名称 化学增强正性光敏树脂组合物

[57] 摘要

一种光敏树脂组合物，适于形成厚抗蚀图形时使用的厚膜和超厚膜，该抗蚀图形应用于形成磁头上的磁极以及凸块的过程中，其包含(A)碱溶性酚醛清漆树脂，(B)碱溶性丙烯酸树脂，(C)缩醛化合物和(D)产酸剂。包含由下式(I)表示的结构单元(其中R表示含1~20个碳原子的饱和烷基，n是1-10的一个整数)的缩聚物作为缩醛化合物。



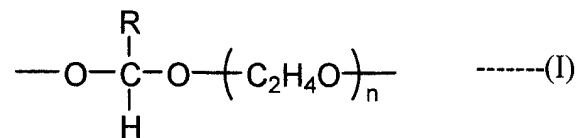
ISSN 1008-4274

1.一种化学增强正性光敏树脂组合物,包含(A)碱溶性酚醛清漆树脂,(B)碱溶性丙烯酸树脂,(C)缩醛化合物和(D)产酸剂。

2.根据权利要求1的化学增强正性光敏树脂组合物,其中丙烯酸树脂包含衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元和衍生自甲基丙烯酸烷基酯的结构单元,如果需要,及衍生自苯乙烯的结构单元。

3.根据权利要求1的化学增强正性光敏树脂组合物,其中丙烯酸树脂包含衍生自甲基丙烯酸羟烷酯的结构单元和衍生自甲基丙烯酸烷基酯的结构单元,如果需要,及衍生自苯乙烯的结构单元。

4.根据权利要求1-3中任一项所述的化学增强正性光敏树脂组合物,其中缩醛化合物具有由下式(I)表示的结构单元:



其中R表示含1~20个碳原子的饱和烷基,n是1-10的一个整数。

5.根据权利要求1-4中任一项所述的化学增强正性光敏树脂组合物,其中组分(A):(B):(C):(D)的重量比为100:(2-200):(1-50):(0.05-10)。

6.根据权利要求1-5中任一项所述的化学增强正性光敏树脂组合物,其用于制备厚度为5 μm 或更厚的膜。

7.根据权利要求1-6中任一项所述的化学增强正性光敏树脂组合物,其中在半导体封装技术形成金凸块过程中,该化学增强正性光敏树脂组合物应用于氰基或非氰基电解金镀覆步骤中。

8.根据权利要求1-6中任一项所述的化学增强正性光敏树脂组合物,其中化学增强正性光敏树脂组合物应用于镀铜、镍或焊料的步骤中。

9.根据权利要求 1-6 中任一项所述的化学增强正性光敏树脂组合物,其中化学增强正性光敏树脂组合物应用于权利要求 7 和 8 的连续镀覆步骤中。

化学增强正性光敏树脂组合物

技术领域

本发明涉及一种正性光敏树脂组合物，更具体地涉及适于形成厚膜和超厚膜的化学增强正性光敏树脂组合物，该膜适用于制备半导体元件，平板显示器(FPD)，电路板和磁头，特别适用于形成磁头的磁极及称作“凸块”(bump)的凸起(protuberance)电极，后者在大规模集成电路(LSI)中用作连接终端。

背景技术

通常，照相平版印刷技术应用于形成微型元件或在多个领域中进行精细加工，例如制备半导体集成电路，例如LSI，FDP的显示屏幕，用于热敏磁头(thermal heads)的电路板等。正性或负性光敏树脂组合物已经应用于照相平版印刷技术形成抗蚀图形。在这些光敏树脂组合物中，已经广泛应用包含碱溶性树脂和醌二叠氮化物作为感光剂的正性光敏组合物。在大量文献中将该组合物的各种类型描述为“酚醛清漆树脂/醌二叠氮化物化合物”，例如包括日本专利审定公布(JP-B)第54-23570和56-30850号和日本专利未审公开(JP-A)第55-73045和61-205933号。对这些包含酚醛清漆树脂和醌二叠氮化物化合物的研究和发展已经从酚醛清漆树脂和感光剂两个方面进行。

另一方面，在需要厚膜加工的领域中，例如磁头和凸块，有必要形成高纵横比和垂直壁的抗蚀图形。但上述的常规光致抗蚀剂的问题在于例如，由于随着膜厚增加透光率变差，导致图形分

辨率或灵敏度不够，不能够制备所需的抗蚀图形等，因此需要一种新的光致抗蚀剂来克服这些问题。

作为能够形成厚抗蚀图形的干膜体系光敏树脂组合物，迄今已知一种光敏树脂组合物，该组合物包含酚醛清漆树脂，主链中包含重复缩醛单元的缩醛化合物(其中缩醛单元中醇成分的每个 α -碳原子是脂肪族的)，和产酸剂(JP-A-No.53-133429)；一种光敏树脂组合物，该组合物包含碱溶性树脂例如酚醛清漆树脂，缩醛化合物，产酸剂和其它特殊的添加剂例如丙烯酸烷基酯(JP-A-No.57-37349)；一种光敏树脂组合物，该组合物包含碱溶性树脂例如酚醛清漆树脂，缩醛化合物，和产酸剂(JP-A-No.58-114031)。而且，作为包含缩醛化合物和产酸剂的光敏树脂组合物，已知的光敏树脂组合物包含使用了三种不同酚制备的酚醛清漆树脂、缩醛化合物和产酸剂(JP-A-No.62-124556)；一种光敏树脂组合物，包含分子中含有缩醛键的酚醛清漆树脂和产酸剂(JP-A-No.62-215947)；一种光致抗蚀剂，包含酚醛清漆树脂，缩醛化合物(氯苯甲醛-二苯氧基乙基缩醛)和产酸剂(2-烷氧基苯基-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪)(JP-A-No.4-182650)。还公开了一种光敏树脂组合物，该组合物包含具有酸解离官能团的聚合物，聚乙烯基低级烷基醚和产酸剂(JP-A-No.2001-281863)，作为用于形成超厚膜抗蚀剂(厚度为 $20\mu\text{m}$ 或更大，适于形成凸块)的光敏树脂组合物；和一种光敏树脂组合物，包含产酸剂和碱溶性酚醛清漆树脂，其中一部分酚式羟基的氢原子被1,2-萘醌-二叠氮基-磺酰基取代(JP-A-No.2001-312060)，作为与厚度为 $3\mu\text{m}$ 或更大的厚抗蚀剂相适应的光敏树脂组合物，适于制备磁头。但是为了制备与超厚膜(例如厚度为 $20-100\mu\text{m}$)更适合的组合物，现在需要例如改进制备高纵横比的微型矩形图形的图形分辨率，良好的图形再现性，

提高所得图形的耐热性，提高生产率(单位时间的产量)以减少生产成本，因此还需要改进当前的光敏树脂组合物。

在上述条件下，本发明的目的是提供与厚膜加工和超厚膜加工相适应的化学增强正性光敏树脂组合物，其灵敏度和膜保留比(显影后)都很高，涂覆性能好，适于形成良好的高分辨率图形，所得图形的耐热性极好。

本发明的另一个目的是提供一种化学增强正性光敏树脂组合物，应用于半导体封装技术的电解金、铜、镍或焊料镀覆步骤中。

发明内容

为了解决这些问题，努力研究的结果是，发明人已发现本发明的目的可以通过使用特殊的化学增强正性光敏树脂组合物来实现，该组合物包含碱溶性酚醛清漆树脂，缩醛化合物和通过用该加工过程中使用的射线照射产生酸的化合物(产酸剂)，例如用于厚度超过 $5\mu\text{m}$ 的厚膜，和厚度超过 $20\mu\text{m}$ 的超厚膜，而完成了本发明。

因此本发明涉及一种化学增强正性光敏树脂组合物，该组合物包含：(A)碱溶性酚醛清漆树脂，(B)碱溶性丙烯酸树脂，(C)缩醛化合物，和(D)产酸剂。

发明详细说明

下面将更详细地说明本发明。

本发明化学增强正性光敏树脂组合物使用的碱溶性酚醛清漆树脂(A)没有特别地限定，只要它是应用于迄今公知的光敏树脂组合物中的碱溶性酚醛清漆树脂，该组合物包含碱溶性树脂和具有醌二叠氨基的感光剂。本发明适用的酚醛清漆树脂可以通过单种

类的酚或多种酚的混合物与醛或醛类例如福尔马林缩聚而制备。

构成酚醛清漆树脂的酚的例子包括：苯酚，对甲酚，间甲酚，邻甲酚，2,3-二甲基酚，2,4-二甲基酚，2,5-二甲基酚，2,6-二甲基酚，3,4-二甲基酚，3,5-二甲基酚，2,3,4-三甲基酚，2,3,5-三甲基酚，3,4,5-三甲基酚，2,4,5-三甲基酚，亚甲基双酚，亚甲基双-对甲酚，间苯二酚，儿茶酚，2-甲基间苯二酚，4-甲基间苯二酚，邻氯酚，间氯酚，对氯酚，2,3-二氯酚，间甲氧基酚，对甲氧基酚，对丁氧基酚，邻乙苯酚，间乙苯酚，对乙苯酚，2,3-二乙苯酚，2,5-二乙苯酚，对异丙苯酚， α -萘酚， β -萘酚等；这些酚可以单独使用，也可以作为多种的混合物使用。这些酚中，组合使用两种或多种酚化合物，例如间甲酚和对甲酚，通常会生产更优选的结果。

醛类的例子包括低聚甲醛，乙醛，苯甲醛，羟基苯甲醛，氯乙醛等以及福尔马林；这些醛可以单独使用，也可以多种混合使用。

本发明化学增强正性光敏树脂组合物中使用的碱溶性酚醛清漆树脂的重均分子量优选为 5,000-100,000, 更优选为 5,000-50,000, 由聚苯乙烯标准测定。

而且本发明使用的碱溶性丙烯酸树脂(B)的例子包括：(B-1)碱溶性聚丙烯酸酯，(B-2)碱溶性聚甲基丙烯酸酯，和(B-3)包含至少一种丙烯酸酯和至少一种甲基丙烯酸酯作为结构单元的碱溶性聚(丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯)。这些丙烯酸树脂可以单独使用或两种或多种组合使用。本发明中，碱溶性丙烯酸树脂(B)的用量通常为 2-200 重量份，优选 10-50 重量份，相对于 100 重量份的碱溶性酚醛清漆树脂(A)。

优选丙烯酸树脂包含单体成分有机酸单体或在其侧链上含有羟基的丙烯酸或甲基丙烯酸酯作为共聚成分以使它本身具有碱

溶性，但使该树脂具备碱溶性的共聚物成分不限定于有机酸单体或侧链上含羟基的丙烯酸或甲基丙烯酸酯。

构成这些碱溶性聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚(丙烯酸酯-甲基丙烯酸酯)的单体成分的例子，包括丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯，有机酸单体和其它可共聚合单体。在构成这些聚合物的单体成分中，丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯和有机酸单体的适当例子包括如下：

丙烯酸酯：丙烯酸甲酯，丙烯酸乙酯，丙烯酸正丙酯，丙烯酸正丁酯，丙烯酸正己酯，丙烯酸异丙酯，丙烯酸异丁酯，丙烯酸叔丁酯，丙烯酸环己酯，丙烯酸苄酯，丙烯酸 2-氯乙酯， α -氯丙烯酸甲酯， α -溴丙烯酸苄酯等。

甲基丙烯酸酯：甲基丙烯酸甲酯，甲基丙烯酸乙酯，甲基丙烯酸正丙酯，甲基丙烯酸正丁酯，甲基丙烯酸正己酯，甲基丙烯酸异丙酯，甲基丙烯酸异丁酯，甲基丙烯酸叔丁酯，甲基丙烯酸环己酯，甲基丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸苯酯，甲基丙烯酸 1-苯基乙酯，甲基丙烯酸 2-苯基乙酯，甲基丙烯酸糠酯，甲基丙烯酸二苯基甲酯，甲基丙烯酸五氯苯酯，甲基丙烯酸萘酯，甲基丙烯酸异冰片酯，甲基丙烯酸苄酯，甲基丙烯酸羟乙酯，甲基丙烯酸羟丙酯等。

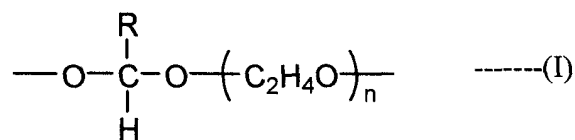
有机酸单体：一元羧酸例如丙烯酸，甲基丙烯酸，和巴豆酸；二元羧酸例如衣康酸，马来酸，富马酸，柠康酸和中康酸及这些二元羧酸的酸酐；2-丙烯酰基氢邻苯二甲酸酯，2-丙烯酰基氧丙基氢邻苯二甲酸酯等。

其它可共聚合单体的例子包括：马来酸二酯，富马酸二酯，苯乙烯和苯乙烯衍生物例如 4-氟苯乙烯，2,5-二氟苯乙烯，2,4-二氟苯乙烯，对-异丙基苯乙烯，邻-氯苯乙烯，4-乙酰基苯乙烯，4-苯甲酰基苯乙烯，4-溴苯乙烯，4-丁氧基羰基苯乙烯，4-丁氧基甲基苯乙烯，4-丁基苯乙烯，4-乙基苯乙烯，4-己基苯乙烯，4-甲氧

基苯乙烯, 4-甲基苯乙烯, 2,4-二甲基苯乙烯, 2,5-二甲基苯乙烯, 2,4,5-三甲基苯乙烯, 4-苯基苯乙烯, 和 4-丙氧基苯乙烯, 丙烯腈, (甲基)丙烯酰胺, 乙酸乙烯酯, 氯乙烯和 1,1-二氯乙烯。苯乙烯类和苯乙烯衍生物优选作为其它可共聚合单体。这些其它可共聚合单体以能使所得丙烯酸树脂实现本发明目的的量使用。

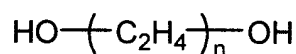
本发明用于化学增强正性光敏树脂组合物的碱溶性丙烯酸树脂的优选例子包括:含有衍生自(甲基)丙烯酸的结构单元和/或衍生自甲基丙烯酸羟烷酯的结构单元和衍生自甲基丙烯酸烷基酯的结构单元, 以及需要时衍生自苯乙烯的结构单元的共聚物; 更优选含有衍生自(甲基)丙烯酸或甲基丙烯酸羟乙酯的结构单元、衍生自甲基丙烯酸甲酯的结构单元和衍生自丙烯酸正丁酯的结构单元以及需要时衍生自苯乙烯的结构单元的共聚物。本发明聚苯乙烯标准测定的丙烯酸树脂的重均分子量的优选范围是 2,000-200,000, 更优选 20,000-100,000。

本发明化学增强正性光敏树脂组合物使用的缩醛化合物(C)没有特别地限定, 只要它是缩醛化合物中的一种, 包括在作为现有技术的上述专利文献中或其它中描述的那些, 优选分子中含有如下通式(I)表示的结构单元的缩醛化合物。分子中含有由通式(I)表示的结构单元的缩醛化合物的重均分子量在 100-100,000 的范围内, 更优选 200-5,000, 由聚苯乙烯标准测定。



在上式(I)中, R 表示含 1-20 个碳原子的烷基, 优选含 3-10 个碳原子的饱和烷基。更优选烷基的典型例子包括异丙基, 叔丁基, 1-甲基丙基, 和 1-乙基丙基。而且, n 是 1-10 的一个整数, 优选 2-4。

上式(I)表示的缩醛化合物的典型例子是含有通式(I)表示的重复单元的缩聚物,它的制备是通过将醛: RCHO, 二醇: RCH(OH)₂ 或缩醛: RCH(OR¹)₂(公式中, R 表示如上限定的基团, R¹ 表示烷基)与下式表示的乙二醇或聚乙二醇进行反应:



其中 n 是如上限定的整数。

本发明中,缩醛化合物(C)的常用量为 5-50 重量份,优选 20-30 重量份,相对于 100 重量份的碱溶性酚醛清漆树脂(A)。

本发明化学增强正性光敏树脂组合物中使用的产酸剂(D)(即用射线照射时产生酸的化合物)没有特别限定,只要它在用射线照射时产生酸。这些产酸剂的典型例子包括在常规化学增强抗蚀剂中用作产酸剂的化合物,这些产酸剂包括镉盐,例如碘镉盐,铊盐,重氮盐,铵盐和吡啶镉盐;含卤化合物,例如含卤烷基的烃化合物和含卤烷基的杂环化合物(卤甲基三嗪衍生物等);重氮酮化合物,例如 1,3-二酮-2-重氮化合物,重氮苯醌化合物和重氮萘醌化合物;砷化合物,例如β-酮砷和β-磺酰基砷;磺酸化合物,例如烷基磺酸酯,卤烷基磺酸酯,芳香基磺酸酯,和亚氨基磺酸酯;和萘二甲酰亚胺化合物,例如 N-(三氟甲基磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺, N-(对甲苯磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺, N-(甲基磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺,和 N-(樟脑磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺。这些化合物可以单独使用或作为两种或多种的混合物使用。本发明产酸剂(D)的通常用量为 0.05-10 重量份,优选 0.5-3.0 重量份,相对于 100 重量份的碱溶性酚醛清漆树脂。

本发明使用的产酸剂的特别优选的例子包括以 2-[2-(5-甲基咪喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氟甲基)-s-三嗪为代表的三嗪基产酸剂,

5-甲基磺酰基氧亚氨基-5H-噻吩-2-亚基-2-甲基苯基乙腈为代表的氰基产酸剂和以 N-(三氟甲基磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺为代表的酰亚胺基产酸剂。

本发明中溶解这些碱溶性酚醛清漆树脂、碱溶性丙烯酸树脂、缩醛化合物和产酸剂的溶剂的例子包括：乙二醇一烷基醚例如乙二醇一甲基醚和乙二醇一乙基醚；乙二醇一烷基醚乙酸酯例如乙二醇一甲基醚乙酸酯和乙二醇一乙基醚乙酸酯；丙二醇一烷基醚，例如丙二醇一甲基醚和丙二醇一乙基醚；丙二醇一烷基醚乙酸酯例如丙二醇一甲基醚乙酸酯和丙二醇一乙基醚乙酸酯；乳酸酯例如乳酸甲酯和乳酸乙酯；芳烃，例如甲苯和二甲苯；酮，例如甲乙酮，2-庚酮和环己酮；酰胺，例如 N,N-二甲基乙酰胺和 N-甲基吡咯烷酮；内酯例如 γ -丁内酯。这些溶剂可以单独使用，也可以作为两种或多种溶剂的混合物使用。

如果需要，本发明的这些光敏树脂组合物还可以包含其它添加剂例如染料，粘合助剂和表面活性剂。染料的例子包括甲基紫，结晶紫和孔雀绿。粘合助剂的例子包括烷基咪唑啉，丁酸，烷基酸，聚羟基苯乙烯，聚乙烯基甲基醚，叔丁基酚醛清漆树脂，环氧硅烷，环氧聚合物和硅烷。表面活性剂的例子包括非离子型表面活性剂，包括聚乙二醇及其衍生物，例如聚丙二醇，聚氧化乙烯月桂基醚，含氟表面活性剂，例如 Fluorad(商品名，由 Sumitomo 3M Co.,Ltd.制造)，Magafac(商品名，Dainippon Ink and Chemicals, Inc.制造)，Surflon(商品名，Asahi Glass Company, Ltd.制造)，和有机硅氧烷表面活性剂，例如 KP341(商品名，由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.制造)。

另外，半导体封装技术中的接合方法包括用引线将(集成)电路片连接到外部电路的引线接合法，用凸块(金属凸起)将(集成)电路

片连接到外部电路上的 TAB(卷带自动接合)法, 和 FC(覆晶接合)法。在 TAB 和 FC 法中都使用形成凸块的技术, 凸块形成在集成电路片的电极或基底的电极上。通常根据如下方法形成凸块。即, 首先在承载了 LSI 元件的硅片上层合金金属阻片作为导电层, 然后在其上施覆光敏树脂组合物(所谓的抗蚀剂)形成光致抗蚀膜。接下来将光致抗蚀膜通过掩模曝光, 使形成凸块的区域暴露显影形成图形。然后使用该图形作为模板通过电镀在其上形成沉积电极材料例如金或铜。除去残留在其上的抗蚀膜之后, 通过蚀刻除去金属阻挡层。然后将晶圆切割成正方形集成电路片, 将它们供应到例如 TAB 封装或 FC 封装的步骤中。

如上所述, 在形成凸块之前使用光敏树脂组合物制备形成图形的抗蚀剂, 本发明的化学增强正性光敏树脂组合物适用作形成凸块过程中的抗蚀剂, 例如在形成金凸块过程中的氰基(cyan)或非氰基电解金镀覆步骤中。因此, 本发明涉及一种应用于半导体封装技术的形成金凸块过程中的氰基或非氰基电解金镀覆步骤中的化学增强正性光敏树脂组合物。

而且, 制备 LSI 元件、FDP 例如 LCD(液晶显示器)和电路板时, 不但凸块而且电路和其它都是通过镀覆形成的。电镀形成凸块和电路时, 除金之外, 还可以使用其它金属例如铜、镍和焊料用作电镀材料。本发明的化学增强正性光敏树脂组合物还可以优选在形成凸块和形成电路镀覆步骤中的铜、镍、焊料等的镀覆步骤中作为抗蚀剂。因此本发明还涉及一种应用于铜、镍或焊料电镀步骤中的化学增强正性光敏树脂组合物。

并且, 利用相同的抗蚀图形已经广泛地实施形成单镀覆层和连续形成多层镀覆层。本发明化学增强正性光敏树脂组合物的特

征还在于应用于镀覆方法中，其中在连续多层镀覆步骤中进行电
解金镀覆、铜、镍或焊料的镀覆。多层镀覆中金镀覆步骤和铜、
镍或焊料镀覆步骤的顺序是任意的。

本发明化学增强正性光敏树脂组合物在制备磁头等时还适用
作镀覆阻剂。

如上所述，本发明化学增强正性光敏树脂组合物首先施覆在
基底材料上，例如其上形成有由例如铝、铜、银、金、钯或两种
或多种这些金属的合金制成的导电材料(如果需要)的基板上；将所
得树脂层预烘烤，并转化成例如厚或超厚光致抗蚀剂层。除了上
述硅氧烷基底之外，基底材料还包括：氮化钛(TiN)、镍和坡莫合
金(铁、镍和其它的合金)的基底，以及钠钙玻璃、石英玻璃、碳化
硅、碳化钛、一碳化锆、氮化硼、氮化铝、氮化硅、硅氧烷、锗、
镓-砷和镓-磷的基底。通过掩模将光致抗蚀剂层进行图形曝光，用
碱性显影液显影，然后根据需要进行清洗，后曝光烘干(PEB)等。
以该种方式形成图形分辨率较高且形状良好的厚或超厚正性抗蚀
图形，该抗蚀图形特别适用作形成磁头的磁极、凸块等时的厚或
超厚镀覆阻剂。本发明化学增强正性光敏树脂组合物可以确实应
用于使用普通正性光敏树脂组合物的领域中，例如作为电路板等
的镀覆阻剂。而且本发明的正性光敏树脂组合物具有许多优点，
包括高灵敏度，显影后较高的膜保留比及无泡沫产生。

本发明可以使用任何一种普通施覆光敏树脂组合物的方法用
于形成光敏树脂组合物的涂覆膜，例如旋涂法，辊涂法，平(land)
涂法，喷涂法，流动和展涂法，及浸渍涂层法。或者，如果需要
可以通过例如筛网印制形成涂覆膜。曝光时使用的射线的例子包
括紫外线例如 g 线和 i 线，远紫外线例如 KrF 和 ArF 准分子激光

器，X射线和电子束。而且本发明可以使用任何一种通常的显影光致抗蚀剂的方法来显影该光敏树脂组合物，例如浆式显影法，浸渍显影法，和摇动浸渍显影法。显影液的例子包括无机碱性化合物例如氢氧化钠，氢氧化钾，碳酸钠和硅酸钠；氨水；有机胺例如乙胺，丙胺，二乙胺，二乙胺基乙醇和三乙胺；季胺例如羧化四甲铵。

最佳加工条件根据光致抗蚀剂的厚度、曝光源、使用的显影液等变化，加工条件包括加工本发明化学增强正性光敏树脂组合物的曝光条件。但当厚度为20 μm 或更厚的超厚膜光致抗蚀剂例如使用HBO1000W/D水银灯(由Mitsubishi Electric Osram Ltd.制造)曝光时，该水银灯将在下述例子中作为曝光源使用，曝光强度一般约为100-500 $\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ；当使用普通有机或无机碱性水溶液作为显影液且用浸渍或浆式显影方法显影该膜时，显影时间约为60-900秒。

而且，本发明的化学增强正性光敏树脂组合物还可以用作所谓的干膜，它的制备是通过：将光敏树脂组合物不直接施覆在基底上，而是施覆在可除去的塑料膜上，烘干所得涂层以在塑料膜临时基板上一次形成光致抗蚀膜，而且它被粘附到将被加工的基底例如基板上而使用。可以使用任何一种常规镀覆液和镀覆法作为镀覆步骤中使用的那些。

具体实施方式

下面参照实施例更详细地说明本发明，但应该明白本发明不受这些实施例的限制。下面的例子中，重均分子量是由苯乙烯标准测定的值。

实施例 1

在 200 重量份的丙二醇一甲基醚乙酸酯中溶解 100 重量份重均分子量为 7,000(间甲酚: 40%, 对甲酚: 60%)的酚醛清漆树脂, 15 重量份重均分子量为 30,000 的甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯(摩尔比为: 20/50/30)的三元共聚物, 30 重量份重均分子量为 1,000 的通过缩聚三甘醇和 2-乙基丁烷-1,1-二醇制备的聚合物, 和 0.6 重量份的 2-[2-(5-甲基咪喃-2-基)-乙烯基]-4,6-双-(三-氯甲基)-s-三嗪作为产酸剂。搅拌该溶液, 然后用 1.2 μm 过滤器过滤得到本发明的光敏树脂组合物。然后将组合物旋涂在 6 英寸硅片上, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 电热板烘烤 5 分钟得到厚度为 25 μm 的抗蚀膜。在曝光设备 MA-200/ML(由 Suss MicroTec K.K. 制造)中使用 HBO1000W/D 水银灯(Mitsubishi Electric Osram Ltd. 制造), 通过包含多种线条宽度的孔图形(孔径: 5-50 μm ; 壁宽: 5-50 μm)的测试图案将抗蚀膜曝光 10 秒钟(250 mJ/cm^2), 然后在 23 $^{\circ}\text{C}$ 用 AZ 303N 溶液(Clariant Japan K.K. 生产)显影 480 秒得到良好的抗蚀图形, 该溶液用蒸馏水进行 9 倍稀释。而且 HBO1000W/D 水银灯在 405nm 时的光照度为 25 $\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$, AZ 303N 是 4.8wt% 的 KOH 水溶液。抗蚀图形的形状是通过观察孔径和壁宽分别为 20 μm 和 20 μm 的孔形抗蚀图形测定。

实施例 2

以与实施例 1 相同的步骤进行, 除了用 5-甲基磺酰基氧亚氨基-5H-噻吩-2-亚基-2-甲基苯基乙腈作为产酸剂代替三嗪基产酸剂, 得到表 1 的结果。

实施例 3

以与实施例 1 相同的步骤进行, 除了用重均分子量为 30,000

的甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和苯乙烯(摩尔比 20/50/15/15)的四元共聚物来代替甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的三元共聚物,得到表 1 的结果。

实施例 4

以与实施例 1 相同的步骤进行,除了使用重均分子量为 30,000 的甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯(摩尔比 20/50/30)的三元共聚物来代替甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的三元共聚物,得到表 1 的结果。

实施例 5

以与实施例 4 相同的步骤进行,除了使用 15 重量份重均分子量为 80,000 的三元共聚物(摩尔比同上)作为甲基丙烯酸羟乙酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的三元共聚物,得到表 1 的结果。

对比例 1

以与实施例 1 相同的步骤进行,除了使用以下制备的光敏树脂组合物:在 200 重量份的丙二醇一甲基醚乙酸酯中溶解 100 重量份重均分子量为 7,000 的酚醛清漆树脂(与实施例 1 相同),和 10 重量份的 2,3,4-三羟基-4'-二苯酮的 1,2-萘醌(2)-二叠氮基-4-磺酸酯,得到表 1 的结果。

对比例 2

以与对比例 1 相同的步骤进行,除了进行曝光 40 秒来代替 10 秒,得到表 1 的结果。

对比例 3

以与对比例 2 相同的步骤进行,除了使用蒸馏水 5 倍稀释的 AZ303N 溶液作为显影液来代替 9 倍稀释的,得到表 1 的结果。

表 1

	膜保留比(%)	膜厚(μm)	图案形状	说明
实施例 1	>98	25	好	矩形
实施例 2	>98	25	好	矩形
实施例 3	>98	25	好	矩形
实施例 4	>98	25	好	矩形
实施例 5	>98	25	好	矩形
对比例 1	>98	25	无分辨率	
对比例 2	>98	25	无分辨率	
对比例 3	>95	25	不适宜	研钵形

实施例 6

以与实施例 1 相同的步骤进行,除了得到通过在 130℃ 电热板上烘烤 5 分钟制备的厚度为 100 μm 的抗蚀膜来替代在 120℃ 电热板上烘烤 5 分钟制备的厚度为 25 μm 的抗蚀膜,得到表 2 的结果。

实施例 7

以与实施例 6 相同的步骤进行,除了使用 5-甲基磺酰基氧亚氨基-5H-噻吩-2-亚基-2-甲基苯基乙腈作为产酸剂来替代 2-[2-(5-甲基咪喃-2-基)乙烯基]-4,6-双(三氯甲基)-s-三嗪,得到表 2 的结果。

对比例 4

以与实施例 6 相同的步骤进行,除了使用以下制备的光敏树脂组合物:在 200 重量份的丙二醇一甲基醚乙酸酯中溶解 100 重量份重均分子量为 7,000 的酚醛清漆树脂(与实施例 6 相同),和 10 重量份的 2,3,4-三羟基-4-二苯酮的 1,2-萘醌(2)-二叠氮基-4-磺酸酯,得到表 2 的结果。

表 2

	膜保留比(%)	膜厚(μm)	图案形状	说明
实施例 6	>98	100	良好	矩形(稍微有点桶形)
实施例 7	>98	100	良好	矩形(稍微有点桶形)
对比例 4	>95	100	无分辨率	

实施例 8

在 200 重量份的丙二醇一甲基醚乙酸酯中溶解 100 重量份重均分子量为 7,000(间甲酚: 40%, 对甲酚: 60%)的酚醛清漆树脂, 15 重量份重均分子量为 32,000 的羟基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯(摩尔比为: 20/50/30)的三元共聚物, 24 重量份重均分子量为 1,000 的通过缩聚三甘醇和 2-乙基丁烷-1,1-二醇制备的聚合物, 和 0.4 重量份的 N-(三氟甲基磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺作为产酸剂。搅拌该溶液, 然后用 1.2 μm 过滤器过滤得到本发明的光敏树脂组合物。然后将组合物旋涂在具有厚度分别为 500 和 2000 埃的钛和金层的 6 英寸硅片上, 在 120 $^{\circ}\text{C}$ 电热板烘烤 5 分钟得到厚度为 25 μm 的抗蚀膜。在曝光设备 MA-200/ML(由 Suss MicroTec K.K. 制造)中使用 HBO1000W/D 水银灯(Mitsubishi Electric Osram Ltd. 制造), 通过包含多种线条宽度的孔图形(孔径: 5-50 μm ; 壁宽: 5-50 μm)的测试图案将抗蚀膜曝光 10 秒钟(250 mJ/cm^2), 然后在 23 $^{\circ}\text{C}$ 用 AZ 303N 溶液(Clariant Japan K.K. 生产)显影 210 秒得到良好的抗蚀图形, 该溶液用蒸馏水进行 7 倍稀释。而且 HBO1000W/D 水银灯在 405nm 时的光照度为 25 $\text{mJ}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ 。抗蚀图形的形状是通过观察孔径和壁宽分别为 20 μm 和 20 μm 的孔形抗蚀图形测定。使用 Electroplating Engineers of Japan Ltd. 生产的 TEMPER EX401 镀金液, 在 42 $^{\circ}\text{C}$ 将得到的晶圆片电镀 60 分钟, 电流为 0.4 A/dm^2 。镀覆后在 23 $^{\circ}\text{C}$ 使用 AZ Remover 700(Clariant

(Japan) K.K.)加工分离所得的抗蚀图形 180 秒,得到良好的镀金图形。镀层的形状是通过观察孔径和壁宽分别为 $20\mu\text{m}$ 和 $20\mu\text{m}$ 的孔形图案的镀层形状测定,得到表 3 的结果。

实施例 9

以与实施例 8 相同的步骤进行,除了使用 2-[2-(5-甲基咪唑-2-基)乙烯基]-4,6-双-(三氯乙基)-s-三嗪来代替实施例 8 中 N-(三氟甲基磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺作为产酸剂,得到表 3 的结果。

实施例 10

以与实施例 8 相同的步骤进行,除了使用 5-甲基磺酰基氧亚氨基-5H-噻吩-2-亚基-甲基苯基乙腈来代替实施例 8 中 N-(三氟甲基磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺作为产酸剂,得到表 3 的结果。

实施例 11

以与实施例 8 相同的步骤进行,除了使用重均分子量为 30,000 的羟基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸正丁酯和苯乙烯(摩尔比 20/50/15/15)的四元共聚物来代替羟基甲基丙烯酸酯、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的三元共聚物,得到表 3 的结果。

实施例 12

以与实施例 8 相同的步骤进行,除了使用 Electroplating Engineers of Japan Ltd.生产的 MICROFAB Au660 镀金液, 60°C , 40 分钟, 电流为 $0.8\text{A}/\text{dm}^2$, 来替代 Electroplating Engineers of Japan Ltd.生产的 TEMPER EX401 镀金液, 42°C , 60 分钟, 电流为 $0.4\text{A}/\text{dm}^2$, 得到表 3 的结果。

对比例 6

以与实施例 8 相同的步骤进行,除了使用以下制备的光敏树脂组合物: 在 200 重量份的丙二醇一甲基醚乙酸酯中溶解 100 重量份的重均分子量为 7,000 的酚醛清漆树脂(与实施例 8 相同)和 10 重量份的 2,3,4-三羟基-4-二苯酮的 1,2-萘醌(2)-二叠氮基-4-磺酸酯, 得到表 3 的结果。

对比例 7

以与对比例 6 相同的步骤进行，除了在 Suss MicroTec K.K. 生产的曝光设备 MA-200/ML 中，通过测试图案曝光 40 秒来代替 10 秒，得到表 3 的结果。

对比例 8

以与对比例 7 相同的步骤进行，除了使用蒸馏水 8 倍稀释的 Clariant (Japan) K.K. 生产的 AZ 303N 溶液来替代用蒸馏水 5 倍稀释的，得到表 3 的结果。

表 3

	膜保留比 (%)	灵敏度	图形形状	镀层形状	龟裂, 污点和其它*	说明
实施例 8	>98	250mJ/cm ²	好	好	无	矩形
实施例 9	>98	250mJ/cm ²	好	好	无	矩形
实施例 10	>98	250mJ/cm ²	好	好	无	矩形
实施例 11	>98	250mJ/cm ²	好	好	无	矩形
实施例 12	>98	250mJ/cm ²	好	好	无	矩形
对比例 6	>98	无开口	无开口	-		
对比例 7	>98	无开口	无开口	-		
对比例 8	>95	1,000mJ/cm ²	好	桶形	无	研钵形

*龟裂、污点和其它等的存在是使用扫描电子显微镜(SEM)通过观察截面形状而测定的。

实施例 13

以与实施例 1 相同的步骤进行，除了用通过在 130℃ 电热板上烘烤 5 分钟制备的厚度为 65μm 的抗蚀膜，来代替通过在 120℃ 电热板上烘烤 5 分钟制备的厚度为 25μm 的抗蚀膜，得到表 4 的结果。

实施例 14

以与实施例 13 相同的步骤进行,除了使用 2-[2-(5-甲基咪喃-2-基)乙烯基]-4,6-双-(三氯乙基)-s-三嗪来代替 N-(三氟甲基磺酰基氧)-1,8-萘二甲酰亚胺作为产酸剂,得到表 4 的结果。

对比例 9

以与实施例 13 相同的步骤进行,除了使用以下制备的光敏树脂组合物:在丙二醇一甲基醚乙酸酯中溶解 100 重量份的重均分子量为 7,000 的酚醛清漆树脂和 10 重量份的 2,3,4-三羟基-4-二苯酮的 1,2-萘醌(2)-二叠氮基-4-磺酸酯,得到表 4 的结果。

表 4

	膜保留比(%)	灵敏度	图形形状	说明
实施例 13	>98	250mJ/cm ²	好	矩形
实施例 14	>98	250mJ/cm ²	好	矩形(稍微有点桶形)
对比例 9	>95	无开口	无开口	

本发明实施例中得到的用于厚膜图形和制备金凸块的抗蚀图形没有泡沫,并且抗蚀图形形状良好。从表中可以看出:本发明的每一种化学增强正性光敏树脂组合物的膜保留比和灵敏度均良好。

表 1 中的结果表明:制备比利用迄今使用的普通感光剂(2,3,4-三羟基-4-二苯酮的 1,2-萘醌(2)-二叠氮基-4-磺酸酯制备的光敏树脂组合物具有更高灵敏度和更高分辨率的光敏树脂组合物时,使用产酸剂(PAG)是有效的。这是由于与普通感光剂相比,普通感光剂吸收曝光波长的光线,实际上由于厚膜顶层的吸收而损失了深层的感光性,使用 PAG 的化学增强体系需要少量吸收光的产酸剂,因此即使在使用厚膜的平版印刷中也能够形成图形,且能够制备形状良好的抗蚀图形。而且表 2 的结果表明:当厚度为 100 μ m 或

更厚的较厚膜曝光显影时，使用包含 PAG 的组合物形成图形极其困难。看来这是因为 PAG 吸收了曝光波长的光线及曝光光线在接近基底的底层变得更加失活，结果抑制了感光剂的反应，抑制了膜变得更加碱溶性。在厚度超过 40 μm 的膜中可以观察到该现象。

耐热性的评估

本发明由化学增强正性光敏树脂组合物得到的抗蚀图形的耐热性被进一步评估。

实施例 15

实施例 1 中得到的抗蚀图形在 90 $^{\circ}\text{C}$ 电热板上热处理 1 分钟，比较热处理前后抗蚀图形的形状。图形都是矩形，彼此没有特别地不同。

对比例 10

以与实施例 1 相同的步骤进行，除了制备光敏树脂组合物时不使用重均分子量为 30,000 的甲基丙烯酸、甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸正丁酯的三元共聚物，而得到抗蚀图形。所得抗蚀图形的膜保留比为 98% 或更高，图形形状是矩形且形状良好。以与实施例 15 相同的方式对得到的抗蚀图形进行热处理，结果是图形下垂。

实施例 15 和对比例 10 的结果表明：本发明的光敏树脂组合物耐热性极好。

本发明的有益效果

如上所述，对于厚度为 5 μm 或更厚的厚膜或用于形成金凸块的超厚膜，本发明实际上能够制备分辨率和灵敏度均很优异的抗蚀图形，而且提供了涂覆性、耐热性良好和抗蚀图形线条宽度均匀且能够制备良好图形的化学增强正性光敏树脂组合物。