

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

G03F 7/16 (2006.01)

G03F 7/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03109598.4

[45] 授权公告日 2007 年 10 月 17 日

[11] 授权公告号 CN 100343758C

[22] 申请日 2003.4.11 [21] 申请号 03109598.4

[30] 优先权

[32] 2002.4.11 [33] US [31] 60/371,873

[73] 专利权人 希普利公司

地址 美国马萨诸塞州

[72] 发明人 R·S·福曼 J·E·斯蒂珀

E·C·欣格

[56] 参考文献

US5942369A 1999.8.24

US4629680A 1986.12.16

US5965328A 1999.10.12

审查员 马秀芳

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 张宜红

权利要求书 2 页 说明书 17 页

[54] 发明名称

电镀方法

[57] 摘要

本发明提供一种适合以单一涂覆过程沉积厚的光刻胶涂层的光刻胶组合物以及方法。这种光刻胶涂层特别适用于芯片级封装。

1. 一种沉积光敏性组合物的方法，包括以下的步骤：

a) 在电子装置基材上设置光敏性组合物，该光敏性组合物包含粘结剂聚合物，该粘结剂聚合物包含一种或多种作为聚合单元的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体；一种或多种可自由基聚合的交联剂；一种或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性组合物实质上不含水，并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45% 或更多；

b) 以一速度旋转该电子装置基材历经足以制备具有实质上均匀厚度的光敏性组合物层的时间，其中该层的厚度系 50 微米或更厚；

c) 使该光敏性组合物层依影像曝光于光化辐射下；以及

d) 使经曝光的光敏性组合物层在酸性显影剂组合物下显影。

2. 一种在半导体晶圆上形成浮雕影像的方法，包括以下的步骤：

a) 在半导体晶圆上设置光敏性组合物，该光敏性组合物包含粘结剂聚合物，该粘结剂聚合物包含一种或多种作为聚合单元的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体；一种或多种可自由基聚合的交联剂；一种或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性组合物实质上不含水，并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45% 或更多；

b) 以一速度旋转该半导体晶圆历经足以制备具有实质上均匀厚度的光敏性组合物层的时间，其中该层的厚度系 50 微米或更厚；

c) 使该光敏性组合物层依影像曝光于光化辐射下；以及

d) 使经曝光的光敏性组合物层在酸性显影剂组合物下显影。

3. 一种在半导体晶圆上形成金属凸块的方法，包括以下的步骤：

a) 在半导体晶圆上沉积光敏性组合物，该光敏性组合物包含粘结剂聚合物，该粘结剂聚合物包含一种或多种作为聚合单元的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体；一种或多种可自由基聚合的交联剂；一种或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性组合物实质上不含水，并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45% 或更多；

b) 以一速度旋转该半导体晶圆历经足以制备具有实质上均匀厚度的光敏性组合物层的时间，其中该层的厚度系 50 微米或更厚；

c) 使该光敏性组合物层依影像曝光于光化辐射下；以及

d) 使经曝光的光敏性组合物层在酸性显影剂组合物下显影以获得经图案

化的区域；

e) 使金属沉积于经图案化的区域；以及

f) 移除经曝光的光敏性组合物以制备具有金属凸块的半导体晶圆。

4.如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中，该一种或多种交联剂是甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯交联剂。

5. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中，该总固体含量 $\geq 50\%$ 。

6. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中，该粘结剂聚合物还包括作为聚合单元的一种或多种含氨基的甲基丙烯酸酯或丙烯酸酯单体。

7. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中，该粘结剂聚合物包括作为聚合单元的一种或多种含酸可显影基团的单体。

8. 如权利要求 1、2 或 3 所述的方法，其中，该粘结剂聚合物及该可自由基聚合的交联剂以 1: 1 至 10: 1 的重量比存在。

9.如权利要求 3 所述的方法，其中，该金属以电解方式沉积。

10.一种沉积光敏性组合物的方法，包括以下的步骤：

a) 在电子装置基材上设置光敏性组合物，该光敏性组合物包含粘结剂聚合物；一种或多种交联剂；一种或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性组合物在 365 纳米时每微米具有 ≤ 0.1 个吸收单位的吸收度；其中该光敏性组合物实质上不含水，并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45%或更高；

b) 以一速度旋转该电子装置基材历经足以制备具有实质上均匀厚度的光敏性组合物层的时间，其中该层的厚度系 50 微米或更厚；

c) 使该光敏性组合物层依影像曝光于光化辐射下；以及

d) 使经曝光的光敏性组合物层在酸性显影剂组合物下显影。

电镀方法

技术领域

大体而言本发明涉及金属镀覆之领域。具体而言，本发明涉及在电子装置上镀覆金属凸块的领域，例如焊锡凸块。

背景技术

厚光刻胶层，亦即自 5 至 10 微米上达 50 至 100 微米，用于特定电子装置制备过程。例如，在制造芯片级封装、焊膏打印、TAB(卷带自动接合)接线等之金属沉积成型品时，厚光刻胶层用于微电机系统(「MEMS」)的大体积应用。具体而言，厚光刻胶层用于形成如半导体晶圆上的焊锡凸块的大机械结构。

在此过程中，基材以足量的光刻胶涂覆多次以提供厚光刻胶层。然后以习知步骤使此厚的光刻胶层成像以提供所需的特征或图案。然后经成像的层使用特定光刻胶用的适当步骤显影。显影之后，使如铜、锡、铅、金等金属或其混合物沉积成这些特征。金属沉积之后，移除该厚光刻胶并使该金属沉积物适当地回流以提供芯片级封装用的近似球形。

此习知过程中，借着使用多层习知光刻胶而达到厚光刻胶层。习知光刻胶能制备具有约 1 至 10 微米的光刻胶层。欲集成 15 至 100 微米的光刻胶层需要进行多次这种这样的涂覆步骤。每个步骤皆会增加该工艺及所得的电子装置的时间及费用成本。因此需要以单一步骤施涂厚光刻胶层的方法。

美国专利案第 4,592,816 号(Emmons 等人)揭示光刻胶的电泳沉积的组合物及方法。此专利的光刻胶以水性为主并且包含具有正或负电性基团的(甲基)丙烯酸酯粘结剂聚合物以及交联剂。极厚光刻胶层，亦即 ≥ 50 微米，在此专利中并未曾揭示过。

在市售可得相当多的非水性液态光刻胶，该光刻胶包含具有不带电胺基的(甲基)丙烯酸酯粘结剂聚合物、丙烯酸酯交联剂以及光活性成

分。此光刻胶具有少于 35%的总固体含量。厚光刻胶层无法使用市售可得的光刻胶以单一涂覆步骤制成。

韩国专利案第 10-1999-0039084 号, 准予 Samsung 电子公司, 揭示将光刻胶施涂于半导体晶圆的方法。该光刻胶层具有高达约 35,000 埃(或 3.5 微米)的厚度。此是藉由将该光刻胶喷洒于该晶圆上, 以较低速度及低加速度旋转该晶圆以硬化该光刻胶, 接着以高旋转速度及高加速度旋转该晶圆以制备具有所需厚度及均匀性的光刻胶层。

发明内容

意外地发现可以单一涂覆步骤将极厚的光刻胶层施涂至基材, 例如半导体晶圆。此光刻胶层具有极良好的厚度均匀性。

一方面, 本发明提供一种沉积光敏性组合物的方法, 包含以下的步骤: a)在电子装置基材上沉积光敏性组合物, 该光敏性组合物包含粘结剂聚合物; 一种或多种交联剂; 一种或多种光活性成分; 以及有机溶剂; 其中该光敏性组合物在 365 纳米时每微米具有 ≤ 0.1 个吸收单位的吸收度; 其中该光敏性组合物实质上不含水并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45%或更高; 以及 b)以一速度旋转该电子装置基材历经足以制备具有实质上均匀厚度的光刻胶组合物层的时间, 其中该层的厚度系 50 微米或更厚。

另一方面, 本发明提供一种沉积光敏性组合物的方法, 包含以下的步骤: a)在电子装置基材上沉积光敏性组合物, 该光敏性组合物包含一种或多种充当聚合单元的(甲基)丙烯酸酯单体的粘结剂聚合物; 一种或多种可自由基聚合的交联剂; 一种或多种光活性成分; 以及有机溶剂; 其中该光敏性成分实质上不含水并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45%或更多; 以及 b)以一速度旋转该电子装置基材历经足以制备具有实质上均匀厚度的光刻胶组合物层的时间, 其中该层的厚度系 50 微米或更厚。

另一方面, 本发明提供在半导体晶圆上形成浮雕影像的方法, 包含以下的步骤: a)在电子装置基材上沉积光敏性组合物, 该光敏性组合物包含一种或多种充当聚合单元的(甲基)丙烯酸酯单体的粘结剂聚合物; 一种或多种可自由基聚合的交联剂; 一种或多种光活性成分; 以

及有机溶剂；其中该光敏性成分实质上不含水并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45%或更多；b)以一速度旋转该电子装置基材历经足以制备具有实质上均匀厚度的光刻胶组合物层的时间，其中该层的厚度系 50 微米或更厚；以及 c)使该光敏性组合物层依影像暴露于光化辐射下。

又另一方面本发明提供在半导体晶圆上形成金属凸块的方法，包含以下的步骤：a)在电子装置基材上沉积光敏性组合物，该光敏性组合物包含一种或多种充当聚合单元的(甲基)丙烯酸酯单体的粘结剂聚合物；一种或多种可自由基聚合的交联剂；一种或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性成分实质上不含水并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45%或更多；b)以一速度旋转该电子装置基材历经足以制备具有实质上均匀厚度的光刻胶组合物层的时间，其中该层的厚度系 50 微米或更厚；c)使该光敏性组合物层依影像暴露于光化辐射下；d)使经曝光的光敏性组合物层显影以获得经图案化的区域；e)使金属沉积于经图案化的区域；以及 f)移除经曝光的光敏性组合物以制备具有金属凸块的半导体晶圆。

本说明书中，除非另有说明，下列的缩写即为下述的意义：℃=摄氏度数；g=克；mg=毫克；mJ=毫焦耳；rpm=每分钟转数；sec.=秒；min.=分；μm=微米；以及 wt%=重量%。

“树脂”及“聚合物”在本说明书中可交替使用。“烷基”一词系指直链、分支及环状烷基。“卤素”及“卤基”包含氟、氯、溴及碘。因此，“卤化”系指氟化、氯化、溴化及碘化。“聚合物”系指均聚物及共聚物并且包含二聚物、三聚物、寡聚物等。“(甲基)丙烯酸酯”系指丙烯酸酯及甲基丙烯酸酯二者。同理，“(甲基)丙烯酸”系指丙烯酸及甲基丙烯酸二者。“单体”系指任何可聚合的乙烯系或乙炔系不饱和化合物。“交联物”及“交联剂”在本说明书中可交替使用并且表示含二或更多乙烯属或乙炔属不饱和基。本说明书中“厚光刻胶”或“厚光刻胶层”表示厚度≥5 微米的光刻胶层。“极厚光刻胶层”表示厚度≥50 微米的光刻胶层。

除非另有说明，所有用量均为重量%，所有比例均为重量比。所有数字范围皆为内含并且可任意结合，除非明显地将这种数字范围强

制加至 100%。

可将极厚的薄膜光刻胶沉积于根据本发明的电子装置基材上，包含以下的步骤：a)在电子装置基材上沉积光敏性组合物，该光敏性组合物包含粘结剂聚合物；一种或多种交联剂；一种或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性组合物在 365 纳米时每微米具有 ≤ 0.1 个吸收单位的吸收度；其中该光敏性组合物实质上不含水并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45%或更高；以及 b)以一速度旋转该电子装置基材历经足以制备具有实质上均匀厚度的光刻胶组合物层的时间，其中该层的厚度系 50 微米或更厚。

本发明是使用在 365 纳米时每微米厚度具有 ≤ 0.1 个吸收单位的吸收度的光敏性组合物而达成。该光敏性组合物在 365 纳米时每微米厚度具有 ≤ 0.05 个吸收单位的吸收度。每单位厚度具有此吸收度的各种光敏性组合物皆适用。特别适合的光敏性组合物包含具有充当聚合单元的一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体的粘结剂聚合物并且包含一种或多种可自由基聚合的交联剂；一种或多种光活性成分；以及有机溶剂的光敏性组合物。这种光敏性组合物可为正向作用的或负向作用的光敏性组合物。这种光敏性组合物为熟习该项技术者所熟知。

在较佳实施例中，本发明提供沉积光敏性组合物的方法，包含以下的步骤：a)在电子装置基材上沉积光敏性组合物，该光敏性组合物包含一种或多种充当聚合单元的(甲基)丙烯酸酯单体的粘结剂聚合物；一种或多种可自由基聚合的交联剂；一种或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性成分实质上不含水并且该光敏性组合物具有总固体含量为 45%或更多；以及 b)以一速度旋转该电子装置基材历经足以制备具有实质上均匀厚度的光刻胶组合物层的时间，其中该层的厚度系 50 微米或更厚。“实质上均匀厚度”表示该基材表面的厚度变化为该平均厚度的 $\pm 10\%$ ，较佳为 $\pm 8\%$ ，更佳为 $\pm 5\%$ 。

特别适合的粘结剂聚合物包含充当聚合单元的一种或多种(甲基)丙烯酸酯单体。此粘结剂聚合物可包含充当聚合单元的一种或多种其它的单体。(甲基)丙烯酸酯单体包含(甲基)丙烯酸烷酯、(甲基)丙烯酸烯酯、(甲基)丙烯酸芳香酯、(甲基)丙烯酰胺以及烷基(甲基)丙烯酰胺。其它适用于该粘结剂聚合物的单体包含，但不限于，(甲基)丙烯酸、乙

烯基芳香族单体、含氮化合物及其硫代类似物、经取代的乙烯单体、环状烯烃、经取代的环状烯烃等等。该粘结剂聚合物较佳包含经聚合的一种或多种包含酸可显影基团的单体。较佳的包含酸可显影基团的单体为含氨基单体或含酰胺基单体，而较佳为含一个或多个氨基的（甲基）丙烯酸酯单体。特别适合的含氨基单体包含，但不限于，甲基丙烯酸 2-（二甲氨基）乙酯（“DMAEMA”）、3-（二甲氨基）丙基甲基丙烯酸酰胺（“DMPMA”）或丙烯酸二甲氨基乙酯。其它有用的含氨基单体包含，但不限于，烷基内包含二烷基氨基或二烷基氨基烷基的含氨基单体，例如 N,N-二甲基氨基乙基甲基丙烯酸酰胺、N,N-二甲基-氨基丙基甲基丙烯酸酰胺、N,N-二甲基氨基丁基甲基丙烯酸酰胺、N,N-二乙基氨基乙基甲基丙烯酸酰胺、N,N-二乙基氨基丙基甲基丙烯酸酰胺、N,N-二乙基氨基丁基甲基丙烯酸酰胺、N-(1,1-二甲基-3-氧丁基)丙烯酸酰胺、N-(1,3-二苯基-1-乙基-3-氧丁基)丙烯酸酰胺、N-(1-甲基-1-苯基-3-氧丁基)甲基丙烯酸酰胺、以及 2-羟乙基丙烯酸酰胺、氨基乙基亚乙基脲的 N-甲基丙烯酸酰胺、N-甲基丙烯酸氧乙基吗啉、二甲基氨基丙胺的 N-顺丁酰二烯亚胺及其混合物。

一般而言，可用于本发明的(甲基)丙烯酸烷酯为(甲基)丙烯酸(C_1 - C_{24})烷酯。适合的(甲基)丙烯酸烷酯包含，但不限于：“低馏分”(甲基)丙烯酸烷酯、“中馏分”(甲基)丙烯酸烷酯以及“高馏分”(甲基)丙烯酸烷酯。

“低馏分”(甲基)丙烯酸烷酯一般系指烷基含有 1 至 6 个碳原子者。适合的低馏分(甲基)丙烯酸烷酯包含，但不限于：甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丙酯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酸丁酯、甲基丙烯酸异丁酯、甲基丙烯酸己酯、甲基丙烯酸环己酯、丙烯酸环己酯及其混合物。

“中馏分”(甲基)丙烯酸烷酯一般系指烷基含有 7 至 15 个碳原子者。适合的中馏分(甲基)丙烯酸烷酯包含，但不限于：丙烯酸 2-乙基己酯(“EHA”)、甲基丙烯酸 2-乙基己酯、甲基丙烯酸辛酯、甲基丙烯酸癸酯、甲基丙烯酸异癸酯(以支链(C_{10})烷基异构物的混合物为主)、甲基丙烯酸十一烷酯、甲基丙烯酸十二烷酯(亦称为甲基丙烯酸月桂烷酯)、甲基丙烯酸十三烷酯、甲基丙烯酸十四烷酯(也就是甲基丙烯酸肉豆蔻烷酯)、甲基丙烯酸十五烷酯及其混合物。

“高馏分”(甲基)丙烯酸烷酯一般系指烷基含有 16 至 24 个碳原子者。适合的高馏分(甲基)丙烯酸烷酯包含,但不限于:甲基丙烯酸十六烷酯、甲基丙烯酸十七烷酯、甲基丙烯酸十八烷酯、甲基丙烯酸十九烷酯、甲基丙烯酸二十级烷酯、甲基丙烯酸二十烷酯及其混合物。

上述的中馏分及高馏分的(甲基)丙烯酸烷酯单体,一般系藉由标准的酯化步骤,使用工业级长链脂肪族醇制备的,而这些市售可得的醇类系烷基中含有碳原子数介于 10 及 15 的间或 16 及 20 的间的不同链长的醇类的混合物。这些醇类的例子为: Vista 化学公司的各种经齐格勒(Ziegler)催化的 ALFOL 醇类,即 ALFOL 1618 及 ALFOL 1620, Shell 化学公司的各种经齐格勒催化的 NEODOL 醇类,即 NEODOL 25L,以及天然衍化而成的醇类如 Proctor & Gamble 公司的 TA-1618 及 CO-1270。因此,为达本发明的目的,(甲基)丙烯酸烷酯倾向于不仅包含所列举的各别(甲基)丙烯酸烷酯产物,亦包含以所列举的特定(甲基)丙烯酸烷酯为主要成分的 (甲基)丙烯酸烷酯混合物。

在本发明中有用的(甲基)丙烯酸烷酯单体可系单体或在烷基部分具有不同数目碳原子的混合物。同样地,本发明有用的(甲基)丙烯酰胺及(甲基)丙烯酸烷酯单体可选择性地经取代。经选择性取代的适合(甲基)丙烯酰胺和(甲基)丙烯酸烷酯单体包含,但不限于:(甲基)丙烯酸羟基(C₂-C₆)烷酯、(甲基)丙烯酸二烷基胺基(C₂-C₆)烷酯、二烷基胺基(C₂-C₆)烷基(甲基)丙烯酰胺。

适合的(甲基)丙烯酸羟烷酯单体含,但不限于:甲基丙烯酸 2-羟乙酯(“HEMA”)、丙烯酸 2-羟乙酯(“HEA”)、甲基丙烯酸 2-羟丙酯、甲基丙烯酸 1-甲基-2-羟乙酯、丙烯酸 2-羟丙酯、丙烯酸 1-甲基-2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟丁酯、丙烯酸 2-羟丁酯及其混合物。

可用于本发明的其它经取代的(甲基)丙烯酸酯单体为含硅单体,例如 γ -丙基三(C₁-C₆)烷氧基硅烷基(甲基)丙烯酸烷酯、 γ -丙基三(C₁-C₆)烷基硅烷基(甲基)丙烯酸烷酯、 γ -丙基二(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基硅烷基(甲基)丙烯酸烷酯、 γ -丙基二(C₁-C₆)烷基(C₁-C₆)烷氧基硅烷基(甲基)丙烯酸烷酯、乙基三(C₁-C₆)烷氧基硅烷基(甲基)丙烯酸烷酯、乙基二(C₁-C₆)烷氧基(C₁-C₆)烷基硅烷基(甲基)丙烯酸烷酯、乙基(C₁-C₆)烷氧基二(C₁-C₆)烷基硅烷基(甲基)丙烯酸烷酯、乙基三(C₁-C₆)

烷基硅烷基(甲基)丙烯酸烷酯、2-丙基硅个半氧烷(甲基)丙烯酸酯及其混合物。

本发明中可作为不饱和单体的乙烯基芳香族单体包含，但不限于：苯乙烯、羟苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、乙烯基甲苯、对-甲基苯乙烯、乙基乙烯基苯、乙烯基萘、乙烯基二甲苯及其混合物。乙烯基芳香族单体也包含其相对的经取代对应物，例如，卤化衍生物，亦即，含有一种或多个卤素基，如氟、氯或溴；以及硝基、氰基、(C₁-C₁₀)烷氧基、卤基(C₁-C₁₀)烷基、羰(C₁-C₁₀)烷氧基、羧基、胺基、(C₁-C₁₀)烷基胺基衍生物等。

本发明中可作为不饱和单体的含氮化合物及其硫代类似物包含，但不限于：如 2-乙烯基吡啶或 4-乙烯基吡啶等乙烯基吡啶；如 2-甲基-5-乙烯基吡啶等经(C₁-C₈)烷基取代的 N-乙烯基吡啶、2-乙基-5-乙烯基吡啶、3-甲基-5-乙烯基吡啶、2,3-二甲基-5-乙烯基吡啶以及 2-甲基-3-乙基-5-乙烯基吡啶；经甲基取代的喹啉及异喹啉；N-乙烯基己内酰胺；N-乙烯基丁内酰胺；N-乙烯基吡咯烷酮；乙烯基咪唑；N-乙烯基咪唑；N-乙烯基-琥珀酰亚胺；(甲基)丙烯腈；邻-、间-或对-胺苯乙烯；顺丁烯二酰亚胺；N-乙烯基-噁唑烷酮；N,N-二甲基胺乙基-乙烯基-醚；乙基-2-氰基丙烯酸酯；乙烯基乙腈；N-乙烯基邻苯二甲酰亚胺；如 N-乙烯基-硫代吡咯烷酮等的 N-乙烯基-吡咯烷酮、3-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5-甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3-丁基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3,3-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4,5-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5,5-二甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、3,3,5-三甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮、4-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮、5-甲基-5-乙基-1-乙烯基-吡咯烷酮及 3,4,5-三甲基-1-乙烯基-吡咯烷酮；乙烯基吡咯；乙烯基苯胺及乙烯基六氢吡啶。

本发明中可用来作为不饱和单体的经取代的乙烯单体包含，但不限于：乙酸乙烯酯、乙烯基甲酰胺、氯化乙烯、氟化乙烯、溴化乙烯、偏二氯乙烯、偏二氟乙烯、偏二溴乙烯、四氟乙烯、三氟乙烯、乙酸三氟甲基乙烯酯以及乙烯基醚。

本粘结剂聚合物较佳包含充当聚合单元的一种或多种含胺(甲基)丙烯酸酯单体以及一种或多种低馏分的(甲基)丙烯酸酯单体。

该(甲基)丙烯酸酯粘结剂聚合物一般系市售可得者,例如自 Rohm and Hass 公司、Philadelphia、Pennsylvania,或可藉由如乳化聚合、溶液聚合或悬浮聚合等习知方法制备。本发明有用的乳化聚合物的制备一般系先将水及部分单体乳化物填入装设搅拌器、温度计及回流冷凝器的反应容器。一般而言,该单体乳化物系由单体、界面活性剂、起始剂及链转移剂适当地组成。初步填入的单体乳化物系于充满氮气的情形下加热伴随搅拌至约 55℃至约 125℃的温度。等初始填充物达到足以引发聚合作用的温度时,将该单体乳化物或余量的单体乳化物填入反应容器放置 15 分钟至 4 小时,同时保持该反应于所欲的反应温度。完成该单体乳化加成之后,将一系列溶于水中的外加的等分起始剂加至该反应中。一般而言该起始剂系加至该反应,接着一保温时段使反应在添加下一份起始剂之前先发生。一般而言添加三次起始剂。添加最后一份起始剂之后,该批系维持 30 分钟至 4 小时以完成分解所有的起始剂并且使该反应彻底完成。

或者,该乳化聚合可依批式工艺进行。在此批式工艺中,该乳化聚合物系于充满氮气的情形下将水、单体、界面活性剂、起始剂以及链转移剂适当地填至反应容器伴随搅拌而制备。该单体乳化物系加热至约 55℃至约 125℃的温度以进行该聚合反应。维持于此温度达 30 分钟至 4 小时之后,将一系列外加的等分起始剂填至该反应容器,接着一保温时段使反应在添加下份起始剂之前先发生。一般而言添加三次起始剂。添加最后一份起始剂之后,该批系维持 30 分钟至 4 小时以完成分解所有的起始剂并且使该反应彻底完成。

聚合之后,可分离该乳化聚合物然后以任何适当的有机溶剂萃取。这种方法乃熟习该项技术者所熟知者。

本发明的溶液聚合物一般系先将打底溶剂(solvent heel)或溶剂与一部分单体混合物的混合物加至装配搅拌器、温度计及回流冷凝器的反应容器。该单体混合物一般系由单体、起始剂以及链转移剂适当地组成。该打底的溶剂或溶剂/单体混合物系于充满氮气的情形下伴随搅拌至约 55℃至约 125℃的温度。等该打底的填充物达到足以引发聚合反应的温度之后,该单体混合物或余量的单体混合物系填至该反应容器放置 15 分钟至 4 小时,同时保持该反应于所欲的反应温度。完成该

单体混合物加成之后，将一系列溶于水中的外加的等分起始剂加至该反应中。一般而言该起始剂系加至该反应，接着一保温时段使反应在添加下一份起始剂之前先发生。一般而言添加三次起始剂。添加最后一份起始剂之后，该批系维持 30 分钟至 4 小时以完成分解所有的起始剂并且使该反应彻底完成。另一方法系先填入溶剂及一部分单体混合物至该反应容器。

用于本发明的(甲基)丙烯酸酯聚合物的分子量一般具有小于 250,000 的重量平均分子量，然而较高分子量亦可使用。该重量平均分子量较佳分布于约 10,000 至约 250,000，更佳约 20,000 至约 100,000。该粘结剂聚合物的用量一般为 45 至 90 重量%，较佳为 75 至 90 重量%。

多种交联剂可用于本发明。这种交联剂系多官能性单体且特别系二-、三-、四-或更多官能性的单体。这种交联剂较佳系自由基聚合的交联剂，且特别系二-、三-、四-或更多官能性的乙烯系未饱和单体，以及较佳系多官能性(甲基)丙烯酸酯单体。适合的交联剂包含，但不限于：二乙烯基苯、烯丙基甲基丙烯酸酯、1,4-苯二醇二丙烯酸酯、1,4-苯二醇二甲基丙烯酸酯、双-(丙烯基氧基乙基)磷酸酯、双酚 A 二丙烯酸酯、双酚 A 二甲基丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、2-丁烯-1,4-二醇二丙烯酸酯、2-丁烯-1,4-二醇二甲基丙烯酸酯、丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,2,4-丁三醇三甲基丙烯酸酯、丁烯基丙烯酸酯、丁烯基甲基丙烯酸酯、1,4-环己二醇二丙烯酸酯、1,4-环己二醇二甲基丙烯酸酯、癸撑二醇二丙烯酸酯、癸撑二醇二甲基丙烯酸酯、二烯丙基三聚异氰酸酯、二烯丙基依康酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、双酚-A 的二-(3-丙烯基氧基乙基)醚、双酚-A 的二-(丙烯基氧基-2-羟丙基)醚、二烯丙基反丁烯二酸酯、二异丙烯基苯、双酚-A 的二-(3-甲基丙烯基氧基乙基)醚、双酚-A 的二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羟丙基)醚、四氯双酚-A 的二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羟丙基)醚、四溴双酚-A 的二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羟丙基)醚、1,4-丁二醇的二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羟丙基)醚、双酚酸的二-(3-甲基丙烯基氧基-2-羟丙基)醚、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二丙烯酸酯、2,2-二甲基-1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、二丙二醇二甲基丙烯酸酯、乙二醇二丙烯酸酯、乙二醇二甲基

丙烯酸酯、甘油三丙烯酸酯、甘油三甲基丙烯酸酯、己二醇二丙烯酸酯、己二醇二甲基丙烯酸酯、经氢化的双酚-A 二甲基丙烯酸酯、三聚氰胺丙烯酸酯、甲代烯丙基乙基丙烯酸酯、N,N'-亚甲基双丙基酰胺、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,5-戊二醇二丙烯酸酯、1,5-戊二醇二甲基丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、1-苯基-1,2-乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚氧乙基-2,2-二(对-羟苯基)丙烷二丙烯酸酯、聚氧乙基-2,2-二(对-羟苯基)丙烷二甲基丙烯酸酯、聚氧丙基三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、1,3-丙二醇二丙烯酸酯、1,2-丙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3-丙二醇二甲基丙烯酸酯、经丙氧基化的双酚-A 二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3,5-三丙基氧基六氢-s-三嗪(triazine)、三乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,3,5-异丙基苯、三羟甲基乙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷二烯丙基醚单-甲基丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、2,2,4-三甲基-1,3-戊二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、参-(2-丙基氧基乙基)三异氰酸酯、以及参-(2-甲基丙基氧基乙基)三异氰酸酯。亦可使用例如揭示于美国专利案第 3,594,410、4,180,474 以及 4,382,135 号中的丙烯酸酯与甲基丙烯酸酯的聚烷氧化化合物、例如揭示于美国专利案第 3,380,831 号中的聚氧基乙基化的三羟甲基丙烷三丙烯酸酯与三甲基丙烯酸酯及类似化合物。其它适合的交联剂为熟于此技艺者所知悉。

较佳的交联剂包含乙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、烯丙基甲基丙烯酸酯(“ALMA”)、乙二醇二甲基丙烯酸酯(“EGDMA”)、二乙二醇二甲基丙烯酸酯(“DEGDMA”)、丙二醇二甲基丙烯酸酯、丙二醇二丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯(“TMPTMA”)、甲基丙烯酸缩水甘油酯、2,2-二甲基丙烷 1,3-二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、三丙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、聚乙二醇 200 二丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯、乙氧化的双酚 A 二丙烯酸

酯、乙氧化的双酚 A 二甲基丙烯酸酯、聚乙二醇 600 二甲基丙烯酸酯、聚(丁二醇)二丙烯酸酯、异戊四醇三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三乙氧基三丙烯酸酯、甘油基丙氧三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯及其混合物。

交联剂的使用量可于广范围下改变。通常，交联剂的使用量为自 10 至 30 重量%，以 15 至 25 重量%为佳。

典型地，(甲基)丙烯酸酯聚合物对可自由基聚合的交联剂的重量比系自 1: 1 至 10: 1，较佳系 1.5: 1 至 9: 1，以及更佳系 3: 1 至 7: 1。

任何可引发或诱发该交联剂的聚合反应的光活性成分皆可用于本发明的光敏性组合物中。较佳的光活性成分为可产生自由基者，例如，聚合反应光起始剂。光活性成分的实例包含，但非限于，叠氮化合物、含硫化合物、金属盐类以及复合物、肟类、胺类、多核化合物、有机羰基化合物及其混合物，如美国专利案第 4,343,885 号中第 13 栏第 26 行至第 17 栏第 18 行所述者，其所揭示的内容以参考资料合并于本文、以及 9,10-蒽醌、1-氯蒽醌、2-氯蒽醌、2-甲基蒽醌、2-乙基蒽醌、2-叔丁基蒽醌、八甲基蒽醌、1,4-萘醌、9,10-菲醌、1,2-苯并蒽醌、2,3-苯并蒽醌、2-甲基-1,4-萘醌、2,3-二氯萘醌、1,4-二甲基蒽醌、2,3-二甲基蒽醌、2-苯基蒽醌、2,3-二苯基蒽醌、3-氯-2-甲基蒽醌、蒽烯醌 (retenequinone)、7,8,9,10-四氢蒽醌、以及 1,2,3,4-四氢苯并蒽-7,12-二酮。其它亦可使用揭示于美国专利案第 2,760,863 号中的光活性成分以及包含连位酮醛基醇类(vicinal ketaldonyl alcohols)(例如安息香、六甲基丁酮醇、偶姻醚类，例如安息香甲基与乙基醚类)、 α -碳氢取代的芳香族偶姻类，包含 α -甲基安息香、 α -烯丙基安息香、以及 α -苯基安息香。美国专利案第 2,850,445、2,875,047、3,097,096、3,074,974、3,097,097、以及 3,145,104 号揭示的光还原性染料以及还原剂、以及吩嗪、噻嗪与醌类的染料、美国专利案第 3,427,161、3,479,185、以及 3,549,367 号揭示的二苯甲酮、具有氢提供者的 2,4,5-三苯基咪唑基双体及其混合物，亦可作为光起始剂。与光起始剂及光引发剂一起使用者系揭示于美国专利案第 4,162,162 号的敏化剂。虽然三苯基膦非为自由基产生剂，但亦可包含于光活化化学系统中作为催化剂。这种自由基产生剂特别适用于与负向作用的光成像组合物中。特别系于正向作用的光敏性组合

物中，可使用其它光活性成分，例如光酸产生剂或光碱产生剂。这种光酸与光碱产生剂为熟于此技艺者所知悉。

特别适合的光活性成分包含：3-苯基-5-异噁唑酮/苯绕葱酮、2-叔丁基、2,2-二甲氧基-2-苯基苯乙酮、1-羟基环己基苯基酮、以及二乙氧基苯乙酮。其它适合的光起始剂系揭示于日本化学会志编号 1192 至 199 (1984)以及包含具有 3,3'-羰基双(7-二乙基胺基香豆素)、1-甲基-2-苯甲基亚甲基-1,2-二氢萘酚(1,2d)噻唑、或 9-苯基吡啶的 2,4,6-三(三氯甲基)-1,3,5-三嗪、具有 9-苯基吡啶的 2-巯苯并咪唑、以及具有 9-芴酮或 1-甲基-2-苯甲基亚甲基-1,2-二氢萘并(1,2d)噻唑的 3-苯基-5-异噁唑啉。

较佳的光活性成分系具有吗基与 s-苯基基团的酮类，例如美国专利案第 4,582,862 号(Berner 等人)所揭示者，此处合并于本文以兹参考。较佳的光活性成分系 2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗基丙烷-1-酮。

视需要使用光活性成分的混合物。当使用两种光活性成分时，其可以任何比例混合，例如自 99: 1 至 1: 99。典型地，这种光活性成分的用量以组合物的总重计，系自 0.05 至 10 重量%，较佳为自 0.1 至 5 重量%，以及更佳为自 0.1 至 2 重量%。

本发明中可使用任何可使该黏结剂、该交联剂以及该光活性成分溶解或悬浮的有机溶剂。有机溶剂的实例包含，但非限于：酮类溶剂，例如甲基乙基酮、甲基异戊基酮以及 2-庚酮；多氢醇类及其衍生物，例如、乙二醇、乙二醇单醋酸酯、二乙二醇、二乙二醇单醋酸酯、丙二醇、丙二醇单醋酸酯、二丙二醇、以及二丙二醇单醋酸酯、以及其单甲基、单乙基、单丙基、单丁基及单苯基醚类；环醚类溶剂，例如二噁烷；酯类溶剂，例如乳酸甲酯、乳酸乙酯、醋酸甲酯、醋酸乙酯、醋酸丁酯、丙酮酸甲酯、丙酮酸乙酯、甲氧基丙酸甲酯以及乙氧基丙酸乙酯；以及酰胺类溶剂，例如 N,N'-二甲基甲酰胺、N,N'-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮，3-乙氧乙基丙酸酯、2-庚酮、 γ -丁内酯及其混合物。

本发明组合物中溶剂的使用量系必须足以使该组合物具有 45%或以上的总固体含量。其它特别有用的组合物系具有总固体含量 $\geq 50\%$ 、 $\geq 55\%$ 、 $\geq 60\%$ 、以及 $\geq 65\%$ 。

本发明中可视需要使用各种添加剂，包含，但非限于：抗条纹剂、塑化剂、速度增进剂、填充物、染料、塑膜剂等。这些视需要的添加剂可以以多种浓度存在于光阻组合物中。例如，填充物及染料可以以相对大量的浓度使用，例如以组合物干成分的总重计，其量为约 5 至 30 重量%。

本发明的光敏性组合物典型地以任何顺序结合聚合黏结剂、交联剂、光活性成分、溶剂及视需要的添加剂而制备。

本发明的光敏性组合物的优点系其可用于单一步骤涂覆过程中沉积一层厚度为 50 μm 或以上的涂层。依照本发明可轻易地沉积具有厚度 $\geq 60\mu\text{m}$ 、 $\geq 65\mu\text{m}$ 、 $\geq 70\mu\text{m}$ 、 $\geq 75\mu\text{m}$ 、 $\geq 80\mu\text{m}$ 、以及 $\geq 90\mu\text{m}$ 的涂层。特别系，依照本发明于单一步骤涂覆过程中可达到具有厚度 $\geq 100\mu\text{m}$ ，例如高达 130 至 140 μm 的涂层。虽然系使用单一步骤涂覆过程，但于某些例子中，异有利于使用多重涂覆步骤以累积所需的厚度，例如 $\geq 200\mu\text{m}$ 。本发明组合物可用于这种多重步骤涂覆过程。

本发明过程可于各种电子装置基材上沉积光敏性组合物，包含，但非限于，印刷线路板、导线架、半导体晶圆、半导体封装等。本发明方法特别适用于半导体晶圆上沉积金属凸块，例如焊锡凸块。

于本发明过程中，该光敏性组合物系藉由适当方法，例如，但非限于，旋涂、浸涂、滚涂、网版印刷等，沉积于电子装置基材上。于特定具体实施例中，该光敏性组合物系于沉积金属凸块的过程中旋涂至半导体晶圆上。

为了说明的目的，本发明将说明有关于半导体晶圆上沉积负向作用光敏性组合物。该过程的第一步骤系将一定量的光敏性组合物沉积于半导体晶圆上。于一具体实施例中，特别系当该过程系用于半导体晶圆上沉积金属凸块时，该光敏性组合物系沉积于导电层。该光敏性组合物的特定量系根据该光敏性组合物的特定成分以及对所得光敏性涂层的所欲的厚度。典型地，该光敏性组合物系沉积于该晶圆之中心，这种晶圆系静止或旋转状态。然后使该晶圆旋转且持续一段足以提供具有所需厚度的光敏性组合物涂层的时间，晶圆上的该涂层实质上具有均匀的厚度。适当的旋转速度系自 100 至 1500 rpm，亦可采用较高或较低的旋转速度。于一具体实施例中，首先该晶圆系以 100 至 700 rpm

的速度旋转一段时间，例如 1 至 20 秒，然后以 500 至 1000 rpm 的速度旋转一段时间，例如 1 至 30 秒。视需要使该晶圆于软烤前静置一段时间。

第二步骤中，系使该光敏性组合物经软烤，亦即，加热以确保溶剂蒸发。这种软烤典型地系藉由将该晶圆置于热板上，例如 65 至 120°C 一段时间，例如 30 秒至 5 分钟而完成。至于第三步骤，系于软烤步骤后将任何上层珠状残余物移除。可采用任何习知的上层珠状残余物移除过程。于这种上层珠状残余物移除期间，典型地该晶圆系以 ≤ 1000 rpm 的速度旋转且较佳为 ≤ 700 rpm。然后将该光敏性组合物进行硬烤 (hard baked)，例如于 90 至 120°C，3 至 10 分钟，作为第四步骤。于硬烤步骤后，使该晶圆冷却。

接着，使用对该光活性成分为适当波长的光辐射透过屏蔽使该光敏性组合物成像，例如 248nm、193nm、157nm、EUV、电子光束等，俾提供浮雕影像。该光敏性组合物较佳于 365nm 成像。本文中使用的“屏蔽”系指用于成像的光罩或用于提供图案的图像。通常，本发明的光敏性组合物系于 200 至 1800 mJ，较佳为 800 至 1200 mJ 的能量下曝光。

此外，本发明提供一种于半导体晶圆上形成浮雕影像的方法，包括下列步骤：a) 于半导体晶圆上沉积光敏性组合物，该光阻组合物包括聚合黏结剂，该聚合黏结剂包括以一或多种(甲基)丙烯酸酯单体作为聚合单元；一或多种自由基聚合的交联剂；一或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性组合物实质上不含水以及该光敏性组合物具有 45% 或以上的总固体含量；b) 使该半导体晶圆以某一速度旋转一段时间，使其足以提供具有实质上均匀厚度的光敏性组合物涂层，其中该涂层的厚度系 50 μ m 或以上；以及 c) 以光辐射使该光敏性组合物涂层曝光而成像。

曝光后，使该光敏性组合物显影以提供该图案化的影像。可使用多种显影剂，例如溶剂、水性碱性组合物以及水性酸性组合物。较佳为使用酸性组合物，且更佳为酸性水性组合物作为显影剂。通常，有用的水性酸性显影剂组合物包含酸及水。这种酸为有机或无机酸，且较佳为有机酸。这种酸包含，但非限于，乳酸、丙酸、柠檬酸、醋酸、酒石酸、乙醇酸等。亦可使用酸的混合物。典型地，该酸性显影剂系

于室温至约 60°C 的温度下使用。这种酸性显影剂较佳系于 35 至 45°C 的温度下使用。

于半导体晶圆上沉积金属凸块的过程中，光敏性组合物的涂层系经成像以便形成孔径，例如光敏性涂层中的导孔。这种过程中，该光敏性涂层系经沉积于电子装置上的导电层。光敏性组合物的曝光及接续的显影，于光敏性组合物以及底层导电层中提供了清晰的孔洞(导孔)。此外，该过程的下一个步骤系于清晰的孔洞(导孔)上沉积金属或金属合金凸块。这种金属沉积可藉由无电或电解沉积过程而达成。以电解金属沉积较佳。于电解金属沉积过程中，以该电子装置基材(亦即，半导体晶圆)作为阴极。

于金属或金属合金沉积前(例如适合作为焊锡)，可藉由溅镀、无电沉积等沉积导电层(例如铜或镍)以形成凸块下的金属层。这种凸块下的金属层典型的厚度系自 1000 至 50,000Å 以及充当接下来电镀焊锡凸块的可湿性底层。

于无电电镀中可使用各种金属，包含，但非限于，铜、锡-铅、镍、金、银、钯等。适合无电电镀沉积的金属及金属合金包含，但非限于，铜、锡、锡-铅、镍、金、银、锡-铈、锡-铜、锡-铋、锡-铟、锡-银、钯等。这种金属电镀浴为熟于此技艺者所知悉且可轻易地由多种来源获得，例如希普列公司，马尔堡，麻萨诸塞州。

于一具体实施例中，该半导体晶圆上的金属沉积物系作为焊锡凸块。此外，该金属凸块较佳为可焊锡的金属及金属合金，例如锡、锡-铅、锡-铜、锡-银、锡-铋、锡-铜-铋、锡-铜-银等。适合形成焊锡凸块的金屬及金属合金已揭示于美国专利案第 5,186,383; 5,902,472; 5,990,564; 6,099,713; 以及 6,013,572 号，以及欧洲专利申请案 EP 1 148 548 (Cheung 等人)，其全部皆以参考资料合并于本文。金属及金属合金的实例包含，但非限于，锡；具有小于 2 重量%铜且较佳约 0.7 重量%铜的锡-铜合金；具有小于 2 重量%银且较佳自 3.5 至 10 重量%银的锡-银合金；具有自 5 至 25 重量%铋且较佳约 20 重量%铋的锡-铋合金；以及具有小于 5 重量%银且较佳约 3.5 重量%银，小于 2 重量%铜且较佳约 0.7 重量%铜，以及以锡平衡的锡-银-铜合金。于一具体实施例中，用于焊锡凸块的金屬合金系不含铅，亦即含有 $\leq 100\text{ppm}$ 的铅。

通常，适合的电解金属浴系酸性的，且含有酸、溶于水型式的欲沉积的金属或金属类、以及视需要一或多种有机添加剂，例如亮光剂(增速剂)、载剂(抑制剂)、平整剂、延展性增强剂、湿润剂、电镀浴稳定剂(特别系用于含锡的电镀浴)、晶粒精制剂等。本发明中，各视需要成分的类型及用量系随着所使用的特定金属电镀浴而改变。一般，这种金属电镀浴系商业上可购得，例如购自希普列公司。

可自单一电镀浴中沉积二元合金，如锡-铜、锡-铋、锡-银、锡-铅等，或可自多重电镀浴中以个别层沉积且经回流以形成合金。此种回流技术说明于美国专利案第 6,013,572 号。此种回流典型地系于移除残留的光敏性组合物后进行。

于此过程中，该光敏性组合物系作为不欲被电镀区域的保护层。金属沉积后，清除残留的光敏性组合物，例如藉由使用市售可得的以 N-甲基吡咯烷酮(“NMP”)为主的清除剂，于约 40 至 69℃ 下进行清除。适合的清除剂可由各种来源购得，例如希普列-SVC，森尼维耳市，加州。

因此，本发明亦提供一种于半导体晶圆上形成金属凸块的方法，包括列步骤：a)于半导体晶圆上沉积光敏性组合物，该光阻组合物包括聚合黏结剂，该聚合黏结剂包括以一或多种(甲基)丙烯酸酯单体作为聚合单元；一或多种自由基聚合的交联剂；一或多种光活性成分；以及有机溶剂；其中该光敏性组合物实质上不含水以及该光敏性组合物具有 45% 或以上的总固体含量；b)使该半导体晶圆以某一速度旋转一段时间，使其足以提供具有实质上均匀厚度的光敏性组合物涂层，其中该涂层的厚度系 50μm 或以上；c)以光辐射使该光敏性组合物涂层曝光而成像；d)使经曝光的光敏性组合物涂层显影俾提供图案化的区域；e)于图案化的区域沉积金属；以及 f)移除经曝光的光敏性组合物俾提供具有金属凸块的半导体晶圆。

以下的实施例系进一步详细说明本发明的各种观点，并非以任何观点限制本发明的范围。

实施例 1

光敏性组合物系藉由组合下表所列的成分及含量而制备。该组合物的总固体含量系 $\geq 60\%$ 。

成分	量(重量%)
甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯以及甲基丙烯酸二甲基氨基乙酯的共聚物，溶于溶剂中	80
二季戊四醇单羟基五丙烯酸酯	17
2-甲基-1-[4-(甲基硫)苯基]-2-吗啉基丙烷-1-酮	2
2-异丙基噻吨酮	0.7
其它添加剂	0.3

实施例 2

接着将由实施例 1 的组合物旋涂于半导体晶圆上。该组合物(6 ml)分配至静止状态下的晶圆的中心，以及以 500rpm 的速度使该晶圆旋转 5 秒钟，使该组合物分布于晶圆上，接着以 700rpm 的速度旋转。其次，自该晶圆的背侧移除边缘的气泡，然后，无进行旋转使晶圆静置 60 秒。然后，于 75℃ 的热板上(无接触)使该组合物进行软烤(3 分钟)。软烤后，藉由溶剂接触 30 秒与以 500 rpm 的速度使该晶圆旋转而移除顶测边缘的气泡。然后于 100℃ 的热板上(无接触)使该组合物进行硬烤 30 秒，然后冷却。该组合物于晶圆上的厚度约 100 μ m。

实施例 3

将实施例 2 经涂覆的晶圆透过屏蔽于 365nm 成像。然后该经成像的组合物以乳酸显影，以提供图案化的光敏性组合物。