

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

756717

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94109143

※申請日期：94 年 03 月 24 日

※IPC 分類：G03F 7/039, C08F 220/58, 220/70,
H01L 21/027

一、發明名稱：

(中) 正型敏輻射線性樹脂組成物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) J S R 股份有限公司
(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則
(英) 1. YOSHIDA, YOSHINORI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號
(英) 6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0045 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 西川耕二
(英) NISHIKAWA, KOUJI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 岩永伸一郎
(英) IWANAGA, SHIN-ICHIRO

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/03/24 ; 2004-087520 ☒ 有主張優先權

(此處由本局於收
文時黏貼條碼)

公告本

756717

發明專利說明書

(本申請書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：94109143

※申請日期：94 年 03 月 24 日

※IPC 分類：G03F 7/039, C08F 220/58, 220/70,
H01L 21/027

一、發明名稱：

(中) 正型敏輻射線性樹脂組成物
(英)

二、申請人：(共 1 人)

1. 姓 名：(中) J S R 股份有限公司
(英) JSR CORPORATION

代表人：(中) 1. 吉田淑則
(英) 1. YOSHIDA, YOSHINORI

地 址：(中) 日本國東京都中央區築地五丁目六番一〇號
(英) 6-10, Tsukiji 5-chome, Chuo-ku, Tokyo 104-0045 Japan

國籍：(中英) 日本 JAPAN

三、發明人：(共 2 人)

1. 姓 名：(中) 西川耕二
(英) NISHIKAWA, KOUJI

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

2. 姓 名：(中) 岩永伸一郎
(英) IWANAGA, SHIN-ICHIRO

國 籍：(中) 日本
(英) JAPAN

四、聲明事項：

◎本案申請前已向下列國家(地區)申請專利 ☐ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家(地區)；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本 ; 2004/03/24 ; 2004-087520 ☒ 有主張優先權

(1)

九、發明說明

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於適合製造電鍍造形物之正型敏輻射線性樹脂組成物，使用該組成物之轉印薄膜及電鍍造形物之製造方法。

【先前技術】

近年，隨著積體電路元件之微細化，正急速移向適合大規模積體電路（LSI）之高積體化及特定用途之積體電路（Application Specific Intergrated Circuit：ASIC）。因此，需要將LSI搭載於電子機器，用之多腳薄膜組裝，採用膠帶自動接合（TAB）方式或覆晶（flip chip）方式之裸晶片組裝等。這種多腳薄膜組裝法必須在基板上，以高精度配置作為連接用端子，被稱凸塊之高度 $10\mu\text{m}$ 以上之突起電極。

這種凸塊目前係以下述步驟加工。首先，在LSI元件被加工之晶圓上層合成為導電層之屏蔽金屬後，塗布敏輻射性樹脂組成物，即光阻進行乾燥。其次，使形成凸塊之部分產生開口，經由光罩照射輻射線（以下，稱為「曝光」）後，進行顯像形成圖型。然後，以此圖型作為鑄模，藉由電解電鍍使金或銅等電極材料析出。接著，將樹脂部分剝離後，藉由蝕刻除去屏蔽金屬。然後，自晶圓中，晶片切成方形，移至TAB等封裝或覆晶等之組裝步驟。

前述凸塊之一連串加工步驟中，對於光阻必須具有下

(2)

述特性。

(1) 可形成 $20\mu\text{m}$ 以上之均勻的塗膜。

(2) 爲了對應凸塊之狹小間距，要求高解像性。

(3) 成爲鑄模之圖型之側壁接近垂直，圖型必須忠實於光罩尺寸。

(4) 爲了提高生產效率，必須爲高感度且解像性優異。

(5) 對於電鍍液具有良好之潤濕性。

(6) 電鍍時，光阻成分不會溶離至電鍍液中，使電鍍液劣化。

(7) 對於基板具有高的密著性，使電鍍時電鍍液不會滲出至基板與光阻界面。

(8) 電鍍後，可容易藉由剝離液剝離。

另外，製得之電鍍析出物必須是(9)成爲鑄模之圖型之形狀必須被忠實轉印及忠實於光罩尺寸。

以往凸塊加工用光阻係使用以酚醛樹脂及含萘醌二疊氮基之化合物爲主成分之正型敏輻射線性樹脂組成物（例如專利文獻 1）。但是將上述組成物所構成之光阻進行顯像，也無法得到圖型形狀爲從基板面向光阻表面時，前端尖細之傾斜形狀（順圓錐狀），且具有垂直側壁之圖型的問題。上述組成物所構成之光阻之感度低，因此曝光時間延長，具有生產效率低的問題。同時，解像度或厚膜之電鍍析出物未配合光罩尺寸。

專利文獻 1：日本特開平 10-207067 號公報

(3)

【發明內容】

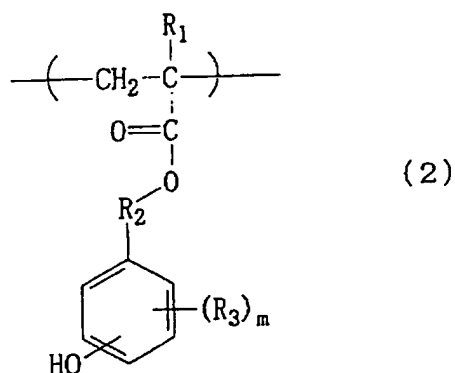
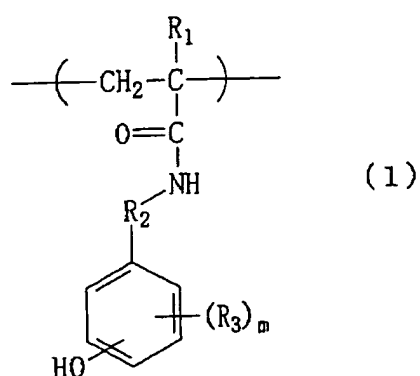
〔發明之揭示〕

〔發明欲解決的問題〕

本發明之課題係提供一種可以高精度形成凸塊或配線等厚膜之電鍍造形物的製造方法，適用此製造方法之感度、解像度等優異之正型敏輻射線性樹脂組成物及使用該組成物之轉印薄膜。

〔課題之解決方法〕

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物，其特徵係含有：
 (A) 含有下述一般式(1)及/或(2)所示構造單位(a)與酸解離性官能基(b)之聚合物，
 (B) 藉由輻射線照射產生酸之成分及
 (C) 有機溶劑。

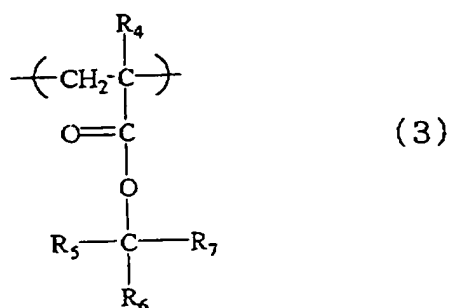


(式中， R_1 係氫原子或甲基， R_2 係 $-(\text{CH}_2)_n-$ ， n 為 0 ~ 3 之整數，又 R_3 為碳數 1 ~ 4 之烷基， m 為 0 ~ 4 之整數)。

上述酸解離性官能基(b)為下述一般式(3)表示較

(4)

佳，



(式中， R_4 係氫原子或甲基， $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 為碳數 1~4 之烷基、碳數 4~20 之脂環烴基、芳基、或這些烴基之至少一個氫原子被烴基以外之極性基取代之取代烴基， $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 彼此可相同或不同， $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 中之任兩個為烷基或取代烷基時，該烷鏈相互鍵結可形成碳數 4~20 之脂環烴基或取代脂環烴基)。

本發明之組成物可適用於製造電鍍造形物，特別是凸塊。

本發明之組成物係對於 (A) 成分 100 重量份時，含有 (B) 成分 0.1~20 重量份，對於正型敏輻射線性組成物之全重量 100 重量份時，含有 (C) 成分 20~80 重量份較佳。

形成由上述樹脂組成物所構成之樹脂膜時，樹脂膜之厚度為 50 μm 以上時，由上述酸解離性官能基 (b) 藉由酸產生解離之酸解離物質之一大氣壓之沸點為 20 $^{\circ}\text{C}$ 以上較佳。

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物除了聚合物 (A) 以外，可含有鹼可溶性樹脂。上述樹脂組成物可含有酸

(5)

擴散控制劑。

本發明之轉印薄膜，其特徵為具有由上述樹脂組成物所構成之樹脂膜。該樹脂膜之膜厚較佳為 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

本發明之電鍍造形物之製造方法，其特徵為含有：

(1) 在具有屏蔽金屬層之晶圓上，形成由申請專利範圍第 1 項之正型敏輻射線性樹脂組成物所構成之樹脂膜的步驟，

(2) 該樹脂膜經曝光後，進行顯像形成圖型的步驟，

(3) 以該圖型為鑄模，藉由電解電鍍使電極材料析出的步驟，及

(4) 將殘存之樹脂膜剝離後，藉由蝕刻除去屏蔽金屬的步驟。

〔發明效果〕

本發明之正型敏輻射線性組成物可忠實的依據光罩尺寸形成電解電鍍之鑄模的圖型。此組成物在電解電鍍階段也可正確轉印成為鑄模的圖型形狀，且可形成忠實於光罩尺寸之電鍍造形物，且感度、解像度等優異。因此，本發明之正型敏輻射線性組成物極適合用於製造積體電路元件之凸塊或配線等厚膜之電鍍造形物。特別是具有以化學式 (1) 表示之構造單位之正型敏輻射線性樹脂組成物，其在銅濺鍍基板上之解像性能優異。

(6)

實施發明之最佳形態

以下具體說明本發明。

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物係含有：(A)含有特定構造單位(a)與藉由酸產生解離之成為酸性之酸解離性官能基(b)之聚合物，(B)藉由輻射線照射產生酸之成分及(C)有機溶劑的組成物。

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物係含有藉由曝光產生酸之成分(以下稱為「酸產生劑」)。藉由曝光產生酸時，此酸之觸媒作用在由正型敏輻射線性樹脂組成物所構成之樹脂膜(即光阻被膜)中，產生化學反應(例如極性變化、化學鍵之分解等)，曝光部中，對於鹼顯像液之溶解性產生變化。本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物係利用此現象，形成成為電解電鍍之鑄模的圖型。

再說明此圖型之形成機構如下述。對酸產生劑進行曝光時產生酸。此酸之觸媒作用使上述正型敏輻射線性樹脂組成物所含有之酸解離性官能基產生反應，成為酸性官能基，同時產生酸解離物質。結果聚合物之曝光部分對於鹼顯像液之溶解性增加。曝光後之加熱(Post Exposure Bake：以下稱為「PEB」)可促進此酸解離性官能基之反應。此酸解離性官能基之反應產生新的酸，在另外之酸解離性官能基之反應中具有觸媒作用，使酸解離性官能基之反應與酸之產生陸續被增幅。利用這種化學增幅作用，使所定之圖型可形成高感度(即低曝光量)且高解像度。

曝光之光阻膜顯像用之鹼顯像液可藉由將一種或兩種

(7)

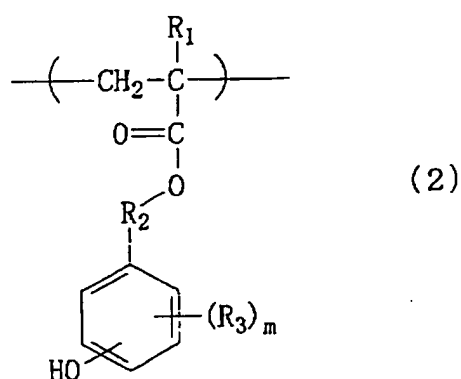
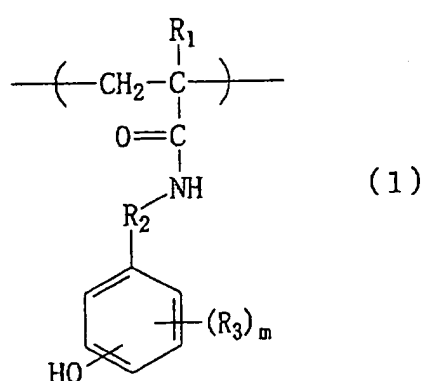
以上之鹼性化合物溶解於水等來調製。鹼顯像液之顯像處理後，通常進行水洗。

聚合物 (A)

本發明用之聚合物 (A) 係含有下述一般式 (1) 及 / 或 (2) 所示構造單位 (a) 與酸解離性官能基 (b) 所成之聚合物

構造單位 (a)

聚合物 (A) 係含有下述一般式 (1) 及 / 或 (2) 所示之構造單位。



(式中，R₁ 係氫原子或甲基，R₂ 係 -(CH₂)_n-，n 為 0~3 之整數，又 R₃ 為碳數 1~4 之烷基，m 為 0~4 之整數)

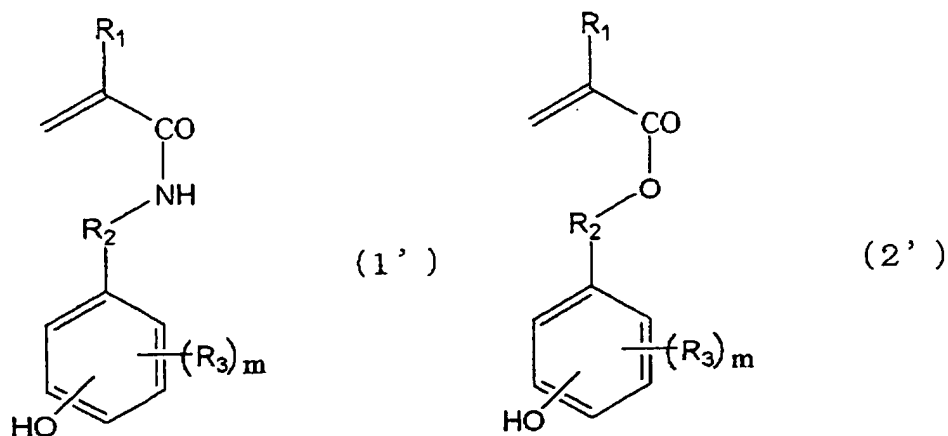
聚合物 (A) 中含有上述一般式 (1) 及 / 或 (2) 所示之構造單位，可提高對於光阻基板之密著性，防止電鍍時電鍍液滲出至基板與光阻界面的效果。調整此構造單位所含有之取代基之種類及數目，可改變苯酚性羥基之酸性度

(8)

，因此本發明之組成物可調整對於鹼顯像液之溶解性。

單體 (1') 及單體 (2')

上述一般式 (1) 之構造例如可使用下述一般式表示之單體 (1') 使聚合物 (A) 進行聚合得到。上述一般式 (2) 之構造例如可使用下述一般式表示之單體 (2') 使聚合物 (A) 進行聚合得到。



(式中， R_1 係氫原子或甲基， R_2 係 $-(CH_2)_n-$ ， n 為 0~3 之整數，又 R_3 為碳數 1~4 之烷基， m 為 0~4 之整數)

單體 (1') 例如有對羥苯基丙烯醯胺、對羥苯基甲基丙烯醯胺、鄰羥苯基丙烯醯胺、鄰羥苯基甲基丙烯醯胺、間羥苯基丙烯醯胺、間羥苯基甲基丙烯醯胺、對羥基苄基丙烯醯胺、對羥基苄基甲基丙烯醯胺、3,5-二甲基-4-羥基苄基丙烯醯胺、3,5-二甲基-4-羥基苄基甲基丙烯醯胺、3,5-第三丁基-4-羥基苄基丙烯醯胺、3,5-第三丁基-4-羥基苄基甲基丙烯醯胺、鄰羥基苄基丙烯醯胺、鄰羥基苄基甲基丙烯醯胺等含醯基之乙烯基化合物。

(9)

單體 (2') 例如有對羥苯基 (甲基) 丙烯酸酯、鄰羥苯基 (甲基) 丙烯酸酯、間羥苯基 (甲基) 丙烯酸酯、對羥基苄基 (甲基) 丙烯酸酯、3,5-二甲基-4-羥基苄基 (甲基) 丙烯酸酯、3,5-第三丁基-4-羥基苄基 (甲基) 丙烯酸酯、鄰羥基苄基 (甲基) 丙烯酸酯等之 (甲基) 丙烯酸酯類。

這些單體 (1') 及 (2') 中，較佳者為對羥苯基丙烯酸醯胺、對羥基苯基甲基丙烯酸醯胺、3,5-二甲基-4-羥基苄基丙烯酸醯胺、3,5-二甲基-4-羥基苄基甲基丙烯酸醯胺、對羥苯基甲基丙烯酸酯、對羥基苄基甲基丙烯酸酯。

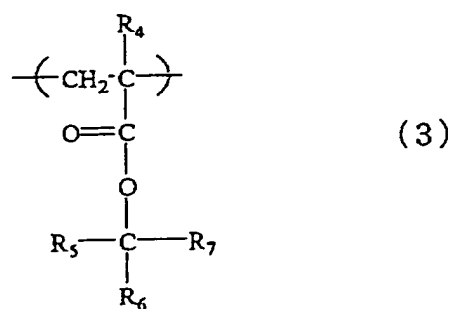
單體 (1') 或 (2') 可單獨或混合 2 種以上使用。也可組合使用單體 (1') 與單體 (2')。

酸解離性官能基 (b)

聚合物 (A) 所含有之酸解離性官能基 (b) 只要是藉由酸解離產生酸性官能基時，則無特別限定。此酸解離性官能基 (b) 例如有藉由酸解離產生羧基之官能基或藉由酸解離產生苯酚性羥基之官能基。

這些酸解離性官能基 (b) 係以下述一般式 (3) 表示者較佳。

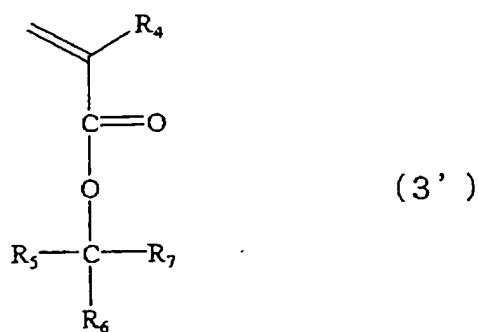
(10)



(式中， R_4 係氫原子或甲基， $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 為碳數 1~4 之烷基、碳數 4~20 之脂環烴基、芳基、或這些烴基之至少一個氫原子被烴基以外之極性基取代之取代烴基， $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 彼此可相同或不同， $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 中之任兩個為烷基或取代烷基時，該烷鏈相互鍵結可形成碳數 4~20 之脂環烴基或取代脂環烴基)。

單體 (I)

具有這種酸解離性官能基 (b) 之聚合物 (A) 例如可使用具有酸解離性官能基之單體 (I) 進行聚合而製得。例如上述一般式 (3) 之構造例如可使用下述一般式表示之單體 (3') 使聚合物 (A) 進行聚合得到。



(式中， R_4 係氫原子或甲基， $\text{R}_5 \sim \text{R}_7$ 為碳數 1~4 之烷基、碳數 4~20 之脂環烴基、芳基、或這些烴基之至少一個

(11)

氫原子被烴基以外之極性基取代之取代烴基， $R_5 \sim R_7$ 彼此可相同或不同， $R_5 \sim R_7$ 中之任兩個為烷基或取代烷基時，該烷基相互鍵結可形成碳數 4~20 之脂環烴基或取代脂環烴基）。

一般式（3'）中， $R_5 \sim R_7$ 為碳數 1~4 之烷基、碳數 4~20 之脂環烴基、芳基、或這些烴基之至少一個氫原子被烴基以外之極性基取代之取代烴基。

碳數 1~4 之烷基例如有甲基、乙基、正丙基、異丙基、正丁基、2-甲基丙基、1-甲基丙基、第三丁基等。

碳數 4~20 之脂環烴基例如有環丁基、環戊基、環己基、環辛基等之環烷基；

來自金剛烷、雙環〔2.2.1〕庚烷、四環〔6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}〕十二烷、三環〔5.2.1.0^{2,6}〕癸烷等有橋烴類之基等。 $R_5 \sim R_7$ 中之任兩個為烷基時，該烷基相互鍵結可形成碳數 4~20 之脂環烴基，此形成之脂環烴基例如與上述脂環烴基相同者。

芳基例如有苯基、鄰甲苯基、間甲苯基、對甲苯基、4-第三丁基苯基、1-萘基、苄基等。

取代烴基之氫原子與可取代之烴基以外之極性基例如有氨基；羥基；羧基；氧基（即=O基）；羥甲基、1-羥乙基、2-羥乙基、1-羥丙基、2-羥丙基、3-羥丙基、2-羥丁基、3-羥丁基、4-羥丁基等羥烷基；甲氧基、乙氧基、正丙氧基、異丙氧基、正丁氧基、2-甲基丙氧基、1-甲基丙氧基、第三丁氧基等碳數 1~6 之烷氧基；氰基；氰甲

(12)

基、2-氟乙基、3-氟丙基、4-氟丁基等碳數 2~6 之氟烷基等。

這種單體 (3') 例如有第三丁基 (甲基) 丙烯酸酯、1,1-二甲基-丙基 (甲基) 丙烯酸酯、1,1-二甲基-丁基 (甲基) 丙烯酸酯、2-環己基丙基 (甲基) 丙烯酸酯、1,1-二甲基-苯基 (甲基) 丙烯酸酯、四氫吡喃基 (甲基) 丙烯酸酯、2-第三丁氧羰基甲基 (甲基) 丙烯酸酯、2-苄氧基羰乙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-甲基金剛烷基 (甲基) 丙烯酸酯、1,1-二甲基-氧丁基 (甲基) 丙烯酸酯、2-苄基丙基 (甲基) 丙烯酸酯等。

單體 (I) 例如可使用藉由酸解離產生苯酚性羥基之單體。例如有對-1-甲氧基乙氧基苯乙烯、對-1-乙氧基乙氧基苯乙烯等以縮醛基保護之羥基苯乙烯類；第三丁氧基苯乙烯、第三丁氧羰氧基苯乙烯等。

聚合物 (I) 之酸解離性官能基 (b) 係藉由酸反應產生酸性官能基，同時產生酸解離物質。例如單體 (I) 使用 2-苄基丙基 (甲基) 丙烯酸酯將酸解離性官能基 (b) 導入聚合物 A 時，產生之酸解離物質為 2-苄基丙烯。

此酸解離物質之一大氣壓之沸點 (以下僅稱「沸點」) 在室溫以下時，可能會影響製造電鍍造形物之圖型形狀。

如一般形成積體電路元件之電路時，光阻被膜之厚度為 1~50 μ m 時，即使沸點為 20℃ 以下之酸解離物質，在 PEB 過程會以氣體成分穿透光阻被膜，因此酸解離物質實

(13)

際上不會影響圖型形狀。製造凸塊等時，有時光阻被膜之厚度必須為 $50\mu\text{m}$ 以上。光阻被膜之厚度必須為 $50\mu\text{m}$ 以上時，產生之氣體成分會滯留光阻被膜內，形成較大的氣泡，有時在顯像時會明顯影響圖型形狀。因此酸解離物質為低沸點，特別是沸點未達 20°C 時，很難用於光阻被膜之厚度超過 $50\mu\text{m}$ 的用途。

因此單體 (I) 較佳為聚合物 A 所產生之酸解離物質之沸點為 20°C 以上之單體。這種單體例如有 1,1-二甲基-3-氧丁基 (甲基) 丙烯酸酯、2-苄基丙基 (甲基) 丙烯酸酯、2-環己基丙基 (甲基) 丙烯酸酯、1,1-二甲基-丁基 (甲基) 丙烯酸酯等。其中較佳者為 1,1-二甲基-3-氧丁基 (甲基) 丙烯酸酯或 2-苄基丙基 (甲基) 丙烯酸酯。來自 1,1-二甲基-3-氧丁基 (甲基) 丙烯酸酯之酸解離物質為 4-甲基-4-戊烯-2-酮，其沸點為約 130°C ，而來自 2-苄基丙基 (甲基) 丙烯酸酯之酸解離物質為 2-苄基丁烯，其沸點為約 170°C 。

上述單體 (I) 可單獨或混合兩種以上使用。

聚合物 (A) 可使單體 (1')、(2') 及 (I) 以外可共聚之單體 (以下稱為「單體 (II)」) 產生共聚。

單體 (II) 例如有鄰羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯、對異丙烯基苯酚、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、對甲基苯乙烯、對甲氧基苯乙烯等芳香族乙烯化合物；

N-乙烯吡咯啉酮、N-乙烯己內醯胺等含雜原子脂環乙烯化合物；

(14)

丙烯腈、甲基丙烯腈等含氰基乙烯化合物；

1,3-丁二烯、異戊二烯等共軛二烯烴類；

丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺等含醯胺基乙烯化合物；

丙烯酸、甲基丙烯酸等含羧基乙烯化合物；

甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、正丙基（甲基）丙烯酸酯、正丁基（甲基）丙烯酸酯、2-羥乙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥丙基（甲基）丙烯酸酯、聚乙二醇單（甲基）丙烯酸酯、聚丙二醇單（甲基）丙烯酸酯、甘油單（甲基）丙烯酸酯、苄基（甲基）丙烯酸酯、苻基（甲基）丙烯酸酯、環己基（甲基）丙烯酸酯、異原冰片基（甲基）丙烯酸酯、三環癸基（甲基）丙烯酸酯等之（甲基）丙烯酸酯類等。

這些單體（I1）中，較佳者為對羥基苯乙烯、對異丙烯基苯酚、苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、甲基（甲基）丙烯酸酯、乙基（甲基）丙烯酸酯、正丁基（甲基）丙烯酸酯、2-羥乙基（甲基）丙烯酸酯、2-羥丙基（甲基）丙烯酸酯、苄基（甲基）丙烯酸酯、異原冰片基（甲基）丙烯酸酯。

單體（II）可單獨或混合2種以上使用。

酸解離性官能基（b）之含有率在不影響本發明之效果的範圍內時，無特別限定。

酸解離性官能基（b）為來自單體（I）時，來自聚合物（A）所含有之單體（I）的單位與來自單體（I）以外之單體之單位之比例係在不影響本發明之效果的範圍內時

(15)

，無特別限定，但是來自單體（I）的單位與來自單體（1'）及（2'）及單體（II）之單位之重量比〔單體（I）/〔單體（1'）+單體（2'）+單體（II）〕〕通常為 5/95～95/5，較佳為 10/90～90/10，更理想為 20/80～80/20。

來自單體（I）的單位未達上述範圍時，產生之酸性官能基的比例較低，所得之聚合物對於鹼顯像液之溶解速度降低，有時很難形成圖型。

聚合物（A）例如可直接使單體（1'）及/或（2'）與單體（I）及必要時之單體（II）共聚來製造。

聚合可使用自由基聚合。聚合引發劑可使用一般之自由基聚合引發劑。聚合方法例如有乳化聚合法、懸濁聚合法、溶液聚合法、塊狀聚合法等，特別理想為溶液聚合法。

上述聚合引發劑例如有 2,2'-偶氮雙異丁腈（AIBN）、2,2'-偶氮雙-（2,4-二甲基戊腈）等之偶氮化合物或苯醌基過氧化物、月桂基過氧化物、第三丁基過氧化物等有機過氧化物。

上述溶液聚合法所用之溶劑係不與使用之單體成分反應，可溶解產生之聚合物時，則無特別限定。例如有甲醇、乙醇、正己烷、甲苯、四氫呋喃、1,4-二噁烷、乙酸乙酯、乙酸丁酯、丙酮、甲基乙基酮、甲基異丁基酮、2-庚酮、環己酮、乙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚、丙二醇乙基醚乙酸酯、3-甲氧基丙酸甲酯、3-乙氧基丙酸乙酯、乳酸乙酯、 γ -丁內酯等。

(16)

這些溶劑可單獨或混合兩種以上使用。

聚合物 (A) 係藉由溶液聚合法製造時，製得之聚合物溶液可直接供調製正型敏輻射線性樹脂組成物，或使聚合物 (A) 自聚合物溶液中分離，供調製正型敏輻射線性樹脂組成物。

聚合時，視需要可使用例如硫醇化合物、鹵烴等之分子量調節劑。

聚合物 (A) 之分子量可藉由適當選擇單體組成、自由基聚合引發劑、分子量調節劑、聚合溫度等之聚合條件來調節。聚合物 (A) 之分子量 (M_w) 係以聚苯乙烯換算通常為 5,000~300,000，較佳為 7,000~200,000。

此時聚合物 (A) 之 M_w 在上述範圍時，樹脂膜之強度及電鍍耐性佳，聚合物之曝光後之鹼溶解性優異，容易形成微細圖型。

本發明中，聚合物 (A) 可單獨或混合兩種以上使用。

酸產生劑 (B)

本發明用之敏輻射線性酸產生劑 (以下稱為「酸產生劑 (B)」) 係藉由曝光產生酸之化合物。利用產生酸之作用，在聚合物 (A) 中之酸解離性官能基產生解離，產生例如羧基、苯酚性羥基等之酸性官能基。結果由正型敏輻射線性樹脂組成物所形成之樹脂膜之曝光部易溶於鹼顯像液，可形成正型之圖型。

(17)

酸產生劑（B）例如有鎘鹽化合物（但是含噻吩鹽化合物）、含鹵化合物、偶氮酮化合物、碲化合物、磺酸化合物、碲亞胺化合物、重氮甲烷化合物等。以下例示這些化合物。

鎘鹽化合物例如有碘鎘鹽、銻鹽、磷鹽、重氮鎘鹽、吡啶鎘鹽等。

此鎘鹽化合物例如有二苯基碲鎘三氟甲烷磺酸酯、二苯基碲鎘對甲苯磺酸酯、二苯基碲鎘六氟銻酸酯、二苯基碲鎘六氟磷酸酯、二苯基碲鎘四氟硼酸酯、三苯基銻三氟甲烷磺酸酯、三苯基銻六氟銻酸酯、三苯基銻六氟磷酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基銻三氟甲烷磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基銻全氟正辛烷磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基銻苊磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基銻正十二烷基苯磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基銻對甲苯磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基銻苯磺酸酯、4,7-二-正丁氧基萘基四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯等。

含鹵化合物例如有含鹵烷基烴化合物、含鹵烷基雜環化合物等。

含鹵化合物例如有 1,10-二溴-正癸烷、1,1-雙（4-氯苯基）-2,2,2-三氯乙烷、苯基雙（三氯甲基）-s-三嗪、4-甲氧基苯基雙（三氯甲基）-s-三嗪、苯乙基雙（三氯甲基）-s-三嗪、萘基雙（三氯甲基）-s-三嗪等（三氯甲基）-s-三嗪衍生物。

重氮酮化合物例如有 1,3-二酮-2-重氮化合物、重氮

(18)

基苯並醌化合物、重氮萘醌化合物等。

重氮醌化合物例如有苯酚類之 1,2-萘醌二疊氮基-4-磺酸酯化合物、苯酚類之 1,2-萘醌二疊氮基-5-磺酸酯化合物等。

較佳磺化合物例如有 β -酮磺、 β -磺醯基磺或這些化合物之 α -重氮化合物等。

較佳磺化合物例如有 4-三苯甲醯甲基磺、-三甲苯基苯甲醯甲基磺、雙（苯基磺醯基）甲烷等。

磺酸化合物例如有烷基磺酸酯、鹵烷基磺酸酯、芳基磺酸酯及亞胺基磺酸酯等。

此磺酸化合物例如有苯偶因甲苯磺酸鹽、焦棓酚三氟甲烷磺酸鹽、鄰-硝基苄基三氟甲烷磺酸鹽、鄰-硝基苄基對甲苯磺酸鹽等。

磺醯亞胺化合物例如有 N-（三氟甲基磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（三氟甲基磺醯氧基）酞醯亞胺、N-（三氟甲基磺醯氧基）二苯基馬來醯亞胺、N-（三氟甲基磺醯氧基）雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-（三氟甲基磺醯氧基）-7-氧雜雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-（三氟甲基磺醯氧基）雙環〔2.2.1〕庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧基醯亞胺、N-（三氟甲基磺醯氧基）萘醯亞胺、N-（4-甲基苯基磺醯氧基）琥珀醯亞胺、N-（4-甲基苯基磺醯氧基）酞醯亞胺、N-（4-甲基苯基磺醯氧基）二苯基馬來醯亞胺、N-（4-甲基苯基磺醯氧基）雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-（4-甲基苯基磺醯

(19)

氧基) -7-氧雜雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、
 N-(4-甲基苯基磺醯氧基)雙環〔2.2.1〕庚烷-5,6-氧基-
 2,3-二羧基醯亞胺、N-(4-甲基苯基磺醯氧基)萘醯亞胺
 、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧基)琥珀醯亞胺、N-(2-三
 氟甲基苯基磺醯氧基)酞醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯
 氧基)二苯基馬來醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧
 基)雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(2-三
 氟甲基苯基磺醯氧基)-7-氧雜雙環〔2.2.1〕庚-5-烯-2,3-
 二羧基醯亞胺、N-(2-三氟甲基苯基磺醯氧基)雙環〔
 2.2.1〕庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧基醯亞胺、N-(2-三氟甲
 基磺醯氧基)萘醯亞胺、N-(4-氟苯基磺醯氧基)琥珀
 醯亞胺、N-(4-氟苯基磺醯氧基)-7-氧雜雙環〔2.1.1〕
 庚-5-烯-2,3-二羧基醯亞胺、N-(4-氟苯基磺醯氧基)雙
 環〔2.1.1〕庚烷-5,6-氧基-2,3-二羧基醯亞胺、N-(4-氟
 苯基磺醯氧基)萘醯亞胺、N-(10-樟腦磺醯氧基)酞醯亞
 胺等。

重氮甲烷化合物例如有雙(三氟甲基磺醯基)重氮甲
 烷、雙(環己基磺醯基)重氮甲烷、雙(苯基磺醯基)重
 氮甲烷、雙(對甲苯磺醯基)重氮甲烷、甲基磺醯基對甲
 苯磺醯基重氮甲烷、環己基磺醯基-1,1-二甲基乙基磺醯基
 重氮甲烷、雙(1,1-二甲基乙基磺醯基)重氮甲烷等。

這些酸產生劑中，較佳者為 4-第三丁基苯基·二苯基
 銻三氟甲烷磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基銻全氟正辛
 烷磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基銻苊磺酸酯、4,7-二

(20)

正丁氧基萘基四氫噻吩鎗三氟甲烷磺酸酯等，特別理想為4-第三丁基苯基·二苯基鎗三氟甲烷磺酸酯、4,7-二正丁氧基萘基四氫噻吩鎗三氟甲烷磺酸酯。

本發明中，酸產生劑（B）可單獨使用或組合兩種以上使用。

酸產生劑（B）之使用量係從確保光阻之感度、解像性、圖型形狀等的觀點，對於聚合物（A）100重量份時，通常使用0.1-20重量份，較佳為0.3-10重量份。酸產生劑（B）之使用量在上述範圍時，可得到感度、解像性及對於輻射線透明性優異的光阻，且可得到優異形狀之圖型。

有機溶媒（C）

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物為了均勻混合前述聚合物（A）、酸產生劑（B）及下述之鹼可溶性樹脂（D）及必要時所添加之添加劑，可以有機溶媒（C）稀釋。

這種有機溶劑例如可使用製造聚合物（A）之溶液聚合法所例示之溶劑，此外也可使用二甲基亞砷、丙酮基丙酮、異弗爾酮、碳酸丙烯酯等。這些有機溶媒可單獨或混合兩種以上使用。

有機溶媒（C）之使用量係考慮正型敏輻射線性樹脂

(21)

組成物之塗佈方法、電鍍造形物製造用組成物之用途等來調整。只要能使組成物均勻分散時，則使用量無特別限定，對於正型敏輻射線性組成物之全重量 100 重量份時，有機溶媒（C）為 20～80 重量份，較佳為 30～70 重量份。有機溶媒（C）在上述範圍內時，塗佈組成物可形成均勻之樹脂膜，且可得到均勻之高凸塊的形狀。

其他之鹼可溶性樹脂

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物中，可添加聚合物（A）以下之鹼可溶性樹脂（以下稱為「其他之鹼可溶性樹脂（D）」）。

其他之鹼可溶性樹脂（D）係具有一種以上之與鹼顯像液具有親和性的官能基，例如苯酚性羥基、羧基等之酸性官能基，可溶於鹼顯像液的樹脂。

添加這種鹼可溶性樹脂可容易控制鹼顯像液對由正型敏輻射線性樹脂組成物所形成之樹脂膜的溶解速度，可進一步提高顯像性。

其他之鹼可溶性樹脂（D）只要是可溶於鹼顯像液，則無特別限定。此樹脂（D）例如將具有鄰羥基苯乙烯、間羥基苯乙烯、對羥基苯乙烯、對異丙烯基苯酚、對乙烯基苯甲酸、對羧基甲基苯乙烯、對羧基甲氧基苯乙烯、丙烯酸、甲基丙烯酸、巴豆酸、馬來酸、富馬酸、衣康酸、檸檬酸、中康酸、桂皮酸等酸性官能基中至少一種的單體，經聚合所得之加成聚合系樹脂及具有酚醛樹脂所代表之酸

(22)

性官能基的縮聚合系樹脂等。

鹼可溶性之加成聚合系樹脂可僅由具有前述酸性官能基之單體的聚合性不飽和鍵產生開裂之重複單位所構成，但是生成的樹脂只要可溶解於鹼顯像液時，可含有一種以上之其他重複單位。

前述其他重複單位例如有苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、鄰乙炔基甲苯、間乙炔基甲苯、對乙炔基甲苯、馬來酸酐、丙烯腈、甲基丙烯腈、巴豆腈、馬來腈、富馬腈、中康腈、檸康腈、衣康腈、丙烯醯胺、甲基丙烯醯胺、巴豆醯胺、順丁烯二醯胺、富馬醯胺、中康醯胺、檸康醯胺、衣康醯胺、2-乙炔基吡啶、3-乙炔基吡啶、4-乙炔基吡啶、N-乙炔基苯胺、N-乙炔基- ϵ -己內醯胺、N-乙炔基吡咯烷酮、N-乙炔基咪唑等。

鹼可溶性之加成聚合系樹脂從作為樹脂膜時之輻射線之透過性高，且耐蝕刻性優異的觀點，特別理想為聚（對經基苯乙烯）、對異丙烯苯酚之共聚物較佳。

鹼可溶性之加成聚合系樹脂之分子量，以聚苯乙烯換算重量平均分子量（ M_w ）通常為 1,000~200,000，較佳為 5,000~50,000。

本發明中，鹼可溶性樹脂可單獨使用或組合二種以上使用。

鹼可溶性之縮聚系樹脂可僅由具有酸性官能基之縮合系重複單位所構成，但是生成的樹脂只要可溶解於鹼顯像液時，也可含有其他縮合系重複單位。

(23)

這種縮聚系樹脂例如將一種以上之苯酚類與一種以上之醛類，有時與可形成其他縮合系重複單位之縮聚成分，在酸性觸媒或鹼性觸媒之存在下，水媒質中或親水性溶媒之混合媒質中進行（共）縮聚來製造。

上述苯酚類例如有鄰甲酚、間甲酚、對甲酚、2,3-二甲酚、2,4-二甲酚、2,5-二甲酚、3,4-二甲酚、3,5-二甲酚、2,3,5-三甲基苯酚、3,4,5-三甲基苯酚等。上述醛類例如有甲醛、三噁烷、對甲醛、苯甲醛、乙醛、丙醛、苯醛、等。

鹼可溶性之縮聚系樹脂之分子量，以聚苯乙烯換算重量平均分子量（ M_w ）通常為 1,000～100,000，較佳為 2,000～50,000。

這些之其他鹼可溶性樹脂可單獨使用或組合二種以上使用。其他鹼可溶性樹脂之使用量係對於聚合物（A）100重量份時，使用 200 重量份以下。

酸擴散控制劑

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物中，為了控制由酸產生劑（B）所產生之酸擴散至樹脂膜中，抑制未曝光部之不要的化學反應，可含有酸擴散控制劑。使用這種酸擴散控制劑可提高組成物之貯存安定性，提高光阻之解像度，同時可抑制由曝光至PEB之延遲時間變動所造成之圖型之線寬變化，製程穩定性極優異。

作為酸擴散控制劑較佳者為電鍍造形物之製造過程之

(24)

曝光或加熱，不會改變鹼性之含氮有機化合物。

上述含氮有機化合物例如有正己胺、正庚胺、正辛胺、正壬胺、正癸胺、乙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、四甲撐二胺、六甲撐二胺、4,4'-二胺基二苯基甲烷、4,4'-二胺基二苯醚、4,4'-二胺基二苯甲酮、4,4'-二胺基二苯胺、甲醯胺、N-甲基甲醯胺、N,N-二甲基甲醯胺、乙醯胺、N-甲基乙醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、丙醯胺、苯甲醯胺、吡咯烷酮、N-甲基吡咯烷酮、甲基尿素、1,1-二甲基尿素、1,3-二甲基尿素、1,1,3,3-四甲基尿素、1,3-二苯基尿素、咪唑、苯並咪唑、4-甲基咪唑、8-羥基喹啉、吡啶、嘧啶、吡咯啉、六氫吡啶、2,4,6-三(2-吡啶基)-S-三嗪、嗎啉、4-甲基嗎啉、六氫吡嘧、1,4-二甲基六氫吡嘧、1,4-二氧雜雙環〔2.2.2〕辛烷等。這些含氮有機化合物中，特別理想為2,4,6-三(2-吡啶基)-S-三嗪。

上述酸擴散控制劑可單獨使用或組合兩種以上使用。

上述酸擴散控制劑之使用量係每聚合物(A)100重量份時，通常使用15重量份以下，較佳為0.001~10重量份，更佳為0.005~5重量份。酸擴散控制劑之使用量在上述範圍內可得到感度、顯像性、圖型形狀及尺寸安定性優異的光阻。

界面活性劑

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物中，為了改良塗佈性、顯像性等，可添加界面活性劑。

(25)

上述界面活性劑例如有聚氧乙烯月桂基醚、聚氧乙烯硬脂基醚、聚氧乙烯油醚、聚氧乙烯正辛基苯醚、聚氧乙烯正壬基苯醚、聚乙二醇二月桂酸酯、聚乙二醇二硬脂酸酯等。

這些界面活性劑可單獨使用或組合兩種以上使用。界面活性劑係對於聚合物（A）100 重量份時，通常為 2 重量份以下。

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物中可使用之其他添加劑，例如有紫外線吸收劑、增感劑、分散劑、可塑劑、提高保存安定性之熱聚合停止劑、抗氧化劑等。其中紫外線吸收劑具有阻止曝光時散射光混入未曝光部之光反應的作用。這種紫外線吸收劑較佳為在曝光用之紫外線之波長區域，具有高吸光係數之化合物。有機顏料也可用於相同的目的。

本發明之正型敏輻射線性樹脂組成物在 PEB 步驟之耐熱性，樹脂膜對顯像液之潤濕性、對基板之密著性優異。特別是 PEB 步驟之耐熱性對於光阻之解像性極重要，可適用於製造積體電路元件之凸塊或配線等之電鍍造形物。

本發明之電鍍造形物之製造方法，其特徵係含有：

（1）在具有屏蔽金屬層之晶圓上，形成由正型敏輻射線性樹脂組成物所構成之樹脂膜的步驟，

（2）該樹脂膜經曝光後，進行顯像形成圖型的步驟，

（3）以該圖型為鑄模，藉由電解電鍍使電極材料析

(26)

出的步驟，及

(4) 將殘存之樹脂膜剝離後，藉由蝕刻除去屏蔽金屬的步驟。

步驟(1)所形成之樹脂膜係將本發明之樹脂組成物塗佈於晶圓上，經乾燥而得。另外使用後述本發明之轉印薄膜，自轉印薄膜上將樹脂膜轉印於晶圓上也可得到。

本發明之轉印薄膜係在支持薄膜上具有由上述正型敏輻射線性樹脂組成物所構成之樹脂膜。這種轉印薄膜可在支持薄膜上塗佈上述正型敏輻射線性樹脂組成物，經乾燥來製作。塗佈上述組成物的方法例如有旋轉塗佈法、輥塗佈法、網版印刷、刮塗法等。支持薄膜之材料只要具有可用於製作及使用轉印薄膜的強度時，並無特別限定。

上述轉印薄膜可使用樹脂膜之厚度 $20\sim 200\mu\text{m}$ 。

本發明之轉印薄膜係將支持薄膜剝離後，可作為正型敏輻射線性樹脂組成物膜。上述樹脂膜係與本發明之組成物相同，可用於製造電鍍造形物。

【實施方式】

〔實施例〕

以下，藉由實施例更具體說明本發明之實施形態，但是本發明並非限於這些實施例。

〈聚合物(A)之合成〉

〔合成例1〕

(27)

將對羥苯基甲基丙烯酸鹽胺 20g、對異丙烯苯酚 20g、2-羥乙基丙烯酸酯 20g、異氟爾基丙烯酸酯 20g 及苄基-2-丙基甲基丙烯酸酯 30g 與乳酸乙酯 150g 混合，以 50℃ 攪拌形成均勻溶液。此溶液使用氮氣起泡 30 分鐘後，添加 4g 之 AIBN，繼續使用氮氣起泡，反應溫度維持 70℃，聚合 7 小時。聚合結束後，反應溶液與大量己烷混合，使產生之聚合物凝固。接著將聚合物在溶解於四氫呋喃後，再度以己烷凝固，重複此操作數次，除去未反應之單體，減壓下以 50℃ 乾燥得到白色聚合物 A1。

〔合成例 2～10〕

除了依據下述表 1 之組成改變化合物之種類與量外，與合成例 1 之共聚物 A1 之合成相同，合成共聚物 A2～10。另外，使用的溶劑改為丙二醇單甲醚乙酸酯外，其餘與合成例 1 之共聚物 A1 之合成相同，合成共聚物 A11～25。

〔比較用聚合物之合成〕

〔合成例 11〕

將對異丙烯苯酚 30g、2-羥乙基丙烯酸酯 20g 及苄基-2-丙基甲基丙烯酸酯 50g 與乳酸乙酯 150g 混合形成均勻溶液。此溶液使用氮氣起泡 30 分鐘後，添加 4g 之 AIBN，繼續使用氮氣起泡，反應溫度維持 70℃，聚合 7 小時。聚合結束後，反應溶液與大量己烷混合，使產生之聚合物

(28)

凝固。接著將聚合物在溶解於四氫呋喃後，再度以己烷凝固，重複此操作數次，除去未反應之單體，減壓下以 50℃ 乾燥得到白色聚合物 R1。

[合成例 12 及 13]

除了依據下述表 1 之組成改變化合物之種類與量外，與合成例 11 之共聚物 R1 之合成相同，合成共聚物 r2 及 R3。

[聚合物 (D) 之合成]

[合成例 14]

將對異丙烯苯酚 30g、2-羥乙基丙烯酸酯 30g、正丁基丙烯酸酯 35g、2-甲氧基乙基丙烯酸酯 15 及正己基-1,6-二甲基丙烯酸酯 1g 與丙二醇單甲醚乙酸酯 150g 混合形成均勻溶液。此溶液使用氮氣起泡 30 分鐘後，添加 4g 之 AIBN，繼續使用氮氣起泡，反應溫度維持 80℃，聚合 6 小時。聚合結束後，反應溶液與大量己烷混合，使產生之聚合物凝固。接著將聚合物在溶解於四氫呋喃後，再度以己烷凝固，重複此操作數次，除去未反應之單體，減壓下以 50℃ 乾燥得到白色聚合物 D1。

[合成例 15]

將 2-羥乙基甲基丙烯酸酯 50g、正丁基丙烯酸酯 40g 及六氫苯甲酸 2-甲基丙烯醯氧基乙酯 10g 與乳酸乙酯

(29)

150 g 混合形成均勻溶液。此溶液使用氮氣起泡 30 分鐘後，添加 4 g 之 AIBN，繼續使用氮氣起泡，反應溫度維持 80℃，聚合 6 小時。聚合結束後，反應溶液與大量己烷混合，使產生之聚合物凝固。接著將聚合物在溶解於四氫呋喃後，再度以己烷凝固，重複此操作數次，除去未反應之單體，減壓下以 50℃ 乾燥得到白色聚合物 D2。此聚合物溶解於乳酸乙酯中，形成濃度 50 重量% 之溶液來使用。

實施例 1

樹脂組成物之調製

將聚合物 (A1) 100 重量份、酸產生劑 (B) 4,7-二正丁氧基萘基四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯 3 重量份及聚合物 (D1) 20 重量份溶解於有機溶劑 (C1) 乳酸乙酯 150 重量份後，以孔徑 3 μm 之鐵氟隆 (R) 製薄膜過濾器過濾調製樹脂組成物。

金濺鍍基板之製作

在直徑 4 吋之矽晶圓基板上濺鍍鉻之厚度約 500Å 後，其上再濺鍍金之厚度 1000Å 形成導電層。以下將形成此傳導層之基板稱為「金濺鍍基板」。

圖型之形成

在金濺鍍基板使用旋轉塗佈機塗佈各樹脂組成物後，在加熱板上，以 120℃ 加熱 5 分鐘形成厚度 25 μm 之樹脂

(30)

膜。接著經由圖型光罩使用超高壓水銀燈（OSRAM 公司製 HBO，輸出 1,000W）照射 $300 \sim 1500 \text{ mJ/cm}^2$ 之紫外光。曝光量係以照度計〔（股）Oak 製作所製 UV-M10（照度計）連接探針 UV-35（受光器）者〕確認。曝光後，在加熱板上以 100°C 進行 5 分鐘之 PEB。接著使用 2.38 重量 % 氫氧化四甲銨水溶液在室溫下以浸漬顯像後，以流水洗淨，再以氮氣吹拂形成圖型。以下，此形成圖型之基板稱為「圖型化基板（A）」。

電鍍造形物之形成

對於圖型化基板（A）進行電解電鍍前處理之利用氧電漿之灰化處理（輸出 100W、氧流量 100 毫升、處理時間 1 分鐘），然後進行親水化處理。接著將此基板浸漬於氰金鍍液（日本 ElectroEngineers（股）製，商品名 Temperex401）1 公升中，鍍液浴溫度 42°C ，電流密度設定為 0.6 A/dm^2 ，進行約 60 分鐘之電解電鍍，形成厚度 $15 \sim 18 \mu\text{m}$ 之凸塊用之電鍍造形物。接著以流水洗淨，再以氮氣吹拂乾燥後，在室溫下，浸漬於二甲基亞硫與 N,N-二甲基甲醯胺之混合溶液（重量比 = 50 : 50）中 5 分鐘，將樹脂膜部分剝離，藉由濕式蝕刻除去在基板上形成電鍍造形物之區域以外的導電層，得到具有電鍍造形物之基板。以下此具有電鍍造形物之基板稱為「電鍍基板（A）」。

評價

(31)

(1) 感度

在金鍍基板，以光罩設計尺寸形成 $40\mu\text{m}$ 間距之圖型（ $30\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $10\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型）時，去除後圖型之底部之尺寸為 $30\mu\text{m}$ 之曝光量為最佳曝光量，藉由此最佳曝光量評價。

(2) 解像度

使用光學顯微鏡及掃描型電子顯微鏡觀察以光罩設計尺寸形成 $40\mu\text{m}$ 間距之兩種圖型（ $30\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $10\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型， $32\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $8\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型）之 2 片圖型化基板（A），以下述基準評鑑。

O： $32\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $8\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型可進行解像

Δ ： $30\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $10\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型可進行解像，但是 $32\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $8\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型無法進行解像。

x： $40\mu\text{m}$ 間距之圖型無法進行解像，或再現性佳，無法解像。

(3) 耐龜裂性

對於圖型化基板（A）與前述電鍍造形物相同，形成凸塊用之電鍍造形物後，以流水洗淨，再以氮氣吹拂乾燥後之基板（樹脂膜部分未剝離的基板）放置於室溫 23°C 及溼度保持約 45% 的無塵室內，3 小時後及 24 小時後，以

(32)

光學顯微鏡觀察基板表面，以下述基準評價。「殘留圖型」係相當於光阻圖型。

O：24 小時後，也未在「殘留圖型」中產生龜裂。

△：3 小時後，未在「殘留圖型」中產生龜裂，但是 24 小時後，在「殘留圖型」中產生龜裂。

x：3 小時後，在「殘留圖型」中產生龜裂。

(4) 圖型尺寸之精準性

使用光學顯微鏡及掃描型電子顯微鏡觀察以光罩設計尺寸形成 $40\mu\text{m}$ 間距之圖型（ $30\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $10\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型）之圖型化基板（A），測定去除圖型之頂部尺寸（ W_t ）與底部尺寸（ W_b ），評鑑圖型對於光罩尺寸（ $30\mu\text{m}$ ）之尺寸精準性。

(5) 電鍍之形狀（A）

使用光學顯微鏡及掃描型電子顯微鏡觀察以光罩設計尺寸形成 $40\mu\text{m}$ 間距之圖型（ $30\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $10\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型）之圖型化基板（A），以下述基準評價。

O：電鍍之形狀為精準轉印由樹脂膜所形成之圖型形狀，未發現拳頭狀之異常突出。

x：電鍍之形狀為未精準轉印由樹脂膜所形成之圖型形狀，產生拳頭狀之異常突出。

(6) 電鍍之形狀（B）

(33)

使用光學顯微鏡及掃描型電子顯微鏡觀察以光罩設計尺寸形成 $40\mu\text{m}$ 間距之圖型 ($30\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $10\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型) 之圖型化基板 (A)，以下述基準評價。

O：電鍍底部之形狀為精準轉印由樹脂膜所形成之圖型形狀，圖型底部未發現電鍍滲染的痕跡。

x：電鍍底部之形狀為未精準轉印由樹脂膜所形成之圖型形狀，圖型底部發現電鍍滲染的痕跡。

(7) 電鍍尺寸之精準性

使用光學顯微鏡及掃描型電子顯微鏡觀察以光罩設計尺寸形成 $40\mu\text{m}$ 間距之圖型 ($30\mu\text{m}$ 寬之沖孔圖型/ $10\mu\text{m}$ 寬之殘留圖型) 之圖型化基板 (A) 上形成電鍍造形物的電鍍基板 (A)，測定電鍍部分之頂部尺寸 (W_t) 與底部尺寸 (W_b)，評鑑電鍍對於光罩尺寸 ($30\mu\text{m}$) 之尺寸精準性。

評價結果如表 3 所示。

實施例 2

以表 2 之實施例 2 之部分所示之各組成，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 3

除了以表 2 之實施例 3 之部分所示之各組成，對於聚

(34)

合物 (A) 100 重量份時，添加酸擴散控制劑 (E) 2,4,6-三 (2-吡啶基) -S-三嗪 0.05 重量份外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 4

以表 2 之實施例 4 之部分所示之各組成，與實施例 3 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 5

除了以表 2 之實施例 5 之部分所示之各組成，使用聚合物 (A1) 取代聚合物 (A2) 外，與實施例 3 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 6

除了以表 2 之實施例 6 之部分所示之各組成，使用聚合物 (D1) 取代聚合物 (D3) 聚乙烷基甲醚 ($M_w=50,000$ ，東京化成工業 (股) 製) 外，與實施例 3 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 7

(35)

除了以表 2 之實施例 7 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A2）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 8

除了以表 2 之實施例 8 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A3）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 9

除了以表 2 之實施例 9 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A4）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 10

除了以表 2 之實施例 10 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A5）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 11

(36)

除了以表 2 之實施例 11 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A6）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 12

除了以表 2 之實施例 12 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A7）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 13

除了以表 2 之實施例 13 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A8）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 14

除了以表 2 之實施例 14 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A9）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 15

(37)

除了以表 2 之實施例 15 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（A10）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 16

將聚合物（A11）100 重量份及酸產生劑（B）4,7-二正丁氧基萘基四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯 3 重量份溶解於有機溶劑（C2）丙二醇單甲醚乙酸酯 150 重量份後，以孔徑 3 μ m 之鐵氟隆（R）製薄膜過濾器過濾調製樹脂組成物。與實施例 1 相同形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 17

除了以表 2 之實施例 17 之部分所示之各組成，對於聚合物（A）100 重量份時，新添加酸擴散控制劑（E）2,4,6-三（2-吡啶基）-S-三嗪 0.05 重量份外，與實施例 16 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 18

除了以表 2 之實施例 18 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

(38)

實施例 19

除了以表 2 之實施例 19 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 20

除了以表 2 之實施例 20 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 21

除了以表 2 之實施例 21 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 22

除了以表 2 之實施例 22 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 23

除了以表 2 之實施例 23 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型

(39)

，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 24

除了以表 2 之實施例 24 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 25

除了以表 2 之實施例 25 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 26

除了以表 2 之實施例 26 之部分所示之各組成，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

〔比較例 1～3〕

除了以表 2 之比較例 1～3 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（R1）外，與實施例 17 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

〔比較例 4〕

(40)

除了以表 2 之比較例 4 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（R2）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

[比較例 5]

除了以表 2 之比較例 5 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（R3）外，與實施例 1 同樣調製樹脂組成物。與實施例 1 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 3 所示。

實施例 27

樹脂組成物之調製

將聚合物（A21）100 重量份及酸產生劑（B）4,7-二正丁氧基萘基四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯 3 重量份溶解於有機溶劑（C2）丙二醇單甲醚乙酸酯 100 重量份後，以孔徑 $3\mu\text{m}$ 之鐵氟隆（R）製薄膜過濾器過濾調製樹脂組成物。

銅濺鍍基板之製作

在直徑 4 英吋之矽晶圓基板上濺鍍 TiW 之厚度約 $1000\text{\AA}$ 後，其上再濺鍍銅之厚度 $3000\text{\AA}$ 形成導電層。以下將形成此傳導層之基板稱為「銅濺鍍基板」。

(41)

圖型之形成

在銅濺鍍基板上使用旋轉塗佈機塗佈各樹脂組成物。然後將此銅濺鍍基板在加熱板上，以 130°C 加熱 10 分鐘形成厚度 $80\mu\text{m}$ 之樹脂膜。接著經由所定形狀之圖型光罩，使用超高壓水銀燈（OSRAM 公司製 HBO，輸出 $1,000\text{W}$ ）照射 $500\sim 2000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 之紫外光。曝光量係以照度計〔（股）Oak 製作所製 UV-M10（照度計）連接探針 UV-35（受光器）者〕確認。曝光後，在加熱板上以 90°C 進行 5 分鐘之 PEB。接著使用 2.38 重量%氫氧化四甲銨水溶液在室溫下浸漬 1~5 分鐘顯像後，以流水洗淨，再以氮氣吹拂形成圖型。以下，此形成圖型之基板稱為「圖型化基板（B）」。

電鍍造形物之形成

對於圖型化基板（B）進行電解電鍍前處理之利用氧電漿之灰化處理（輸出 100W 、氧流量 100 毫升、處理時間 1 分鐘），然後進行親水化處理。接著將此基板浸漬於銅鍍液（日本電子（股）製，商品名 Microfarb Cu200）1 公升中，鍍液浴溫度 25°C ，電流密度設定為 $3.0\text{A}/\text{dm}^2$ ，進行約 90 分鐘之電解電鍍，形成厚度 $60\mu\text{m}$ 之凸塊用之電鍍造形物。接著以流水洗淨，再以氮氣吹拂乾燥後，在室溫下，浸漬於 N-甲基吡咯烷酮中 5 分鐘，將樹脂膜部分剝離，藉由濕式蝕刻除去在基板上形成電鍍造形物之區域以外的導電層，得到具有電鍍造形物之基板。以下此具有

(42)

電鍍造形物之基板稱為「電鍍基板（B）」。

評價

（1）感度

在銅濺鍍基板上，以光罩設計尺寸形成 $75\mu\text{m}\times 75\mu\text{m}$ 之正方形圖型時，去除圖型之底部之尺寸成為 $75\mu\text{m}$ 之曝光量為最佳曝光量，藉由此最佳曝光量評價。曝光量 $3,000\text{mJ}/\text{cm}^2$ 以上時，評價為「x」。

（2）解像度

使用掃描型電子顯微鏡觀察以光罩設計尺寸形成 $50\mu\text{m}\times 50\mu\text{m}$ 之正方形圖型之圖型化基板（B），

正方形圖型之解像狀態評價解像度。光阻之殘渣無，被解像，且側壁之角度為 $80\sim 90^\circ$ 時，評價為「O」，以外之時，評價為「x」。

（3）圖型形狀異常

使用掃描型電子顯微鏡觀察以光罩設計尺寸形成 $75\mu\text{m}\times 75\mu\text{m}$ 之正方形圖型之圖型化基板（B），

評價圖型之形狀異常。評價係以基板中心附近之 $75\mu\text{m}\times 75\mu\text{m}$ 之正方形圖型作為參考，該圖型中，基板兩端之各約 2cm 處之圖型 2 點，約 4cm 處之圖型 2 點共計 5 點，當圖型側壁之角度皆相同時，評價為「O」，其中任一為異常時，評價為「x」。

(43)

(4) 電鍍液潤濕性

使用光學顯微鏡觀察以電鍍光罩設計尺寸形成 $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ 之正方形圖型之圖型基板 (B) 經電鍍之前述電鍍基板 (B)，評價對於電鍍液之濕潤性。評價係前述圖型化基板 (B) 表面對於電鍍液具有親和性，藉由完全除去圖型內部之氣泡，未產生電鍍缺陷為判斷基準。圖型化基板 (B) 內，完全無電鍍缺陷或所觀察之 7000 圖型中，電鍍缺陷未達 5% 時，評價為「O」，所觀察之 7000 圖型中，電鍍缺陷為 5% 以上時，評價為「x」。

(5) 耐電鍍液性

耐電鍍液性之評價係使用光學顯微鏡觀察以光罩設計尺寸形成 $75\mu\text{m} \times 75\mu\text{m}$ 之正方形圖型之圖型基板 (B)，經電鍍之前述電鍍基板 (B)，以剝離後之電鍍形狀可將光阻圖型轉印，換言之，凸塊寬度相對於光阻圖型在 103% 以內，及電鍍未自光阻開口部滲出，作為判斷基準。滿足此兩個基準時，評價為「O」，無法滿足此兩個基準時，評價為「x」。

評價結果如表 4 所示。

實施例 28

除了以表 2 之實施例 28 之部分所示之各組成，對於聚合物 (A21) 100 重量份時，新添加 4, 4'-[1-[4-(2-

(44)

(4-羥 苯 基) - 2-丙 基) 苯 基] 亞 乙 基] 雙 酚 [(股) 三 寶 化 學 製] 之 添 加 劑 10 重 量 份 外 , 與 實 施 例 27 同 樣 調 製 樹 脂 組 成 物 。 與 實 施 例 27 同 樣 形 成 圖 型 , 形 成 電 鍍 造 形 物 , 進 行 評 價 。 結 果 如 表 4 所 示 。

實 施 例 29

以 表 2 之 實 施 例 29 之 部 分 所 示 之 各 組 成 , 與 實 施 例 28 同 樣 調 製 樹 脂 組 成 物 。 與 實 施 例 27 同 樣 形 成 圖 型 , 形 成 電 鍍 造 形 物 , 進 行 評 價 。 結 果 如 表 4 所 示 。

實 施 例 30

以 表 2 之 實 施 例 30 之 部 分 所 示 之 各 組 成 , 與 實 施 例 28 同 樣 調 製 樹 脂 組 成 物 。 與 實 施 例 27 同 樣 形 成 圖 型 , 形 成 電 鍍 造 形 物 , 進 行 評 價 。 結 果 如 表 4 所 示 。

實 施 例 31

以 表 2 之 實 施 例 31 之 部 分 所 示 之 各 組 成 , 與 實 施 例 28 同 樣 調 製 樹 脂 組 成 物 。 與 實 施 例 27 同 樣 形 成 圖 型 , 形 成 電 鍍 造 形 物 , 進 行 評 價 。 結 果 如 表 4 所 示 。

實 施 例 32

以 表 2 之 實 施 例 32 之 部 分 所 示 之 各 組 成 , 與 實 施 例 28 同 樣 調 製 樹 脂 組 成 物 。 與 實 施 例 27 同 樣 形 成 圖 型 , 形 成 電 鍍 造 形 物 , 進 行 評 價 。 結 果 如 表 4 所 示 。

(45)

實施例 33

以表 2 之實施例 33 之部分所示之各組成，與實施例 28 同樣調製樹脂組成物。與實施例 27 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 4 所示。

〔比較例 6〕

除了以表 2 之比較例 6 之部分所示之各組成，使用聚合物（A1）取代聚合物（R1）外，與實施例 27 同樣調製樹脂組成物。與實施例 27 同樣形成圖型，形成電鍍造形物，進行評價。結果如表 4 所示。

(46)

[表 1]

共聚物	成分											
	a	b	c	d	e	f	g	h	i	i'	j	j'
A1	20			20		20	10			30		
A2	15			20		20				45		
A3	10			20		20			50			
A4	5			20		20			55			
A5	20			20		30				30		
A6	20			30		20			30			
A7		20		20		10			50			
A8		15		20		25			40			
A9		10		20		30			40			
A10	20				5	20				55		
A11			40	5		5		20			30	
A12			30	5		10		25			30	
A13			30	10		5		25			30	
A14			40	5		5	20				30	
A15			40	5		5		20				30
A16	10		30	5				25			30	
A17	10		30	10				20			30	
A18	10		20	10				30			30	
A19	10		30	5			25				30	
A20	10		30	5				25				30
A21	10			30					60			
A22	10			40					50			
A23	10			30		5			55			
A24	10			30		10			50			
A25	20			30		10			40			
R1				30		20			50			
R2				20	5	25			50			
R3				10	10	20	10		50			

a : 對 羥 苯 基 甲 基 丙 烯 醯 胺

b : 3,5-二 甲 基 -4-羥 基 苄 基 丙 烯 醯 胺

c : 4-羥 苯 基 甲 基 丙 烯 酸 酯

d : 對 異 丙 醯 基 苯 酚

e : 甲 基 丙 烯 酸

f : 2-羥 乙 基 丙 烯 酸 酯

g : 異 原 冰 片 基 丙 烯 酸 酯

h : 苄 基 丙 烯 酸 酯

i : 2-苄 基 -2-丙 基 丙 烯 酸 酯

i' : 2-苄 基 -2-丙 基 甲 基 丙 烯 酸 酯

j : 第 三 丁 基 丙 烯 酸 酯

j' : 第 三 丁 基 甲 基 丙 烯 酸 酯

(47)

〔 表 2 〕

	聚合物(A) (重量份)	聚合物(D) (重量份)	酸產生劑(B) (重量份)	酸擴散控制劑 (重量份)	添加劑 (重量份)	有機溶劑 (重量份)
實施例1	A1(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例2	A1(100)	D1(30)	B(3)	—		C1(150)
實施例3	A1(100)	D1(20)	B(3)	E(0.05)		C1(150)
實施例4	A1(100)	D1(20)	B(3)	E(0.10)		C1(150)
實施例5	A1(100)	D2(20)	B(3)	E(0.05)		C1(150)
實施例6	A1(100)	D3(20)	B(3)	E(0.05)		C1(150)
實施例7	A2(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例8	A3(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例9	A4(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例10	A5(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例11	A6(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例12	A7(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例13	A8(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例14	A9(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例15	A10(100)	D1(20)	B(3)	—		C1(150)
實施例16	A11(100)		B(3)			C2(150)
實施例17	A11(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例18	A12(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例19	A13(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例20	A14(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例21	A15(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例22	A16(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例23	A17(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例24	A18(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例25	A19(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例26	A20(100)		B(3)	E(0.05)		C2(150)
實施例27	A21(100)		B(3)			C2(150)
實施例28	A21(100)		B(3)		F(10)	C2(150)
實施例29	A21(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
實施例30	A22(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
實施例31	A23(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
實施例32	A24(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
實施例33	A25(100)		B(3)		F(20)	C2(150)
比較例1	R1(100)	D1(20)	B(1)	—		C1(150)
比較例2	R1(100)	D1(30)	B(1)	—		C1(150)
比較例3	R1(100)	D2(20)	B(1)	—		C1(150)
比較例4	R2(100)	D1(20)	B(1)	—		C1(150)
比較例5	R3(100)	D1(20)	B(1)	—		C1(150)

聚合物 (D) /D3：聚乙基甲醚

酸產生劑 /B：4,7-二正丁氧基萘基四氫噻吩鎘三氟甲烷磺酸酯

酸擴散控制劑 /E：2,4,6-三(2-吡啶基)-S-三嗪

添加劑 /F：4,4'-[1-[4-(2-(4-羥苯基)-2-丙基)苯基]
]亞乙基]雙酚

有機溶劑 /C1：乳酸乙酯，C2：丙二醇單甲醚乙酸酯

(48)

〔 表 3 〕

	感度 (mJ/cm ²)	解像度	圖型之尺寸精確性 Wt/Wb (μ m)	耐龜裂性	電鍍形狀		電鍍之尺寸精確性 Wt/Wb (μ m)
					A	B	
實施例1	400	○	30.1 / 29.7	○	○	○	30.8 / 30.5
實施例2	400	○	30.3 / 29.7	○	○	○	31.5 / 30.9
實施例3	500	○	30.4 / 29.5	○	○	○	30.8 / 30.3
實施例4	600	○	31.1 / 29.8	○	○	○	31.4 / 30.2
實施例5	400	○	31.3 / 30.0	○	○	○	31.5 / 30.2
實施例6	400	○	31.5 / 29.4	○	○	○	32.9 / 31.2
實施例7	400	○	30.3 / 29.1	○	○	○	30.5 / 29.6
實施例8	300	○	31.1 / 28.8	○	×	○	31.9 / 29.6
實施例9	300	○	31.4 / 29.4	○	×	○	31.4 / 29.8
實施例10	400	○	30.6 / 29.7	○	○	○	30.4 / 30.4
實施例11	400	○	31.1 / 30.2	○	○	○	31.6 / 30.8
實施例12	1000	○	31.5 / 30.4	○	○	○	31.4 / 31.0
實施例13	1500	○	29.6 / 29.8	○	○	○	30.0 / 30.6
實施例14	2000	○	30.0 / 29.5	○	×	○	31.0 / 30.6
實施例15	1000	△	30.5 / 29.1	○	○	○	30.8 / 30.1
實施例16	250	○	29.5 / 29.9	○	○	○	30.0 / 30.3
實施例17	300	○	29.0 / 30.1	○	○	○	29.8 / 30.4
實施例18	300	○	30.2 / 30.1	○	○	○	30.4 / 30.4
實施例19	350	○	30.6 / 29.8	○	○	○	30.2 / 30.0
實施例20	450	○	31.3 / 29.7	○	○	○	30.8 / 30.0
實施例21	450	○	30.3 / 29.7	○	○	○	30.3 / 29.7
實施例22	500	○	31.0 / 30.5	○	○	○	30.1 / 30.7
實施例23	450	○	29.7 / 29.1	○	○	○	29.1 / 29.8
實施例24	500	○	28.0 / 30.1	○	○	○	28.1 / 30.1
實施例25	600	○	29.1 / 31.1	○	○	○	30.1 / 31.6
實施例26	600	○	30.4 / 31.0	○	○	○	30.4 / 31.0
比較例1	300	○	30.6 / 29.4	○	×	×	31.8 / 31.1
比較例2	300	△	30.6 / 29.2	○	×	×	31.2 / 30.8
比較例3	300	○	31.1 / 30.2	○	×	×	31.2 / 31.8
比較例4	400	○	31.2 / 30.6	△	×	×	32.0 / 31.8
比較例5	500	○	31.4 / 30.6	△	×	×	32.0 / 31.8

(49)

〔 表 4 〕

	感度 (mJ/cm ²)	解像度	圖型形狀異常	電鍍液潤濕性	耐電鍍液體
實施例27	2,000	○	○	×	○
實施例28	1,800	○	○	×	○
實施例29	1,500	○	○	×	○
實施例30	1,300	○	○	○	○
實施例31	1,000	○	○	○	○
實施例32	800	○	○	○	○
實施例33	1,500	○	○	○	○
比較例6	×	—	—	—	—

五、中文發明摘要

發明之名稱：正型敏輻射線性樹脂組成物

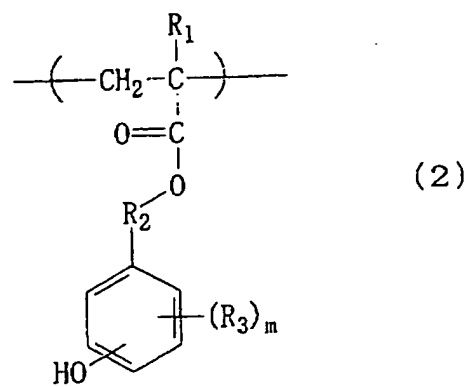
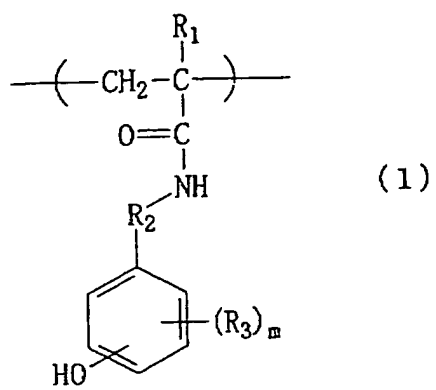
本發明之課題係提供一種可以高精度形成凸塊或配線等厚膜之電鍍造形物的製造方法，適用此製造方法之感度，解像度等優異之正型敏輻射線性樹脂組成物及使用該組成物之轉印薄膜。

上述課題之解決方法係一種正型敏輻射線性樹脂組成物，其係含有：（A）含有下述一般式（1）及/或（2）所示構造單位（a）與酸解離性官能基（b）之聚合物，（B）藉由輻射線照射產生酸之成分及（C）有機溶劑及使用該組成物製造正型敏輻射線性樹脂膜。

六、英文發明摘要

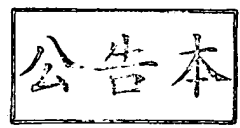
發明之名稱：

五、中文發明摘要



六、英文發明摘要

發明之名稱：

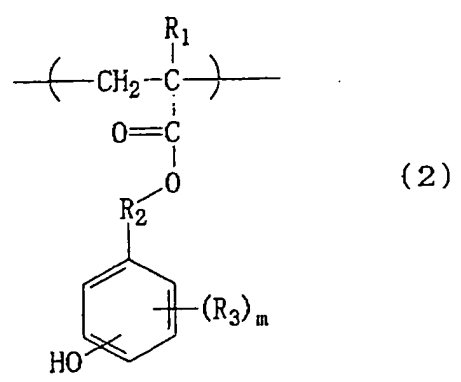
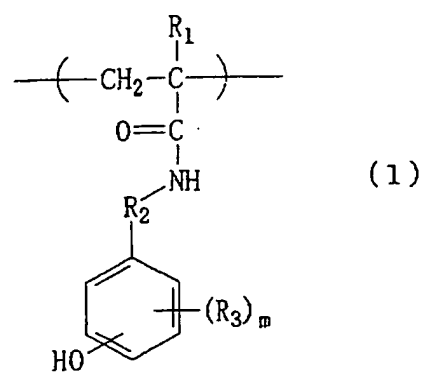


(1)

十、申請專利範圍

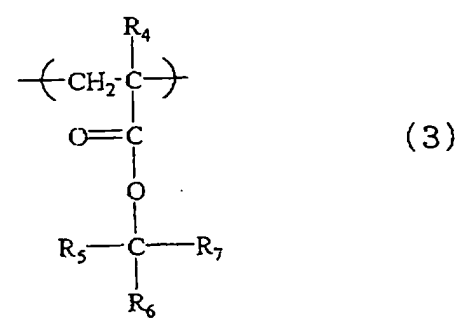
1. 一種正型敏輻射線性樹脂組成物，其特徵為含有：

- (A) 含有下述一般式 (1) 及 / 或 (2) 所示構造單位
- (a) 與酸解離性官能基 (b) 之聚合物，
- (B) 藉由輻射線照射產生酸之成分及
- (C) 有機溶劑，



(式中，R₁ 係氫原子或甲基，R₂ 係 - (CH₂)_n -，n 為 0 ~ 3 之整數，又 R₃ 為碳數 1 ~ 4 之烷基，m 為 0 ~ 4 之整數)

2. 如申請專利範圍第 1 項記載之正型敏輻射線性樹脂組成物，其中該酸解離性官能基 (b) 為下述一般式 (3) 表示，



(式中，R₄ 係氫原子或甲基，R₅ ~ R₇ 為碳數 1 ~ 4 之烷基

(2)

、碳數 4~20 之脂環烴基、芳基、或這些烴基之至少一個氫原子被烴基以外之極性基取代之取代烴基， $R_5 \sim R_7$ 彼此可相同或不同， $R_5 \sim R_7$ 中之任兩個為烷基或取代烷基時，該烷基相互鍵結可形成碳數 4~20 之脂環烴基或取代脂環烴基）。

3. 如申請專利範圍第 1 項之正型敏輻射線性樹脂組成物，其中該正型敏輻射線性樹脂組成物為電鍍造形物製造用。

4. 如申請專利範圍第 3 項之正型敏輻射線性樹脂組成物，其中該電鍍造形物為凸塊。

5. 如申請專利範圍第 1 項之正型敏輻射線性樹脂組成物，其中對於成分 (A) 100 重量份時，含有成分 (B) 0.1~20 重量份，對於正型敏輻射線性組成物之全重量 100 重量份時，含有成分 (C) 20~80 重量份。

6. 如申請專利範圍第 1 項之正型敏輻射線性樹脂組成物，其中該樹脂組成物含有聚合物 (A) 以外之鹼可溶性樹脂。

7. 如申請專利範圍第 1 項之正型敏輻射線性樹脂組成物，其中該樹脂組成物含有酸擴散控制劑。

8. 如申請專利範圍第 1 項之正型敏輻射線性樹脂組成物，其中該成分 (B) 為選自 4-第三丁基苯基·二苯基鎢三氟甲烷磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基鎢全氟正辛烷磺酸酯、4-第三丁基苯基·二苯基鎢苊磺酸酯及 4,7-二-正丁氧基萘基四氫噻吩鎢三氟甲烷磺酸酯所成群之至少一

(3)

種的化合物。

9. 一種轉印薄膜，其特徵係在支持薄膜上具有由申請專利範圍第 1 項之正型敏輻射線性樹脂組成物所構成之樹脂膜。

10. 如申請專利範圍第 9 項之轉印薄膜，其中該樹脂膜之膜厚為 $20 \sim 100 \mu\text{m}$ 。

11. 一種電鍍造形物之製造方法，其特徵為含有：

(1) 在具有屏蔽金屬層之晶圓上，形成由申請專利範圍第 1 項之正型敏輻射線性樹脂組成物所構成之樹脂膜的步驟，

(2) 該樹脂膜經曝光後，進行顯像形成圖型的步驟，

(3) 以該圖型為鑄模，藉由電解電鍍使電極材料析出的步驟，及

(4) 將殘留之樹脂膜剝離後，藉由蝕刻除去屏蔽金屬的步驟。

七、指定代表圖：

(一)、本案指定代表圖為：無

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：無

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無