



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201432385 A

(43)公開日：中華民國 103 (2014) 年 08 月 16 日

(21)申請案號：102138671

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl. : G03F7/075 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/26 日本

2012-236748

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)  
日本

(72)發明人：今泉尚子 IMAIZUMI, NAOKO (JP)；稻垣真也 INAGAKI, SHINYA (JP)；本田那央 HONDA, NAO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 44 頁

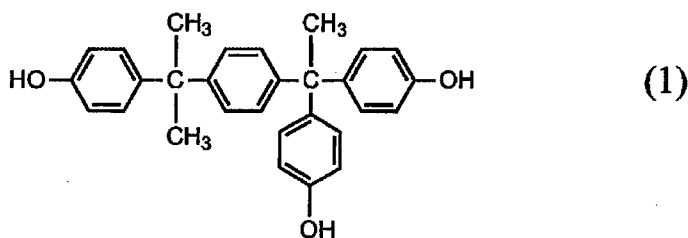
(54)名稱

感光性樹脂組成物、光阻層合體及其之硬化物

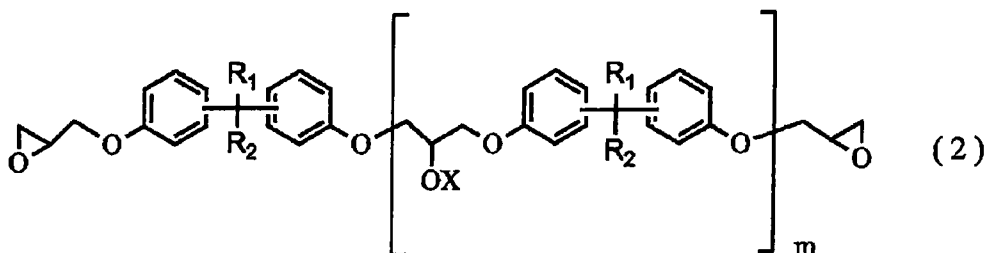
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, MULTI-LAYER BODY USING THE RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)摘要

本發明係以提供藉由微影術，可形成在垂直側壁形狀下具有微細解像度、低應力、耐濕熱性之圖像的感光性環氧樹脂組成物、及/或其光阻層合體、以及此等硬化物為目的。本發明為含有(A)環氧樹脂、(B)特定結構之多元醇化合物、(C)光陽離子聚合引發劑、及(D)含有環氧基之矽烷化合物的感光性樹脂組成物，該(A)環氧樹脂為含有藉由下述式(1)



所示酚衍生物與表鹵代醇之反應而得之環氧樹脂(a)、及下述式(2)



所示環氧樹脂(b)之感光性樹脂組成物。

(21)申請案號：102138671

(22)申請日：中華民國 102 (2013) 年 10 月 25 日

(51)Int. Cl. : G03F7/075 (2006.01)

C08L63/00 (2006.01)

(30)優先權：2012/10/26 日本

2012-236748

(71)申請人：日本化藥股份有限公司 (日本) NIPPON KAYAKU KABUSHIKI KAISHA (JP)  
日本

(72)發明人：今泉尚子 IMAIZUMI, NAOKO (JP)；稻垣真也 INAGAKI, SHINYA (JP)；本田那央 HONDA, NAO (JP)

(74)代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：0 共 44 頁

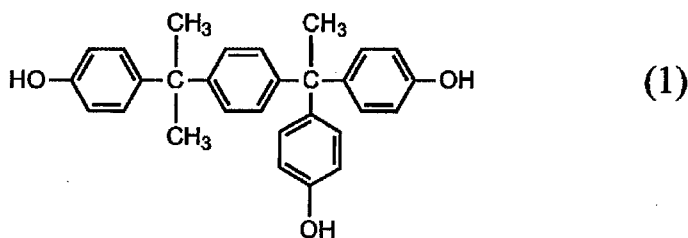
(54)名稱

感光性樹脂組成物、光阻層合體及其之硬化物

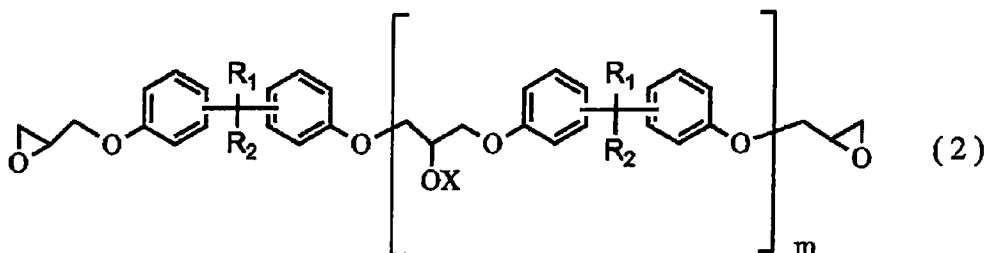
PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, MULTI-LAYER BODY USING THE RESIN COMPOSITION AND CURED PRODUCT THEREOF

(57)摘要

本發明係以提供藉由微影術，可形成在垂直側壁形狀下具有微細解像度、低應力、耐濕熱性之圖像的感光性環氧樹脂組成物、及/或其光阻層合體、以及此等硬化物為目的。本發明為含有(A)環氧樹脂、(B)特定結構之多元醇化合物、(C)光陽離子聚合引發劑、及(D)含有環氧基之矽烷化合物的感光性樹脂組成物，該(A)環氧樹脂為含有藉由下述式(1)



所示酚衍生物與表鹵代醇之反應而得之環氧樹脂(a)、及下述式(2)



所示環氧樹脂(b)之感光性樹脂組成物。

## 發明摘要

※申請案號：102138671

※申請日：102年10月25日

※IPC分類：G03F 7/075 (2006.01)  
C08L 63/00 (2006.01)

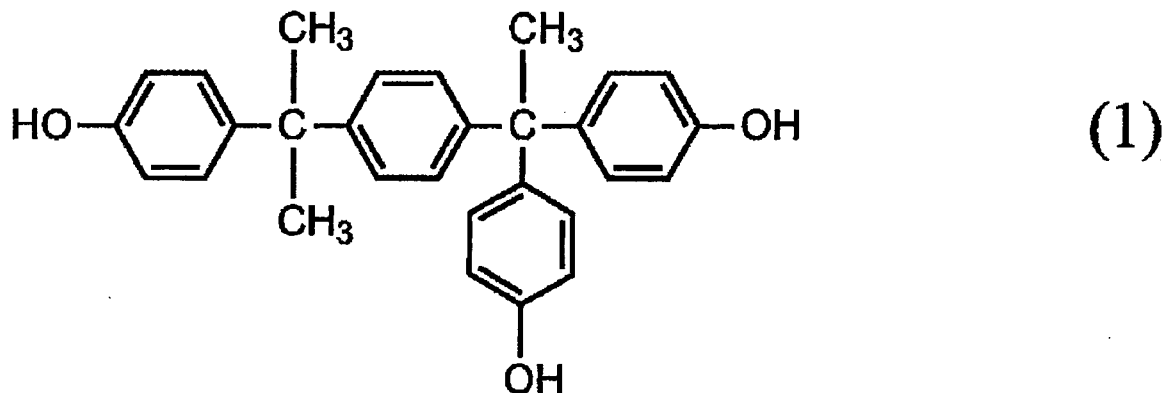
【發明名稱】(中文/英文)

感光性樹脂組成物、光阻層合體及其之硬化物

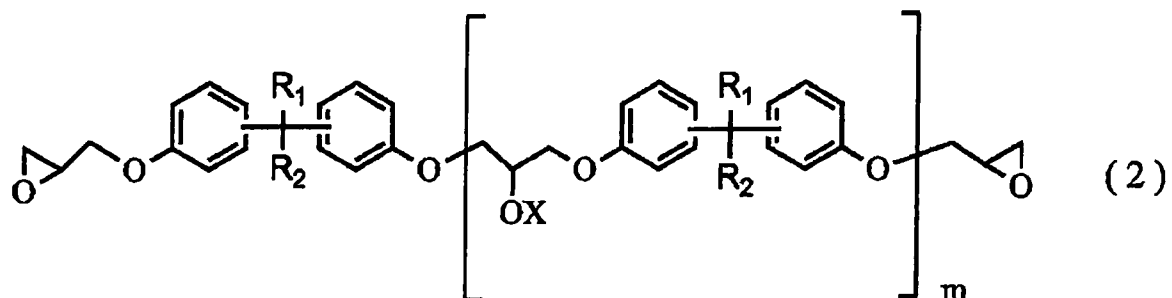
Photosensitive resin composition, multi-layer body using the resin composition and cured product thereof

【中文】

本發明係以提供藉由微影術，可形成在垂直側壁形狀下具有微細解像度、低應力、耐濕熱性之圖像的感光性環氧樹脂組成物、及/或其光阻層合體、以及此等硬化物為目的。本發明為含有(A)環氧樹脂、(B)特定結構之多元醇化合物、(C)光陽離子聚合引發劑、及(D)含有環氧基之矽烷化合物的感光性樹脂組成物，該(A)環氧樹脂為含有藉由下述式(1)



所示酚衍生物與表鹵代醇之反應而得之環氧樹脂(a)、及下述式(2)



所示環氧樹脂(b)之感光性樹脂組成物。

【英文】

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

# 發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】(中文/英文)

感光性樹脂組成物、光阻層合體及其之硬化物

Photosensitive resin composition, multi-layer body using the resin composition and cured product thereof

## 【技術領域】

[0001] 本發明係關於可形成良好側壁形狀及解像度優良的圖像者，經硬化後之內部應力為小，濕熱試驗後之基板密著性優良的感光性樹脂組成物與該硬化物。本發明之感光性樹脂組成物的硬化物可使用於 MEMS (微小電子機械系統) 零件、 $\mu$ -TAS (微小全分析系統) 零件、微反應器零件、電容器或感應器等電子零件的絕緣層、LIGA 零件、微小射出成形及熱壓紋方式型及印花、微細印刷用途方式屏幕或模版、MEMS 及半導體封裝零件、BioMEMS 及生物光電裝置、以及印刷電路板的製作上為有用。

## 【先前技術】

[0002] 在感光性樹脂組成物之中，可能進行微影術加工者稱為光阻，廣泛使用於半導體或 MEMS·微機械的應用等。在如此應用中，微影術加工在基板上進行製圖曝光，繼續在顯像液進行顯像後可選擇性地除去曝光區域或非曝光區域而達成。光阻中有正型與負型，曝光部可溶解

於顯像液者為正型，相反地不溶者稱為負型。在先端技術之電子封裝應用或 MEMS 應用上，不僅要求可均勻地形成旋塗膜，且對於其高縱橫比、厚膜中之垂直側壁形狀、對基板之高密著性等亦被要求。其中，所謂縱橫比可藉由光阻膜厚/圖型線寬算出，具有顯示微影術之性能的重要特性。

[0003] 依據將專利文獻 1 及非專利文獻 1 所揭示的雙酚 A 型清漆環氧樹脂作為主成分之組成物，具有非常高解像度之同時，亦可形成高縱橫比之感光圖像形成及感光性樹脂硬化物。然而，所得之樹脂硬化物因藉由該用途而有顯示較弱物理應力之傾向，往往在顯像時或內部應力產生時會產生龜裂（crazing）。因此，依據該樹脂硬化物，藉由使用樹脂組成物的基板種類，不僅會降低接著性，依據情況基板與樹脂硬化物之間會引起剝離。這些所有問題為組成物在硬化收縮時所產生，藉由累積於樹脂硬化物中之應力而引起者。若硬化收縮較大時，容易引起基板彎曲之情況較多。

[0004] 且，將形成前述樹脂硬化物之基板，以耐久加速試驗之一的壓力鍋試驗（PCT）（121°C、100%、50 小時）處理時，已知由基板會剝離樹脂硬化物。因此，將該樹脂硬化物使用於 MEMS 封裝、半導體封裝、微反應器形成零件等用途時，會有耐久性較差之情況產生。

[0005] 專利文獻 2 中揭示含有平均官能基數為 1.5 以上之環氧樹脂、含有羥基之添加劑及光陽離子聚合引發劑

的感光性組成物。同文獻中記載藉由添加含有羥基之添加劑時，具有增加厚度至 100 $\mu\text{m}$  的塗膜之柔軟性，減低收縮之效果。然而，作為同文獻所揭示的組成物之光阻的解像度為 90 $\mu\text{m}$  程度，感光圖像之形狀為於顯像後之感光圖像邊緣部上產生裙狀殘渣，且感光圖像的頂部為圓型。因此，該感光性組成物於 MEMS 封裝、半導體封裝、微反應器等極不適合。

〔先前技術文獻〕

〔專利文獻〕

[0006]

[專利文獻 1] 美國專利第 4882245 號說明書

[專利文獻 2] 美國專利第 4256828 號說明書

〔非專利文獻〕

[0007]

[非專利文獻 1] N. LaBianca and J. D. Gelorme、適用於厚膜用途之高縱橫比光阻 (High Aspect Ratio Resist for Thick Film Applications)」、Proc. SPIE, vol. 2438, 846 頁 (1995)

【發明內容】

〔發明所要解決之課題〕

[0008] 本發明為有鑑於如以上之情勢者，以提供對於半導體或 MEMS・微機械應用領域中，藉由陽離子聚合進行硬化之環氧樹脂組成物，可形成具有在垂直側壁形狀



的微細解像度、低應力、耐濕熱性之圖像的感光性樹脂組成物、及/或其層合體、以及此等硬化物為目的。

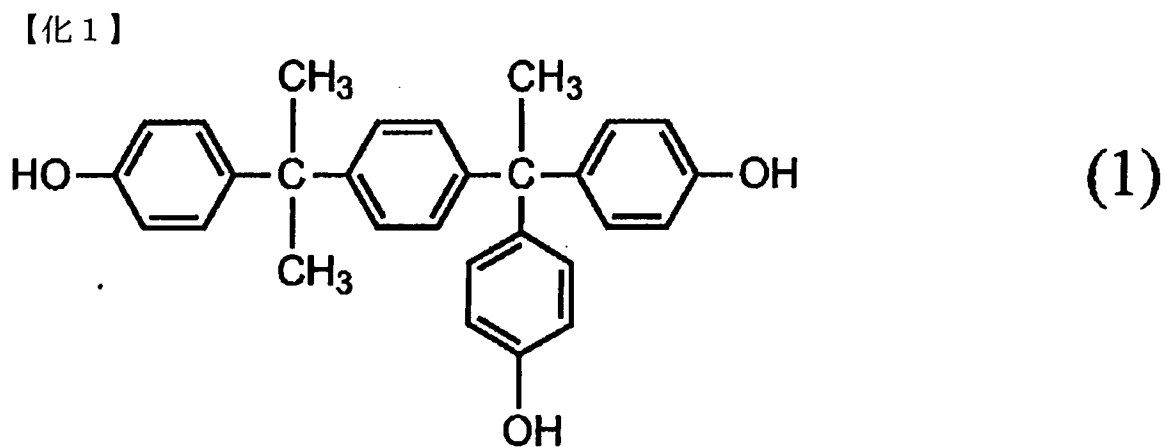
〔解決課題之手段〕

[0009] 本發明者們經重複詳細檢討結果，發現本發明的感光性樹脂組成物可解決上述課題。

[0010] 本發明之各型態如以下所示。

[1]一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有（A）環氧樹脂、（B）多元醇化合物、（C）光陽離子聚合引發劑、及（D）含有環氧基之矽烷化合物，該（A）環氧樹脂為含有藉由

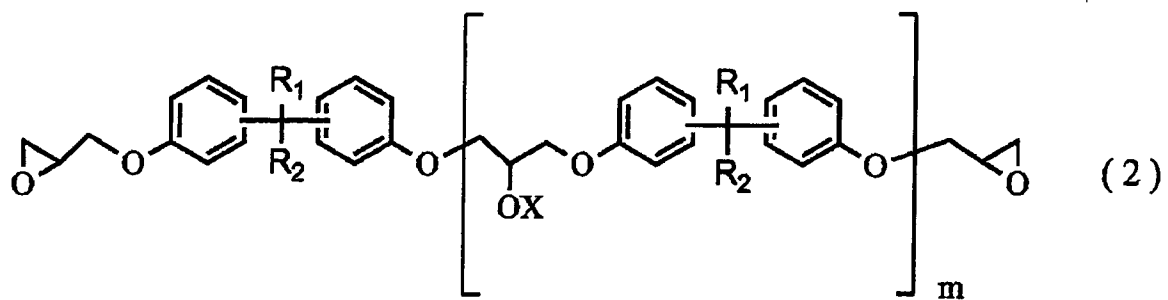
下述式（1）



所示酚衍生物與表鹵代醇之反應而得之環氧樹脂（a）、及

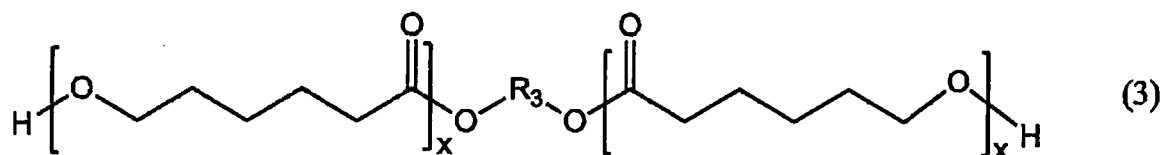
下述式（2）

【化2】



(式中， $m$  表示平均值， $2 \sim 30$  的範圍之實數； $R_1$  及  $R_2$  各獨立表示氫原子、碳數  $1 \sim 4$  的烷基或三氟甲基； $X$  各獨立表示氫原子或縮水甘油基，複數存在之  $X$  的至少 1 個為縮水甘油基) 所示環氧樹脂 (b)，且該 (B) 多元醇化合物為含有下述式 (3)

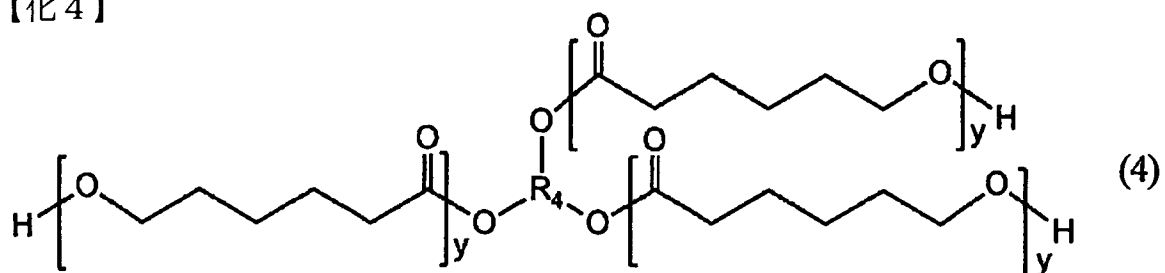
【化3】



(式中， $x$  表示平均值， $1 \sim 15$  的範圍之實數； $R_3$  表示於碳鏈內部含有至少 1 個醚鍵之 2 價脂肪族烴基) 所示聚酯多元醇、及/或

下述式 (4)

【化4】



(式中， $y$  表示平均值， $1\sim 6$  的範圍之實數； $R_4$  表示於碳鏈內部含有至少 1 個醚鍵之 3 價脂肪族烴基) 所示聚酯多元醇之感光性樹脂組成物。

[2]如上述[1]項所記載的感光性樹脂組成物，其中 (B) 多元醇化合物之配合比率對於 (A) 環氧樹脂的質量而言為  $1\sim 30$  質量%。

[3]如上述[1]項所記載的感光性樹脂組成物，其中 (C) 光陽離子聚合引發劑之配合比率對於 (A) 環氧樹脂及 (B) 多元醇化合物之合計質量而言為  $0.1\sim 15$  質量%。

[4]如上述[1]項所記載的感光性樹脂組成物，其中 (D) 含有環氧基之矽烷化合物為含有環氧基之烷氧基矽烷化合物。

[5]如上述[1]項所記載的感光性樹脂組成物，其中 (D) 含有環氧基之矽烷化合物之配合比率對於 (A) 環氧樹脂、(B) 多元醇化合物及 (C) 光陽離子聚合引發劑之合計質量而言為  $1\sim 15$  質量%。

[6]如上述[1]項所記載的感光性樹脂組成物，其中進一步含有 (E) 溶劑。

[7]如上述[6]項所記載的感光性樹脂組成物，其中 (E) 溶劑的配合比率對於含有 (E) 溶劑之感光性樹脂組成物的合計質量而言為  $5\sim 95$  質量%。

[8]一種硬化物，其特徵為如上述[1]~[7]項中任一項

所記載的感光性樹脂組成物者。

[9]一種光阻層合體，其特徵為將如上述[1]~[7]項中任一項所記載的感光性樹脂組成物以 2 個基材夾住而得者。

[10]一種乾薄膜光阻的硬化物，其特徵為由如上述[9]項所記載的光阻層合體所得者。

〔發明之效果〕

[0011] 本發明的感光性樹脂組成物為在微影術可形成微細且垂直之側壁形狀的圖型，該硬化物具有優良高解像度、低應力、耐濕熱性之特性。藉此，使用本發明的感光性樹脂組成物時，在半導體或 MEMS・微機械的應用領域中，特別可得到具備 MEMS 封裝、半導體封裝、微反應器形成零件所必要之特性的永久光阻及硬化物。

〔實施發明之形態〕

[0012] 以下對本發明做說明。

本發明的感光性樹脂組成物所含之 (A) 環氧樹脂為含有藉由上述式 (1) 所示酚衍生物與表鹵代醇之反應而得的環氧樹脂 (a)、及上述式 (2) 所示環氧樹脂 (b) 之兩者。其中，環氧樹脂 (a) 為使用於本發明的感光性樹脂組成物時，賦予藉由微影術加工所得之硬化物 (圖型) 的垂直側壁形狀以及微細解像度者。環氧樹脂 (a) 係可由使用式 (1) 所示酚衍生物與表鹵代醇，藉由過去

公知環氧樹脂之合成方法而得。

[0013] 作為環氧樹脂 (a) 之一般合成方法，例如於溶解式 (1) 所示酚衍生物及表鹵代醇所得之溶解於溶劑的混合溶液中，添加氫氧化鈉等鹼類，升溫至反應溫度進行加成反應及閉環反應後，重複進行反應液之水洗、分離及水層除去，最後由油層餾去溶劑之方法可舉出。表鹵代醇之鹵素可選自 F、Cl、Br 及 I，但典型為 Cl 或 Br。式 (1) 所示酚衍生物與表鹵代醇之反應為，對於酚衍生物 1 莫耳 (相當於羥基 3 莫耳)，表鹵代醇一般為 0.3~30 莫耳，較佳為 1~20 莫耳，更佳為 3~15 莫耳用下進行。環氧樹脂 (a) 係由上述反應所得者，故一般可作為複數種生成物之混合物存在。

[0014] 藉由使用於前述合成反應之式 (1) 所示酚衍生物與表鹵代醇之使用比率，得知可得到與環氧樹脂 (a) 中之主成分相異的環氧樹脂 (a)。例如對於酚衍生物之酚性羥基使用過剩量表鹵代醇時，得到將式 (1) 中的 3 個酚性羥基皆被環氧化之 3 官能環氧樹脂作為主成分之環氧樹脂 (a)。對於酚性羥基之表鹵代醇的使用量變少時，會造成複數酚衍生物之酚性羥基介著表鹵代醇而結合，剩下酚性羥基經環氧化之分子量較大的多官能環氧樹脂含有率之增加。

[0015] 作為得到將如此多聚物之環氧樹脂作為主成分的環氧樹脂 (a) 之方法，除以前述酚衍生物與表鹵代醇之使用比率進行控制的方法以外，亦可舉出環氧樹脂

(a) 進一步與酚衍生物進行反應之方法。以該方法所得之環氧樹脂 (a) 亦包含於本發明之感光性樹脂組成物所含的環氧樹脂 (a) 之範疇。

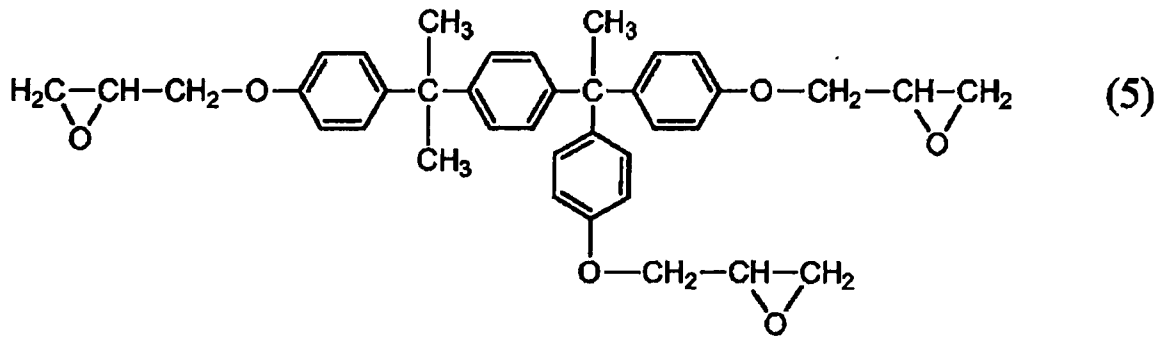
[0016] 作為含有本發明之樹脂組成物的環氧樹脂 (a)，僅為藉由式 (1) 所示酚衍生物與表鹵代醇之反應所得之環氧樹脂，亦可使用含有將酚衍生物之單體的環氧樹脂或酚衍生物之多聚物的環氧樹脂中任一作為主成分之環氧樹脂 (a)。由環氧樹脂 (a) 之溶劑溶解性優良，或軟化點較低而較容易處理之觀點來看，以酚衍生物之單體的環氧樹脂、酚衍生物之 2 量體的環氧樹脂 (式 (1) 所示酚衍生物 2 個為具有介著表鹵代醇而結合之結構的環氧樹脂) 或酚衍生物的 3 量體之環氧樹脂 (式 (1) 所示酚衍生物 3 個為具有介著表鹵代醇而結合之結構的環氧樹脂) 中任一者作為主成分之環氧樹脂 (a) 為佳。酚衍生物之單體的環氧樹脂或酚衍生物之 2 量體的環氧樹脂作為主成分之環氧樹脂 (a) 為較佳。

[0017] 且，本案中所謂「主成分」表示，環氧樹脂 (a) 所含有之單體的環氧樹脂及/或多聚物的環氧樹脂之複數種環氧樹脂中，含有量最多之環氧樹脂成分。

[0018] 式 (1) 所示酚衍生物之單體的環氧樹脂 (a) 之具體結構如下述式 (5) 所示。

[0019]

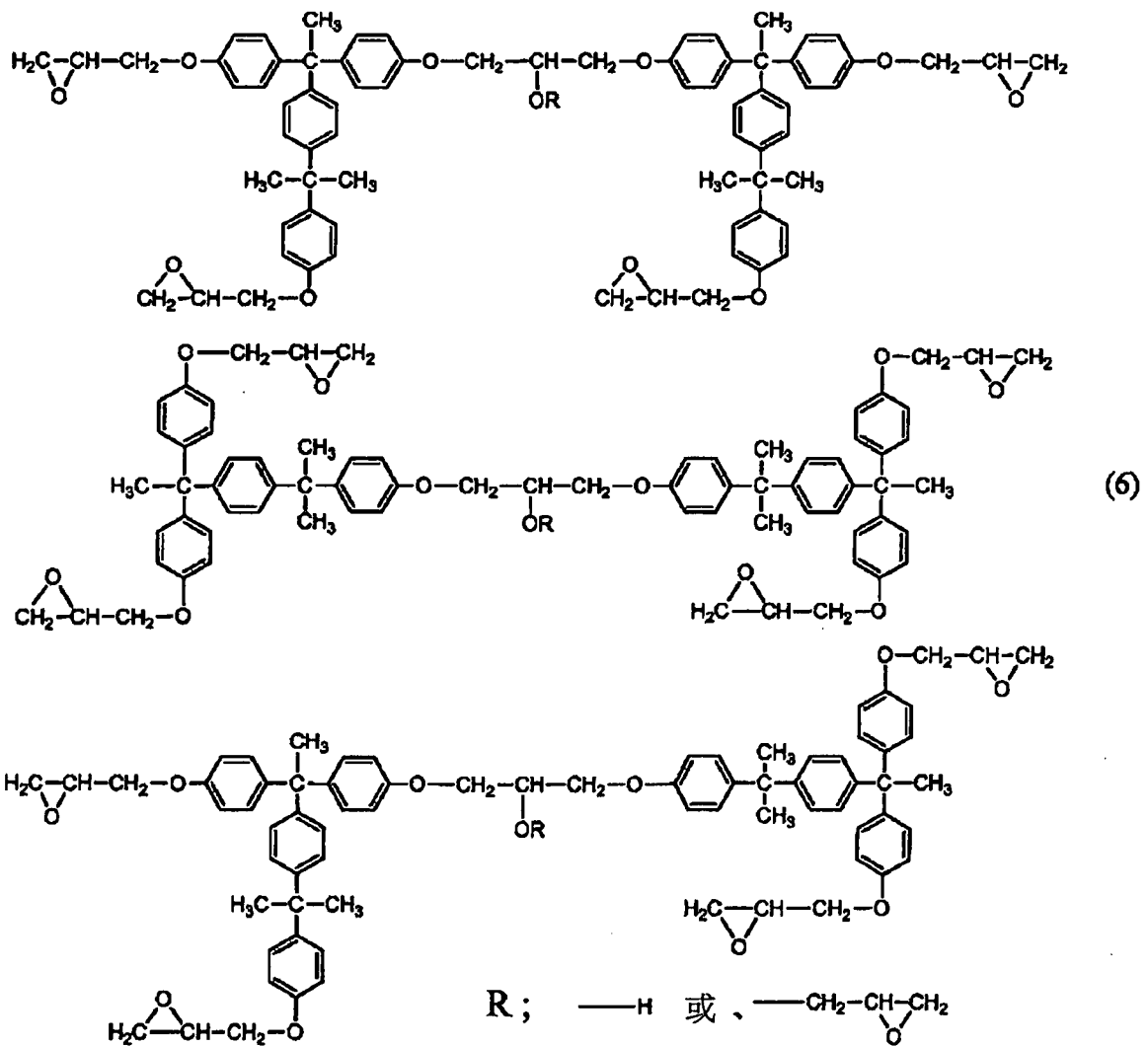
【化5】



[0020] 式(1)所示酚衍生物的二量體之環氧樹脂(a)的具體結構如下述式(6)所示。

[0021]

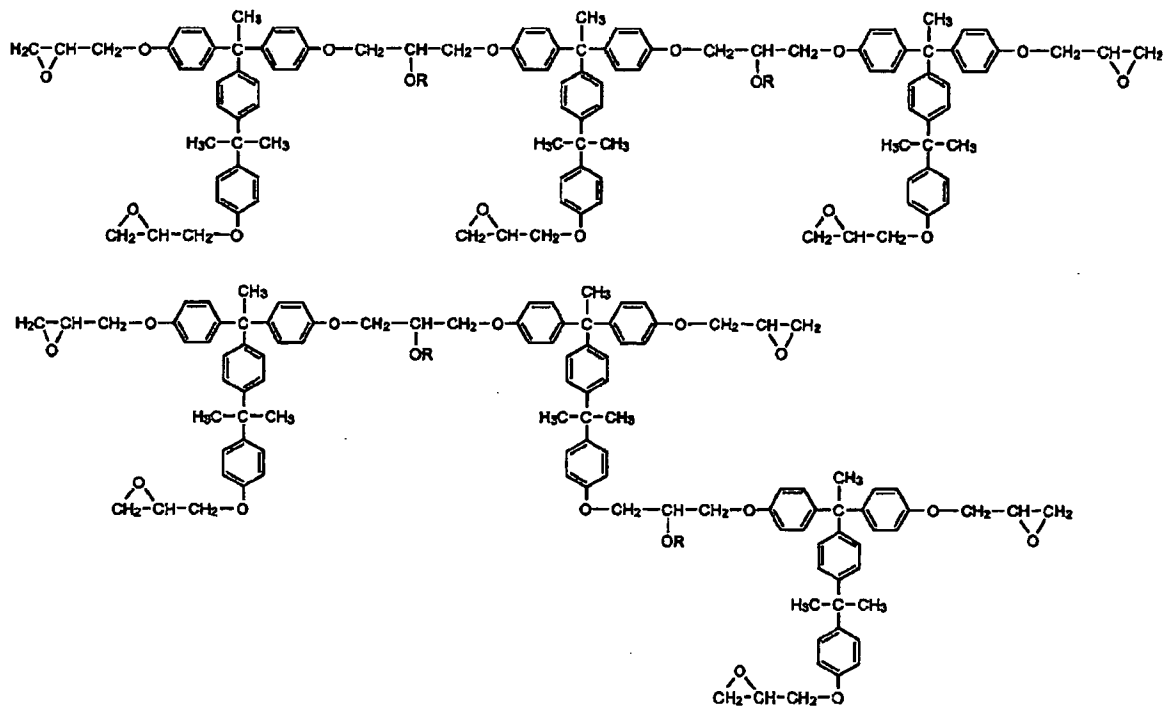
【化6】



[0022] 式(1)所示酚衍生物的三量體之環氧樹脂  
(a)的具體結構如下述式(7)所示。

[0023]

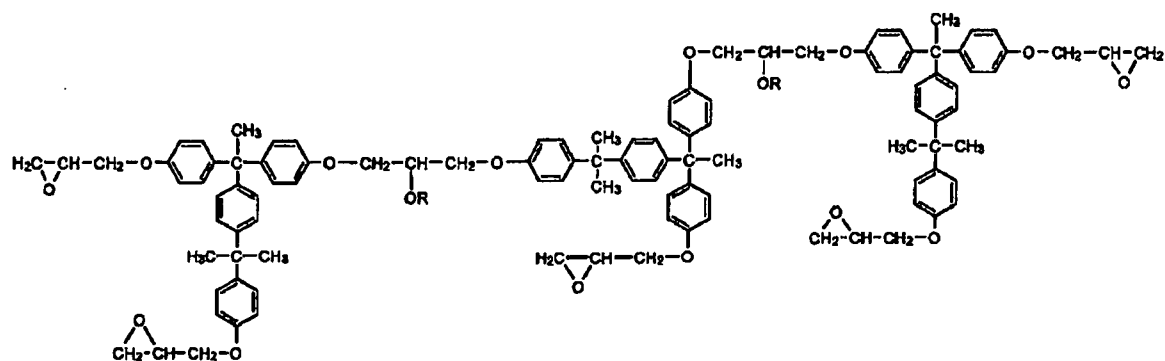
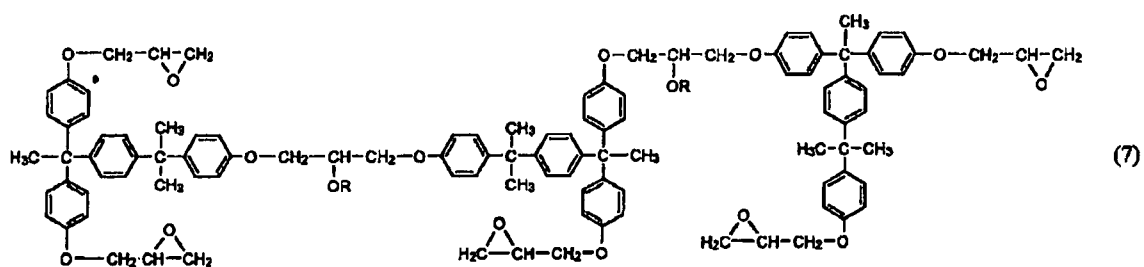
【化7】



[0024]

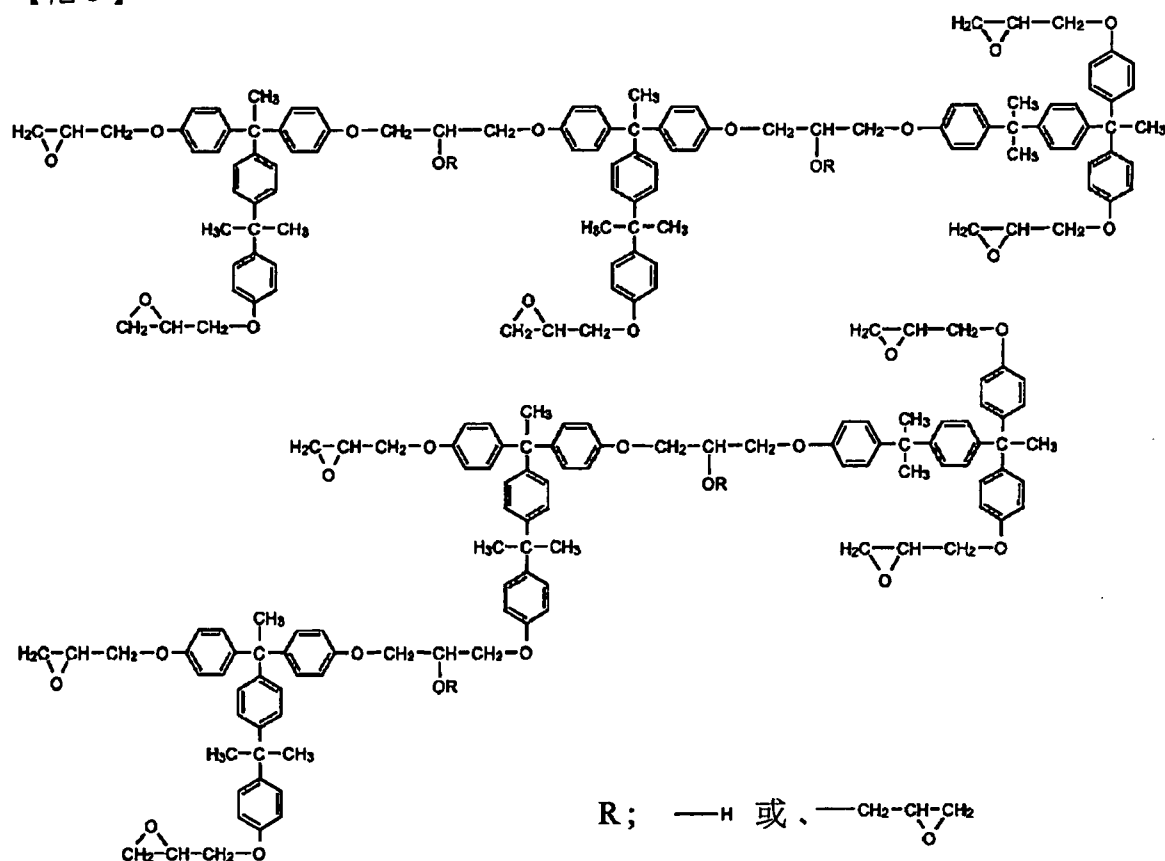


## 【化 8】



[0025]

## 【化 9】

R; —H 或、—CH<sub>2</sub>—CH(O)—CH<sub>2</sub>—

[0026] 作為環氧樹脂 (a)，具有 500~12000 的範圍之重量平均分子量者為佳，具有 500~9000 的範圍之重量平均分子量者較佳。作為該較佳具體例，可舉出 NC-6300H (商品名，日本化藥股份有限公司製之環氧基當量 220~240g/eq.，軟化點 60~85℃)。且，本案中之重量平均分子量為依據 GPC 之測定結果以聚苯乙烯換算所算出之值，環氧基當量為依據 JIS K-7236 所測定之值，又軟化點為依據 JIS K-7234 進行測定之值。

[0027] 環氧樹脂 (b) 為使用本發明之感光性樹脂組成物，於藉由微影術加工所得之硬化物 (圖型) 中賦予解像度以及可撓性者。藉由環氧樹脂 (b) 之這些特性提高的結果為提高該硬化物之濕熱密著性。環氧樹脂 (b) 係可由雙酚類與環氧氯丙烷之聚縮合物所具有的醇性羥基之一部分進一步與環氧氯丙烷進行反應而得。作為該具體例，可舉出 NER-7604、NER-7403 及 NER-1302 (皆為商品名，日本化藥股份有限公司製) 等。對於表示環氧樹脂 (b) 之式 (2)，所謂  $m$  之平均值為，構成反應生成物之複數化合物的平均值而言。環氧樹脂 (b) 之環氧基當量以 250~400g/eq. 為佳，又該軟化點以 60~85℃ 為佳。

[0028] 本發明的感光性樹脂組成物中，對於環氧樹脂 (a) 之質量而言，環氧樹脂 (b) 一般使用 2~4900 質量%，以 5~100 質量% 為佳，較佳為使用 10~70 質量%。對於環氧樹脂 (a) 之質量的環氧樹脂 (b) 之使用率為 4900 質量% 以下時，使感光圖像圖型呈現垂直側壁形

狀變的容易，可抑制圖型略帶圓形。又，對於環氧樹脂（a）之質量而言，環氧樹脂（b）的使用率為 2 質量%以上時，可有效果地防止感光圖像圖型表面產生龜裂。

[0029] 本發明的感光性樹脂組成物所含有之（A）環氧樹脂中，可併用前述環氧樹脂（a）及環氧樹脂（b）以外之環氧樹脂。可併用之環氧樹脂並無特別限定，該配合比率亦以不損害本發明之效果範圍即可，並無特別限定。但，於（A）環氧樹脂之範疇中，未包含含有環氧基之矽烷化合物（作為成分（D）之規定）。

[0030] 本發明的感光性樹脂組成物所含有之（B）多元醇化合物為含有上述式（3）及/或上述式（4）所示聚酯多元醇。式（3）及式（4）所示聚酯多元醇中皆可以單數種或複數種的混合物形態下使用。（B）多元醇化合物在強酸觸媒影響下含有與（A）環氧樹脂中之環氧基進行反應的羥基，作為反應性稀釋劑作用。特別藉由使用式（3）及/或式（4）所示聚己內酯多元醇時，塗佈樹脂組成物後，視必要乾燥溶劑分所得之乾燥塗膜會軟化。因此，在微影術加工時中之曝光硬化、顯像、及熱硬化步驟時要迴避應力之引發，使其減低收縮，可防止感光圖像之龜裂。又，作為將感光性樹脂組成物的乾燥塗膜以基材夾持的光阻層合體（乾薄膜）使用時，將光阻層合體於塑質製圓筒以長輓方式捲取時，亦可得到光阻層合體上不容易引起龜裂之效果。

[0031] 式（3）中， $x$  表示平均值，1~15 的範圍之

實數，較佳為 1~10 的範圍之實數。且，其中所謂平均值表示式 (3) 中所記載的 2 個  $x$  之平均值，例如一方  $x$  為 4，另一方的  $x$  為 6 時，平均值  $x$  為 5。

[0032] 式 (3) 中， $R_3$  表示於碳鏈之內部至少可含有 1 個醚鍵之 2 價脂肪族烴基。所謂  $R_3$  所示脂肪族烴基一般為碳數 1~15 的直鏈或支鏈之 2 價脂肪族烴基，以碳數 1~10 的直鏈或支鏈之 2 價脂肪族烴基為佳，較佳為碳數 2~8 之 2 價直鏈或支鏈的脂肪族烴基。作為該具體例，可舉出伸甲基、伸乙基、伸丙基、伸丁基、伸戊基等直鏈脂肪族烴基，或於前述的直鏈脂肪族烴基上，作為側鏈結合烷基之支鏈脂肪族烴基。

[0033] 又，作為於碳鏈內部含至少 1 個醚鍵之 2 價脂肪族烴基（複數脂肪族烴部分介著氧原子連結之基）的具體例，可舉出伸甲基與伸乙基介著氧原子結合之連結基。該連結基中之氧原子數（醚鍵數）並無特別限定，例如於由前述伸甲基與氧原子與伸乙基所成的連結基，進一步含有氧原子與伸乙基所結合之連結基亦含於  $R_3$  之定義。於碳鏈的內部含有至少 1 個醚鍵之 2 價脂肪族烴基，較佳為具有上述範圍之碳數（但碳數 2 以上），直鏈彼此、支鏈彼此、直鏈與支鏈之組合皆可。又，該連結基亦可與複數脂肪族烴基之各碳數相異。且，該連結基中之氧原子數（醚鍵數）一般為 1~3 個，以 1~2 個為佳，1 個為較佳。

[0034] 式 (3) 所示聚酯多元醇為可由販賣製品得

到。作為該具體例，可舉出分子量為 530 且 OH 價為 210mgKOH/g 之「PLACCEL205」、分子量為 1000 且 OH 價為 110mgKOH/g 之「PLACCEL210」、分子量為 2000 且 OH 價為 56mgKOH/g 之「PLACCEL220」（皆為商品名，Daicel Chemical Industries 製），或分子量為 550 且 OH 價為 204mgKOH/g 之「Capa2054」、分子量為 1000 且 OH 價為 112mgKOH/g 之「Capa2100」、分子量為 2000 且 OH 價為 56mgKOH/g 之「Capa2200」（皆為商品名，Perstorp 製）。

[0035] 式（4）中， $y$  表示平均值，1~6 的範圍之實數，較佳為 1~4 的範圍之實數。且，其中所謂平均值為如式（4）中記載 3 個  $y$  之平均值，例如  $y$  各為 2、3 及 4 時，平均值  $y$  為 3。

[0036]  $R_4$  表示於碳鏈內部至少可含有 1 個醚鍵之 3 價脂肪族烴基。所謂  $R_4$  所示脂肪族烴基一般為碳數 1~15 之 3 價脂肪族烴基，較佳為碳數 1~10 之 3 價脂肪族烴基，更佳為碳數 2~8 之 3 價脂肪族烴基。這些脂肪族烴基中亦含有具有作為側鏈之烷基者。

[0037] 作為於碳鏈內部含有至少 1 個醚鍵之 3 價脂肪族烴基（複數脂肪族烴部分介著氧原子進行連結之基）的具體例，可舉出於次甲基的 1 個上伸甲基介著氧原子結合之連結基。於碳鏈內部含有至少 1 個醚鍵之 3 價脂肪族烴基，較佳為具有上述範圍之碳數（但碳數 2 以上）。對於於碳鏈內部含有至少 1 個醚鍵的 3 價脂肪族烴基，其他

事項依據 R<sub>3</sub> 所示於碳鏈內部含有至少 1 個醚鍵之 2 價脂肪族烴基的上述相關說明。

[0038] 式 (4) 所示聚酯多元醇可由販賣製品購得。作為該具體例，可舉出分子量為 530~550 且 OH 價為 310mgKOH/g 之「Capa3050」、分子量為 900 且 OH 價為 183mgKOH/g 之「Capa3091」、分子量為 2000 且 OH 價為 84mgKOH/g 之「Capa3201」（皆為商品名，Perstorp 製）或分子量為 530~550 且 OH 價為 310mgKOH/g 之「PLACCEL305」、分子量為 850 且 OH 價為 195mgKOH/g 之「PLACCEL308」、分子量為 1250 且 OH 價為 135mgKOH/g 之「PLACCEL312」、分子量為 2000 且 OH 價為 84mgKOH/g 之「PLACCEL320」（皆為商品名，Daicel Chemical Industries 製）。

[0039] 本發明的感光性樹脂組成物中之 (B) 多元醇化合物的配合比率對於 (A) 環氧樹脂之合計質量而言，一般為 1~30 質量%，較佳為 2~25 質量%。(B) 多元醇化合物之配合比率為 30 質量%以下時，可容易使感光圖像圖型呈垂直之側壁形狀，可抑制圖型略帶圓形。(B) 多元醇化合物的配合比率為 1 質量%以上時，可得到充分的稀釋效果或乾燥塗膜之軟化效果，可有效地防止於感光圖像圖型表面之龜裂產生。且，併用式 (3) 及式 (4) 所示聚酯多元醇時的兩者使用比率對於 (A) 環氧樹脂之 (B) 多元醇化合物的配合比率僅在上述範圍內即可，並無特別限定。

[0040] 本發明的含有感光性樹脂組成物之 (B) 多元醇化合物中可併用前述式 (3) 及式 (4) 所示多元醇化合物以外的多元醇化合物。可併用之多元醇化合物並無特別限定，又可併用之多元醇化合物之配合比率亦以不損害本發明之效果的範圍即可並無特別限定。

[0041] 本發明的含有感光性樹脂組成物之 (C) 光陽離子聚合引發劑為受到紫外線、遠紫外線、KrF 或 ArF 等準分子激光、X 線及電子線等放射線之照射而產生陽離子，該陽離子係成為聚合引發劑之化合物。

[0042] 作為 (C) 光陽離子聚合引發劑，可舉出芳香族碘鎗錯鹽或芳香族鎘錯鹽。其中作為芳香族碘鎗錯鹽之具體例，可舉出二苯基碘鎗肆 (五氟苯基) 硼酸鹽、二苯基碘鎗六氟磷酸鹽、二苯基碘鎗六氟磷酸鹽、二 (4-壬基苯基) 碘鎗六氟磷酸鹽、甲苯枯基碘鎗肆 (五氟苯基) 硼酸鹽 (Rhodia 製之商品名 RodoshiruPI2074)、二 (4-第三丁基) 碘鎗參 (三氟甲磺醯基) 甲烷化物 (BASF 公司製之商品名 CGI BBI-C1) 等。

[0043] 又，作為芳香族鎘錯鹽之具體例，可舉出含有 4-硫苯基二苯基鎘六氟磷酸鹽 (SAN-APRO 公司製之商品名 CPI-101A)、硫苯基二苯基鎘參 (五氟乙基) 三氟磷酸鹽 (SAN-APRO 公司製之商品名 CPI-210S)、4-{4-(2-氯苯甲醯基) 苯基硫} 苯基雙 (4-氟苯基) 鎘六氟磷酸鹽 (ADEKA 公司製之商品名 SP-172)、4-硫苯基二苯基鎘六氟磷酸鹽之芳香族鎘六氟磷酸鹽的混合物 (ACETO

Corporate USA 製之商品名 CPI-6976) 及三苯基鑿參 (三氟甲磺醯基) 甲烷化物 (BASF 公司製之商品名 CGI TPS-C1)、參[4-(4-乙醯基苯基)磺醯基苯基]鑿參 (三氟甲磺醯基) 甲基化物 (BASF 公司製之商品名 GSID 26-1)、參[4-(4-乙醯基苯基)磺醯基苯基]鑿肆 (2,3,4,5,6-五氟苯基) 硼酸鹽 (BASF 公司製之商品名 IrgacurePAG290) 等。

[0044] 這些光陽離子聚合引發劑中，對於感光圖像形成步驟，以垂直矩形加工性高，熱安定性高之芳香族鑿錯鹽為佳。以含有 4-{4-(2-氯苯甲醯基)苯基硫}苯基雙(4-氟苯基)鑿六氟磷酸鹽、4-硫苯基二苯基鑿六氟磷酸鹽之芳香族鑿六氟磷酸鹽的混合物、參[4-(4-乙醯基苯基)磺醯基苯基]鑿肆 (2,3,4,5,6-五氟苯基) 硼酸鹽為特佳。

[0045] 這些 (C) 光陽離子聚合引發劑可單獨或者併用 2 種以上。(C) 光陽離子聚合引發劑成分具有吸收光之作用。因此，厚膜 (例如 50 $\mu\text{m}$  以上) 的情況為，欲使經硬化時的光充分透過深部時，使用過剩但不會多量的 (C) 成分 (例如 15 質量%以下量) 為佳。另一方面，厚膜情況下，欲得到充分硬化速度，使用某程度量 (例如 3 質量%以上) 之 (C) 成分為佳。薄膜的情況為 (C) 成分在少量 (例如 1 質量%以上) 之添加下可充分發揮聚合開始性能。在薄膜之情況下，即使使用大量 (C) 成分，對深部之光透過性不會降低過大，但由經濟性 (防止使用高



價引發劑的必要性)之觀點來看,使用過剩但非大之量的(C)成分為佳。由這些觀點來看,並非特別被限定,本發明之感光性樹脂組成物中的(C)光陽離子聚合引發劑之配合比率對於(A)環氧樹脂成分與(B)多元醇化合物成分之合計質量而言,一般為0.1~15質量%,較佳為0.2~8質量%。但,(C)光陽離子聚合引發劑在波長300~380nm中之莫耳吸光係數較高時,必須配合使用感光性樹脂組成物時的膜厚,調整為適當配合量。

[0046] 本發明的感光性樹脂組成物所含之(D)含有環氧基之矽烷化合物對於使用本發明的組成物之步驟中,可提高與基材之密著性、及藉由本發明之組成物可提高形成多層結構時的層間接著性。且(D)含有環氧基之矽烷化合物不會阻礙本發明之感光性樹脂組成物的保存安定性。

[0047] 作為(D)含有環氧基之矽烷化合物的較佳具體例,可舉出含有環氧基之烷氧基矽烷化合物。含有環氧基之烷氧基矽烷化合物,可舉出3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷、3-環氧丙氧基丙基三乙氧基矽烷、2-(3,4-環氧環己基)乙基三甲氧基矽烷等。這些可單獨使用或組合2種以上使用。

[0048] 本發明的感光性樹脂組成物中,(D)含有環氧基之矽烷化合物的配合比率對於(A)環氧樹脂、(B)多元醇化合物及(C)光陽離子聚合引發劑之合計質量而言,一般為1~15質量%,較佳為3~10質量%。

[0049] 本發明的感光性樹脂組成物中，可使用降低樹脂組成物之黏度，使塗佈性提高之（E）溶劑。作為溶劑，其為一般使用於墨水或塗料等的有機溶劑，可溶解感光性樹脂組成物之各構成成分者，且僅不會引起與構成成分之化學反應者即可，使用上並無特限制。作為（E）溶劑之具體例，可舉出丙酮、乙基甲基酮、甲基異丁酮、環戊酮等酮類、甲苯、二甲苯、甲氧基苯等芳香族烴類、二丙二醇二甲醚及二丙二醇二乙醚、丙二醇單甲醚等甘醇醚類、乳酸乙酯、乙酸乙酯、乙酸丁酯、甲基-3-甲氧基丙酸酯、卡必醇乙酸酯、丙二醇單甲醚乙酸酯及 $\gamma$ -丁內酯等酯類、甲醇、乙醇等醇類、辛烷及癸烷等脂肪族烴、石油醚、石油石腦油、氫化石油石腦油及溶劑石腦油等石油系溶劑等。

[0050] 這些溶劑可單獨使用或混合 2 種以上使用。（E）溶劑為調整對基材進行塗佈時的膜厚或塗佈性為目的下所添加者。欲保持樹脂組成物之主成分的溶解性或各成分之揮發性、組成物之液黏度等為適當狀況時的（E）溶劑之使用量，於含有溶劑之感光性樹脂組成物中，一般為 95 質量%以下為佳。該使用量以 5~95 質量%為較佳，以 10~90 質量%為更佳。

[0051] 於本發明之感光性樹脂組成物中，進一步亦可使用吸收紫外線，將吸收之光能量供給於光陽離子聚合引發劑，特別供給於芳香族碘鎗錯鹽的增感劑。作為增感劑，例如以噻噸酮類、於第 9 位與第 10 位具有烷氧基之

蔥化合物（9,10-二烷氧基蔥衍生物）為佳。作為前述烷氧基，例如可舉出甲氧基、乙氧基、丙氧基及丁氧基等 C1 ~ C4 的烷氧基。9,10-二烷氧基蔥衍生物可進一步具有取代基。作為取代基，例如可舉出氟原子、氯原子、溴原子、碘原子等鹵素原子、C1 ~ C4 的烷基或磺酸烷基酯基、羧酸烷基酯基等。作為磺酸烷基酯基或羧酸烷基酯基中之烷基，可舉出 C1 ~ C4 之烷基。這些取代基之取代位置以第 2 位為佳。

[0052] 作為噻噸酮類之具體例，可舉出 2,4-二甲基噻噸酮、2,4-二乙基噻噸酮、2-氯噻噸酮、2-異丙基噻噸酮、2,4-二異丙基噻噸酮等。以 2,4-二乙基噻噸酮（日本化藥公司製之商品名 KAYACURE DETX-S）、2-異丙基噻噸酮為佳。

[0053] 作為 9,10-二烷氧基蔥衍生物，例如可舉出 9,10-二甲氧基蔥、9,10-二乙氧基蔥、9,10-二丙氧基蔥、9,10-二丁氧基蔥、9,10-二甲氧基-2-乙基蔥、9,10-二乙氧基-2-乙基蔥、9,10-二丙氧基-2-乙基蔥、9,10-二甲氧基-2-氯蔥、9,10-二甲氧基蔥-2-磺酸甲基酯、9,10-二乙氧基蔥-2-磺酸甲基酯、9,10-二甲氧基蔥-2-羧酸甲基酯等。

[0054] 這些增感劑可單獨或混合 2 種以上使用，以 2,4-二乙基噻噸酮及 9,10-二甲氧基-2-乙基蔥之使用最佳。增感劑欲可少量下發揮其效果，該使用比率對於（C）光陽離子聚合引發劑成分的質量而言，一般為 30 質量%以下，較佳為 20 質量%以下。

[0055] 於本發明的樹脂組成物中，欲減低因來自（C）光陽離子聚合引發劑的離子所造成的壞影響，視必要可添加離子捕捉劑。作為離子捕捉劑之具體例子，可舉出參甲氧基鋁、參乙氧基鋁、參異丙氧基鋁、異丙氧基二乙氧基鋁及參丁氧基鋁等烷氧基鋁、參苯氧基鋁及參對甲基苯氧基鋁等苯氧基鋁、參乙醯氧基鋁、參硬脂醯鋁、參丁醯鋁、參丙醯鋁、參乙醯基乙醯鋁、參三氟乙醯基乙醯鋁、參乙基乙醯乙醯鋁、二乙醯基乙醯基二戊醯基甲醯基鋁及二異丙氧基（乙基乙醯乙醯）鋁等有機鋁化合物等。這些成分可單獨使用，或亦可組合 2 種以上使用。又，該配合量一般對於（A）環氧樹脂、（B）多元醇化合物及（C）光陽離子聚合引發劑之合計質量而言以 10 質量%以下為佳。

[0056] 於本發明的感光性樹脂組成物中，視必要可使用熱可塑性樹脂、著色劑、增黏劑、消泡劑、塗平劑等各種添加劑。作為熱可塑性樹脂，例如可舉出聚醚砜、聚苯乙烯、聚碳酸酯等。作為著色劑，例如可舉出酞菁藍、酞菁綠、碘綠、結晶紫、氧化鈦、碳黑、焦黑色、蔥醌紅、喹吡啶酮紅、二酮吡咯並吡咯紅等。這些添加劑之使用量除溶劑以外的本發明的感光性樹脂組成物中，例如各為 0 質量%以上 30 質量%以下為佳。然而，這些使用量可配合該使用目的及硬化膜之要求功能而做適宜增減。

[0057] 作為增黏劑，例如可舉出 Orben、Benton、蒙脫石等。作為消泡劑，例如可舉出矽系、氟烷基系及高分

子系等消泡劑。這些添加劑之使用量，除溶劑以外的本發明之感光性樹脂組成物中，例如各為 0 質量%以上 10 質量%以下為佳。然而，這些使用量可依據該使用目的及塗佈品質做適宜增減。

[0058] 於本發明的感光性樹脂組成物中，可進一步使用例如硫酸鋇、鈦酸鋇、氧化矽、無定形二氧化矽、滑石、黏土、碳酸鎂、碳酸鈣、氧化鋁、氫氧化鋁、蒙脫石、雲母粉末等任意無機填充劑。無機填充劑的使用量一般為對於除溶劑以外的本發明之感光性樹脂組成物的質量而言以 0 質量以上 60 質量%以下為佳。然而，該使用量可依據使用目的及硬化膜之要求功能做適宜增減。同樣地亦可將聚甲基甲基丙烯酸酯、橡膠、氟聚合物、聚胺基甲酸酯粉末等有機填充劑填入本發明的感光性樹脂組成物中。

[0059] 本發明之感光性樹脂組成物係將 (A) 環氧樹脂、(B) 多元醇化合物、(C) 光陽離子聚合引發劑、及 (D) 含有環氧基之矽烷化合物作為必須成分，視必要可將任意成分之 (E) 溶劑、增感劑、離子捕捉劑、熱可塑性樹脂、著色劑、增黏劑、消泡劑、塗平劑及無機填充劑等以一般方法進行混合、攪拌而調製。混合、攪拌時，可視必要使用分散器、均質機、3 根輥研磨機等分散機。又，在混合後，亦可進一步使用篩子、膜過濾器等施予過濾。

[0060] 對於由本發明的感光性樹脂組成物形成光阻

硬化膜之方法如以下說明。

本發明的感光性樹脂組成物欲對基板進行塗佈，較佳在添加溶劑之液狀形態下使用。可將以溶劑稀釋至所望黏度的本發明之感光性樹脂組成物計量分配於基板上，將該基板加速至一定轉動速度，且將轉動速度保持一定下，得到所望膜厚之步驟所成的旋塗法下進行塗佈。旋塗為欲控制膜厚時以種種轉動速度實施。作為另外方法，感光性樹脂組成物可使用輥塗佈、刮刀塗佈、插槽塗佈、浸漬塗佈、插槽塗佈、噴霧塗佈等其他塗佈方法對基板進行塗佈。

[0061] 塗佈後可進行乾燥烘烤，並可蒸發溶劑。乾燥烘烤條件可在形成光阻之半硬化乾燥塗膜下進行選擇。作為典型條件，使用表面平滑之加熱板，將塗膜與該表面接觸或接近接觸之狀態下，配合塗膜厚度或溶劑揮發性、以及基板之熱傳導性或基板厚度，可在 65℃ 進行 1~15 分鐘，繼續在 90~125℃ 進行 5~120 分鐘乾燥。作為另一方法，乾燥烘烤可在對流式烤箱內實施。其次，於乾燥之感光性樹脂組成物的塗膜上，通過所望掩模圖型所描繪的光罩，藉由自中壓或者超高壓水銀燈的近紫外波長 300~500nm 之光線進行曝光，介著藉由自同步輻射線源之 X 線放射線之能量線的照射或直接或者經製圖之曝光的電子束放射線之照射可形成感光圖像。可使用密著、接近或投影印刷。曝光後，可進行欲促進於塗膜中之曝光區域的酸觸媒作用所引起的聚合反應而進行曝光後烘烤。典型條件

爲，配合於加熱板上中之塗膜厚度以及基板熱傳導性或基板厚度，在 65℃ 進行 1~5 分鐘，再在 95℃ 進行 1~60 分鐘。

[0062] 其次，欲溶解除去未曝光部分，配合塗膜厚度、及顯像液溶劑之溶劑力價，典型爲可浸漬於有機溶劑顯像液中 2~30 分鐘。進一步沖洗藉由塗佈沖洗溶劑之經顯像的圖像，可除去附著於硬化膜之顯像液。附著之顯像液中含有溶解之光阻成分，經乾燥後於感光圖像上成爲殘渣而容易引起污染，故除去附著之顯像液爲佳。浸漬法之情況爲，準備清淨顯像液槽，經由多段階進行顯像後，可防止殘渣附著。

[0063] 作爲另外方法，使用防爆型霧化用噴霧噴嘴、或防爆型微小蓮蓬頭噴霧噴嘴中任一種，可藉由噴霧進行顯像液溶劑。作爲其他顯像方法，進一步可使用槳法塗佈顯像液之方法。一般槳法爲含有於轉動工具架上放置顯像對象的基板，其次將形成沈澱於基板面積全體上的層或槳之足夠量的顯像液，於低速轉動之基板上計量分配，停止基板轉動，將所形成之顯像液槳在一定時間基板上靜置後，加速基板轉動，將使用過的顯像液進行轉動除去，減速至轉動停止。一般使用視必要重複數次該順序之方法直到得到明瞭感光圖像爲止。

[0064] 作爲適當顯像液，可舉出丙二醇單甲醚乙酸酯、 $\gamma$ -丁內酯、丙酮、環戊酮、二丙酮醇、四氫糠基醇、N-甲基吡咯烷酮、苯甲醚及乳酸乙酯，但未限定於此等。

以可良好地溶解未曝光部，且比較低成本之丙二醇單甲醚乙酸酯為特佳。

[0065] 作為適當沖洗液，可舉出任意上述顯像液溶劑、以及甲醇、乙醇、異丙醇及乙酸 n-丁酯。其中，可快速洗淨且可急速乾燥之丙酮、乙醇及異丙醇為特佳。

[0066] 作為沖洗步驟後，硬化膜製造之最後步驟，配合基板耐熱性，可在 130~200℃之溫度條件下施予加熱處理。藉由將膜進行熱硬化，得到滿足各特性之永久性硬化膜（光阻）。

[0067] 可使用之基板材料中含有包含矽、二氧化矽、鈦、鈦酸鋰、氮化矽、礬土、玻璃、玻璃-陶瓷、砷化鎵、磷化銦、銅、鋁、鎳、鐵、鋼、銅-矽合金、銦-錫氧化物被覆玻璃、聚醯亞胺及聚酯等有機薄膜、金屬、半導體、及絕緣材料之製圖區域的任意基板等，但未限定於此等。

[0068] 本發明的感光性樹脂組成物可使用以 2 種基材夾持而作為光阻層合體者。例如於基礎薄膜（基材）上，使用輥式塗佈機、模具塗佈機、刮刀塗佈機、棒式塗佈機、凹板塗佈機等將以溶劑稀釋的感光性樹脂組成物進行塗佈後，在設定為 45~100℃之乾燥爐中將溶劑除去，其次層合覆蓋薄膜（基材）等後可得到光阻層合體。此時，基礎薄膜上之光阻厚度可調整至 2~100 $\mu\text{m}$ 。作為基材之基礎薄膜及覆蓋薄膜，例如可使用聚酯、聚丙烯、聚乙烯、TAC、聚醯亞胺等薄膜。這些薄膜視必要可使用藉



由矽系離型處理劑或非矽系離型處理劑等進行離型處理之薄膜。使用如此光阻層合體時，例如剝開覆蓋薄膜，藉由手捲器、層壓機等，在溫度 40~100℃，壓力 0.05~2MPa 下轉印於基板上，與前述液狀之感光性樹脂組成物同樣地，進行曝光、曝光後烘烤、顯像、加熱處理即可。

[0069] 藉由本發明之光阻層合體，僅將感光性樹脂組成物以乾薄膜光阻之形態下使用，可省略對支持體或基板上之塗佈、及乾燥步驟。藉此，可更簡便地使用本發明的感光性樹脂組成物之微細圖型的形成可變的可能。

[0070] 將硬化膜使用於 MEMS 封裝、半導體封裝、及/或微反應器形成零件時，將本發明的感光性樹脂組成物塗佈於基板上並乾燥，形成第一層感光性樹脂塗膜，將該第一層進行曝光，再進行曝光後烘烤，進一步塗佈感光性樹脂組成物並乾燥，形成第二層感光性樹脂塗膜後，曝光該第二層，再進行曝光後烘烤。重複此步驟，在最後一次進行顯像、硬式烘烤處理後，可形成複雜之多層結構圖型。或者將第一層進行顯像，進行硬式烘烤後塗佈第二層並乾燥，介著光罩進行定位曝光，重複進行顯像、硬式烘烤後，可形成多層結構圖型。又，各感光性樹脂層之形成為可層合乾薄膜光阻而形成。

[0071] 且所謂「封裝」為欲保持基板、配線、元件等安定性，遮斷外面氣體之氣體、液體之浸入時所使用的封止方法或封止者。所謂本說明書中所記載之封裝為，欲封裝如 MEMS 之驅動部者或 SAW 裝置等振動子時所使用

的中空封裝，或欲防止半導體基板、印刷配線版、配線等劣化所進行的表面保護，或將欲使微反應器形成零件在頂板密閉時所使用的樹脂封止等。所謂「晶圓級封裝」為在晶圓狀態下進行保護膜形成、端子及配線加工、封裝，其後切出晶片成為個片化者，又將微細之微米或奈米流路或圓孔盤在晶圓內一次進行三次元加工的方法。

[0072] 藉由使用本發明之感光性樹脂組成物，在微影術可形成微細且垂直之側壁形狀圖型。該硬化物具有優良低應力、耐濕熱性之特性。依據本發明，可得到在滿足半導體或 MEMS・微機械的應用領域中，特別為於 MEMS 封裝、半導體封裝、微反應器形成零件上視為必要之特性的永久光阻及硬化物，在此等領域中極為有用。

## 【實施方式】

### [實施例]

[0073] 以下藉由實施例更詳細說明本發明。這些實施例僅為說明本發明之較佳情況的例示而已，本發明並未受到此等之限定。

### [0074]

實施例 1~6 及比較例 1~6

(感光性樹脂組成物溶液(液狀光阻)之調製)

依據表 1 所記載的配合量(單位為質量份(對於溶液以該成分之固體成分進行換算))，將(A)環氧樹脂、(B)多元醇化合物、(C)光陽離子聚合引發劑及

(D) 含有環氧基之矽烷化合物藉由環戊烷稀釋至濃度 65 質量%，以附有攪拌機之燒瓶在 60°C 進行 1 小時攪拌並混合溶解，冷卻後藉由孔徑 1.0 $\mu\text{m}$  之膜過濾器施予過濾，得到本發明及比較用之感光性樹脂組成物溶液（液狀光阻）。

[0075]

（感光性樹脂組成物之製圖）

將由實施例 1~6 及比較例 1~6 所得之各液狀光阻，於矽晶圓上以旋轉塗佈機進行塗佈後，藉由 95°C 之加熱板進行 10 分鐘預烘烤，得到塗佈後乾燥膜厚為 25 $\mu\text{m}$  之感光性樹脂組成物層。其後，將晶圓端面的塗膜溢出部分經溶解除去並乾燥後，使用 i 線曝光裝置（光罩對準：Ushio 電機公司製），介著附有解像度評估用灰階之光罩，照射曝光量 500mJ/cm<sup>2</sup>（軟性接觸之 i 線）。繼續藉由 95°C 之加熱板進行 5 分鐘之曝光後烘烤（以下記載為「PEB」）。其次藉由 SU-8 Developer（商品名，Micro-Chem 公司製、丙二醇單甲醚乙酸酯主成分），在 23°C 進行 3 分鐘浸漬顯像，以異丙醇沖洗並經洗淨、乾燥後，得到於矽晶圓上進行硬化之樹脂圖型。

[0076]

（感光性樹脂組成物之感度、解像度、膜龜裂評估）

• 感度

對於前述製圖，將光罩轉印精度成最佳之曝光量作為最適曝光量，進行各感光性樹脂組成物之感度評估。最適

曝光量的值越小表示感度越高。結果如下述表 1 所示。

[0077]

• 解像度

對於各液狀光阻，於上述預烘烤、晶圓端面之塗膜溢出部分之溶解除去及乾燥的各步驟後，使用配置 1~100 $\mu\text{m}$  之線與間距及正圓形的孔圖型之光罩，照射各組成物之最適曝光量（軟性接觸之 i 線，參照表 1 之曝光量），在 95 $^{\circ}\text{C}$  之加熱板上進行 5 分鐘之 PEB。藉由 SU-8 Developer（商品名，Micro-Chem 公司製之丙二醇單甲醚乙酸酯主成分），在 23 $^{\circ}\text{C}$  進行 3 分鐘浸漬顯像，再以異丙醇沖洗洗淨後進行乾燥。解像為無殘渣及彎曲的垂直側壁形狀之光阻圖型中，測定密著於基板之最細圖型寬，而進行解像度之評估。結果如下述表 1 所示。

[0078]

• 膜龜裂評估

藉由光學顯微鏡觀察各液狀光阻所得之感光圖像圖型之膜表面上是否產生龜裂，進行膜之龜裂評估。評估基準為當完全無產生龜裂者以「○」表示，產生龜裂者以「x」表示。結果如下述表 1 所示。

[0079]

（感光性樹脂組成物的硬化物之濕熱密著性評估）

將實施例 1~6 及比較例 1~6 所得之各液狀光阻，於矽晶圓上使用旋轉塗佈機進行塗佈後，藉由 95 $^{\circ}\text{C}$  之加熱板進行 10 分鐘預烘烤，得到塗佈後之乾燥膜厚為 25 $\mu\text{m}$  之

感光性樹脂組成物層。其後，將晶圓端面的塗膜溢出的部分溶解除去並乾燥後，使用 i 線曝光裝置（光罩對準：Ushio 電機公司製），介著濕熱密著性評估用圖型光罩，照射各組成物之最適曝光量（軟性接觸之 i 線，參照表 1 之曝光量），在 95℃ 之加熱板上進行 5 分鐘之 PEB。藉由 SU-8 Developer（商品名，Micro-Chem 公司製之丙二醇單甲醚乙酸酯主成分），在 23℃ 進行 3 分鐘浸漬顯像，以異丙醇沖洗洗淨並乾燥後以 200℃ 的烤箱進行 60 分鐘硬式烘烤處理，得到於矽晶圓上硬化之樹脂圖型。切斷附有該樹脂圖型之晶圓，在 PTFE 製內筒型密閉容器中，浸漬於醇水溶液（組成：2,2'-氧基二乙醇 10 質量%、甘油 10 質量%、丙-2-醇 4 質量%、環氧乙烷改性炔二醇 0.5 質量%），作為濕熱試驗以壓力鍋試驗：PCT（121℃，50 小時）處理。將 PCT 前後之樹脂圖型的接著力，以剪切強度試驗機進行測定，無接著力劣化者以「○」表示，具有接著力劣化者以「x」表示，於 PCT 後有圖型浮出或剝離者以「xx」表示。結果如下述表 1 所示。

[0080]

表 1 感光性樹脂組成物的評估組成與評估結果

		實施例						比較例						
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	
環氧樹脂 (A)	(A-1)	80	80	77.5	80	80	80			77.5				
	(A-2)	15	15	12.5		15	15			12.5				
	(A-3)				15									
	(A-4)							100	90					
	(A-5)										95			
	(A-6)											55.6		
	(A-7)												100	
多元醇化合物 (B)	(B-1)	5		10					10			44.4		
	(B-2)		5											
	(B-3)				5						5			
	(B-4)					5								
	(B-5)						5							
	(B-6)									10				
光陽離子 聚合引發劑 (C)	(C-1)	4	4		3	4							2	
	(C-2)			5				5	5	5	5	2.8		
	(C-3)						1							
含有環氧基之矽烷 化合物 (D)	(D-1)	5	5	5	5	5			1	5	1.5		5	
	(D-2)						7							
最適曝光量 [mJ/cm <sup>2</sup> ]		150	150	150	150	150	150	150	150	300	450	200	300	
解像度 [μm]		5	5	8	5	5	5	5	20	70	15	100	10	
膜龜裂 ※1		○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	○	×
濕熱密著性 ※2		○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×	×	×

※1 ○：無產生龜裂、×：有龜裂

※2 ○：無接著力劣化、×：有接著力劣化、××：有浮出・剝離

[0081] 且，表 1 中之 (A-1) ~ (D-2) 各如以下所示。

(A-1)：NC-6300H (商品名，日本化藥公司製之環氧樹脂 (a)，環氧基當量 225g/eq.)

(A-2)：NER-7604 (商品名，日本化藥公司製之式 (2) 中之 R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 為氫原子，m=6 之環氧樹脂 (b)，環氧基當量 330g/eq.)

(A-3)：NER-7403 (商品名，日本化藥公司製之式 (2) 中之 R<sub>1</sub> 及 R<sub>2</sub> 為氫原子，m=4 之環氧樹脂 (b)，環氧基當量 250g/eq.)

(A-4)：EPON SU-8 (商品名，Momentive 公司製

之雙酚 A 清漆型環氧樹脂，環氧基當量 213g/eq.)

( A-5 ) : EOCN-1020 ( 商品名，日本化藥公司製之 o-甲酚清漆型環氧樹脂，環氧基當量 197g/eq.)

( A-6 ) : ERL-4221 ( 商品名，Polysciences 公司製之脂環式環氧樹脂，環氧基當量 126g/eq.)

( A-7 ) : EHPE-3150 ( 商品名，Daicel Chemical Industries 製之脂環式環氧樹脂，環氧基當量 180g/eq.)

( B-1 ) : Capa3050 ( 商品名，Perstorp 製之式 ( 4 ) 中之 y 為 1~2，R<sub>4</sub> 為碳數 6 的 3 價脂肪族烴基之三官能多元醇，分子量 540，OH 當量 310mgKOH/g)

( B-2 ) : PLACCEL308 ( 商品名，Daicel Chemical Industries 製之式 ( 4 ) 中之 y 為 2~3，R<sub>4</sub> 為碳數 6 之 3 價脂肪族烴基的三官能多元醇，分子量 850，OH 當量 195mgKOH/g)

( B-3 ) : PLACCEL312 ( 商品名，Daicel Chemical Industries 製之式 ( 4 ) 中之 y 為 3~4，R<sub>4</sub> 為碳數 6 的 3 價脂肪族烴基之三官能多元醇，分子量 1250，OH 當量 135mgKOH/g)

( B-4 ) : PLACCEL205 ( 商品名，Daicel Chemical Industries 製之式 ( 3 ) 中之 x 為 1~3，R<sub>3</sub> 為碳數 4~6 之 2 價脂肪族烴基的二官能多元醇，分子量 530，OH 當量 210mgKOH/g)

( B-5 ) : PLACCEL220 ( 商品名，Daicel Chemical Industries 製之式 ( 3 ) 中之 x 為 8~9，R<sub>3</sub> 為碳數 5 之 2

價脂肪族烴基的二官能多元醇，分子量 2000，OH 當量 56mgKOH/g)

( B-6 ) : PEG1000 ( 聚乙二醇，平均分子量 1000，OH 當量 110mgKOH/g)

( C-1 ) : SP-172 ( 商品名，ADEKA 公司製之 50wt% 碳酸丙烯溶液，但表中所記載之配合量係以固體成分值表示 )

( C-2 ) : CPI-6976 ( 商品名，ACETO 公司製之 50wt% 碳酸丙烯溶液，但表中所記載之配合量係以固體成分值表示 )

( C-3 ) : Irgacure PAG290 ( 商品名，BASF 公司製 )

( D-1 ) : 3-環氧丙氧基丙基三甲氧基矽烷

( D-2 ) : 3-環氧丙氧基丙基甲基二甲氧基矽烷

[0082]

實施例 7 ( 由本發明的感光性樹脂組成物所成之光阻層合體的作成 )

表 1 的實施例 1 之配合組成比中，進一步追加乙二醇二甲醚，以附有攪拌機之燒瓶在 60°C 攪拌 1 小時混合溶解，稀釋至在 25°C 中之溶液黏度成爲 3Pa·s，冷卻後施予孔徑 1.0 $\mu$ m 之膜過濾，得到感光性樹脂組成物之乾薄膜用漆。將此漆均勻塗佈於基礎薄膜 ( 聚丙烯製之三菱樹脂公司製之膜厚 38 $\mu$ m ) 上，藉由溫風對流乾燥機在 65°C 進行 5 分鐘及在 80°C 進行 15 分鐘之乾燥後，於露出面上層



合覆蓋薄膜（聚丙稀製之三菱樹脂公司製膜厚  $38\mu\text{m}$ ），得到夾持膜厚  $25\mu\text{m}$  之乾薄膜光阻而成之光阻層合體（感光性樹脂組成物層合體）。

[0083]

（乾薄膜光阻之製圖）

自前述所得之感光性樹脂組成物的光阻層合體剝離覆蓋薄膜，以溫度  $70^{\circ}\text{C}$ ，空氣壓力  $0.2\text{MPa}$ ，速度  $0.5\text{m}/\text{分鐘}$  下層合於矽晶圓上後，剝離基礎薄膜，得到  $25\mu\text{m}$  之感光性樹脂組成物層（乾薄膜光阻）。於該感光性樹脂組成物層使用  $i$  線曝光裝置（光罩對準：Ushio 電機公司製）進行接觸曝光。其後，在  $95^{\circ}\text{C}$  加熱板進行 5 分鐘之 PEB，藉由 SU-8 Developer（商品名，Micro-Chem 公司製之丙二醇單甲醚乙酸酯主成分）在  $23^{\circ}\text{C}$  進行 3 分鐘浸漬顯像，以異丙醇沖洗洗淨並乾燥，得到於基板上經硬化之樹脂圖型。以最適曝光量  $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ ，得到無殘渣及龜裂之具有細線密著圖型寬為  $5\mu\text{m}$  之垂直側壁的硬化物。

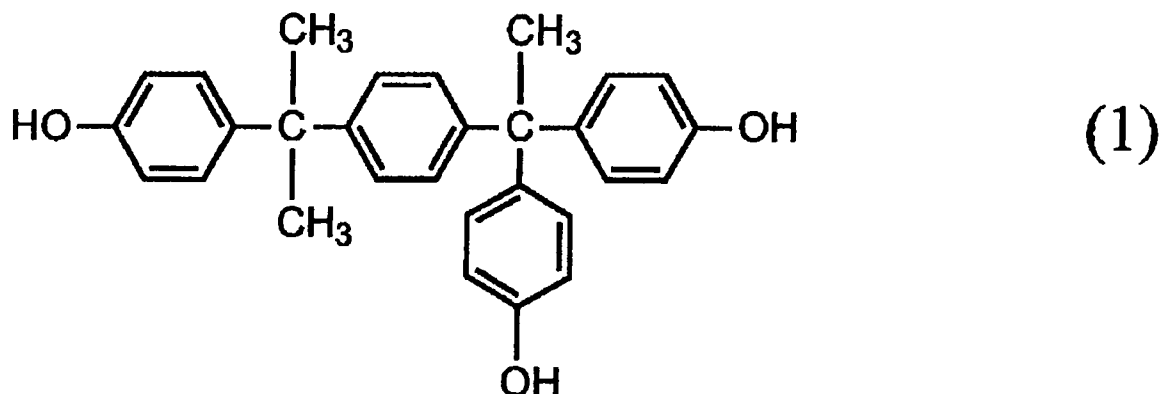
〔產業上可利用性〕

[0084] 本發明的感光性樹脂組成物為藉由微影術手法可形成微細且呈垂直之側壁形狀圖型。該硬化物具有優良的低應力、耐濕熱性之特性。依據本發明可得到在半導體或 MEMS・微機械應用領域中，特別具備 MEMS 封裝、半導體封裝、微反應器形成零件中所必要之特性的永久光阻及硬化物。

## 申請專利範圍

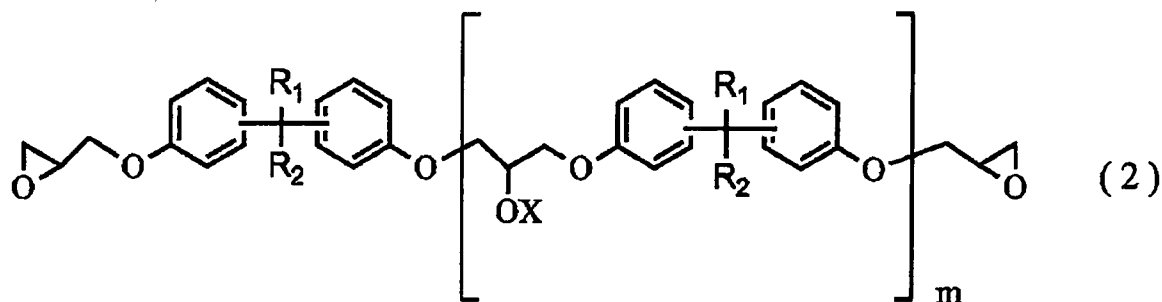
1. 一種感光性樹脂組成物，其特徵為含有 (A) 環氧樹脂、(B) 多元醇化合物、(C) 光陽離子聚合引發劑及 (D) 含有環氧基之矽烷化合物；該 (A) 環氧樹脂為含有藉由下述式 (1)

【化 1】



所示酚衍生物與表鹵代醇之反應所得之環氧樹脂 (a)、及下述式 (2)

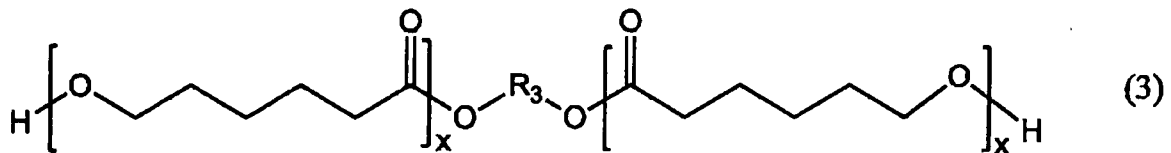
【化 2】



(式中， $m$  表示平均值，2~30 的範圍之實數； $R_1$  及  $R_2$  各獨立表示氫原子、碳數 1~4 的烷基或三氟甲基； $X$  各獨立表示氫原子或縮水甘油基，複數存在之  $X$  的至少 1

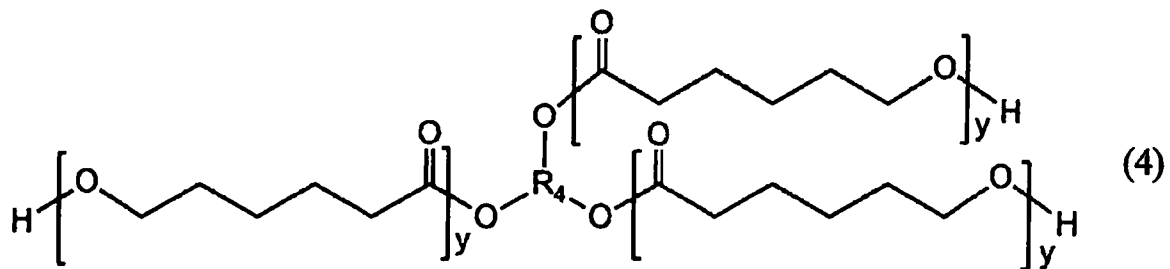
個為縮水甘油基)所示環氧樹脂(b),且該(B)多元醇化合物為含有下述式(3)

【化3】



(式中, x 表示平均值, 1~15 的範圍之實數; R<sub>3</sub> 表示於碳鏈內部可含有至少 1 個醚鍵之 2 價脂肪族烴基) 所示聚酯多元醇、及/或下述式(4)

【化4】



(式中, y 表示平均值, 1~6 的範圍之實數; R<sub>4</sub> 表示於碳鏈內部可含有至少 1 個醚鍵之 3 價脂肪族烴基) 所示聚酯多元醇。

2. 如請求項 1 之感光性樹脂組成物, 其中(B)多元醇化合物之配合比率對於(A)環氧樹脂的質量為 1~30 質量%。

3. 如請求項 1 之感光性樹脂組成物, 其中(C)光陽離子聚合引發劑之配合比率對於(A)環氧樹脂及(B)

多元醇化合物之合計質量而言為 0.1~15 質量%。

4. 如請求項 1 之感光性樹脂組成物，其中 (D) 含有環氧基之矽烷化合物為含有環氧基之烷氧基矽烷化合物。

5. 如請求項 1 之感光性樹脂組成物，其中 (D) 含有環氧基之矽烷化合物之配合比率對於 (A) 環氧樹脂、(B) 多元醇化合物及 (C) 光陽離子聚合引發劑之合計質量而言為 1~15 質量%。

6. 如請求項 1 之感光性樹脂組成物，其中進一步含有 (E) 溶劑。

7. 如請求項 6 之感光性樹脂組成物，其中 (E) 溶劑的配合比率為對於含有 (E) 溶劑之感光性樹脂組成物的合計質量而言為 5~95 質量%。

8. 一種硬化物，其特徵為如請求項 1 至 7 中任一項之感光性樹脂組成物的硬化物。

9. 一種光阻層合體，其特徵為將如請求項 1 至 7 中任一項之感光性樹脂組成物以 2 個基材夾持所得者。

10. 一種乾薄膜光阻硬化物，其特徵為由如請求項 9 之的光阻層合體所得者。