

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4765974号
(P4765974)

(45) 発行日 平成23年9月7日(2011.9.7)

(24) 登録日 平成23年6月24日(2011.6.24)

| | | | |
|-----------------------------|------|-------|-------|
| (51) Int.Cl. | F 1 | | |
| G03F 7/033 (2006.01) | G03F | 7/033 | |
| G03F 7/029 (2006.01) | G03F | 7/029 | |
| G03F 7/004 (2006.01) | G03F | 7/004 | 5 1 2 |
| H05K 3/18 (2006.01) | H05K | 3/18 | D |

請求項の数 9 (全 23 頁)

| | | | |
|--------------|-------------------------------|-----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願2007-81862 (P2007-81862) | (73) 特許権者 | 000004178 J S R株式会社 東京都港区東新橋一丁目9番2号 |
| (22) 出願日 | 平成19年3月27日(2007.3.27) | (74) 代理人 | 100103218 弁理士 牧村 浩次 |
| (65) 公開番号 | 特開2007-293306 (P2007-293306A) | (74) 代理人 | 100107043 弁理士 高畑 ちより |
| (43) 公開日 | 平成19年11月8日(2007.11.8) | (72) 発明者 | 鬼丸 奈美 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 |
| 審査請求日 | 平成21年7月6日(2009.7.6) | (72) 発明者 | 坂井 洋子 東京都中央区築地五丁目6番10号 J S R株式会社内 |
| (31) 優先権主張番号 | 特願2006-95642 (P2006-95642) | 審査官 | 大瀧 真理 |
| (32) 優先日 | 平成18年3月30日(2006.3.30) | | 最終頁に続く |
| (33) 優先権主張国 | 日本国(JP) | | |

(54) 【発明の名称】 ネガ型感放射線性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

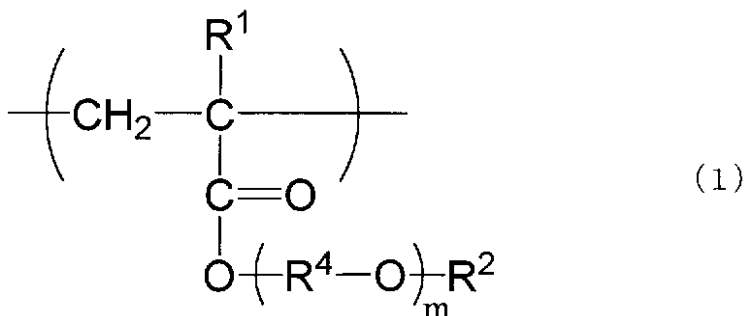
(A) 下記式(1)で表される構造単位および下記式(2)で表される構造単位を含有する重合体、

(B) 少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および

(C) 感放射線性ラジカル重合開始剤

を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物。

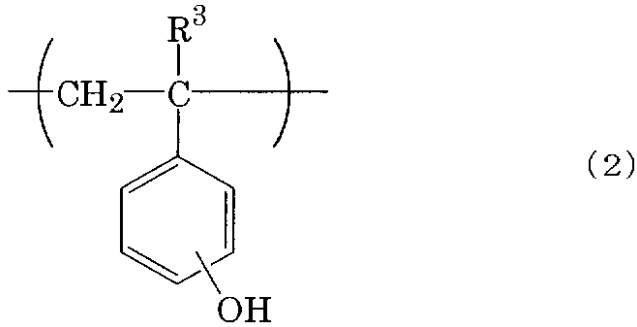
【化1】



〔式(1)中、R¹は水素原子またはメチル基を表し、R²は炭素数6~12の直鎖状、環状もしくは芳香族の炭化水素基、またはこれらの基の少なくとも1つの水素原子が炭化水

素基に置換された置換炭化水素基を表し、 R^4 は $-(C_nH_{2n})-$ 基を表わし、 m は1～10の整数であり、 n は2～4の整数である。]

【化2】



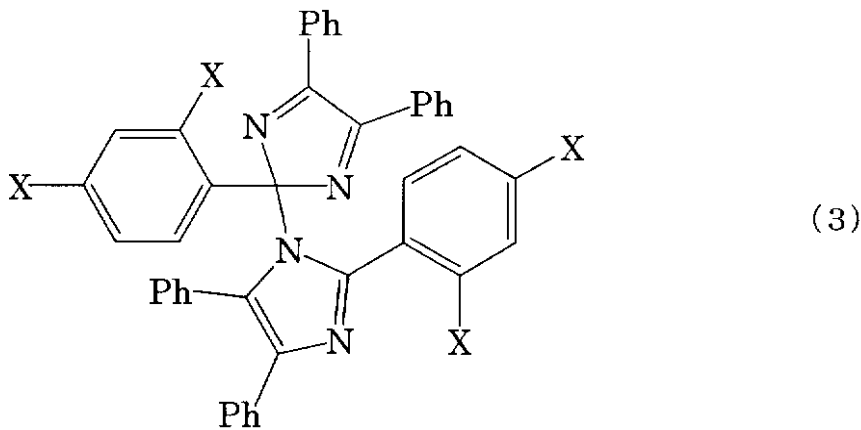
10

〔式(2)中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表す。〕

【請求項2】

前記感放射線性ラジカル重合開始剤(C)が下記式(3)で表されるピイミダゾール化合物を含むことを特徴とする請求項1に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【化3】



20

〔式(3)中、 X はそれぞれ独立に水素原子、メチル基または塩素原子を表し、 Ph はフェニル基を表す。〕

30

【請求項3】

上記ネガ型感放射線性樹脂組成物がメッキ造形物製造用ネガ型感放射線性樹脂組成物であることを特徴とする請求項1または2に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項4】

上記メッキ造形物がバンプであることを特徴とする請求項3に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項5】

前記重合体(A)100重量部に対して、前記化合物(B)が30～80重量部含まれることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

40

【請求項6】

前記重合体(A)100重量部に対して、前記感放射線性ラジカル重合開始剤(C)が1～40重量部含まれることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項7】

上記組成物が有機溶媒(D)をさらに含むことを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載のネガ型感放射線性樹脂組成物。

【請求項8】

支持フィルムと、該支持フィルム上に請求項1～7のいずれかに記載のネガ型感放射線性樹脂組成物から形成される樹脂膜とを有することを特徴とする転写フィルム。

50

【請求項 9】

(1) バリアメタル層を有するウェハー上に、請求項 1～7 のいずれかに記載のネガ型感放射線性樹脂組成物から形成される樹脂膜を形成する工程、

(2) 上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、

(3) 上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、および

(4) 残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とするメッキ造形物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

本発明はメッキ造形物の製造に好適なネガ型感放射線性樹脂組成物、該組成物を用いた転写フィルム、およびメッキ造形物の製造方法に関する発明である。

【背景技術】

【0002】

近年、携帯電話などの電子機器のダウンサイジング化に伴い、大規模集積回路(LSI)の高集積化、および多層化が急激に進んでいる。そのため、LSIを電子機器に搭載するための基板への多ピン実装方法が必要とされ、テープオートメテッドボンディング(TAB)方式やフリップチップ方式によるベアチップ実装などが注目されてきている。このような多ピン実装方法では、接続用端子であるバンプと呼ばれる突起電極が、LSIチップ上に高精度に配置されることが必要とされている。

20

【0003】

バンプなどの各種精密部品を得るためには、精密微細加工技術が必要であるが、現在、この技術の主流はフォトアプリケーションである。フォトアプリケーションとは、感放射線性樹脂組成物を加工物表面に塗布して成膜し、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターンニングし、これをマスクとして化学エッチング、電解エッチングまたは電気メッキを主体とするエレクトロフォーミング技術を単独で、または組み合わせて各種精密部品を製造する技術の総称である。

【0004】

より具体的には、バンプは、現在、以下のような手順で加工されている。まず、LSI素子が加工されたウェハー上に、導電層となるバリアメタルを積層した後、感放射線性樹脂組成物いわゆるレジストを塗布して乾燥する。次いで、バンプを形成する部分が開口するように、マスクを介して放射線を照射(以下、「露光」という。)したのち現像して、パターンを形成する。その後、このパターンを鋳型として、電解メッキにより金や銅などの電極材料を析出させる。次いで、樹脂部分を剥離したのち、バリアメタルをエッチングにより除去する。その後、ウェハーからチップが方形に切り出されて、TABなどのパッケージングやフリップチップなどの実装工程に移っていく。

30

【0005】

このバンプの形状については、ボールバンプ、マッシュルームバンプ、ストレートバンプなど多様なものがある。

40

本発明者らは、フォトアプリケーションに好適に使用することができる感放射線性樹脂組成物を既に提案している(特許文献1参照)。この組成物を用いれば、銅、金等の基板上に高精度なバンプを形成することができる。

【0006】

また、前述したバンプの一連の加工工程においては、レジストに対して、以下のような特性が要求されている。

(1) 均一な厚みの塗膜が形成できること。

(2) 鋳型となるパターンの側壁が垂直に近く、パターンがマスク寸法に忠実であること。

(3) 工程の生産効率を高めるために、高感度で現像性に優れていること。

50

- (4) メッキ液に対する良好な濡れ性を有していること。
 (5) メッキ時にレジスト成分がメッキ液中に溶出してメッキ液を劣化させることがないこと。
 (6) メッキ時にメッキ液が基板とレジストとの界面にしみ出さないように、基板に対して高い密着性を有すること。
 (7) メッキ後は、剥離液により容易に剥離されること。

【0007】

本発明者らは、このようなバンプの形成に好適であり、かつ金基板に対して高い密着性を有する感放射線性樹脂組成物を既に提案している(特許文献2参照)。

近年、LSIのダウンサイジング化に伴い、狭ピッチにおいても高さのバラツキが少ないバンプが必要とされており、このようなバンプを形成するためには、狭ピッチにおいて低電流密度かつ長時間のメッキ処理が必要であるとされている。しかしながら、上記の組成物から樹脂膜を形成してバンプを形成する場合、メッキ液に長時間浸漬すると、レジストパターンが膨潤してパターンと基板との界面にメッキ液がしみ出したり、また、光に対して感度良く硬化する反面、解像性が悪いという問題があった。

【0008】

一方、特許文献3には、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、カルボキシル基含有ビニル単量体および他のビニル単量体を共重合して得られた線状高分子化合物に、グリシジル(メタ)アクリレートを付加させた不飽和線状高分子化合物、酸無水物変性エポキシアクリレート化合物、末端エチレン基を2個以上含む光重合性化合物および光開始剤を含有する感光性樹脂組成物が開示されている。しかしながら、特許文献3には、ヒドロキシルスチレンについて開示も示唆もされておらず、その効果も示唆されていない。

【特許文献1】特開2000-39709号公報

【特許文献2】特開平10-161307号公報

【特許文献3】特開平5-341521号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、レジストのメッキ液に対する膨潤が少なく、パターンと基板との界面へのメッキ液のしみ出しが抑制され、バンプあるいは配線などの厚膜のメッキ造形物を精度よく形成することができる製造方法、この製造方法に好適な感度を示し、解像度、耐熱性などに優れたネガ型感放射線性樹脂組成物、および該組成物を用いた転写フィルムを提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは上記事情に鑑みて鋭意研究した結果、(A)特定構造を有する単量体から誘導される構成単位を含有することを特徴とする重合体と、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および(C)感放射線性ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とするネガ型感放射線性樹脂組成物およびこの組成物からなる転写フィルムを用いると、高バンプを精度よく形成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明に係るネガ型感放射線性樹脂組成物は、

(A)下記式(1)で表される構成単位および下記式(2)で表される構成単位を含有する重合体、

(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および

(C)感放射線性ラジカル重合開始剤を含有することを特徴とする。

【0012】

10

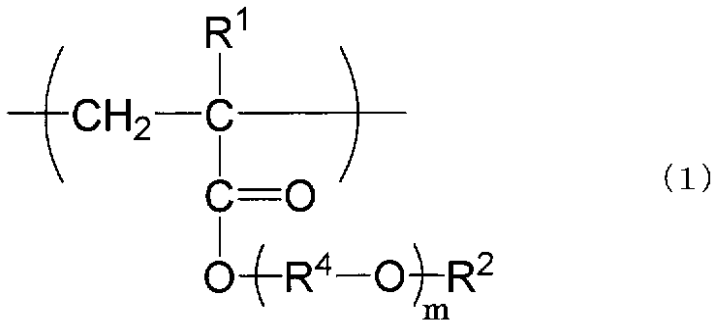
20

30

40

50

【化1】

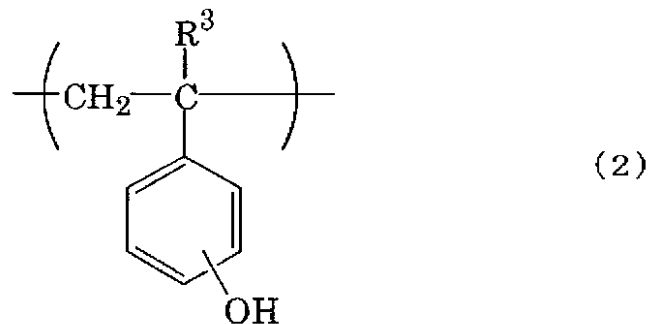


10

式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数6~12の直鎖状、環状もしくは芳香族の炭化水素基、またはこれらの基の少なくとも1つの水素原子が炭化水素基に置換された置換炭化水素基を表し、 R^4 は $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 基を表わし、 m は1~10の整数であり、 n は2~4の整数である。

【0013】

【化2】



20

式(2)中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表す。

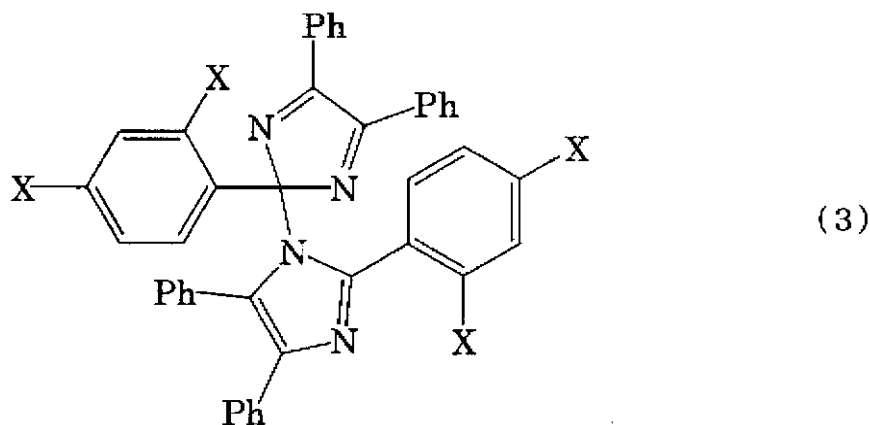
【0014】

前記感放射線性ラジカル重合開始剤(C)は下記式(3)で表されるピイミダゾール化合物を含むことが好ましい。

30

【0015】

【化3】



40

式(3)中、 X はそれぞれ独立に水素原子、メチル基または塩素原子を表し、 Ph はフェニル基を表す。

【0016】

上記ネガ型感放射線性樹脂組成物はメッキ造形物製造用ネガ型感放射線性樹脂組成物であることが好ましく、特にパンプ製造用ネガ型感放射線性樹脂組成物であることが好ましい。

50

【0017】

上記ネガ型感放射線性樹脂組成物は、前記重合体(A)100重量部に対して、前記化合物(B)が30～80重量部含まれることが好ましい。また、前記感放射線性ラジカル重合開始剤(C)が1～40重量部含まれることも好ましい。さらに、有機溶媒(D)を含むことも好ましい。

【0018】

本発明に係る転写フィルムは、支持フィルムと、該支持フィルム上に上記ネガ型感放射線性樹脂組成物から形成される樹脂膜とを有することを特徴とする。

本発明に係るメッキ造形物の製造方法は、

(1) バリアメタル層を有するウェハー上に、前記に記載のネガ型感放射線性樹脂組成物から形成される樹脂膜を形成する工程、

(2) 上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、

(3) 上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、および

(4) 残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とする。

【発明の効果】

【0019】

本発明の感放射線性樹脂組成物は、解像性、密着性が良好であり、耐熱性にも優れていることから、基板上に良形状なパターンニングを行うことができ、またパターンニング後、熱をかけることにより更に硬化性を高めることもできるため、バンプをチップ基材上に高精度かつ容易に形成することができる。さらに、メッキ液に長時間浸漬してもレジストパターンが膨潤せず、長時間のメッキ処理が可能であり、高さのバラツキが少ないバンプを形成することができる。これにより、LSIのダウンサイジング化に伴うバンプの微細化に対応することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

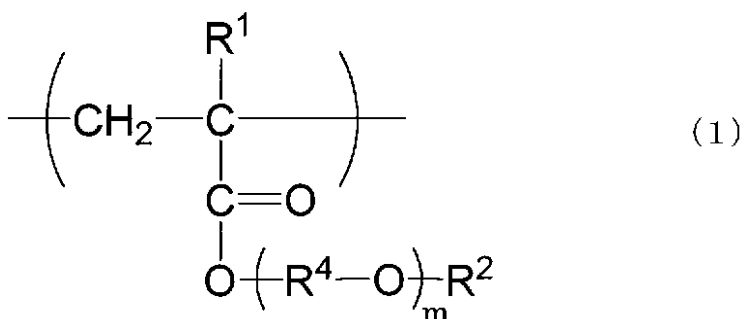
【0020】

以下、本発明について具体的に説明する。

本発明に係るネガ型感放射線性樹脂組成物は、(A)下記式(1)で表される構造単位および下記式(2)で表される構造単位を含有する重合体、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物、および(C)感放射線性ラジカル重合開始剤を含有する。

【0021】

【化4】



式(1)中、 R^1 は水素原子またはメチル基を表し、 R^2 は炭素数6～12の直鎖状、環状もしくは芳香族の炭化水素基、またはこれらの基の少なくとも1つの水素原子が炭化水素基に置換された置換炭化水素基を表し、 R^4 は $-(\text{C}_n\text{H}_{2n})-$ 基を表わし、 m は1～10の整数であり、 n は2～4の整数である。

【0022】

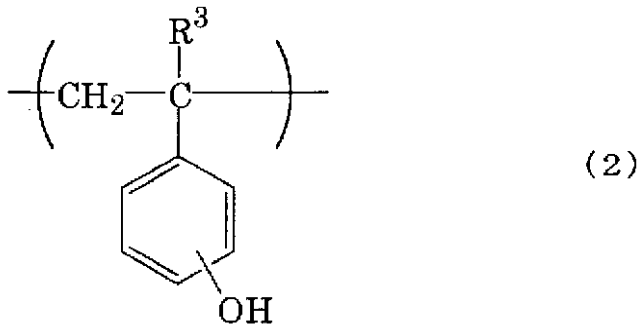
10

20

30

40

【化5】



式(2)中、 R^3 は水素原子またはメチル基を表す。

【0023】

まず各成分について説明する。

<重合体(A)>

本発明に用いる重合体(A)は上記式(1)で表される構造単位および上記式(2)で表される構造単位を含有する重合体である。

【0024】

重合体(A)が上記式(1)で表される構造単位を含有することで、メッキ時においてもレジストの基板に対する密着性が高くなり、特に長時間のメッキ時にメッキ液が基板とレジストとの界面にしみ出すことを防ぐ効果がある。

【0025】

重合体(A)中に占める上記式(1)で表される構造単位の合計は、通常1~40重量%であり、好ましくは10~30重量%である。重合体(A)中に占める上記式(1)で表される構造単位の合計が上記範囲内であると、得られる重合体(A)の分子量を十分に上げることができ、また、得られる感放射線性樹脂膜のメッキ液による膨潤を抑えることができる。

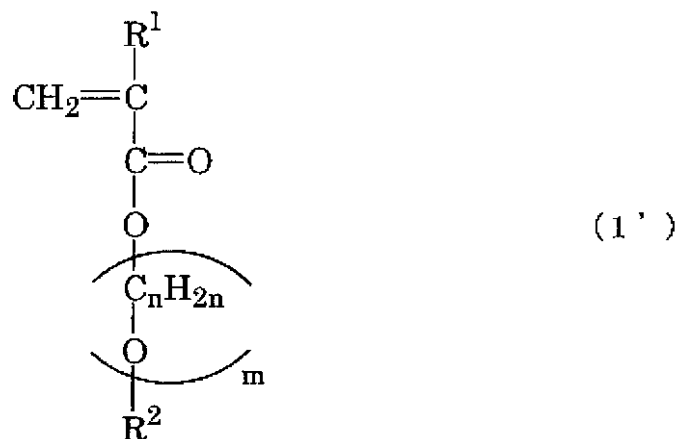
【0026】

単量体(1')

上記式(1)の構造は、例えば、下記式で表される単量体(1')を用いて重合体(A)を重合することにより得ることができる。

【0027】

【化6】



式(1')中、 R^1 、 R^2 、 m および n は、それぞれ上記式(1)における R^1 、 R^2 、 m および n と同義である。

【0028】

上記炭素数6~12の直鎖状炭化水素基としては、たとえば、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基などが挙げられる。

上記炭素数6~12の環状炭化水素基としては、たとえば、シクロヘキシル基、シクロ

10

20

30

40

50

ヘプチル基、シクロオクチル基などのシクロアルキル基；アダマンタン、ビスクロ[2.2.1]ヘプタン、テトラシクロ[6.2.1.1^{3,6}.0^{2,7}]ドデカン、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカンなどの有橋式炭化水素類に由来する基などが挙げられる。

【0029】

上記炭素数6～12の芳香族炭化水素基としては、たとえば、フェニル基、o-トリル基、m-トリル基、p-トリル基、4-t-ブチルフェニル基、1-ナフチル基、ベンジル基などが挙げられる。

【0030】

また、上記直鎖状炭化水素基、環状炭化水素基および芳香族炭化水素基において、その少なくとも1つの水素原子はメチル基、エチル基などの炭化水素基に置換されていてもよい。

10

【0031】

上記単量体(1')としては、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ラウロキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

20

【0032】

これら単量体(1')の中でも、基板との密着性、耐熱性、長時間のメッキ処理耐性に優れた感放射線性樹脂組成物が得られる点で、フェノキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシトリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシテトラプロピレングリコール(メタ)アクリレートが好ましく、フェノキシジエチレングリコールアクリレート、フェノキシトリエチレングリコールアクリレート、フェノキシテトラエチレングリコールアクリレートがより好ましい。

30

【0033】

単量体(1')は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

また、重合体(A)が上記式(2)で表される構造単位を含有することで、メッキ時のレジストの膨潤を抑え、その結果、レジストの浮きや剥れが発生せず、長時間のメッキ時にメッキ液が基板とレジストとの界面にしみ出すことをより防ぐ効果がある。また、硬化膜の架橋密度を抑えることができ、解像性を良好にする効果がある。

【0034】

重合体(A)中に占める上記式(2)で表される構造単位の合計は、通常1～30重量%であり、好ましくは10～20重量%である。重合体(A)中に占める上記式(2)で表される構造単位の合計が上記範囲内であると、得られる重合体(A)の分子量を十分に上げることができ、また、得られる感放射線性樹脂膜のメッキ液による膨潤を抑えることができる。

40

【0035】

単量体(2')

上記式(2)の構造は、例えば、o-ヒドロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノールなどの水酸基含有芳香族ビニル化合物(以下、「単量体(2')」という。)を用いて重合体(A)を重合することにより得ることができる。

【0036】

これら単量体(2')の中でも、長時間のメッキ処理耐性に優れた感放射線性樹脂組成

50

物が得られる点で、p - ヒドロキシスチレン、p - イソプロペニルフェノールが好ましく、p - イソプロペニルフェノールがより好ましい。

【0037】

単量体(2')は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

単量体(I)

重合体(A)は、さらに、単量体(1')および(2')と共重合可能なその他の単量体(以下、「単量体(I)」という。)から誘導される構成単位を含有することができる。

【0038】

単量体(I)としては、
スチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物；

N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタムなどのヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物；

アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物；

1,3-ブタジエン、イソプレンなどの共役ジオレフィン類；

アクリル酸、メタクリル酸などのカルボキシル基含有ビニル化合物；

メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、グリセロールモノ(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸エステル類；

p-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミドなどが挙げられる。

【0039】

これらの単量体(I)のうち、スチレン、アクリル酸、メタクリル酸、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、*p*-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリルアミドなどが好ましい。

【0040】

単量体(I)は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

重合体(A)の重合は、例えば、ラジカル重合によって行うことができる。また、重合方法としては、例えば、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合などが挙げられるが、特に溶液重合が好ましい。

【0041】

重合開始剤

重合体(A)を製造する際に用いられる重合開始剤としては、通常ラジカル重合開始剤を用いることができる。

【0042】

このような重合開始剤としては、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス-(2-メチルブチロニトリル)、1,1'-アゾビス-(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、ジメチル-2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)などのアゾ化合物；

ベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert-ブチルペルオキシピバレート、1,1'-ビス-(tert-ブチルペルオキシ)シクロヘキサンなどの有機過酸化物および過酸化水素などが挙げられる。また、前記有機過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合には、還元剤を組み合わせるとレドックス型の開始剤としてもよい。

【0043】

10

20

30

40

50

重合溶媒

また、重合体（A）を溶液重合法で製造する際に用いられる重合溶媒としては、使用される単量体成分と反応せず、生成する重合体を溶解するものであれば特に限定されるものでない。

【0044】

このような重合溶媒としては、メタノール、エタノール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなどのアルコール類；

テトラヒドロフラン、ジオキサンなどの環状エーテル類；

エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールエチルメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；

エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；

トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；

アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、4 - ヒドロキシ - 4 - メチル - 2 - ペンタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；

酢酸エチル、酢酸ブチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、乳酸エチルなどのエステル類が挙げられる。

【0045】

これらのうちでは、環状エーテル類、多価アルコールのアルキルエーテル類、多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類、ケトン類、エステル類などが好ましい。

上記ラジカル共重合で得られる重合体（A）の重量平均分子量（Mw）は、ゲルパーミアクションクロマト法により測定され、ポリスチレン換算で通常1,000～100,000であり、好ましくは2,000～50,000、より好ましくは3,000～20,000の範囲である。

【0046】

<（B）少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物>

本発明に用いられる化合物（B）は、分子中にエチレン性不飽和基を少なくとも1個有する常温で液体または固体の化合物である。化合物（B）としては、（メタ）アクリロイル基を持つ（メタ）アクリレート化合物、またはビニル基を持つ化合物が好ましく用いられる。前記（メタ）アクリレート化合物は、単官能性化合物と多官能性化合物に分類されるが、いずれの化合物も用いることができる。

【0047】

前記単官能性（メタ）アクリレート化合物としては、2 - ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2 - ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、tert - ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソアミル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、2 - エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、イソデシル（メタ）アクリレート、ウンデシル

(メタ)アクリレート、ドデシルアミル(メタ)アクリレート、ラウリル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、ステアリル(メタ)アクリレート、テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、ブトキシエチル(メタ)アクリレート、エトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ)アクリレート、メトキシエチレングリコール(メタ)アクリレート、エトキシエチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレート、フェノキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシポリプロピレングリコール(メタ)アクリレート、トリシクロ〔5・2・1・0^{2,6}〕デカジエニル(メタ)アクリレート、トリシクロ〔5・2・1・0^{2,6}〕デカニル(メタ)アクリレート、トリシクロ〔5・2・1・0^{2,6}〕デセニル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ボルニル(メタ)アクリレート、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、イソブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ビニルピロリドン、N-ビニルカプロラクタム、N,N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、tert-オクチル(メタ)アクリルアミド、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、7-アミノ-3,7-ジメチルオクチル(メタ)アクリレート、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジエチル、エチレングリコールモノメチルエーテル(メタ)アクリレート、エチレングリコールモノエチルエーテル(メタ)アクリレート、グリセロール(メタ)アクリレート、アクリル酸アミド、メタクリル酸アミド、(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。

【0048】

前記多官能性(メタ)アクリレート化合物としては、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリ(メタ)アクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメタノールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのジグリシジルエーテルに(メタ)アクリル酸を付加させたエポキシ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAジ(メタ)アクリロイルオキシエチルエーテル、ビスフェノールAジ(メタ)アクリロイルオキシメチルエチルエーテル、テトラメチロールプロパンテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0049】

また、前記エチレン性不飽和化合物(B)として、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている化合物としては、アロニックスM-210、同M-309、同M-310、同M-400、同M-7100、同M-8030、同M-8060、同M-8100、同M-9050、同M-240、同M-245、同M-6100、同M-6200、同M-6250、同M-6300、同M-6400、同M-6500(以上、東亜合成(株)製)、KAYARAD R-551、同R-712、同TMP TA、同HDDA、同TPGDA、同PEG400DA、同MANDA、同HX-220、同HX-620、同R-604、同DPCA-20、DPCA-30、同DPCA-60、同DPCA-120(以上、日本化薬(株)製)、ビスコート#295、同300、同260、同312、同335HP、同360、同GPT、同3PA、同400(以上、大阪有

10

20

30

40

50

機化学工業（株）製）などが挙げられる。

【0050】

化合物（B）は、単独でまたは2種以上を併用してもよい。

化合物（B）の使用量は、アルカリ可溶性を有する重合体（A）100重量部に対して、通常30～80重量部、好ましくは40～70重量部である。化合物（B）の量が上記の範囲内であると、得られる感放射線性樹脂膜の露光時の感度が良好で、かつ、前記重合体（A）との相溶性に優れ、塗液の保存安定性が向上する。

【0051】

<（C）感放射線性ラジカル重合開始剤>

本発明に用いられる感放射線性ラジカル重合開始剤（C）とは、放射線の照射により、ラジカルを発生し、前記のエチレン性不飽和化合物（B）のラジカル重合を開始させるものである。

10

【0052】

ここで、放射線とは、紫外線、可視光線、遠紫外線、X線、電子線などを意味する。通常、感放射線性樹脂の硬化放射線源としては水銀ランプが使用される。感放射線性樹脂の硬化に際しては、水銀ランプの発光スペクトルのうち、波長365nmのi線および波長405nmのh線を利用することが一般的である。

【0053】

このうち、i線は、高エネルギーであり、硬化性は高く、酸素による硬化阻害を受けにくい。短波長であるために吸収されやすい。そのため、i線を厚膜の感放射線性樹脂膜の硬化に用いた場合には、感放射線性樹脂膜の底部まで十分なエネルギーが到達できないので、上記の樹脂膜に所望のパターンが形成されない場合がある。例えば、パターニング後の感放射線性樹脂膜の断面形状が矩形でなくなったり、感放射線性樹脂膜の表層部よりも底部が抉れた台形になったりすることがある。

20

【0054】

一方、h線は、i線よりもエネルギーが低いため、硬化に時間がかかる。そのため、感放射線性樹脂膜の表面が酸素により硬化阻害されやすいので、パターニング後の残膜率が著しく低下する場合がある。しかし、h線はi線より波長が長いため、光透過率が高い。そのため、厚膜の感放射線性樹脂膜に用いた場合にも感放射線性樹脂膜の底部までエネルギーが到達しやすいので、パターニング後の感放射線性樹脂膜断面の形状が矩形となり、上記の樹脂膜に所望のパターンが形成されやすい。

30

【0055】

i線、h線は上記のような特性を有するので、感放射線性樹脂膜の表層部のみならず、底部をも十分に硬化させた所望の高精度なパターンを得るためには、本発明に係る感放射線性樹脂組成物は以下の要件を満たすことが好ましい。該組成物を乾燥膜厚を70μmとなるような樹脂膜を形成したときに、

（1）該樹脂膜のi線（365nmの放射線）の透過率が、好ましくは10%以上、より好ましくは12～30%であり、かつ

（2）該樹脂膜のh線（405nmの放射線）の透過率が好ましくは60%以上、より好ましくは65～80%であること。

40

【0056】

このような特性を有する組成物を用いれば、5～200μmの膜厚を有する感放射線性樹脂膜をチップ基材上に形成し、i線およびh線を照射することにより、該感放射線性樹脂膜の表層部のみならず、底部をも十分に硬化させた所望の高精度なパターンを得ることができる。

【0057】

すなわち、双方の波長の透過率を向上させることにより、感放射線性樹脂膜の表面から内部へ透過する光の減衰を抑え、感放射線性樹脂膜全体にわたって均一に硬化させることにより、パターニング部分の断面においてその底辺と側壁とが略直角である硬化膜を得ることができる。これによって、ストレート形状の高バンプを高精度で形成することが可能

50

になる。

【0058】

放射線の透過率の測定は、たとえば、下記のような方法で実施することができる。

まず、前記(A)重合体、(B)少なくとも1個のエチレン性不飽和二重結合を有する化合物と、(C)感放射線性ラジカル重合開始剤とを所定の量で含有する組成物の乳酸エチル溶液(65重量%)を調製し、スピンコート法で、厚さ1mmの石英基板上に樹脂膜を形成し、その後、ホットプレートにて120℃で5分間バークして、溶媒を除去し、塗布膜を形成する。なお、この場合予めバーク後における塗布膜の膜厚が70μmとなるように、スピンコート時の回転数をコントロールする。

【0059】

このようにして、石英基板上に形成した樹脂膜を、分光光度計(たとえば、HITACHI Spectrophotometer U-2010)を用いて、樹脂膜を有しない石英基板をリファレンスとして波長300nm~500nmにおける透過率を測定する。

【0060】

また、吸光度を吸光係数に換算した場合、本発明に係る樹脂組成物は、乾燥膜厚70μmの未硬化状態の樹脂膜を形成したときに、

(1) 365nmの放射線について 15000 m^{-1} 以下の吸光係数、かつ

(2) 405nmの放射線について 4000 m^{-1} 以下の吸光係数

となる組成物であることが好ましい。

【0061】

吸光係数は、測定した透過率を式 $= \log(I_0/I)/L$ に当てはめることにより求めることができる(ここで、 μ は吸光係数(m^{-1})、 I は樹脂膜を透過した直後の光の強さ(cd)、 I_0 は樹脂膜を透過する前の光の強さ(cd)、 L は樹脂膜の乾燥膜厚(m)を示す)。

【0062】

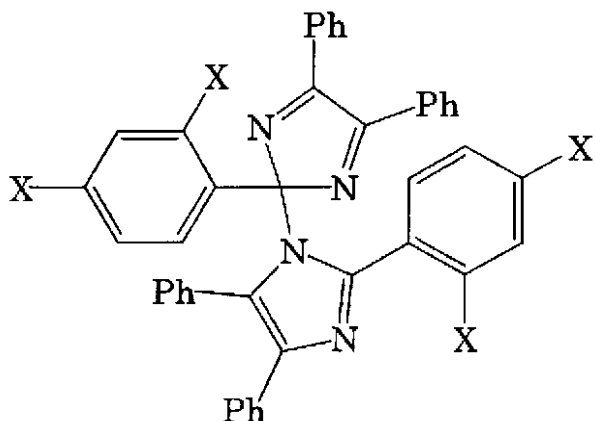
このような好ましい吸光係数を有する樹脂組成物とする方法としては、感放射線性ラジカル重合開始剤(C)の種類および量を、好ましい吸光係数を有する樹脂組成物となるように添加する方法がある。前記感放射線性ラジカル重合開始剤(C)の添加量は、重合体(A)100重量部に対して、通常1~40重量部であり、好ましくは5~30重量部であり、より好ましくは10~20重量部である。

【0063】

このような感放射線性ラジカル重合開始剤(C)としては、下記式(3)で表されるピイミダゾール化合物が挙げられる。

【0064】

【化7】



(3)

式(3)中、Xはそれぞれ独立に水素原子、メチル基または塩素原子を表し、Phはフェニル基を表す。

【0065】

上記ビイミダゾール化合物としては、2, 2' - ビス(2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - クロロフェニル) - 4, 5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジクロロフェニル) - 4, 5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(2, 4 - ジメチルフェニル) - 4, 5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ビス(2 - メチルフェニル) - 4, 5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾール、2, 2' - ジフェニル - 4, 5, 4', 5' - テトラフェニル - 1, 2' - ビイミダゾールなどが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

10

【0066】

上記ビイミダゾール化合物の添加量は、重合体(A) 100重量部に対して、通常1～30重量部であり、好ましくは1～20重量部であり、より好ましくは1～10重量部である。上記ビイミダゾール化合物の添加量が上記範囲内であると、得られる感放射線性樹脂膜の露光時の感度が良好で、かつ放射線が樹脂膜の内部まで透過するため、えぐれの無いストレート形状のパターンを形成することができる。

【0067】

また、本発明では、前記感放射線性ラジカル重合開始剤(C)として、上記ビイミダゾール化合物とその他の放射線性ラジカル重合開始剤を組み合わせて使用することもできる。その他の放射線性ラジカル重合開始剤としては、2, 2 - ジメトキシ - 1, 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1, 2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モンフォリノプロパノン - 1などが挙げられる。また、市販品としては、イルガキュア369(チバススペシャルティケミカルズ(株)製)、イルガキュア907(チバススペシャルティケミカルズ(株)製)などが挙げられる。これらの化合物は単独でまたは2種以上組み合わせて使用することができる。

20

【0068】

<有機溶媒(D)>

本発明の樹脂組成物は必要に応じて有機溶媒を含有していてもよい。有機溶媒(D)としては、重合体(A)および各成分を均一に溶解させることができ、また各成分と反応しないものが用いられる。このような有機溶媒としては、重合体(A)を製造する際に用いられる重合溶媒と同様の溶媒を用いることができる。また、N - メチルホルムアミド、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチルホルムアニリド、N - メチルアセトアミド、N, N - ジメチルアセトアミド、N - メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、ベンジルエチルエーテル、ジヘキシルエーテル、アセトニルアセトン、イソホロン、カプロン酸、カプリル酸、1 - オクタノール、1 - ノナノール、ベンジルアルコール、酢酸ベンジル、安息香酸エチル、シュウ酸ジエチル、マレイン酸ジエチル、 γ - ブチロラクトン、炭酸エチレン、炭酸プロピレン、フェニルセロソルブアセテートなどの高沸点溶媒も用いることができる。

30

40

【0069】

これら中では、溶解性、各成分との反応性および樹脂膜形成の容易性の点から、エチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類；エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどの多価アルコールのアルキルエーテルアセテート類；3 - エトキシプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、2 - ヒドロキシプロピオン酸エチル、乳酸エチルなどのエステル類；ジアセトンアルコールなどのケトン類が好適である。

【0070】

50

上記溶媒は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。また、溶媒の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決めることができる。

<その他の成分>

本発明に係るネガ型感放射線性樹脂組成物には、その他に、必要に応じて、熱重合禁止剤、界面活性剤、接着助剤、その他添加剤を使用することができる。

【0071】

熱重合禁止剤

また、本発明の感放射線性樹脂組成物には、熱重合禁止剤を含有させることができる。このような熱重合禁止剤としては、ピロガロール、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブルー、tert-ブチルカテコール、モノベンジルエーテル、メチルヒドロキノン、アミルキノン、アミロキシヒドロキノン、n-ブチルフェノール、フェノール、ヒドロキノンモノプロピルエーテル、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2-メチルフェノール)、4,4'-(1-メチルエチリデン)ビス(2,6-ジメチルフェノール)、4,4'-[1-[4-(1-(4-ヒドロキシフェニル)-1-メチルエチル)フェニル]エチリデン]ビスフェノール、4,4',4"-エチリデントリス(2-メチルフェノール)、4,4',4"-エチリデントリスフェノール、1,1,3-トリス(2,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)-3-フェニルプロパンなどを挙げることができる。これら化合物の使用量は、重合体(A)100重量部に対して、好ましくは5重量部以下である。

【0072】

界面活性剤

また、本発明に係る感放射線性樹脂組成物には、塗布性、消泡性、レベリング性などを向上させる目的で界面活性剤を含有させることもできる。

【0073】

界面活性剤としては、市販されている化合物をそのまま用いることもできる。市販されている界面活性剤の具体例としては、たとえば、FTX-204D、FTX-208D、FTX-212D、FTX-216D、FTX-218、FTX-220D、FTX-222D(以上(株)ネオス製)、BM-1000、BM-1100(以上、BMケミー社製)、メガファックF142D、同F172、同F173、同F183(以上、大日本インキ化学工業(株)製)、フロラードFC-135、同FC-170C、同FC-430、同FC-431(以上、住友スリーエム(株)製)、サーフロンS-112、同S-113、同S-131、同S-141、同S-145(以上、旭硝子(株)製)、SH-28PA、同-190、同-193、SZ-6032、SF-8428(以上、東レダウコーニングシリコン(株)製)などが挙げられる。これらの中ではFTX-216D、FTX-218、FTX-220Dが好ましい。

【0074】

これらの界面活性剤の使用量は、重合体(A)100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

接着助剤

本発明の感放射線性樹脂膜に、チップ基材との接着性を向上させるために接着助剤を使用することもできる。接着助剤としては、官能性シランカップリング剤が好ましい。

【0075】

ここで、官能性シランカップリング剤とは、カルボキシル基、メタクリロイル基、イソシアネート基、エポキシ基などの反応性置換基を有するシランカップリング剤を意味する。

【0076】

この官能性シランカップリング剤としては、トリメトキシシリル安息香酸、-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、-イソシアネートプロピルトリエトキシシラン、-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラ

10

20

30

40

50

ンなどが挙げられる。

【0077】

その使用量は、重合体(A)100重量部に対して20重量部以下が好ましい。

その他添加剤

また、本発明の感放射線性樹脂膜を形成する際に、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行うため、

酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、iso-酪酸、n-吉草酸、iso-吉草酸、安息香酸、けい皮酸などのモノカルボン酸；

乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、3-ヒドロキシ酪酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、2-ヒドロキシけい皮酸、3-ヒドロキシけい皮酸、4-ヒドロキシケイ皮酸、5-ヒドロキシイソフタル酸、シリンギン酸などのヒドロキシモノカルボン酸；

シュウ酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、マレイン酸、イタコン酸、ヘキサヒドロフタル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸、1,2,5,8-ナフタレンテトラカルボン酸などの多価カルボン酸；

無水イタコン酸、無水コハク酸、無水シトラコン酸、無水ドデセニルコハク酸、無水トリカルバニル酸、無水マレイン酸、無水ヘキサヒドロフタル酸、無水メチルテトラヒドロフタル酸、無水ハイミック酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンテトラカルボン酸二無水物、無水フタル酸、無水ピロメリット酸、無水トリメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、エチレングリコールビス無水トリメリテート、グリセリントリス無水トリメリテートなどの酸無水物；

を塗布液に添加することもできる。

【0078】

さらに、本発明の感放射線性樹脂膜には必要に応じ充填材、着色剤、粘度調整剤などを含有させることもできる。

充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニウムシリケート、粉末ガラスなどが挙げられる。着色剤としては、アルミナ白、クレー、炭酸バリウム、硫酸バリウムなどの体質顔料；亜鉛華、鉛白、黄鉛、鉛丹、群青、紺青、酸化チタン、クロム酸亜鉛、ベンガラ、カーボンブラックなどの無機顔料；プリリアントカーミン6B、パーマネントレッド6B、パーマネントレッドR、ベンジジンイエロー、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料；マゼンタ、ローダミンなどの塩基性染料；ダイレクトスカーレット、ダイレクトオレンジなどの直接染料；ローセリン、メタニルイエローなどの酸性染料が挙げられる。

【0079】

また、粘度調整剤としては、ベントナイト、シリカゲル、アルミニウム粉末などを挙げられる。

これら添加剤の使用量は、本発明の目的を損なわない範囲内であればよく、好ましくは、前記成分(A)、(B)、(C)の合計量を100重量%としたときに50重量%以下である。

【0080】

本発明における感放射線性樹脂組成物は、樹脂膜の現像液に対する濡れ性を向上させ、さらにはメッキ工程におけるメッキ液に対する濡れ性を向上させることができる。そのため、パンプあるいは配線などの厚膜のメッキ造形物をさらに精度よく形成することができるだけでなく、メッキ工程でのメッキ欠陥を改善することができるので、例えば集積回路素子のパンプまたは配線などのメッキ造形物の製造に好適に使用される。さらに、長時間のメッキ処理が可能のため、高さのバラツキが少ないパンプを形成することができる。これにより、LSIのダウンサイジング化に伴うパンプの微細化に対応することができる。

【0081】

10

20

30

40

50

本発明に係るメッキ造形物の製造方法は、

- (1) バリアメタル層を有するウェハー上に、上記のネガ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を形成する工程、
 (2) 上記樹脂膜を露光した後に現像してパターンを形成する工程、
 (3) 上記パターンを鋳型として、電解メッキにより電極材料を析出させる工程、および
 (4) 残存する樹脂膜を剥離した後、バリアメタルをエッチングにより除去する工程を含むことを特徴とする。

【0082】

工程(1)で形成する樹脂膜は、本発明に係る樹脂組成物をウェハー上に塗布して乾燥することにより得ることができる。また、後述する本発明に係る転写フィルムを用いて、転写フィルムから樹脂膜をウェハー上に転写することにより得ることもできる。

10

【0083】

本発明に係る転写フィルムは、支持フィルムと、この支持フィルム上に上記ネガ型感放射線性樹脂組成物からなる樹脂膜を有する。このような転写フィルムは、支持フィルム上に上記ネガ型感放射線性樹脂組成物を塗布して乾燥することにより作製することができる。上記の組成物を塗布する方法としては、例えば、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷、アプリケーター法などが挙げられる。また、支持フィルムの材料は、転写フィルムの作製および使用に耐えうる強度を有する限り、特に限定されるものではない。

【0084】

上記転写フィルムにおいて、樹脂膜の厚みは5～200 μmであることが好ましい。

20

本発明に係る転写フィルムは、支持フィルムを剥離して、ネガ型感放射線性樹脂膜とすることができる。上記樹脂膜は、本発明に係る組成物と同様にメッキ造形物の製造に使用することができる。

【0085】

工程(2)で、露光した樹脂膜を現像するために用いるアルカリ現像液は、1種または2種以上のアルカリ性化合物を水などに溶解させることにより得られる溶液である。なお、アルカリ現像液による現像処理がなされた後は、通常、水洗処理が施される。

【0086】

〔実施例〕

以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

30

【0087】

〔合成例1〕

<重合体A1の合成>

窒素置換したドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコ中に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5.0g、乳酸エチル150gを仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。この溶液に、メタクリル酸(10g)、p-イソプロペニルフェノール(15g)、イソボルニルアクリレート(40g)、n-ブチルアクリレート(5g)、トリシクロ(5.2.1.0^{2,6})デカニルメタクリレート(15g)、フェノキシトリプロピレングリコールアクリレート(15g)を仕込み、ゆるやかに攪拌を開始し、80

40

まで昇温した。その後、80で6時間重合を行った。

【0088】

〔合成例2～14〕

<重合体A2～A9および比較例CA1～CA4の合成>

下記表1の組成に従い、化合物の種類と量を変更した他は合成例1の重合体A1の合成と同様にして、重合体A2～A9およびCA1～CA4を合成した。

【0089】

<重合体A10の合成>

窒素置換したドライアイス/メタノール還流器の付いたフラスコ中に、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル5.0g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

50

(PGMEA) 150 g を仕込み、重合開始剤が溶解するまで攪拌した。この溶液に、メタクリル酸 (10 g)、p-イソプロペニルフェノール (15 g)、イソボロニルアクリレート (40 g)、n-ブチルアクリレート (5 g)、トリシクロ (5.2.1.0^{2,6}) デカニルメタクリレート (15 g)、フェノキシトリプロピレングリコールアクリレート (15 g) を仕込み、ゆるやかに攪拌を開始し、80 まで昇温した。その後、80 で6時間重合を行った。

【0090】

【表1】

表1

| 共重合体 | 成分 | | | | | | | | | |
|------|----|----|----|----|----|---|----|----|----|----|
| | a | b | c | d | e | f | g | h | i | j |
| A1 | 10 | 15 | 40 | 5 | 15 | | | | | 15 |
| A2 | 8 | 15 | 42 | | 15 | | | | | 20 |
| A3 | 11 | 15 | 39 | | 15 | | | 20 | | |
| A4 | 10 | 15 | 40 | | 15 | | | 20 | | |
| A5 | 10 | 15 | 35 | | 20 | | | | 20 | |
| A6 | 8 | 15 | 42 | | 15 | | | | 20 | |
| A7 | 9 | 15 | 25 | 5 | 26 | | | | | 20 |
| A8 | 10 | 15 | 27 | 13 | 15 | | | 20 | | |
| A9 | 8 | 15 | 32 | | 15 | | | 30 | | |
| A10 | 11 | 15 | 39 | | 15 | | | 20 | | |
| CA1 | 10 | | 35 | 20 | 35 | | | | | |
| CA2 | 10 | 15 | 30 | 30 | 15 | | | | | |
| CA3 | 10 | | 35 | | 30 | | | 25 | | |
| CA4 | 8 | 15 | 32 | 10 | 15 | | 20 | | | |

a : メタクリル酸

b : p-イソプロペニルフェノール

c : イソボロニルアクリレート

d : n-ブチルアクリレート

e : トリシクロ (5.2.1.0^{2,6}) デカニルメタクリレート

f : メトキシトリエチレングリコールアクリレート

g : エトキシジエチレングリコールアクリレート

h : フェノキシジエチレングリコールアクリレート

i : ラウロキシテトラエチレングリコールアクリレート

j : フェノキシトリプロピレングリコールアクリレート

〔実施例1〕

<樹脂組成物の調整>

重合体 A1 (100 g)、エチレン性不飽和化合物 (B) として東亜合成 (株) アロニックス M8100 (60 g)、東亜合成 (株) アロニックス M320 (10 g)、感放射線性ラジカル重合開始剤 (C) として 2,2'-ビス(2-クロロフェニル)-4,5,4',5'-テトラフェニル-1,2'-ビイミダゾール (4 g)、2-メチル-1-[

10

20

30

40

50

4 - (メチルチオ)フェニル} - 2 - モンフォリノプロパノン - 1 (10 g)、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン(0.2 g)、界面活性剤として(株)ネオス製FTX - 218(0.3 g)、溶媒として乳酸エチル(150 g)を混合し、攪拌して均一な溶液を調製した。この成物溶液を、孔径10 μmのカプセルフィルターでろ過して感放射線性樹脂組成物を得た。

〔実施例2～11および比較例1～4〕

表2に従い、組成を変更した以外は実施例1と同様にして、感放射線性樹脂組成物を調製した。

【0091】

〔実施例12〕

<樹脂組成物の調整>

重合体A10(100g)、溶媒としてPGMEA(150g)を用いた以外は実施例1と同様にして感放射線性樹脂組成物を得た。

【0092】

【表 2】

表 2

| | 重合体 (部) | | エチレン性不飽和化合物 (部) | | | | ラジカル重合開始剤 (部) | | | | | |
|--------|---------|-----|-----------------|-----|-----|-----|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | | B 1 | B 2 | B 3 | B 4 | C 1 | C 2 | C 3 | C 4 | C 5 | C 6 |
| 実施例 1 | A 1 | 100 | 60 | 10 | | | | 4 | 10 | 0.2 | | |
| 実施例 2 | A 2 | 100 | 60 | 10 | | | | | 10 | 0.2 | 4 | |
| 実施例 3 | A 2 | 100 | 60 | 10 | | | | 4 | 10 | 0.2 | | |
| 実施例 4 | A 3 | 100 | 60 | 10 | | | | 4 | 10 | 0.2 | | |
| 実施例 5 | A 3 | 100 | 60 | 10 | | | | | 10 | 0.2 | 4 | |
| 実施例 6 | A 4 | 100 | 60 | 10 | | | 10 | 5 | 4 | | | |
| 実施例 7 | A 5 | 100 | 60 | 10 | | | | | 4 | 10 | 0.2 | |
| 実施例 8 | A 6 | 100 | 60 | 10 | | | | | 4 | 10 | 0.2 | |
| 実施例 9 | A 7 | 100 | 60 | 10 | | | | | 4 | 10 | 0.2 | |
| 実施例 10 | A 8 | 100 | | | 10 | 45 | | | 4 | 10 | 0.2 | |
| 実施例 11 | A 9 | 100 | | | 10 | 45 | | | 4 | 10 | 0.2 | |
| 実施例 12 | A 10 | 100 | 60 | 10 | | | | | 4 | 10 | 0.2 | |
| 比較例 1 | CA 1 | 100 | 60 | 10 | | | 10 | 5 | 4 | | | |
| 比較例 2 | CA 2 | 100 | 60 | 10 | | | | | 4 | 10 | 0.2 | |
| 比較例 3 | CA 3 | 100 | 60 | 10 | | | 10 | 5 | 4 | | | |
| 比較例 4 | CA 4 | 100 | 60 | 10 | | | | | 4 | 10 | 0.2 | |

B 1 : 東亜合成 (株) アロニックス M8 1 0 0

B 2 : 東亜合成 (株) アロニックス M3 2 0

B 3 : 東亜合成 (株) アロニックス M3 1 5

B 4 : 東亜合成 (株) アロニックス M8 0 6 0

C 1 : 2, 2'-ジメトキシ-1, 2'-ジフェニルエタン-1-オン

C 2 : 2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-ブタノン-1

C 3 : 2, 2'-ビス(2-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール

C 4 : 2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパノン-1

C 5 : 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン

C 6 : 2, 2'-ビス(2, 4-ジクロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール

実施例 1 ~ 12 および比較例 1 ~ 4 で得られた感放射線性樹脂組成物を用いて、以下の方法によりレジストパターンおよびメッキ造形物を形成し、感放射線性樹脂膜および硬化膜の特性を評価した。結果を表 3 に示す。

【 0 0 9 3 】

< パターンの形成 >

金スパッタ基板にスピンコーターを用いて、上記の樹脂組成物を塗布した後、ホットプレート上で、110 で 5 分間加熱して、厚さ 25 μm の樹脂膜を形成した。次いで、パターンマスクを介し、超高圧水銀灯 (OSRAM 社製 HBO、出力 1, 000 W) を用いて、300 ~ 1000 mJ / cm² の紫外光を照射した。露光量は、照度計 [(株)オー

10

20

30

40

50

ク製作所製UV-M10(照度計)にプローブUV-42(受光器)をつないだもの]により確認した。現像液として2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて室温で現像したのち、流水洗浄し、窒素ブローしてレジストパターンを形成した。以下、このレジストパターンを形成した基板を、「パターンニング基板」という。

【0094】

<メッキ造形物の形成>

パターンニング基板に対して、電解メッキの前処理として、酸素プラズマによるアッシング処理(出力100W、酸素流量100ミリリットル、処理時間1分)を行って、親水化処理を行った。次いで、この基板を、メッキ液として日本高純度化学株式会社製テンペレジストEXを用い、60、0.5A/dm²、50分間または75分間で電解銅メッキし、高さ15μmのバンプを形成した。その後、剥離液としてTHB-S2(JSR社製)を用い、50で10分間攪拌しながら浸漬して樹脂膜を剥離し、メッキ造形物を有する基板を得た。以下、このメッキ造形物を有する基板を、「メッキ基板」という。

10

【0095】

<解像度評価>

前記パターンニング基板を走査型電子顕微鏡により1000倍で観察し、解像度を測定した。ここで、解像度とはマスク設計寸法で50μm×50μmの正方形パターンの解像で判断し、レジストの残さが無く解像され、かつレジストパターンの側壁と基板の角度が85~95°の場合を「」で、これ以外の場合を「x」とした。

【0096】

<密着性評価>

基板との密着性は、前記パターンニング基板の断面を走査型電子顕微鏡を用いて1500倍で観察することにより評価した。

20

【0097】

開口部周辺やウェハー端部でレジストの浮きが観察されない場合を「」、レジストの浮きやレジストの剥れが観察される場合を「x」とした。

<メッキ液濡れ性の評価>

メッキ液に対する濡れ性は、パターンニング基板をメッキ液に浸漬したとき、パターンニング基板表面がメッキ液に対して親和性を有し、パターン内部の気泡が完全に抜けることによってメッキの欠陥が発生しないことを基準とし、メッキ基板を光学顕微鏡で10倍で観察することにより評価した。

30

【0098】

メッキ基板内で全くメッキ欠陥がないか5%未満のメッキ欠陥である場合を「」、5~30%でメッキ欠陥がある場合を「」、30%を超えてメッキ欠陥がある場合を「x」とした。

【0099】

<メッキ液耐性の評価>

メッキ液耐性は、パターンニング基板をメッキ液に浸漬してバンプを形成した後、流水洗浄し、窒素ガスにてブローして乾燥した基板(樹脂膜部分を剥離していない基板)を光学顕微鏡にて基板表面を観察して評価した。レジスト開口部周辺や基板端部でレジストの浮きが観察されない場合を「」、レジストの浮きや剥れが観察される場合を「x」とした。この際、50分の浸漬試験をメッキ浸漬時間(短)、75分の浸漬試験をメッキ浸漬時間(長)とした。

40

【0100】

<剥離性の評価>

剥離性の評価は、メッキ後にレジスト硬化膜を剥離した被試験体を走査型電子顕微鏡で1500倍で観察して行った。

【0101】

残さが観察されない場合を「」で、残さが観察された場合を「x」で示した。

これらの評価結果を表3にまとめて示す。

50

【 0 1 0 2 】

【 表 3 】

表 3

| | 解像度 (パターン形状) | 密着性 | メッキ液 濡れ性 | メッキ液耐性 | | 剥離性 |
|--------|-----------------|-----|-------------|---------|---------|-----|
| | | | | (50分浸漬) | (75分浸漬) | |
| 実施例 1 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 2 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 4 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 5 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 6 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 7 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 8 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 9 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 10 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 11 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 実施例 12 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 比較例 1 | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| 比較例 2 | ○ | ○ | ○ | × | × | ○ |
| 比較例 3 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| 比較例 4 | ○ | ○ | ○ | ○ | × | ○ |

10

20

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2004-302389(JP,A)
特開平5-341521(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G03F 7/004 - 7/038