

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4224851号  
(P4224851)

(45) 発行日 平成21年2月18日 (2009.2.18)

(24) 登録日 平成20年12月5日 (2008.12.5)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/027 (2006.01)

G O 3 F 7/027 5 O 2

G O 3 F 7/16 (2006.01)

G O 3 F 7/16

G O 3 F 7/30 (2006.01)

G O 3 F 7/30

H O 1 L 21/027 (2006.01)

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 10 外国語出願 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願2003-105231 (P2003-105231)  
 (22) 出願日 平成15年4月9日 (2003.4.9)  
 (65) 公開番号 特開2004-126508 (P2004-126508A)  
 (43) 公開日 平成16年4月22日 (2004.4.22)  
 審査請求日 平成18年3月28日 (2006.3.28)  
 (31) 優先権主張番号 60/371873  
 (32) 優先日 平成14年4月11日 (2002.4.11)  
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 591016862  
 ローム・アンド・ハース・エレクトロニッ  
 ク・マテリアルズ, エル. エル. シー,  
 アメリカ合衆国、マサチューセッツ 01  
 752、マールボロ、フォレスト・ストリ  
 ート 455  
 (74) 代理人 110000589  
 特許業務法人センダ国際特許事務所  
 (74) 代理人 100112586  
 弁理士 橋本 幸治  
 (74) 代理人 100101281  
 弁理士 辻永 和徳

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 メッキ法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

感光性組成物を堆積させる方法であって：

- a) 電子デバイス基体上に、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程（ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、該感光性組成物は合計固形分が45%以上である）；  
 b) 実質的に均一な厚さの感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で電子デバイス基体を回転させる工程（ここにおいて、層の厚さは50 μm以上である）；  
 c) 感光性組成物の層をイメージ様に化学線で露光する工程；および  
 d) 露光された感光性組成物の層を酸性現像液組成物で現像する工程

を含む方法。

【請求項 2】

リリーフイメージを半導体ウェハ上に形成する方法であって：

- a) 半導体ウェハ上に、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程（ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、該感光性組成物は合計固形分が45%以上である）；  
 b) 実質的に均一な厚さの感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で半導体ウェハを回転させる工程（ここにおいて、層の厚さは50 μm以上である）；

c) 感光性組成物の層をイメージ様に化学線で露光する工程；および  
d) 露光された感光性組成物の層を酸性現像液組成物で現像する工程  
 を含む方法。

【請求項 3】

半導体ウェハ上に金属パンプを形成する方法であって：

- a) 半導体ウェハ上に、重合単位として 1 以上の（メタ）アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1 以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1 以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程（ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、該感光性組成物は合計固形分が 45 % 以上である）；
- b) 実質的に均一な厚さの感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で半導体ウェハを回転させる工程（ここにおいて、層の厚さは 50  $\mu\text{m}$  以上である）；
- c) 感光性組成物の層をイメージ様に化学線で露光する工程；
- d) 露光された感光性組成物の層を酸性現像液組成物で現像してパターン付けされた領域を得る工程；
- e) 金属をパターン付けされた領域中に堆積させる工程；および
- f) 露光された感光性組成物を除去して、金属パンプを有する半導体ウェハを得る工程を含む方法。

10

【請求項 4】

1 以上の架橋剤が（メタ）アクリレート架橋剤である請求項 1、2 または 3 記載の方法。

20

【請求項 5】

合計固形分が 50 % 以上である請求項 1、2 または 3 記載の方法。

【請求項 6】

バインダーポリマーがさらに重合単位として 1 以上のアミン含有（メタ）アクリレートモノマーを含む請求項 1、2 または 3 記載の方法。

【請求項 7】

バインダーポリマーが重合単位として 1 以上の酸現像可能な基を含むモノマーを含む請求項 1、2 または 3 記載の方法。

【請求項 8】

バインダーポリマーおよびフリーラジカル重合可能な架橋剤が 1 : 1 ~ 10 : 1 の重量比において存在する請求項 1、2 または 3 記載の方法。

30

【請求項 9】

金属が電解堆積される請求項 3 記載の方法。

【請求項 10】

感光性組成物を堆積させる方法であって：

- a) 電子デバイス基体上に、バインダーポリマー；1 以上の架橋剤；1 以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程（ここにおいて、該感光性組成物は 365 nm で 0.1 吸光単位 / ミクロン以下の吸光度を有し；該感光性組成物は実質的に水を含まず；該感光性組成物は合計固形分が 45 % 以上である）；および
  - b) 実質的に均一な厚さの感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で電子デバイス基体を回転させる工程（ここにおいて、層の厚さは 50  $\mu\text{m}$  以上である）；
  - c) 感光性組成物の層をイメージ様に化学線で露光する工程；および
  - d) 露光された感光性組成物の層を酸性現像液組成物で現像する工程
- を含む方法。

40

【発明の詳細な説明】

【0001】

本発明は一般に金属メッキの分野に関する。特に、本発明は、ソルダーパンプなどの金属パンプを電子デバイス上にメッキする分野に関する。

【0002】

たとえば、5 ~ 10  $\mu\text{m}$  から 50 ~ 100  $\mu\text{m}$  までの厚いフォトレジスト層がある種の電

50

子デバイス製造プロセスにおいて用いられる。たとえば、厚いフォトレジスト層は、マイクロ電子機構 (micro electro mechanical systems) (「MEMS」)、チップスケールパッケージングにおける金属堆積のための型の製造、ソルダーペースト印刷、TABワイヤーボンディングなどの高体積用途において用いられる。特に、厚いフォトレジスト層は、大きな機械構造、たとえば、ソルダーバンプを半導体ウェハ上に形成するのに有用である。

【0003】

かかるプロセスにおいて、基体は厚いフォトレジスト層を得るために十分なフォトレジストで複数回コートされる。このような厚いフォトレジスト層は、次いで所望のフィーチャーまたはパターンを得るために公知手順に従ってイメージ化される。次いで用いられる特定のフォトレジストについて適当な方法を用いて、イメージ化された層を現像する。現像後、銅、スズ、鉛、金またはこれらの任意のものの混合物などの金属をフィーチャー中に堆積させる。金属堆積後、厚いフォトレジストを除去し、金属堆積物を任意にリフローし、チップスケールパッケージングのためのやや球状の形態を得る。

10

【0004】

このような公知プロセスにおいて、厚いフォトレジスト層は、公知フォトレジストの複数層を用いることにより達成される。公知フォトレジストは、約  $1 \sim 10 \mu\text{m}$  の厚さを有するフォトレジスト層を提供する。多くのこのようなコーティング工程は、 $15 \sim 100 \mu\text{m}$  のフォトレジスト層をビルドアップさせるために必要である。各工程はプロセスおよび結果として得られる電子デバイス製造のための時間および金銭的成本を増やす。従って、厚いフォトレジスト層を一工程において施用する方法が必要とされている。

20

【0005】

米国特許第 4592816 号 (Emmons ら) は、フォトレジストの電気泳動塗装用組成物および方法を開示している。この特許のフォトレジストは水性ベースであり、正または負に荷電した基を有する (メタ) アクリレートバインダーポリマー、および架橋剤を含む。非常に厚いフォトレジスト層、すなわち、 $50 \mu\text{m}$  以上のものは、この特許においては開示されていない。

【0006】

非帯電アミノ基を有する (メタ) アクリレートバインダーポリマー、アクリレート架橋剤、および光活性成分を含むある非水性液体フォトレジストが商業的に入手可能である。かかるフォトレジストの合計固形分は 35% 未満である。厚いフォトレジスト層は、これらの商業的に入手可能なフォトレジストを用いて 1 回のコーティング処理において製造することができない。

30

【0007】

韓国特許出願番号 10 - 1999 - 0039084 (Samsung Electronics Co.) は、半導体ウェハにフォトレジストを施用する方法を開示している。フォトレジスト層は、約  $35000$  (すなわち、 $3.5 \mu\text{m}$ ) までの厚さを有する。これは、フォトレジストをウェハ上にスプレーし、ウェハを比較的低速、低加速度で回転させてフォトレジストを硬化させ、次いでウェハを高回転速度および高加速度で回転させて、所望の厚さおよび均一性を有するフォトレジスト層を得ることにより達成される。非常に厚いフォトレジストは、この特許出願においては開示されていない。

40

【0008】

驚くべきことに、非常に厚いフォトレジスト層を基体、たとえば、半導体ウェハに 1 回のコーティング工程において施用できることが判明した。このようなフォトレジスト層は非常に良好な厚さ均一性を有する。

【0009】

一の態様において、本発明は、感光性組成物を堆積させる方法であって：a) 電子デバイス基体上に、バインダーポリマー；1 以上の架橋剤；1 以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程 (ここにおいて、該感光性組成物は  $365 \text{ nm}$  で  $0.1$  吸光単位 / ミクロン以下の吸光度を有し；該感光性組成物は実質的に水を含まず、

50

該感光性組成物は合計固形分が45%以上である)；およびb)実質的に均一な厚さの感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で電子デバイス基体を回転させる工程(ここにおいて、層の厚さは50  $\mu\text{m}$ 以上である)を含む方法を提供する。

【0010】

もう一つの態様において、本発明は、感光性組成物を堆積させる方法であって；a)電子デバイス基体上に、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程(ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、感光性組成物は合計固形分が45%以上である)；およびb)実質的に均一な厚さの感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で電子デバイス基体を回

10

【0011】

さらなる態様において、本発明は、リリーフイメージを半導体ウェハ上に形成する方法であって：a)半導体ウェハ上に、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程(ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、該感光性組成物は合計固形分が45%以上である)；b)実質的に均一な厚さの感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で半導体ウェハを回転させる工程(ここにおいて、層の厚さは50  $\mu\text{m}$ 以上である)；およびc)感光性組成物の層をイメージ様に化学線で露光する工程を含む方法を提供する。

20

【0012】

さらにもう一つの態様において、本発明は、半導体ウェハ上に金属パンプを形成する方法であって：a)半導体ウェハ上に、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程(ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、該感光性組成物は合計固形分が45%以上である)；b)実質的に均一な厚さの感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で半導体ウェハを回転させる工程(ここにおいて、層の厚さは50  $\mu\text{m}$ 以上である)；c)感光性組成物の層をイメージ様に化学線で露光する工程；d)露光された感光性組成物の層を現像してパターン付けされた領域を得る工程；e)金属をパターン付けされた領域中に堆積させる工程；およびf)露光された感光性組成物を除去して、金属パンプを有する半導体ウェハを得る工程を含む方法を提供する。

30

【0013】

本明細書全体にわたって用いられる場合、特に記載しない限り、次の略語は次の意味を有する： = 摂氏度；g = グラム；mJ = ミリジュール；rpm = 1分あたりの回転数；sec = 秒；min = 分； $\mu\text{m}$  = ミクロン = マイクロメートル；%wt = 重量パーセント。

【0014】

「樹脂」および「ポリマー」なる用語は本明細書全体にわたって交換可能に用いられる。「アルキル」なる用語は、直鎖、分岐および環状アルキルを意味する。「ハロゲン」および「ハロ」なる用語は、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素を包含する。従って、「ハロゲン化」なる用語は、フッ素化、塩素化、臭素化、およびヨウ素化を意味する。「ポリマー」とは、ホモポリマーおよびコポリマーの両方を意味し、二量体、三量体、オリゴマーなどを包含する。「(メタ)アクリレート」なる用語は、アクリレートおよびメタクリレートの両方を意味する。同様に、「(メタ)アクリル」なる用語は、アクリルおよびメタクリルの両方を意味する。「モノマー」とは、重合可能な任意のエチレン性またはアセチレン性不飽和化合物を意味する。「クロスリンカー」および「架橋剤」なる用語は、本明細書全体にわたって交換可能に用いられ、2以上のエチレン性またはアセチレン性不飽和部位を含む化合物を意味する。「厚いフォトレジスト」または「厚いフォトレジスト層」なる用語は、本明細書全体にわたって交換可能に用いられ、5  $\mu\text{m}$ 以上の厚さを有するフォトレジスト層を意味する。「非常に厚いフォトレジスト」および「非常に厚いフォトレ

40

50

ジスト層」とは、50  $\mu\text{m}$ 以上の厚さを有するフォトレジスト層を意味する。

【0015】

特に記載しない限り、全ての量は重量パーセントであり、全ての比は重量比である。すべての数値範囲は両端を含み、このような数値が合計して100%になることが明らかである場合以外は任意の順序で組み合わせることができる。

【0016】

非常に厚いフィルムフォトレジストは、a) 電子デバイス基体上にバインダーポリマー；1以上の架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を電子デバイス基体上に堆積させる工程（ここにおいて、該感光性組成物は365nmで0.1吸光単位/ミクロン以下の吸光度を有し；該感光性組成物は実質的に水を含まず；該感光性組成物は合計固形分が45%以上である）；および実質的に均一な厚さを有する感光性組成物の層を提供するために十分な速度および時間で該電子デバイス基体を回転させる工程（ここにおいて、層の厚さは50  $\mu\text{m}$ 以上である）を含む本発明に従って、電子デバイス基体上に堆積させることができる。

【0017】

本発明は、365nmで厚さ1ミクロンあたり0.1吸光単位以下の吸光度を有する感光性組成物を用いて達成される。好ましくは、感光性組成物は365nmで厚さ1ミクロンあたり0.05吸光単位以下の吸光度を有する。このような単位厚さあたりの吸光度を有するさまざまな感光性組成物を適当に用いることができる。特に好適な感光性組成物は、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマーを含み；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含むものである。このような感光性組成物は、ポジ型またはネガ型のいずれかでもよい。このような感光性組成物は当業者に一般的である。

【0018】

好ましい例において、本発明は、a) 電子デバイス基体上に、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程（ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、該感光性組成物は合計固形分が45%以上である）；およびb) 実質的に均一な厚さを有する感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で電子デバイス基体を回転させる工程（ここにおいて、層の厚さは50  $\mu\text{m}$ 以上である）を含む、感光性組成物を堆積させる方法を提供する。「実質的に均一な厚さ」とは、基体の表面全体わたる厚さの変動が、平均的厚さの $\pm 10\%$ 、好ましくは $\pm 8\%$ 、より好ましくは $\pm 5\%$ であることを意味する。

【0019】

特に好適なバインダーポリマーは、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むものである。このようなバインダーポリマーは、重合単位として1以上の他のモノマーを含んでもよい。(メタ)アクリレートモノマーとしては、アルキル(メタ)アクリレート、アルケニル(メタ)アクリレート、芳香族(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミドおよびアルキル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。バインダーモノマーにおける使用に好適な他のモノマーとしては、これらに限定されないが、(メタ)アクリル酸、ビニル芳香族モノマー、窒素含有化合物およびそのチオ類似体、置換エチレンモノマー、環状オレフィン、置換環状オレフィンなどが挙げられる。好ましくは、バインダーポリマーは、重合単位として、1以上の酸現像可能な基を含むモノマーを含む。好ましい酸現像可能な基を含むモノマーはアミン含有またはアミド含有モノマーであり、好ましくは1以上のアミン含有(メタ)アクリレートモノマーである。特に好適なアミン含有モノマーとしては、これらに限定されないが、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート(「DMAEMA」)、3-(ジメチルアミノ)プロピルメタクリルアミド(「DMA PMA」)、またはジメチルアミノエチルアクリレートが挙げられる。他の有用なアミン含有モノマーとしては、これらに限定されないが、アルキルラジカル中でジアルキルアミノ基またはジアルキルアミノアルキル基を含むもの、たとえば、N,N-ジメチルアミノ

10

20

30

40

50

エチルメタクリルアミド、N, N - ジメチル - アミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジメチルアミノブチルメタクリルアミド、N, N - ジ - エチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノプロピルメタクリルアミド、N, N - ジエチルアミノブチルメタクリルアミド、N - ( 1, 1 - ジメチル - 3 - オキソブチル ) アクリルアミド、N - ( 1, 3 - ジフェニル - 1 - エチル - 3 - オキソブチル ) アクリルアミド、N - ( 1 - メチル - 1 - フェニル - 3 - オキソブチル ) メタクリルアミド、および 2 - ヒドロキシエチルアクリルアミド、アミノエチルエチレン尿素の N - メタクリルアミド、N - メタクリルオキシエチルモルホリン、ジメチルアミノプロピルアミンの N - マレイミドおよびその混合物が挙げられる。

#### 【 0 0 2 0 】

典型的には、本発明において有用なアルキル ( メタ ) アクリレートは、( C<sub>1</sub> - C<sub>24</sub> ) アルキル ( メタ ) アクリレートである。好適なアルキル ( メタ ) アクリレートとしては、これらに限定されないが、「ローカット ( low cut ) 」アルキル ( メタ ) アクリレート、「ミッドカット ( mid cut ) 」アルキル ( メタ ) アクリレートおよび「ハイカット ( high cut ) 」アルキル ( メタ ) アクリレートが挙げられる。

#### 【 0 0 2 1 】

「ローカット」アルキル ( メタ ) アクリレートは、典型的にはアルキル基が 1 ~ 6 個の炭素原子を含むものである。好適なローカットアルキル ( メタ ) アクリレートとしては、これらに限定されないが：メチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ブチルアクリレート、イソブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルアクリレートおよびその混合物が挙げられる。

#### 【 0 0 2 2 】

「ミッドカット」アルキル ( メタ ) アクリレートは、典型的にはアルキル基が 7 ~ 15 個の炭素原子を含むものである。好適なミッドカットアルキル ( メタ ) アクリレートとしては、これらに限定されないが：2 - エチルヘキシルアクリレート ( 「EHA」 )、2 - エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、デシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート ( 分岐 ( C<sub>10</sub> ) アルキル異性体混合物に基づく )、ウンデシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート ( ラウリルメタクリレートともいう )、トリデシルメタクリレート、テトラデシルメタクリレート ( ミリスチルメタクリレートともいう )、ペンタデシルメタクリレートおよびその混合物が挙げられる。

#### 【 0 0 2 3 】

「ハイカット」アルキル ( メタ ) アクリレートは、典型的にはアルキル基が 16 ~ 24 個の炭素原子を含むものである。好適なハイカットアルキル ( メタ ) アクリレートとしては、これらに限定されないが：ヘキサデシルメタクリレート、ヘプタデシルメタクリレート、オクタデシルメタクリレート、ノナデシルメタクリレート、コシルメタクリレート、エイコシルメタクリレートおよびその混合物が挙げられる。

#### 【 0 0 2 4 】

前記のミッドカットおよびハイカットアルキル ( メタ ) アクリレートモノマーは、一般に工業グレードの長鎖脂肪族アルコールを用いて標準的エステル化法により調製され、これらの商業的に入手可能なアルコールは、アルキル基において 10 ~ 15 または 16 ~ 20 個の炭素原子を含む様々な鎖長のアルコールの混合物である。これらのアルコールの例は、Vista Chemical Company から入手可能な様々な Ziegler 触媒された ALFOL アルコール、すなわち、ALFOL 1618 および ALFOL 1620、Shell Chemical Company から入手可能な Ziegler 触媒された様々な NEODOL アルコール、すなわち、NEODOL 25L、および天然由来のアルコール、たとえば、Proctor & Gamble の TA - 1618 および CO - 1270 である。従って、本発明の目的のために、アルキル ( メタ ) アクリレートは、列挙した個々のアルキル ( メタ ) アクリレート生成物を含むだけでなく、過半量の列挙した特定のアルキル ( メタ ) アクリレートとアルキル ( メタ ) アクリレートの混合物も

10

20

30

40

50

含むことを意図される。

【0025】

本発明において有用なアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、単一のモノマーであってもよいし、またはアルキル部分において異なる数の炭素原子を有する混合物であってもよい。さらに、本発明において有用な(メタ)アクリルアミドおよびアルキル(メタ)アクリレートモノマーは、任意に置換されていてもよい。適当な任意に置換されていてもよい(メタ)アクリルアミドおよびアルキル(メタ)アクリレートモノマーとしては、これらに限定されないが：ヒドロキシ( $C_2 - C_6$ )アルキル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノ( $C_2 - C_6$ ) - アルキル(メタ)アクリレート、ジアルキルアミノ( $C_2 - C_6$ )アルキル(メタ)アクリルアミドが挙げられる。

10

【0026】

好適なヒドロキシアルキル(メタ)アクリレートモノマーとしては、これらに限定されないが：2 - ヒドロキシエチルメタクリレート(「HEMA」)、2 - ヒドロキシエチルアクリレート(「HEA」)、2 - ヒドロキシプロピルメタクリレート、1 - メチル - 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、2 - ヒドロキシ - プロピルアクリレート、1 - メチル - 2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシブチルメタクリレート、2 - ヒドロキシブチルアクリレートおよびその混合物が挙げられる。

【0027】

本発明において有用な他の置換(メタ)アクリレートモノマーは、珪素含有モノマー、たとえば、 - プロピルトリ( $C_1 - C_6$ )アルコキシシリル(メタ)アクリレート、 - プロピルトリ( $C_1 - C_6$ )アルキルシリル(メタ)アクリレート、 - プロピルジ( $C_1 - C_6$ )アルコキシ( $C_1 - C_6$ )アルキルシリル(メタ)アクリレート、 - プロピルジ( $C_1 - C_6$ )アルキル( $C_1 - C_6$ )アルコキシシリル(メタ)アクリレート、ビニルトリ( $C_1 - C_6$ )アルコキシシリル(メタ)アクリレート、ビニルジ( $C_1 - C_6$ )アルコキシ( $C_1 - C_6$ )アルキルシリル(メタ)アクリレート、ビニル( $C_1 - C_6$ )アルコキシジ( $C_1 - C_6$ )アルキルシリル(メタ)アクリレート、ビニルトリ( $C_1 - C_6$ )アルキルシリル(メタ)アクリレート、2 - プロピルシルセスキオキサン(メタ)アクリレートおよびその混合物である。

20

【0028】

本発明において不飽和モノマーとして有用なビニル芳香族モノマーとしては、これらに限定されないが：スチレン、ヒドロキシスチレン、 - メチルスチレン、ビニルトルエン、p - メチルスチレン、エチルビニルベンゼン、ビニルナフタレン、ビニルキシレン、およびその混合物が挙げられる。ビニル芳香族モノマーはさらに、その対応する置換されたカウンターパート、たとえば、ハロゲン化誘導体、すなわち、1以上のハロゲン基、たとえばフッ素、塩素または臭素を含むもの；およびニトロ、シアノ( $C_1 - C_{10}$ )アルコキシ、ハロ( $C_1 - C_{10}$ )アルキル、カルボ( $C_1 - C_{10}$ )アルコキシ、カルボキシ、アミノ、( $C_1 - C_{10}$ )アルキルアミノ誘導体なども含む。

30

【0029】

本発明において不飽和モノマーとして有用な窒素含有化合物およびそのチオ類似体としては、これらに限定されないが：ビニルピリジン、たとえば、2 - ビニルピリジンまたは4 - ビニルピリジン；( $C_1 - C_8$ )アルキル置換N - ビニルピリジン、たとえば、2 - メチル - 5 - ビニルピリジン、2 - エチル - 5 - ビニルピリジン、3 - メチル - 5 - ビニルピリジン、2, 3 - ジメチル - 5 - ビニルピリジン、および2 - メチル - 3 - エチル - 5 - ビニルピリジン；メチル置換キノリンおよびイソキノリン；N - ビニルカプロラクタム；N - ビニルブチロラクタム；N - ビニルピロリドン；ビニルイミダゾール；N - ビニルカルバゾール；N - ビニルスクシンイミド；(メタ)アクリロニトリル；o - 、m - 、またはp - アミノスチレン；マレイミド；N - ビニル - オキサゾリドン；N, N - ジメチルアミノエチル - ビニルエーテル；エチル - 2 - シアノアクリレート；ビニルアセトニトリル；N - ビニルフタルイミド；N - ビニル - ピロリドン、たとえば、N - ビニル - チオ - ピロリドン、3 - メチル - 1 - ビニルピロリドン、4 - メチル - 1 - ビニル - ピロリドン

40

50

、 5 - メチル - 1 - ビニル - ピロリドン、 3 - エチル - 1 - ビニル - ピロリドン、 3 - ブチル - 1 - ビニル - ピロリドン、 3 , 3 - ジメチル - 1 - ビニル - ピロリドン、 4 , 5 - ジメチル - 1 - ビニル - ピロリドン、 5 , 5 - ジメチル - 1 - ビニル - ピロリドン、 3 , 3 , 5 - トリメチル - 1 - ビニル - ピロリドン、 4 - エチル - 1 - ビニル - ピロリドン、 5 - メチル - 5 - エチル - 1 - ビニル - ピロリドンおよび 3 , 4 , 5 - トリメチル - 1 - ビニル - ピロリドン ; ビニルピロール ; ビニルアニリン ; およびビニルピペリジンが挙げられる。

#### 【 0 0 3 0 】

本発明において不飽和モノマーとして有用な置換エチレンモノマーとしては、これらに限定されないが ; 酢酸ビニル、ビニルホルムアミド、塩化ビニル、フッ化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン、臭化ビニリデン、テトラフルオロエチレン、トリフルオロエチレン、トリフルオロメチルビニルアセテートおよびビニルエーテルが挙げられる。

#### 【 0 0 3 1 】

好ましくは、本発明のバインダーポリマーは、重合単位として、 1 以上のアミン含有 ( メタ ) アクリレートモノマーおよび 1 以上のローカット ( メタ ) アクリレートモノマーを含む。

#### 【 0 0 3 2 】

( メタ ) アクリレートバインダーポリマーは、一般に Rohm and Haas Company ( Philadelphia , Pennsylvania ) などから商業的に入手可能であるか、または乳化重合、溶液重合または懸濁重合などの任意の公知手段により調製することができる。本発明において有用なエマルジョンポリマーは、一般にまず、スターラー、温度計および還流冷却器を備えた反応容器に水およびモノマーエマルジョンの一部を入れることにより調製される。典型的には、モノマーエマルジョンは、モノマー、界面活性剤、開始剤および適当ならば連鎖移動剤からなる。モノマーエマルジョンの最初の装入物を窒素ブランケット下で攪拌しながら約 5 5 から約 1 2 5 の温度に加熱する。添加シードが重合を開始するために十分な温度に達した後、反応を所望の反応温度に維持しながら、モノマーエマルジョンまたはモノマーエマルジョンの残りを攪拌しながら 1 5 分から 4 時間かけて反応容器に入れる。モノマーエマルジョンの添加完了後、水中開始剤の一連のアリコート反応に追加する。典型的には、開始剤を反応に添加し、続いて次の開始剤を添加する前に反応を起こさせるための保持期間をとる。典型的には、開始剤を 3 回添加する。最後の開始剤を添加した後、バッチを 3 0 分から 4 時間保持して、全ての開始剤を分解し、反応を完了させる。

#### 【 0 0 3 3 】

別法において、乳化重合をバッチプロセスにおいて行うことができる。このようなバッチプロセスにおいて、エマルジョンポリマーは、水、モノマー、界面活性剤、開始剤および適当ならば連鎖移動剤を、窒素ブランケット下で攪拌しながら反応容器に添加することにより調製する。モノマーエマルジョンを約 5 5 から約 1 2 5 の温度に加熱して、重合を行う。この温度で 3 0 分 ~ 4 時間後、開始剤の一連のアリコート反応容器に追加する。典型的には、開始剤を反応容器に添加し、続いて、次の添加剤を添加する前に反応させるための保持期間を設ける。典型的には、開始剤を 3 回添加する。最後の開始剤を添加した後、バッチを 3 0 分から 4 時間保持して、全ての開始剤を完全に分解し、反応を完了させる。

#### 【 0 0 3 4 】

重合後、エマルジョンポリマーを単離し、任意の適当な有機溶媒中に溶かすことができる。このような方法は、当業者には一般的である。

#### 【 0 0 3 5 】

本発明の溶液ポリマーは、一般に、まず、溶媒ヒールまたは別法として溶媒とモノマー混合物の一部の混合物を、スターラー、温度計および還流凝縮器を備えた反応容器に入れることにより調製される。モノマー混合物は典型的にはモノマー、開始剤および適当ならば



連鎖移動剤からなる。溶媒または溶媒／モノマー混合物ヒールを窒素ブランケット下で攪拌しながら約 55 から約 125 の温度に加熱する。ヒール装填物が重合を開始するために十分な温度に達した後、モノマー混合物またはモノマー混合物の残りを、反応物を所望の反応温度に維持しながら 15 分から 4 時間かけて反応容器に添加する。モノマー混合物の添加完了後、溶媒中開始剤の一連のアリコート反応に追加する。典型的には、開始剤を反応物に添加し、続いて次の開始剤量を添加する前に反応させるために保持期間を設ける。典型的には、開始剤を 3 回添加する。最後の開始剤を添加した後、バッチを 30 分から 4 時間保持して、全ての開始剤を完全に分解させ、反応を完了させる。別法は、溶媒およびモノマー混合物の一部の両方をまず反応容器に添加することである。

#### 【0036】

本発明において用いられる(メタ)アクリレートポリマーの分子量は、典型的には 250000 未満の重量平均分子量を有するが、さらに高い分子量を用いることもできる。好ましくは、重量平均分子量は、約 10000 ~ 約 250000 の範囲であり、より好ましくは約 20000 ~ 約 100000 の範囲である。バインダーポリマーは、典型的には 45 ~ 90 重量%、好ましくは 75 ~ 90 重量%の量において用いられる。

#### 【0037】

広範囲に及び架橋剤を本発明において用いることができる。このような架橋剤は、多官能性モノマーであり、特に、ジ-、トリ-、テトラ-、または高次多官能性モノマーである。好ましくは、このような架橋剤は、フリーラジカル重合可能であり、より好ましくは、ジ-、トリ-、テトラ-、または高次多官能性エチレン性またはアセチレン性不飽和モノマー、より好ましくは、多官能性(メタ)アクリレートモノマーである。好適な架橋剤としては、これらに限定されないが、ジビニルベンゼン、アリルメタクリレート；1,4-ベンゼンジオールジアクリレート；1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート；ビス-(アクリルオキシエチル)ホスフェート；ビスフェノールAジアクリレート；ビスフェノールAジメタクリレート；1,3-ブタンジオールジアクリレート；1,3-ブタンジオールジメタクリレート；1,4-ブタンジオールジアクリレート；1,4-ブタンジオールジメタクリレート；2-ブテン-1,4-ジオールジアクリレート；2-ブテン-1,4-ジオールジメタクリレート；ブチレングリコールジメタクリレート；1,2,4-ブタントリオールトリメタクリレート；クロチルアクリレート；クロチルメタクリレート；1,4-シクロヘキサンジオールジアクリレート；1,4-シクロヘキサンジオールジメタクリレート；デカメチレングリコールジアクリレート；デカメチレングリコールジメタクリレート；ジアリルイソシアヌレート；ジアリルイタコネート；ジエチレングリコールジアクリレート；ジエチレングリコールジメタクリレート；ビスフェノールAのジ-(3-アクリルオキシエチル)エーテル；ビスフェノールAのジ-(アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル；ジアリルフマレート；ジイソプロプレニルベンゼン；ビスフェノールAのジ-(3-メタクリルオキシエチル)エーテル；ビスフェノールAのジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル；テトラクロロビスフェノールAのジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル；テトラプロモビスフェノールAのジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル；ジフェノール酸のジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル)エーテル；2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールジアクリレート；2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオールジメタクリレート；ジプロピレングリコールジメタクリレート；エチレングリコールジアクリレート；エチレングリコールジメタクリレート；グリセロールトリアクリレート；グリセロールトリメタクリレート；ヘキサメチレングリコールジアクリレート；ヘキサメチレングリコールジメタクリレート；水素化ビスフェノールAジメタクリレート；メラミンアクリレート；メタリル-エタクリレート；N,N'-メチレンビスアクリルアミド；1,9-ノナンジオールジメタクリレート；1,5-ペンタンジオールジアクリレート；1,5-ペンタンジオールジメタクリレート；ペンタエリスリトールテトラアクリレート；ペンタエリスリトールテトラメタクリレート；ペンタエリス

10

20

30

40

50

リトールトリアクリレート；ペンタエリスリトールトリメタクリレート；1 - フェニル - 1, 2 - エタンジオールジメタクリレート；ポリオキシエチル - 2, 2 - ジ (p - ヒドロキシフェニル) プロパンジアクリレート；ポリオキシエチル - 2, 2 - ジ (p - ヒドロキシフェニル) プロパンジメタクリレート；ポリオキシプロピルトリメチロールプロパントリアクリレート；1, 3 - プロパンジオールジアクリレート；1, 2 - プロパンジオールジメタクリレート；1, 3 - プロパンジオールジメタクリレート；プロポキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート；テトラエチレングリコールジアクリレート；テトラエチレングリコールジメタクリレート；1, 3, 5 - トリアクリロイルヘキサヒドロ - s - トラジン；トリエチレングリコールジアクリレート；トリエチレングリコールジメタクリレート；1, 3, 5 - イソプロペニルベンゼン；トリメチロールエタントリアクリレート；トリメチロールプロパンジアリルエーテルモノメタクリレート；トリメチロールプロパントリアクリレート；トリメチロールプロパントリメタクリレート；2, 2, 4 - トリメチル - 1, 3 - ペンタンジオールジメタクリレート；トリプロピレングリコールジアクリレート；トリス - (2 - アクリルオキシエチル) イソシアヌレート；およびトリス (2 - メタクリルオキシエチル) イソシアヌレートが挙げられる。ポリアルコキシ化合物のアクリレートおよびメタクリレートエステル、たとえば、米国特許第 3 5 9 4 4 1 0 号、第 4 1 8 0 4 7 4 号および第 4 3 8 2 1 3 5 号に記載されているもの；ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレートおよびトリメタクリレートならびに米国特許第 3 3 8 0 8 3 1 号に開示されているような類似の化合物も有用である。他の好適な架橋剤は、当業者には一般的である。

10

20

#### 【0038】

好ましい架橋剤としては、エチレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、アリルメタクリレート (「ALMA」)、エチレングリコールジメタクリレート (「EGDMA」)、ジエチレングリコールジメタクリレート (「DEGDMA」)、プロピレングリコールジメタクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート (「TMPMA」)、グリシジルメタクリレート、2, 2 - ジメチルプロパン 1, 3 - ジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジアクリレート、1, 3 - ブチレングリコールジメタクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサンジオールジメタクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ポリエチレングリコール 200 ジアクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジアクリレート、エトキシ化ビスフェノール A ジメタクリレート、ポリエチレングリコール 600 ジメタクリレート、ポリ (ブタンジオール) ジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリエトキシトリアクリレート、グリセリルプロポキシトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート、およびその混合物が挙げられる。

30

40

#### 【0039】

架橋剤の量は、広範囲にわたって変化し得る。一般に、架橋剤の量は、10 ~ 30 重量%であり、好ましくは 15 ~ 25 重量%である。典型的には、(メタ) アクリレートポリマーとフリーラジカル重合可能な架橋剤の重量比は、1 : 1 ~ 10 : 1 であり、好ましくは 1.5 : 1 ~ 9 : 1 であり、より好ましくは 3 : 1 ~ 7 : 1 である。

#### 【0040】

架橋剤の重合を開始するかまたは誘発する光活性成分を本発明の感光性組成物において用いることができる。該光活性成分はフリーラジカルを発生させるもの、たとえば、重合光開始剤であるのが好ましい。光活性成分の例としては、これらに限定されないが、アゾ化合物、イオウ含有化合物、金属塩および錯体、オキシム、アミン、多核化合物、米国特許

50

第 4 3 4 3 8 8 5 号、1 3 列、2 6 行から 1 7 列 1 8 行（その開示を本発明の一部として参照する）に記載の有機カルボニル化合物およびその混合物；および 9，1 0 - アントラキノン；1 - クロロアントラキノン；2 - クロロアントラキノン；2 - メチルアントラキノン；2 - エチルアントラキノン；2 - t e r t - ブチルアントラキノン；オクタメチルアントラキノン；1，4 - ナフトキノン；9，1 0 - フェナントレンキノン；1，2 - ベンズアントラキノン；2，3 - ベンズアントラキノン；2 - メチル - 1，4 - ナフトキノン；2，3 - ジクロロナフトキノン；1，4 - ジメチルアントラキノン；2，3 - ジメチルアントラキノン；2 - フェニルアントラキノン；2，3 - ジフェニルアントラキノン；3 - クロロ - 2 - メチルアントラキノン；レテンキノン；7，8，9，1 0 - テトラヒドロナフタレンキノン；および 1，2，3，4 - テトラヒドロベンズアントラセン - 7，1 2 - ジオンが挙げられる。有用な他の光活性成分は米国特許第 2 7 6 0 8 6 3 号に記載され、ケトアルドニルアルコール、たとえば、ベンゾイン、ピバロイン、アシロインエーテル、たとえば、ベンゾインメチルおよびエチルエーテル；アルファ - メチルベンゾイン、アルファ - アリルベンゾイン、およびアルファ - フェニルベンゾインをはじめとするアルファ - 炭化水素置換芳香族アシロインが挙げられる。米国特許第 2 8 5 0 4 4 5 号；第 2 8 7 5 0 4 7 号；第 3 0 9 7 0 9 6 号；第 3 0 7 4 9 7 4 号；第 3 0 9 7 0 9 7 号；および第 3 1 4 5 1 0 4 号に開示されている光還元性色素および還元剤ならびにフェナジン、オキサジン、およびキノンクラスの色素；米国特許第 3 4 2 7 1 6 1 号；第 3 4 7 9 1 8 5 号；および第 3 5 4 9 3 6 7 号に記載されているようなベンゾフェノン、水素供与体を有する 2，4，5 - トリフェニルイミダゾリルダイマー、およびその混合物も光開始剤として用いることができる。光開始剤および光抑制剤に関して、米国特許第 4 1 6 2 1 6 2 号に開示されている増感剤も有用である。フリーラジカル発生剤ではないが、トリフェニルホスフィンも触媒として光活性化学系に含めることができる。このようなフリーラジカル発生剤は、ネガ型光イメージ化可能な組成物に関しての使用に特に好適である。他の光活性成分、たとえば、フォト酸発生剤またはフォト塩基発生剤を、特にポジ型感光性組成物について好適に用いることができる。このようなフォト酸およびフォト塩基発生剤は当業者に一般的である。

#### 【 0 0 4 1 】

特に好適な光活性成分としては：3 - フェニル - 5 - イソキサゾロン / ベズアントロン；2 - t - ブチルアントラキノン；2，2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン；1 - ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、およびジエトキシアセトフェノンが挙げられる。他の好適な光開始剤は、日本化学会社第 1 1 9 2 - 1 9 9 号（1 9 8 4）に開示され、2，4，6 - トリ（トリクロロメチル） - 1，3，5 - トリアジンと 3，3' - カルボニルビス（7 - ジエチルアミノクマリン）、1 - メチル - 2 - ベンジルメチレン - 1，2 - ジヒドロナフトール（1，2 d）チアゾール、または 9 - フェニルアクリジン；2 - メルカプトベンズイミダゾールと 9 - フェニルアクリジン；および 3 - フェニル - 5 - イソキサゾリンと 9 - フルオレノンまたは 1 - メチル - 2 - ベンジルメチレン - 1，2 - ジヒドロナフト（1，2 d）チアゾールが挙げられる。

#### 【 0 0 4 2 】

好ましい光活性成分は、モルホリノおよび s - フェニル基を有するケトン、たとえば、米国特許第 4 5 8 2 8 6 2 号（B e r n e r ら）（本発明の一部として参照される）に開示されているものである。好ましい光活性成分は、2 - メチル - 1 - [ 4 - （メチルチオ）フェニル ] - 2 - モルホリノプロパン - 1 - オンである。

#### 【 0 0 4 3 】

光活性成分の混合物を任意に用いることができる。2 つの光活性成分を用いる場合、これらは任意の比、たとえば、9 9 : 1 ~ 1 : 9 9 において用いることができる。典型的には、このような光活性成分は組成物の全重量に基づいて 0 . 0 5 ~ 1 0 重量 %、好ましくは 0 . 1 ~ 5 重量 %、より好ましくは 0 . 1 ~ 2 重量 % の量において存在する。

#### 【 0 0 4 4 】

バインダーポリマー、架橋剤および光活性成分を溶解させるかまたは懸濁させる任意の有

10

20

30

40

50

機溶媒を本発明において用いることができる。有機溶媒の例としては、これらに限定されないが：ケトン溶媒、たとえば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン、メチルイソアミルケトンおよび2-ヘプタノン；多価アルコールおよびその誘導体、たとえば、エチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノアセテート、ジプロピレングリコールおよびジプロピレングリコールモノアセテートならびにそのモノメチル、モノエチル、モノプロピル、モノブチルおよびモノフェニルエーテル；環状エーテル溶媒、たとえば、ジオキサン；エステル溶媒、たとえば、メチルラクテート、エチルラクテート、メチルアセテート、エチルアセテート、ブチルアセテート、メチルピルベート、エチルピルベート、メチルメトキシプロピオネートおよびエチルメトキシプロピオネート；およびアミド溶媒、たとえば、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、3-エトキシエチルプロピオネート、2-ヘプタノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、およびその混合物が挙げられる。

#### 【0045】

本発明において用いられる溶媒の量は、合計固形分が45%以上の組成物を得るために必要な量である。他の特に有用な組成物は、合計固形分が50%以上、55%以上、60%以上、および、65%以上のものである。

#### 【0046】

抗光条剤、可塑剤、速度向上剤、フィラー、色素、フィルム形成剤などを含むが、これらに限定されないさまざまな任意の添加剤を本発明において用いることができる。このような任意の添加剤は、フォトレジスト組成物において様々な濃度において存在する。たとえば、フィラーおよび色素を比較的高濃度、たとえば、組成物の乾燥成分の合計重量に基づいて約5~30重量%の量において用いることができる。

#### 【0047】

本発明の感光性組成物は、典型的にはポリマーバインダー、架橋剤、光活性成分、溶媒および任意の添加剤を任意の順序で組み合わせることにより調製される。

#### 【0048】

本発明の感光性組成物の利点は、一段コーティングプロセスにおいて50  $\mu\text{m}$ 以上の厚さを有する層を堆積させるために用いることができることである。60  $\mu\text{m}$ 以上、65  $\mu\text{m}$ 以上、70  $\mu\text{m}$ 以上、75  $\mu\text{m}$ 以上、80  $\mu\text{m}$ 以上、および90  $\mu\text{m}$ 以上の厚さを有する層を本発明に従って容易に堆積させることができる。特に、100  $\mu\text{m}$ 以上、たとえば、130~140  $\mu\text{m}$ までの厚さを有する感光性層を本発明に従って一段コーティングプロセスにおいて達成することができる。一段プロセスを用いることができるが、所望の厚さ、たとえば200  $\mu\text{m}$ 以上を蓄積させるために複数のコーティング工程を用いるのが有利である場合もある。本発明の組成物は、このような多段コーティングプロセスにおいて用いることができる。

#### 【0049】

本発明のプロセスは、プリント配線板、リードフレーム、半導体ウェハ、半導体パッケージングなどを含むが、これらに限定されないさまざまな電子デバイス基体上に感光性組成物を堆積させるために用いることができる。本発明のプロセスは、金属バンプ、たとえばソルダーバンプを半導体ウェハ上に堆積させるのに特に好適である。

#### 【0050】

本発明のプロセスにおいて、感光性組成物を電子デバイス基体上に適当な方法、たとえば、これらに限定されないが、スピンコーティング、ディップコーティング、ローラーコーティング、スクリーンプリンティングなどにより堆積させる。一具体例において、金属バンプを堆積させるプロセスにおいて半導体ウェハ上に感光性組成物をスピンコートする。

#### 【0051】

説明の目的で、半導体ウェハ上へのネガ型感光性組成物の堆積に関して本発明を説明する。プロセスの第一段において、感光性組成物を半導体ウェハ上に堆積させる。一具体例において、特に金属バンプを半導体ウェハ上に堆積させるために該プロセスを用いる場合に

10

20

30

40

50

、感光性組成物を導電性層上に堆積させる。感光性組成物の特定の量は、感光性組成物の特定の成分ならびに結果として得られる感光性層の所望の厚さに依存する。典型的には、感光性組成物はウェハの中心上に堆積され、かかるウェハは静止しているかまたは回転しているかのどちらかである。所望の厚さを有する感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間でウェハを次いで回転させる。層はウェハ全体にわたって厚さが実質的に均一である。適当な回転速度は100～1500rpmであるが、さらに速いかまたは遅い回転速度も適当に用いることができる。一例において、ウェハをまず100～700rpmで1～20秒などの期間回転させ、次いで500～1000rpmの第二の速度で1～30秒などの期間回転させる。ソフトベークの前にウェハを任意に一定期間静置してもよい。

10

#### 【0052】

第二段階において、感光性組成物をソフトベークする。すなわち、溶媒の蒸発を確実にするために加熱する。このようなソフトベークは、典型的には、65から120で、30秒から5分などの時間、ホットプレート上にウェハをおくことにより行われる。第三段階として、任意の上部エッジピースを典型的にはソフトベーク工程の後に除去する。任意の公知エッジピース除去プロセスを適当に用いることができる。このようなエッジピース除去中、ウェハを典型的には1000rpm以下、好ましくは700rpm以下の速度で回転させる。感光性組成物を次に、第四段階として、たとえば90から120で3から10分間、ハードベークする。ハードベーク工程後、ウェハを典型的には冷却する。

20

#### 【0053】

次に、リリーフイメージを得るために、たとえば、248nm、193nm、157nm、EUV、e-ビームなどの光活性成分について適当な波長の化学線を用いてマスクを通して感光性組成物をイメージ化する。好ましくは、感光性組成物を365nmでイメージ化する。本明細書において用いられる「マスク」とは、パターンをイメージ化するために用いられるフォトマスクまたはアートワークを意味する。一般に、本発明の感光性組成物を200～1800mJ、好ましくは800～1200mJのエネルギーに暴露する。

#### 【0054】

従って、本発明は、a)半導体ウェハ上に、重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を堆積させる工程(ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、該感光性組成物は合計固形分が45%以上である)；b)実質的に均一な厚さを有する感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で半導体ウェハを回転させる工程(ここにおいて層の厚さは50μm以上である)；およびイメージ様に感光性組成物の層を化学線で露光する工程を含む、半導体ウェハ上にリリーフイメージを形成する方法を提供する。

30

#### 【0055】

露光後、感光性組成物を現像して、パターン化されたイメージを得る。様々な現像液、たとえば、溶媒、水性アルカリ性および水性酸性組成物を現像液として用いることができる。好ましくは、酸性組成物、より好ましくは酸性水性組成物が現像液として用いられる。一般に、有用な水性酸性現像液組成物は、酸および水を含む。このような酸は有機であっても、または無機であってもよく、好ましくは有機である。好適な酸としては、これらに限定されないが、乳酸、プロピオン酸、クエン酸、酢酸、酒石酸、グリコール酸などが挙げられる。酸の混合物を用いることができる。典型的には、酸性現像液は室温から約60の温度で用いられる。好ましくは、このような酸性現像液は35から45の温度で用いられる。

40

#### 【0056】

金属バンプを半導体ウェハ上に堆積させるプロセスにおいて、感光性層においてバイアなどの開口部を形成するために感光性組成物の層をイメージ化する。このようなプロセスにおいて、感光性組成物層を電子デバイス上の導電性層上に堆積させる。感光性組成物を露

50

光し、その後の現像することにより、感光性組成物において所定の孔（バイア）が得られ、下層の導電性層が露出する。従って、該プロセスの次の工程は、所定の孔（バイア）を有する金属または合金パンプを堆積させることである。このような金属堆積は無電解または電解堆積プロセスによるものであってもよい。電解金属堆積が好ましい。電解金属堆積プロセスにおいて、電子デバイス基体、すなわち、半導体ウェハは陰極として機能する。

【0057】

金属または合金、たとえば溶剤として適当なものを堆積させる前に、銅またはニッケルなどの導電性層を、スパッタリング、無電解堆積などにより堆積させて、アンダーパンプメタルを形成することができる。このようなアンダーパンプメタル層は、典型的には1000～50000の厚さであり、その後メッキされる溶剤パンプの湿潤性基礎としての働きをする。

【0058】

銅、スズ-鉛、ニッケル、金、銀、パラジウムなどを含むが、これらに限定されないさまざまな金属は無電解堆積させることができる。無電解堆積させることができる好適な金属および合金としては、これらに限定されないが、銅、スズ、スズ-鉛、ニッケル、金、銀、スズ-アンチモン、スズ-銅、スズ-ビスマス、スズ-インジウム、スズ-銀、パラジウムなどが挙げられる。このような金属メッキ浴は当業者には一般的であり、様々な供給源、たとえば、Shipley Company (Marlborough, Massachusetts) から容易に入手可能である。

【0059】

一例において、半導体ウェハ上の金属堆積物は溶剤パンプとして有用である。従って、金属パンプははんだ付け可能な金属および合金、たとえばスズ、スズ-鉛、スズ-銅、スズ-銀、スズ-ビスマス、スズ-銅-ビスマス、スズ-銅-銀などであるのが好ましい。溶剤パンプ形成に好適な金属および合金は、米国特許第5186383号；第5902472号；第5990564号；第6099713号；および第6013572号、ならびに欧州特許出願番号EP1148548号（Cheungら）（その全ては本発明の一部として参照される）に開示されている。金属および合金の例としては、これらに限定されないが：スズ；2重量%より少ない銅、好ましくは約0.7重量%の銅を有するスズ-銅合金；20%より少ない銀、好ましくは3.5～10重量%の銀を有するスズ-銀合金；5～25重量%のビスマス、好ましくは約20重量%のビスマスを有するスズ-30  
ビスマス合金；ならびに5重量%より少ない銀、好ましくは約3.5重量%の銀、2重量%より少ない銅、好ましくは0.7重量%の銅を有し、残りはスズであるスズ-銀-銅合金が挙げられる。一例において、溶剤パンプに用いられる合金は無鉛、すなわち、10ppm以下の鉛を含む。

【0060】

一般に、好適な電解金属メッキ浴は酸性であり、酸、堆積させる金属の水溶性形態および任意に1以上の有機添加剤、たとえば、光沢剤（促進剤）、担体（抑制剤）、レベラー、延性向上剤、湿潤剤、浴安定剤（特にスズ含有浴の）、結晶微細化剤などを含む。それぞれの任意の成分の存在、種類および量は、用いられる特定の金属メッキ浴によって変わる。このような金属メッキ浴は、一般にShipley Company などから商業的に40  
入手可能である。

【0061】

スズ-銅、スズ-ビスマス、スズ-銀、スズ-鉛などの場合のように、二元合金を一つの浴から堆積させてもよいし、または各層を複数のメッキ浴から堆積させ、リフローして合金を形成してもよい。このようなリフロー技術は、米国特許第6013572号に記載されている。このようなリフローは典型的には残存する感光性組成物の除去後に行われる。

【0062】

このようなプロセスにおいて、感光性組成物は、メッキしない領域の保護層として機能する。金属堆積後、残存する感光性組成物を、たとえば商業的に入手可能なN-メチルピロリドン（「NMP」）ベースのストリッパーを用いて、約40から69の温度でスト50

リップする。好適なストリッパは、様々な供給源、たとえば、Shiple y - S V C ( S u n n y v a l e , C a l i f o r n i a ) から入手可能である。

#### 【 0 0 6 3 】

このように、本発明は、a) 重合単位として1以上の(メタ)アクリレートモノマーを含むバインダーポリマー；1以上のフリーラジカル重合可能な架橋剤；1以上の光活性成分；および有機溶媒を含む感光性組成物を半導体ウェハ上に堆積させる工程(ここにおいて、該感光性組成物は実質的に水を含まず、該感光性組成物は合計固形分が45%以上である)；b) 実質的に均一な厚さを有する感光性組成物の層を得るために十分な速度および時間で半導体を回転させる工程(ここにおいて、層の厚さは50 $\mu$ m以上である)；c) 感光性組成物の層をイメージ様に化学線で露光する工程；d) 感光性組成物の露光された層を現像して、パターン化された領域を得る工程；e) 金属をパターン化された領域中に堆積させる工程；およびf) 露光された感光性組成物を除去して、金属バンプを有する半導体ウェハを得る工程を含む半導体ウェハ上に金属バンプを形成する方法も提供する。

10

#### 【 0 0 6 4 】

次の実施例は、本発明の様々な態様をさらに説明するためのものであって、本発明の範囲をいずれの態様においても制限することを意図しない。

#### 【 0 0 6 5 】

##### 実施例 1

表に記載した成分を表に記載した量において組み合わせることにより感光性組成物を調製した。組成物の合計固形分は60%以上であった。

20

#### 【 0 0 6 6 】

##### 【表 1】

成分	量(重量%)
溶媒中、エチルメタクリレート、ブチルアクリレート およびジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマー	80
ジペンタエリスリトールモノヒドロキシペンタアクリレート	17
2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルホリノプロパン-1-オン	2
2-イソプロピルチオキサントン	0.7
他の添加剤	0.3

30

#### 【 0 0 6 7 】

##### 実施例 2

実施例 1 から得られる組成物を次のようにして半導体ウェハ上にスピンコートした。組成物(6mL)を静止ウェハの中心上に分配し、ウェハを5秒間、500rpmで回転させ、組成物をウェハ全体にわたって広げ、続いて700rpmで回転させた。次に、エッジビーズをウェハの後方から除去し、その後、ウェハを60秒間回転せずに緩和させた。組成物を次に75℃でホットプレート上(接触させず)ソフトバークした(3分)。ソフトバーク後、ウェハを500rpmで回転させながら上部エッジビーズを30秒間溶媒と接触させることにより除去した。組成物を次にホットプレート上100℃(接触させず)で30秒間ハードバークし、次いで冷却した。ウェハ上の組成物の厚さは約100 $\mu$ mであった。

40

#### 【 0 0 6 8 】

##### 実施例 3

実施例 2 から得られるコートされたウェハを365nmでマスクを通してイメージ化した

50

。イメージ化された組成物を次いで乳酸で現像して、パターン化された感光性組成物を得た。



---

フロントページの続き

- (72)発明者 ロバート・エス・ホーマン  
アメリカ合衆国ワシントン州 9 8 3 3 2 , ギグ・ハーバー , ノースウェスト , セブンティエイス  
・アベニュー , 1 0 4 1 4
- (72)発明者 ジル・イー・スティーパー  
アメリカ合衆国マサチューセッツ州 0 2 1 7 6 , メルローズ , ウェスト・ハイランド・アベニュー  
・ 8 1
- (72)発明者 エリック・シー・ヒューンガー  
アメリカ合衆国ニューヨーク州 1 1 7 8 3 , シーフォード , パーニス・ロード・ 3 9 6 9

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開 2 0 0 0 - 2 5 0 2 1 0 ( J P , A )  
特開平 0 7 - 3 3 3 8 5 6 ( J P , A )  
特開平 0 4 - 1 0 6 5 4 7 ( J P , A )

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/027  
G03F 7/16  
H01L 21/027  
G03F 7/30