

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3832099号
(P3832099)

(45) 発行日 平成18年10月11日(2006.10.11)

(24) 登録日 平成18年7月28日(2006.7.28)

(51) Int.C1.

F 1

G03F	7/033	(2006.01)	G03F	7/033	
C08F	2/44	(2006.01)	C08F	2/44	C
C08F	291/06	(2006.01)	C08F	291/06	
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	512
H05K	3/18	(2006.01)	H05K	3/18	D

請求項の数 6 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平10-209235
 (22) 出願日 平成10年7月24日(1998.7.24)
 (65) 公開番号 特開2000-39709(P2000-39709A)
 (43) 公開日 平成12年2月8日(2000.2.8)
 審査請求日 平成17年7月11日(2005.7.11)

早期審査対象出願

(73) 特許権者 000004178
 J S R 株式会社
 東京都中央区築地五丁目6番10号
 (74) 代理人 100100985
 弁理士 福沢 俊明
 (72) 発明者 廣瀬 浩一
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 道野 善行
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内
 (72) 発明者 木村 徹
 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジ
 エイエスアール株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】バンプ形成用材料および配線形成用材料

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) (a)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b)フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c)他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、(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)放射線ラジカル重合開始剤、を含有し、(A)成分における(b)フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物が-メチル-p-ヒドロキシスチレン、-メチル-m-ヒドロキシスチレン、-メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノールあるいは4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンからなり、かつ(A)成分が(a)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位1~50重量%、(b)フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位1~50重量%、(c)他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位5~80重量%からなることを特徴とする感放射線性樹脂組成物を用いたバンプ形成用材料。

【請求項2】

(b)成分を与えるフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物が、-メチル-p-ヒドロキシスチレンであることを特徴とする、請求項1記載のバンプ形成用材料。

【請求項3】

10

20

ベースフィルム上に、請求項 1 または請求項 2 に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成したことを特徴とするバンプ形成用感放射線性ドライフィルム。

【請求項 4】

(A) (a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、(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) 放射線ラジカル重合開始剤、を含有し、(A) 成分における(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物が -メチル-p-ヒドロキシスチレン、-メチル-m-ヒドロキシスチレン、-メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノールあるいは4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンからなり、かつ(A) 成分が(a) カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位 1~50 重量%、(b) フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位 1~50 重量%、(c) 他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位 5~80 重量% からなることを特徴とする感放射線性樹脂組成物を用いた配線形成用材料。

10

【請求項 5】

(b) 成分を与えるフェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物が、-メチル-p-ヒドロキシスチレンであることを特徴とする、請求項 4 記載の配線形成用材料。

20

【請求項 6】

ベースフィルム上に、請求項 4 または請求項 5 に記載の感放射線性樹脂組成物の塗膜を形成したことを特徴とする配線形成用感放射線性ドライフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、感放射線性樹脂組成物を用いたバンプ形成用材料および配線形成用材料に関し、さらに詳しくは、回路基板の製造および半導体や電子部品の回路基板への実装の際に行うバンプ形成などのフォトアプリケーションに好適な感放射線性樹脂組成物を用いたバンプ形成用材料および配線形成用材料に関する。

30

【0002】

【従来の技術】

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、フォトリソグラフィ技術によって塗膜をパターニングし、これをマスクとして化学エッティング、電解エッティ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り、現在の精密微細加工技術の主流となっている。近年、電子機器のダウン・サイジングに伴い、LSIの高集積化、多層化が急激に進んでおり、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求められ、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高さ 15 μm 以上の突起電極が、基板上に高精度に配置されることが必要であり、今後、さらに LSI の小型化に対応するためにバンプの高精度化がより一層必要になってきている。

40

【0003】

このようなバンプを形成するときに使用される材料は特にバンプ形成用材料と呼ばれることがあるが、このバンプ形成用材料に対する要求項目としては、20 μm 以上の膜厚を形成できること、基板に対する密着性を有すること、バンプ形成としてメッキを行なう際に、メッキ液に対する良好な濡れ性および耐メッキ液性を有していること、かつメッキを行った後に、剥離液等で容易かつ十分に剥離されることなどが求められる。

【0004】

しかし、従来のバンプ形成用材料は、フォトリソグラフィにおける現像時の基板との密

50

着性と、メッキ液に対する濡れ性および耐メッキ液性の点において満足できるものでなかった。現像時に基板との密着性が乏しいと、バンプを形成するためのパターンサイズが微細化するにつれ、現像時に基板からレジストパターンが脱落する問題が生じる。また、メッキ液に対する濡れ性が低いと基板上に均一なメッキが形成されないという問題が生じる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、アルカリ現像液に対する現像性と $20\text{ }\mu\text{m}$ 以上の膜厚で十分な解像度を有し、しかも、現像時の基板との密着性に優れ、さらにメッキ液に対する濡れ性と耐メッキ性を示し、メッキによる良好な配線を形成することができ、かつ硬化物の基板からの剥離性も優れた、バンプ形成用材料および配線形成用材料を提供するものである。10

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、

(A) (a)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(b)フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位、(c)他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位からなるアルカリ可溶性を有する共重合体、(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)放射線ラジカル重合開始剤、を含有し、(A)成分における(b)フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物が -メチル-p-ヒドロキシスチレン、-メチル-m-ヒドロキシスチレン、-メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノールあるいは4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンからなり、かつ(A)成分が(a)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位1~50重量%、(b)フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物に由来する構成単位1~50重量%、(c)他のラジカル重合性化合物に由来する構成単位5~80重量%からなることを特徴とする感放射線性樹脂組成物を用いたバンプ形成用材料および配線形成用材料を提供するものである。20

【0007】

【発明の実施の形態】

以下、本発明における感放射線性樹脂組成物の構成成分について説明する。30

【0008】

<感放射線性樹脂組成物>

(A)アルカリ可溶性を有する共重合体

本発明に用いられる(A)成分は、アルカリ可溶性を有する共重合体(以下、「アルカリ可溶性共重合体(A)」といふ)であり、(a)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物を1~50重量%、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%、(b)フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物を1~50重量%、好ましくは5~40重量%、特に好ましくは10~30重量%、および(c)他のラジカル重合性化合物を5~80重量%、好ましくは20~70重量%、特に好ましくは30~60重量%を、重合溶媒中でラジカル共重合することにより得ることができる。40

【0009】

(a)カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物

本発明の(a)成分である、カルボキシル基を有するラジカル重合性化合物(以下、「カルボキシル基化合物(a)」といふ)はアルカリ可溶性共重合体(A)のアルカリ可溶性を調節し、例えばアクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、2-サクシノイルエチル(メタ)アクリレート、2-マレイノロイルエチル(メタ)アクリレート、2-ヘキサヒドロフタロイルエチル(メタ)アクリレート、-カルボキシ-ポリカプロラクトンモノアクリレート(市販品としては、例えば東亞合成(株)製アロニックスM-5300)、50

フタル酸モノヒドロキシエチルアクリレート（市販品としては、例えば同社製アロニックスM-5400）、アクリル酸ダイマー（市販品としては、例えば同社製アロニックスM-5600）、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート（市販品としては、例えば同社製アロニックスM-5700）などのモノカルボン酸；マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸などのジカルボン酸などを挙げることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて使用できる。これらの中ではアクリル酸、メタクリル酸、2-ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレートが好ましい。

【0010】

上記方法で得られるアルカリ可溶性共重合体（A）中に占めるカルボキシリ基化合物（a）に由来する構成単位は1～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、特に好ましくは10～30重量%である。この構成単位が少なすぎると、共重合体がアルカリ現像液に溶解し難くなるので、現像後に膜残りを生じ十分な解像度を得ることができないことがある。逆に多すぎると、共重合体のアルカリ現像液に対する溶解性が大きくなりすぎて露光部の溶解、すなわち膜減りが大きくなることがある。

【0011】

（b）フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物

本発明の（b）成分である、フェノール性水酸基を有するラジカル重合性化合物（以下、「フェノール性水酸基化合物（b）」という）は、-メチル-p-ヒドロキシスチレン、-メチル-m-ヒドロキシスチレン、-メチル-o-ヒドロキシスチレン、2-アリルフェノール、4-アリルフェノール、2-アリル-6-メチルフェノール、2-アリル-6-メトキシフェノール、4-アリル-2-メトキシフェノール、4-アリル-2,6-ジメトキシフェノールあるいは4-アリルオキシ-2-ヒドロキシベンゾフェノンからなる。これらの中で、-メチル-p-ヒドロキシスチレンが好ましい。アルカリ可溶性共重合体（A）中に占めるフェノール性水酸基化合物（b）に由来する構成単位は、1～50重量%であり、好ましくは5～40重量%、特に好ましくは10～30重量%である。この構成単位が少なすぎると、感放射線性樹脂組成物の解像度が低下し、逆に多すぎると、得られる共重合体の分子量が十分に上がらず、膜厚20μm以上の塗膜形成が困難になる。

【0012】

また、フェノール性水酸基化合物（b）に由来する構成単位は、アルカリ可溶性共重合体（A）を合成後にフェノール性水酸基に変換できる官能基で保護されたフェノール性水酸基化合物（b）前駆体を用いることもできる。フェノール性水酸基化合物（b）前駆体としては、p-アセトキシスチレン、-メチル-p-アセトキシスチレン、p-ベンジロキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-tert-ブトキシカルボニロキシスチレン、p-tert-ブチルジメチルシロキシスチレン等を用いることができる。これらを用いて得られる共重合体は、適当な処理、例えば塩酸等を用いた加水分解で容易にフェノール性水酸基化合物（b）に由来する構成単位に変換することができる。

【0013】

（c）他のラジカル重合性化合物

本発明の（c）成分である、他のラジカル重合性化合物（以下、「他のラジカル化合物（c）」という）は、主としてアルカリ可溶性共重合体（A）の機械的特性を適度にコントロールする目的で使用する。ここで、「他の」とは、前出のラジカル重合性化合物以外のラジカル重合性化合物の意味である。このような他のラジカル重合性化合物（c）としては、（メタ）アクリル酸アルキルエステル類、（メタ）アクリル酸アリールエステル類、ジカルボン酸ジエステル類、芳香族ビニル類、ニトリル基含有重合性化合物、アミド結合含有重合性化合物、脂肪酸ビニル類、塩素含有重合性化合物、共役ジオレフィン類等を挙げることができる。具体的には、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、n-ブチル（メタ）アクリレート、sec-ブチル（メタ）アクリレート、tert-ブチル（メタ）アクリレート、n-ヘキシリ

10

20

30

40

50

(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、2-メチルシクロヘキシル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニルオキシエチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ジシクロペニタニル(メタ)アクリレート、メトキシジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、ブトキシ-ジプロピレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシジエチレングリコール(メタ)アクリレート、メトキシプロピレングリコール(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アルキルエステル；フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸アリールエステル；マレイン酸ジエチル、フマル酸ジエチル、イタコン酸ジエチルなどのジカルボン酸ジエステル；スチレン、*m*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-メトキシスチレン等の芳香族ビニル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのニトリル基含有重合性化合物；アクリルアミド、メタクリルアミドなどのアミド結合含有重合性化合物；酢酸ビニルなどの脂肪酸ビニル類；塩化ビニリデンなどの塩素含有重合性化合物；1,3-ブタジエン、イソブレン、1,4-ジメチルブタジエン等の共役ジオレフィン類を用いることができる。これらの化合物は単独でもしくは2種以上組み合わせて用いることができ、アルカリ可溶性共重合体(A)中に占める他のラジカル重合性化合物(c)に由来する構成単位は、5~80重量%であり、好ましくは20~70重量%で、特に好ましくは30~60重量%である。

【0014】

アルカリ可溶性共重合体(A)を製造する際に用いられる重合溶媒としては、例えばメタノール、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メ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、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メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル類が挙げられる。これらのうち、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。

【0015】

また、ラジカル共重合における重合触媒としては、通常のラジカル重合開始剤が使用でき、例えば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-ジメチルバレロニトリル)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、*t*er*t*-ブチルペルオキシピバレート、1,1'-ビス-(*t*er*t*-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を挙げることができる。過酸化物をラジカル重合開始剤に使用する場合、還元剤を組み合わせてレドックス型の開始剤としてもよい。

【0016】

上記方法で得られるアルカリ可溶性共重合体(A)の重量平均分子量Mwはゲルパーク

10

20

30

40

50

エーションクロマト法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 である。

【0017】

(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 (B) 成分である、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（以下、「エチレン性不飽和化合物 (B)」という）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り、一般にはエチレン性不飽和基として（メタ）アクリロイル基を持つ（メタ）アクリレート化合物、もしくはビニル基を持つ化合物が好ましく用いられる。（メタ）アクリレート化合物として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。このようなエチレン性不飽和化合物 (B) 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、*t* e r t - ブチル（メタ）アクリレート、アミル（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、ラウリル（メタ）アクリレート、ドデシルアミル（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、メトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（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、エトキシエチル（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、ジシクロペニタジエニル（メタ）アクリレート、ジシクロペニタニル（メタ）アクリレート、ジシクロペニテニル（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、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、*t* e r t - 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、グリセロール（メタ）アクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、（メタ）アクリロニトリルなどの单官能性化合物が挙げられる。

【0018】

また、多官能性化合物としては、例えば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 - ヘキサンジオールジ（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、トリメチロールプロパントリ（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-

10

20

30

40

50

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エチ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ロ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。

【0019】

これらのエチレン性不飽和化合物 (B) 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。市販されている化合物の具体例としては、アロニックス M - 210、同 M - 240、同 M - 245、同 M - 309、同 M - 310、同 M - 400、同 M - 6100、同 M - 6200、同 M - 6250、同 M - 6300、同 M - 6400、同 M - 6500、同 M - 7100、同 M - 8030、同 M - 8060、同 M - 8100、同 M - 9050 (以上、東亞合成 (株) 製)、KAYARADR - 551、同 R - 712、同 TMPTA、同 HDDA、同 TPGDA、同 PEG400DA、同 MANDA、同 HX - 220、同 HX - 620、同 R - 604、同 DPCA - 20、同 DPCA - 30、同 DPCA - 60、同 DPCA - 120 (以上、日本化薬 (株) 製)、ビスコート # 260、同 295、同 300、同 312、同 335HP、同 360、同 GPT、同 3PA、同 400 (以上、大阪有機化学工業 (株) 製) 等をあげることができる。

【0020】

これらのエチレン性不飽和化合物 (B) は単独でまたは 2 種以上を併用してもよく、アルカリ可溶性共重合体 (A) 100 重量部に対して好ましくは 10 ~ 250 重量部、より好ましくは 20 ~ 200 重量部、特に好ましくは 25 ~ 150 重量部である。10 重量部未満であると、露光時の感度が低下しやすく、250 重量部を越えると共重合体 (A) との相溶性が悪くなり、保存安定性が低下したり、20 μm 以上の厚膜を形成することが困難になることがある。

【0021】

(C) 放射線ラジカル重合開始剤

本発明の (C) 成分である、放射線ラジカル重合開始剤 (以下、「放射線ラジカル重合開始剤 (C)」) としては、例えばベンジル、ジアセチルなどの - ジケトン類；ベンゾインなどのアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルなどのアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4 - ディエチルチオキサントン、チオキサントン - 4 - スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4' - ビス (ジメチルアミノ) ベンゾフェノン、4,4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン類；アセトフェノン、p - ディメチルアミノアセトフェノン、, - ジメトキシ - - アセトキシベンゾフェノン、, - ジメトキシ - - フェニルアセトフェノン、p - メトキシアセトフェノン、1 - [2 - メチル - 4 - メチルチオフェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、, - ジメトキシ - - モルフオリノ - メチルチオフェニルアセトフェノン、2 - ベンジル - 2 - ディメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタン - 1 - オンなどのアセトフェノン類；アントラキノン、1,4 - ナフトキノンなどのキノン類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス (トリクロロメチル) - s - トリアジンなどのハロゲン化合物；[1,2' - ビスイミダゾール] - 3,3',4,4' - テトラフェニル、[1,2' - ビスイミダゾール] - 1,2' - ジクロロフェニル - 3,3',4,4' - テトラフェニルなどのビスイミダゾール類、ジ - tert - ブチルパ - オキサイドなどの過酸化物；2,4,6 - トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイドなどのアシルfosfinオキサイド類などが挙げられ、また、市販品としては、イルガキュア 184、同 500、同 651、同 107、CGI 369、G 24 - 61 (以上、チバスペシャルティケミカルズ (株) 製)、ルシリンド L R 8728、同 TPO (以上、BASF (株) 製)、ダロキュア 1116、同 1173 (以上、チバスペシャルティケミカルズ (株) 製)、ユベクリル P 36 (UCB (株) 製)などを挙げができる。また、必要に応じてメルカプ

トベンゾチオアゾール、メルカプトベンゾオキサゾールのような水素供与性を有する化合物を上記放射線ラジカル重合開始剤(C)と併用することもできる。

【0022】

上述した種々の放射線ラジカル重合開始剤(C)の中で好ましい化合物としては、1-[2-メチル-4-メチルチオフェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、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)-ブタン-1-オン、-ジメトキシ-フェニルアセトフェノンなどのアセトフェノン類、フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフオスフィンオキサイド、1,2'-ビスイミダゾール類と4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノンとメルカプトベンゾチアゾールとの併用、ルシリントPO、イルガキュア651などを挙げることができる。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。その使用量は、アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して好ましくは0.1~50重量部、より好ましくは1~30重量部、特に好ましくは2~30重量部である。この使用量が1重量%以下であると、酸素によるラジカルの失活の影響(感度の低下)を受けやすく、また50重量%を越えると、相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下する傾向がある。また、これら放射線ラジカル重合開始剤(C)と放射線増感剤とを併用することも可能である。10

【0023】

その他の成分

本発明では、上述のアルカリ可溶性共重合体(A)、エチレン性不飽和化合物(B)、および放射線ラジカル重合開始剤(C)の他に、必要に応じて、溶剤、各種の添加剤などの成分を使用することができる。20

【0024】

溶剤としては、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。このような有機溶剤としては、アルカリ可溶性共重合体(A)を製造する際に用いられる重合溶剤と同様の溶剤を用いることができ、さらに、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、-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を添加することもできる。30

【0025】

これらの溶剤の中で、溶解性、各成分との反応性および塗膜形成の容易性から、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エチルエーテルアセテート、プロピレングリコール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；ジアセトンアルコールなどのケトン類；2-ヒドロ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-メトキシプロピオン酸メチルなどのエステル類が好適である。上記溶剤の使用量は、用途、塗布方法などに応じて適宜決めることができる。40

【0026】

本発明における感放射線性樹脂組成物には、熱重合禁止剤を添加することができる。このような熱重合禁止剤としては、ピロガロ-ル、ベンゾキノン、ヒドロキノン、メチレンブル-、tert-ブチルカテコ-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-(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、アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0027】

本発明におけ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配合することもできる。界面活性剤としては、例えば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ーン(株)製)などの商品名で市販されているフッ素系界面活性剤を使用することができる。これらの界面活性剤の配合量は、アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部に対して好ましくは5重量部以下である。

【0028】

本発明における感放射線性樹脂組成物には、基板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有効である。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し、具体例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、-イソシアナ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ンなどを挙げることができる。その配合量は、アルカリ可溶性共重合体(A)100重量部当たり20重量部以下が好ましい。

【0029】

また、本発明における感放射線性樹脂組成物には、アルカリ現像液に対する溶解性の微調整を行なうために、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、i so-酪酸、n-吉草酸、i so-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-ヒドロキシけい皮酸、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、5-ヒドロキシイソフタル酸、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、シクロペニantan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、シクロペニantan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、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、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)などの酸無水物を添加することもできる。

【0030】

さらに、本発明における感放射線性樹脂組成物には必要に応じて充填材、着色剤、粘度調整剤などを添加することもできる。充填材としては、シリカ、アルミナ、タルク、ベントナイト、ジルコニアシリケート、粉末ガラスなどを挙げることができる。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；ブ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。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ることができる。これら添加剤の配合量は、組成物の本質的な特性を損なわない範囲であればよく、好ましくは、得られる組成物に対して50重量%以下である。

【0031】

10

感放射線性樹脂組成物の調製

本発明における感放射線性樹脂組成物を調製するには、充填材および顔料を添加しない場合には、前記(A)、(B)、(C)の各成分と、必要に応じてその他の成分とを通常の方法で混合、攪拌するだけでよく、充填材および顔料を添加する場合にはディゾルバー、ホモジナイザー、3本ロールミルなどの分散機を用いて、これらの成分を分散、混合させればよい。また必要に応じて、さらにメッシュ、メンブレンフィルターなどを用いて各成分または得られる組成物をろ過してもよい。

【0032】

20

感放射線性樹脂組成物の用法

以上述べたような本発明における感放射線性樹脂組成物は用途に応じて、液状で使用する方法、あるいは予め可とう性のベースフィルム上に感放射線性樹脂組成物を塗布・乾燥して感放射線性の塗膜（感光層）を形成し、これを基板に貼り付けて、感放射線性ドライフィルムとして使用する方法（ドライフィルム法）のいずれの方法でも用いることができる。但し、ドライフィルム法の場合は、ベースフィルム上に形成された感光層は、未使用時、この上にカバーフィルムを積層して保存することが好ましい。

【0033】

感放射線性ドライフィルム用のベースフィルムとしては、例えばポリエチレンテレフタレート（P E T）、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリエーテルスルファン、ポリ塩化ビニルなどの合成樹脂フィルムが使用できる。ベースフィルムの厚さは、15～125μmの範囲が好ましい。

30

【0034】

塗膜の形成には、アプリケーター、バーコーター、ロールコーター、カーテンフローコーター、ダイコーター、スピンドルコーター、スクリーン印刷などが使用される。塗膜の厚さは、乾燥後の厚さで10～150μmの範囲が適当である。

【0035】

40

感放射線性ドライフィルム用のカバーフィルムは、未使用時の感光層を安定に保護しておくためのものであり、使用時に除去される。従って、未使用時には剥がれず、使用時には容易に剥がすことができるように、適度な剥離性を有する必要がある。このような条件を満たすカバーフィルムとしては、P E Tフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレンフィルムなどが使用できる。また、シリコーンをコーティングまたは焼き付けした上記フィルムを用いてもよい。カバーフィルムの厚さは15～100μm程度がよい。

【0036】

50

また、カバーフィルムは酸素不透過性があり、露光時における酸素の悪影響を防止する。また、露光時に密着されるパターン形成用のフォトマスクの粘着を防止するために、感光層上にさらに水溶性樹脂組成物の層を形成することができる（このようなドライフィルムの場合は、水溶性樹脂組成物の層上にカバーフィルムを積層して保存される）。水溶性樹脂組成物の層は、ポリビニルアルコールまたは部分けん化ポリ酢酸ビニルの5～20重量%水溶液を乾燥膜厚1～10μmとなるように塗布、乾燥することにより形成される。なお、水溶性樹脂組成物の水溶液にはエチレングリコール、プロピレングリコール、ポリエチレングリコールなどを添加することもできる。この水溶液の調製に際しては、液の粘

度および消泡性を考慮して、溶剤、例えばメタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、アセトンなど、あるいは市販の水溶性消泡剤などを添加することもできる。

【0037】

次に、塗膜（感光層）の形成方法および塗膜の処理法についてさらに詳しく説明する。

【0038】

1. 塗膜の形成方法：

1 - 1 液状樹脂組成物を使用した場合

上述した感放射線性樹脂組成物溶液を所定の基板上に塗布し、加熱により溶媒を除去することによって所望の塗膜を形成することができる。基板上への塗布方法としては、スピンドルコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法などが適用できる。
10 なお、塗膜の乾燥条件は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常 60 ~ 160 、好ましくは 80 ~ 150 で、5 ~ 20 分間程度である。乾燥時間が短かすぎると、現像時の密着状態が悪くなり、また、長すぎると熱かぶりによる解像度の低下を招くことがある。本発明の感放射線性樹脂組成物を塗布した基板をメッキ処理してバンプまたは配線を形成する場合は、基板表面に金属がコーティングされている必要がある。本発明において使用する基板表面を金属でコーティングする方法として、金属を蒸着する方法、スパッタリングする方法等があるが、特に限定されるものではない。

【0039】

1 - 2 感放射線性ドライフィルムを使用した場合

上述の感放射線性ドライフィルムを用いる場合には、カバーフィルムを剥離し、基板に感光層を転写する。転写方法としては、基板を予め加熱しておく熱圧着方式が好ましい。感放射線性ドライフィルムを使用する場合も、液状で使用する場合と同様に、金属をコーティングした基板を用い、メッキ処理して配線を形成することができる。
20

【0040】

2. 放射線露光方法：

得られた感光層に所定のパターンを有するフォトマスクを介し、波長が 300 ~ 500 nm の紫外線または可視光線を露光して、例えばバンプパターンや配線パターン以外の露光部を硬化させることができる。光源として、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高压水銀灯、メタルハライドランプ、アルゴンガスレーザーなどを用いることができる。放射線露光量は、組成物中の各成分の種類、配合量、塗膜の厚さなどによって異なるが、例えば高圧水銀灯使用の場合、1000 ~ 1500 J/m² である。
30

【0041】

3. 現像方法：

放射線露光後の現像方法としては、アルカリ性水溶液を現像液として用いて、不要な非露光部を溶解、除去し、露光部のみを残存させ、所定パターンの硬化膜を得る。現像液としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水、エチルアミン、n-プロピルアミン、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]-5-ノナンなどのアルカリ類の水溶液を使用することができる。また上記アルカリ類の水溶液にメタノール、エタノールなどの水溶性有機溶媒や界面活性剤を適当量添加した水溶液を現像液として使用することもできる。現像時間は、組成物中の各成分の種類、配合割合、塗膜の厚さなどによって異なるが、通常 30 ~ 360 秒間であり、また現像方法は液盛り法、ディップング法、パドル法、スプレー法、シャワー現像法などのいずれでもよい。現像後は、流水洗浄を 30 ~ 90 秒間行い、エア-ガンなどを用いて風乾させたり、ホットプレート、オーブンなど加熱下で乾燥させる。
40

【0042】

4. 後処理：

本発明における感放射線性樹脂組成物からなる感光層は、前記の放射線露光のみでも、十分に硬化させることができるが、用途に応じてさらに、追加の放射線露光（以下、後露光という）や加熱によってさらに硬化させることができる。後露光としては、前記放射線露光方法と同様の方法で行なうことができ、放射線露光量は特に限定されるものではないが、高圧水銀灯使用の場合 $1000 \sim 20000 \text{ J/m}^2$ が好ましい。また、加熱する際の方法は、ホットプレート、オーブンなどの加熱装置を用いて、所定の温度、例えば $60 \sim 100$ で所定の時間、例えばホットプレート上なら $5 \sim 30$ 分間、オーブン中では $5 \sim 60$ 分間加熱処理をすればよい。この後処理によって、さらに良好な特性を有する所定パターンの硬化膜を得ることができる。

10

【0043】

5. メッキ処理：

後処理を行った基板を、電気メッキ用の各種メッキ液に浸漬し、所望のメッキ厚となるように電流値および通電時間を設定してメッキを行う。

【0044】

6. 剥離処理：

例えば、メッキ処理した基板から硬化膜を剥離するには、 $50 \sim 80$ にて攪拌中の剥離液に該基板を $5 \sim 30$ 分間浸漬すればよい。ここで使用される剥離液としては、例えば、第4級アンモニウム塩の水溶液や第4級アンモニウム塩とジメチルスルホキシドと水との混合溶液を挙げることができる。

20

【0045】

【実施例】

以下、本発明の実施例を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。また、特に明示する場合を除き、「部」は「重量部」を、「%」は「重量%」を示す。

【0046】

<アルカリ可溶性共重合体(A)および比較用共重合体の合成>

合成例A-1

ドライアイス / メタノール還流器の付いたフラスコを窒素置換した後、ラジカル重合開始剤として $2,2'$ -アゾビスイソブチロニトリル 3.0 g 、重合溶媒として 3 -エトキシプロピオン酸エチル 100.0 g を仕込み、ラジカル重合開始剤が溶解するまで攪拌した。引き続いて、 n -メチル-p-ヒドロキシスチレン 35.0 g 、メタクリル酸 15.0 g 、および n -ブチルアクリレート 50.0 g を仕込んだ後、ゆるやかに攪拌を始めた。次いで、溶液の温度を 80 に上昇させ、この温度で 7 時間重合を行なった。その後、反応生成物を多量のメタノールに滴下して反応生成物を凝固させた。この凝固物を水洗後、凝固物と同重量のテトラヒドロフランに再溶解し、多量のメタノールで再度凝固させた。この再溶解 - 凝固操作を計 3 回行なった後、得られた凝固物を 40 で 48 時間真空乾燥し、目的とする共重合体 A-1を得た。

30

【0047】

その他の合成例および比較合成例

40

下記表1に従い、化合物の種類と量を変更した以外は合成例 A-1 と同様にして、A-2 から A-18 のアルカリ可溶性共重合体(A)および比較用共重合体CA-1とCA-2を合成した。

【0048】

【表1】

合成例	AIBN	重合溶媒		a成分		b成分			c成分						
		s 1	s 2	a1	a2	b1	b2	b3	c1	c2	c3	c4	c5	c6	c7
A-1	3	100	-	15	-	35	-	-	50	-	-	-	-	-	-
A-2	3	100	-	10	-	40	-	-	50	-	-	-	-	-	-
A-3	3	100	-	20	-	20	-	-	20	-	40	-	-	-	-
A-4	3	100	-	20	-	20	-	-	30	-	30	-	-	-	-
A-5	3	100	-	10	-	30	-	-	50	-	10	-	-	-	-
A-6	3	100	-	10	-	35	-	-	-	50	-	-	5	-	-
A-7	3	-	100	20	-	25	-	-	-	35	-	20	-	-	-
A-8	3	-	100	15	-	15	-	-	45	-	-	20	-	5	-
A-9	3	-	100	20	-	30	-	-	-	45	-	-	-	-	5
A-10	3	-	100	20	5	10	-	-	-	20	-	45	-	-	-
A-11	3	100	-	15	10	10	-	-	-	20	-	45	-	-	-
A-12	3	100	-	10	25	10	-	-	-	20	-	45	-	-	-
A-13	3	100	-	20	-	20	-	-	20	-	-	40	-	-	-
A-14	3	100	-	20	-	20	-	-	15	-	-	45	-	-	-
A-15	3	100	-	20	-	-	20	-	20	-	-	40	-	-	-
A-16	3	100	-	20	-	-	-	-	20	20	-	-	40	-	-
A-17	3	100	-	20	-	20	-	-	15	-	-	40	-	5	-
A-18	3	100	-	20	-	20	-	-	15	-	-	40	-	-	5
CA-1	3	100	-	55	-	35	-	-	10	-	-	-	-	-	-
CA-2	3	100	-	15	-	-	-	-	50	-	-	35	-	-	-

略号 :

A I B N : 2 , 2 - アゾビスイソブチロニトリル

s 1 : 3 - エトキシプロピオン酸エチル

s 2 : 3 - エトキシプロピオン酸メチル

a 1 : メタクリル酸

a 2 : 2 - ヘキサヒドロフタロイルエチルメタクリレート

b 1 : - メチル - p - ヒドロキシスチレン

b 2 : - メチル - m - ヒドロキシスチレン

b 3 : 4 - アリルフェノール

c 1 : n - ブチルアクリレート

c 2 : n - ブチルメタクリレート

c 3 : ジシクロペンタニルアクリレート

10

20

30

40

50

c 4 : ジシクロペンタニルメタクリレート

c 5 : スチレン

c 6 : イソブレン

c 7 : ブタジエン

【0049】

実施例 1

合成例 1 で得られた共重合体 A - 150.0 g を 3 - エトキシプロピオン酸エチル 122.2 g に溶解し、放射線ラジカル重合開始剤 (C) として [1, 2' - ビスイミダゾール] - 1, 2' - ジクロロフェニル - 3, 3', 4, 4' - テトラフェニル 3.34 g, 4, 4' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン 3.34 g およびメルカプトベンゾチアゾール 2.01 g、エチレン性不飽和化合物 (B) としてアロニックス M - 8060 (東亞合成 (株) 製) 66.8 g およびジシクロペンタニルメタクリレート 20.1 g、接着助剤として - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 0.7 g、界面活性剤として B M - 1000 (BMケミー社製) 0.4 g、熱重合禁止剤として 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 2.7 g を溶解し、均一な溶液とした。この溶液を、孔径 30 μm のカプセルフィルターで濾過して液状樹脂組成物を得た。

【0050】

実施例 2 ~ 20

下記表 2 に従い、組成を変更した以外は実施例 1 と同様にして、実施例 2 ~ 20 の液状樹脂組成物を得た。

【0051】

実施例 2 1

厚さ 50 μm の P E T フィルム (帝人 (株) 製 G 2) 上にダイコーターを用いて、実施例 1 で得られた液状樹脂組成物を塗布し、厚さ 25 μm の感光層を形成して感放射線性ドライフィルムを得た。更に、前記感光層上にカバーフィルムとして、厚さ 25 μm の剥離性 P E T フィルム (タマポリマー (株) 製 G F - 1) を積層し、感光層を保護した。

【0052】

実施例 2 2

液状樹脂組成物として実施例 2 で得られた組成物を使用した以外は、実施例 2 1 と同様にして感放射線性ドライフィルムを得た。

【0053】

比較例 1 および比較例 2

共重合体として、比較用共重合体 C A - 1 および C A - 2 を使用した以外は、実施例 1 と同様にして、比較用の液状樹脂組成物を得た。

【0054】

<特性の評価>

(1) 感光層の形成

1 - 1 液状樹脂組成物を使用した場合

4 インチのシリコンウェハー上に 0.1 μm 膜厚の金をコーティングした基板上に、前記溶液をスピナ - で塗布した後、90° で 5 分間ホットプレート上でプレベークして、膜厚約 30 μm の感光層を形成した。

【0055】

1 - 2 ドライフィルムの場合

金をコーティングした 4 インチシリコンウェハーを予め 80 ~ 120° に加熱した後、実施例で得られた感放射線性ドライフィルム上の剥離性 P E T フィルムを剥離し、感光層面をウェハーに重ね、熱圧着法で感放射線性ドライフィルムをウェハー上に転写して評価用サンプルを作製した。

【0056】

(2) 解像度の評価

上記で得られた感光層付きシリコンウェハーに、解像度測定用のマスクを介して、高圧水銀灯（Karl Suss 社製 MA 100）から 10000 J/m^2 の紫外線を露光した。これを、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 0.5% 水溶液を用いて 23℃、シャワー圧 0.5 kgf/cm^2 で 90 秒間シャワー現像した後、基板を 23℃ 流水洗浄し、窒素プローパーして所定パターンの硬化膜を得た。これを光学顕微鏡で観察し、ウェハー上に残存している最小分離線幅を測定した。結果を表 3 に示した。

【0057】

(3) パターン形状の評価

上記(2)における現像後のパターン形状を、走査電子顕微鏡で断面形状を観察しパターン形状の評価を行った。基板への裾引きがなく、 90 ± 10 °で側壁角度が保持するパターン形状のものを『○』、それ以外のパターン形状のものを『×』と判定した。結果を表 3 に示した。10

【0058】

(4) 金メッキ耐性の評価

メッキ耐性と、良好な配線およびバンプ形成性能を確認するため金メッキ耐性試験を行った。

上記(2)で得られた所定パターンの付いたシリコンウェハーを 1/4 に分割し、その分割したウェハーを、40℃ に加熱したシアン金メッキ液「テンペレックス 401（日本エレクトロプレイティング・エンジニアース（株）製）」に 5 分間浸漬した後、 1.4 mA (0.85 A/dm^2) の電流を 5 分間流し厚み約 $16 \mu\text{m}$ の金メッキをした後、純粋でウェハーを流水洗浄した。同じ操作を 2 回繰り返し、2 片のウェハーを目視および光学顕微鏡で観察し、パターンの剥がれや膨らみがなく、浸漬前のパターン形状をそのまま保持している場合を『○』、パターンに剥がれや膨らみがある場合を『×』と判定した。結果を、表 3 に示した。20

【0059】

(5) 基板との密着性の評価

4 インチシリコンウェハー上に $0.1 \mu\text{m}$ 膜厚の金をコーティングした基板上に、前記液状樹脂組成物をスピナーベースで塗布した後、90℃ で 5 分間ホットプレート上でプレベーキして、膜厚 $30 \mu\text{m}$ の塗膜を形成した。次に、解像度測定用のマスクを介して、高圧水銀灯（Karl Suss 社製 MA 100）を用いて 10000 J/m^2 の紫外線を露光した。このウェハーを温度 23℃、シャワー圧 0.5 kgf/cm^2 で 0.5% 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、90 秒間シャワー現像した。現像後、23℃ で超純水を用いて 1 分間流水で洗浄した。得られたパターンを顕微鏡観察し、パターンの基板との接着面にくびれ（隙間）が観察されない場合を『○』、パターンと基板との接着面にくびれ（隙間）が観察される場合を『×』と判定した。その結果を表 3 に示した。30

【0060】

(6) メッキ濡れ性の評価

所定パターンの付いたシリコンウェハーを、1 分間前記メッキ液に浸漬後引き出し、目視にてメッキ濡れ性を確認し、良い場合を『○』、悪い場合を『×』と判定した。その結果を表 3 に示した。40

【0061】

(7) 剥離性

上記(4)で得られた金メッキ後のシリコンウェハーから、所定パターンの硬化膜を剥離するために、50℃ で攪拌中の剥離液（0.5% テトラメチルアンモニウムヒドロキシドのジメチルスルフォキシド溶液（1.5% 含水））に該ウェハーを 5 分間浸漬して、硬化膜を剥離し（ウエット法）、基板上の硬化膜残さの有無を光学顕微鏡を用いて観察し、剥離性を評価した。これらの結果を表 3 に示した。

【0062】

【表 2】

	共重合体 No. / g	(B) 成分 化合物 / g	(C) 成分 化合物 / g	溶 剂 化合物 / g	組成物の 性状
実施例1	A-1 / 50.0	M8060 / 66.8	* 1	s1 / 122.2	液状
実施例2	A-2 / "	"	"	"	"
実施例3	A-3 / "	"	"	"	"
実施例4	A-4 / "	"	"	"	"
実施例5	A-5 / "	"	"	"	"
実施例6	A-6 / "	"	"	"	"
実施例7	A-7 / "	"	"	"	"
実施例8	A-8 / "	"	"	"	"
実施例9	A-9 / "	"	"	"	"
実施例10	A-10 / "	"	"	"	"
実施例11	A-11 / "	"	"	s2 / 122.2	"
実施例12	A-12 / "	"	"	"	"
実施例13	A-13 / "	"	"	s1 / 122.2	"
実施例14	A-13 / "	M5600 / 66.8	"	"	"
実施例15	A-13 / "	M8060 / 66.8	* 2	s3 / 122.2	"
実施例16	A-14 / "	"	* 1	"	"
実施例17	A-15 / "	"	"	s1 / 122.2	"
実施例18	A-16 / "	"	"	"	"
実施例19	A-17 / "	"	"	"	"
実施例20	A-18 / "	"	"	"	"
実施例21	A-1 / "	"	"	-	フィルム
実施例22	A-2 / "	"	"	-	"
比較例1	CA-1 / "	"	"	s1 / 122.2	液状
比較例2	CA-2 / "	"	"	"	"

(C) 成分の種類と量

* 1 C - 1 / C - 2 / C - 3 = 3 . 3 4 / 3 . 3 4 / 2 . 0 1

* 2 C - 4 / C - 5 = 2 2 . 0 / 1 2 . 0

略号 :

M 8 0 6 0 : アロニックス M - 8 0 6 0

M 5 6 0 0 : アロニックス M - 5 6 0 0 (開始剤)

10

20

30

40

50

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

C - 2 : 4 , 4 ' - ビス (ジエチルアミノ) ベンゾフェノン

C - 3 : メルカプトベンゾチアゾール

C - 4 : 2 , 4 , 6 - トリメチルベンゾイルジフェニルfosfinオキサイド (ルシリ
ンT P O)

C - 5 : 2 , 2 - ジメトキシ - 1 , 2 - ジフェニルエタン - 1 - オン (イルガキュア 65
1)

s 1 : 3 - エトキシプロピオン酸エチル

s 2 : 3 - エトキシプロピオン酸メチル

s 3 : プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

【0063】

【表3】

	解像度 (μm)	パターン 形状	金メッキ 耐性	基板との 密着性	メッキ 濡れ性	剥離性
実施例1	20	○	○	○	○	残さなし
実施例2	20	○	○	○	○	残さなし
実施例3	20	○	○	○	○	残さなし
実施例4	20	○	○	○	○	残さなし
実施例5	20	○	○	○	○	残さなし
実施例6	20	○	○	○	○	残さなし
実施例7	20	○	○	○	○	残さなし
実施例8	20	○	○	○	○	残さなし
実施例9	20	○	○	○	○	残さなし
実施例10	20	○	○	○	○	残さなし
実施例11	20	○	○	○	○	残さなし
実施例12	20	○	○	○	○	残さなし
実施例13	20	○	○	○	○	残さなし
実施例14	20	○	○	○	○	残さなし
実施例15	20	○	○	○	○	残さなし
実施例16	20	○	○	○	○	残さなし
実施例17	20	○	○	○	○	残さなし
実施例18	20	○	○	○	○	残さなし
実施例19	20	○	○	○	○	残さなし
実施例20	20	○	○	○	○	残さなし
実施例21	20	○	○	○	○	残さなし
実施例22	20	○	○	○	○	残さなし
比較例1	60	×	×	○	×	残さあり
比較例2	80	×	×	×	×	残さあり

10

20

30

40

【0064】

【発明の効果】

本発明のパンプ形成用材料および配線形成用材料はアルカリ水溶液で現像可能であり、 $20 \mu\text{m}$ 以上の膜厚で $50 \mu\text{m}$ 以下の解像度を有し、しかも、現像時の基板との密着性に優れ、さらにメッキ液に対する濡れ性と耐性を示し、メッキによる良好な配線を形成することができ、かつ硬化物の剥離性も優れている。

50

フロントページの続き

(72)発明者 板井 信吾
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 大田 利幸
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 横山 泰明
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
(72)発明者 佐藤 穂積
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

審査官 浅野 美奈

(56)参考文献 特開平09-054435(JP,A)
特開平06-043638(JP,A)
特開平10-161309(JP,A)
特開平08-078318(JP,A)
特開平08-029980(JP,A)
特開平05-105715(JP,A)
特開平05-197149(JP,A)
特開平09-068801(JP,A)
特開平11-288091(JP,A)
特開平11-315107(JP,A)
特開平10-148937(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/033

C08F 2/44

C08F291/06

G03F 7/004

H05K 3/18