

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2020年10月29日(29.10.2020)



(10) 国際公開番号

WO 2020/218062 A1

(51) 国際特許分類:

G03F 7/004 (2006.01) **G03F 7/20** (2006.01)
G03F 7/039 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2020/016292

(22) 国際出願日: 2020年4月13日(13.04.2020)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:

特願 2019-082757 2019年4月24日(24.04.2019) JP

(71) 出願人: J S R 株式会社(**JSR CORPORATION**)
[JP/JP]; 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 佐野 有香(**SANO Yuka**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 松本 朋之(**MATSUMOTO Tomoyuki**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP). 榎原 宏和(**SAKAKIBARA Hirokazu**); 〒1058640 東京都港区東新橋一丁目9番2号 J S R 株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人 S S I N P A T (**SSINPAT PATENT FIRM**); 〒1410031 東京都品川区西五反田七丁目13番6号 五反田山崎ビル6階 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO,

DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

一 国際調査報告(条約第21条(3))

(54) **Title:** PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING RESIST PATTERN FILM, AND METHOD FOR PRODUCING PLATED SHAPED ARTICLE

(54) 発明の名称: 感光性樹脂組成物、レジストパターン膜の製造方法、およびメッキ造形物の製造方法

(57) **Abstract:** The present invention addresses the problem of providing a photosensitive resin composition for forming a resist pattern film having reduced traces of standing waves and having a rectangular cross section. The photosensitive resin composition of the present invention comprises (A) a polymer having an acid-dissociable group, (B) a photo-acid generator, (C) a carbamic acid ester having a hydroxyl group and (D) a solvent, wherein the solvent (D) comprises at least one solvent (D1) selected from propylene glycol monomethyl ether acetate and others and at least one solvent (D2) selected from dipropylene glycol dimethyl ether and others.

(57) 要約: 本発明の課題は、定在波跡が抑制され、断面が矩形のレジストパターン膜を形成するための感光性樹脂組成物を提供することにある。本発明の感光性樹脂組成物は、酸解離性基を有する重合体(A); 光酸発生剤(B); 水酸基を有するカルバミン酸エステル(C); および溶剤(D); を含有し、前記溶剤(D)が、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等から選ばれる少なくとも1種の溶剤(D1)と、ジプロピレングリコールジメチルエーテル等から選ばれる少なくとも1種の溶剤(D2)とを含有する。

WO 2020/218062 A1

明 細 書

発明の名称：

感光性樹脂組成物、レジストパターン膜の製造方法、およびメッキ造形物の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、感光性樹脂組成物、レジストパターン膜の製造方法、およびメッキ造形物の製造方法に関する。

背景技術

[0002] スマートフォンおよびタブレット端末等のモバイル機器の高性能化は、異なる機能を有する半導体チップを、F O - W L P (Fan-Out Wafer Level Package)、F O - P L P (Fan-Out Panel Level Package)、T S V (Through Silicon Via)、シリコンインターポーザー等の高密度パッケージング技術を用いてパッケージングすることにより行われている。

[0003] このようなパッケージング技術では、半導体チップ間の電氣的接続に用いられる配線および突起電極（バンプ）も高密度になってきている。したがって、配線およびバンプの形成に用いられるレジストパターン膜も、微細かつ高密度のものが求められている。

[0004] 通常、配線およびバンプはメッキ造形物であり、銅膜等の金属膜を有する基板の前記金属膜上に感光性樹脂組成物を塗布してレジスト塗膜を形成し、そのレジスト塗膜に対してマスクを用いて露光および現像を行って厚膜のレジストパターン膜を形成し、その厚膜のレジストパターン膜を型にして基板上にメッキ処理を行うことで製造される（特許文献1～2参照）

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特開2010-008972号公報

特許文献2：特開2006-330368号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] レジストパターン膜におけるパターンサイズおよびパターン間隔が微細かつ高密度になると、露光において入射光と銅基板等の金属膜からの反射光とに起因する定在波によるレジストパターン膜のがたつき（定在波跡）が無視できなくなる。

[0007] また、配線およびバンプが微細かつ高密度になると、隣の配線やバンプまでの距離が短くなり、しかも配線やバンプと銅膜等の金属膜との接触面積が小さくなることから、断面が矩形なメッキ造形物を製造するために、レジストパターンの断面も矩形であることが求められる。

[0008] 本発明の課題は、定在波跡が抑制され、断面が矩形のレジストパターン膜を形成するための感光性樹脂組成物を提供すること、前記感光性樹脂組成物を用いたレジストパターン膜の製造方法、および前記レジストパターン膜を用いたメッキ造形物の製造方法を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0009] 本発明者らは前記課題を解決すべく鋭意検討を行った。その結果、以下の態様により前記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。すなわち本発明は、例えば以下の〔1〕～〔7〕に関する。

〔1〕 酸解離性基を有する重合体（A）；光酸発生剤（B）；水酸基を有するカルバミン酸エステル（C）；および溶剤（D）；を含有し、

前記溶剤（D）が、

プロピレングリコールモノメ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、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、およびシクロヘキサノンから選ばれる少なくとも1種の溶剤（D1）と、

ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、および1,3-ブチレングリコールジアセテートから選ば

れる少なくとも１種の溶剤（Ｄ２）と含有する、感光性樹脂組成物。

〔２〕前記溶剤（Ｄ）１００質量％中における前記溶剤（Ｄ１）の含有割合が７０～９９質量％であり、前記溶剤（Ｄ２）の含有割合が１～３０質量％である、前記〔１〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔３〕前記溶剤（Ｄ１）がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである、前記〔１〕または〔２〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔４〕前記水酸基を有するカルバミン酸エステル（Ｃ）が酸解離性基を有するカルバミン酸エステルである、前記〔１〕～〔３〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔５〕感光性樹脂組成物中における前記水酸基を有するカルバミン酸エステル（Ｃ）の含有量は、前記溶剤（Ｄ２）１００質量部に対して、０．１～１質量部である、前記〔１〕～〔４〕に記載の感光性樹脂組成物。

〔６〕金属膜を有する基板の前記金属膜上に、前記〔１〕～〔５〕のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の樹脂膜を形成する工程（１）、前記樹脂膜の少なくとも一部を露光する工程（２）、および露光後の前記樹脂膜を現像する工程（３）を有する、レジストパターン膜の製造方法。

〔７〕前記〔６〕に記載のレジストパターン膜の製造方法によって形成されたレジストパターン膜を有する基板を鋳型にしてメッキ処理を行う工程を有する、メッキ造形物の製造方法。

発明の効果

〔００１０〕 本発明の感光性樹脂組成物は、定在波跡が抑制され、断面が矩形のレジストパターン膜を形成することができる。

図面の簡単な説明

〔００１１〕〔図１〕図１は実施例のレジストパターン膜の形状の測定を説明する模式図である。

〔図２〕図２は実施例のレジストパターン断面の基板に接する部分を拡大した部分であり、定在波跡の幅の測定を説明する模式図である。

発明を実施するための形態

[0012] 本明細書中で例示する各成分、例えば感光性樹脂組成物中の各成分や、重合体（A）中の各構造単位は、特に言及しない限り、それぞれ1種単独で含まれてもよく、2種以上が含まれてもよい。

[0013] [感光性樹脂組成物]

本発明の感光性樹脂組成物は（以下「本組成物」ともいう）は、酸解離性基を有する重合体（A）（以下、「重合体（A）」ともいう）；光酸発生剤（B）；水酸基を有するカルバミン酸エステル（C）（以下、「化合物（C）」ともいう）；および溶剤（D）；を含有し、前記溶剤（D）が、プロピレングリコールモノメ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、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、およびシクロヘキサノンから選ばれる少なくとも1種の溶剤（D1）と、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、および1,3-ブチリレングリコールジアセテートから選ばれる少なくとも1種の溶剤（D2）とを含有する。

[0014] <重合体（A）>

重合体（A）は、酸解離性基を有する。酸解離性基とは、光酸発生剤（B）から生成する酸の作用により解離可能な基である。前記解離の結果として重合体（A）中にカルボキシ基およびフェノール性水酸基等の酸性官能基が生成する。その結果、重合体（A）のアルカリ性現像液に対する溶解性が変化し、本組成物は、レジストパターン膜を形成することができる。

[0015] 重合体（A）は、酸解離性基により保護された酸性官能基を有する。酸性官能基としては、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基が挙げられる。重合体（A）としては、例えば、カルボキシ基が酸解離性基により保護された（メタ）アクリル樹脂、フェノール性水酸基が酸解離性基により保護さ

れたポリヒドロキシスチレン樹脂が挙げられる。

[0016] 重合体 (A) のゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の重量平均分子量 (M_w) は、通常、1,000～500,000、好ましくは3,000～300,000、より好ましくは10,000～100,000、さらに好ましくは20,000～60,000である。

[0017] 重合体 (A) の M_w とゲルパーミエーションクロマトグラフィーで測定したポリスチレン換算の数平均分子量 (M_n) との比 (M_w/M_n) は、通常、1～5、好ましくは1～3である。

[0018] 本組成物は、1種又は2種以上の重合体 (A) を含有することができる。本組成物中の重合体 (A) の含有割合は、前記組成物の固形分100質量%に対して、通常、70～99.5質量%、好ましくは80～99質量%、より好ましくは90～98質量%である。前記固形分とは、混合溶剤 (D) 以外の全成分をいう。

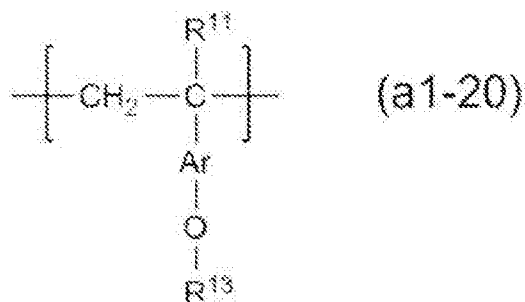
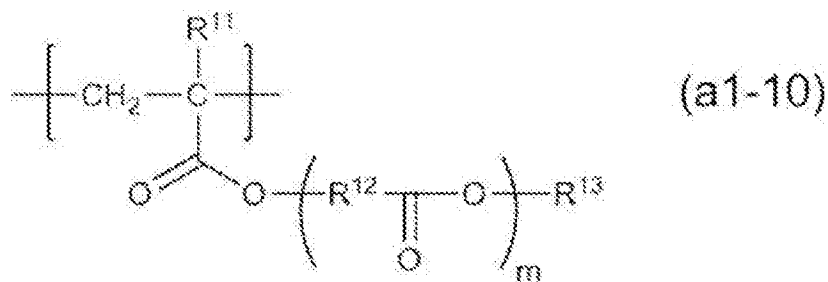
[0019] 本組成物中の重合体 (A) の含有割合は、通常、5～60質量%、好ましくは10～50質量%である。前記範囲内であるとメッキ造形物の製造に適した厚膜で断面が矩形なレジストパターン膜を得ることができる。

[0020] ≪構造単位 (a1) ≫

重合体 (A) は、通常、酸解離性基を有する構造単位 (a1) を有する。構造単位 (a1) としては、例えば、式 (a1-10) に示す構造単位、式 (a1-20) に示す構造単位が挙げられ、式 (a1-10) に示す構造単位が好ましい。

[0021]

[化1]



式 (a1-10) および (a1-20) 中の各記号の意味は以下のとおりである。R¹¹は、水素原子、炭素数1～10のアルキル基、または前記アルキル基中の少なくとも1つの水素原子を、フッ素原子および臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基等のアリール基、水酸基、およびアルコキシ基等の別の基に置換した基（以下「置換アルキル基」ともいう）である。

[0022] R¹²は、炭素数1～10の2価の有機基である。Arは、炭素数6～10のアリーレン基である。R¹³は、酸解離性基である。

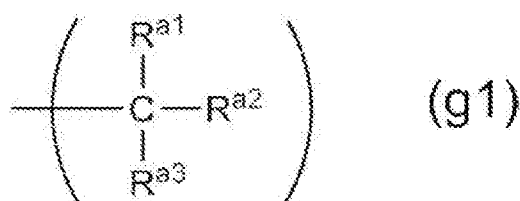
mは、0～10の整数、好ましくは0～5、より好ましくは0～3の整数である。前記炭素数1～10のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、デシル基が挙げられる。

[0023] 前記炭素数1～10の2価の有機基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、プロパン-1, 3-ジイル基、プロパン-1, 2-ジイル基、デカン-1, 10-ジイル基等の炭素数1～10のアルカンジイル基；前記アルカンジイル基中の少なくとも1つの水素原子を、フッ素原子および臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基等のアリール基、水酸基、およびアルコキシ

基等の別の基に置換した基が挙げられる。

[0024] 前記炭素数 6 ～ 10 のアリーレン基としては、例えば、フェニレン基、メチルフェニレン基、ナフチレン基が挙げられる。前記酸解離性基としては、酸の作用により解離し、前記解離の結果として重合体 (A) 中にカルボキシ基およびフェノール性水酸基等の酸性官能基が生成する基が挙げられる。具体的には、式 (g 1) に示す酸解離性基、ベンジル基が挙げられ、式 (g 1) に示す酸解離性基が好ましい。

[0025] [化2]



式 (g 1) 中、 $R^{a1} \sim R^{a3}$ は、それぞれ独立にアルキル基、脂環式炭化水素基、または前記アルキル基もしくは前記脂環式炭化水素基中の少なくとも 1 つの水素原子を、フッ素原子および臭素原子等のハロゲン原子、フェニル基等のアリール基、水酸基、およびアルコキシ基等の別の基に置換した基であり、 R^{a1} および R^{a2} が相互に結合して、 R^{a1} および R^{a2} が結合する炭素原子 C とともに脂環構造を形成していてもよい。

[0026] $R^{a1} \sim R^{a3}$ の前記アルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、ペンチル基、デシル基等の炭素数 1 ～ 10 のアルキル基が挙げられる。

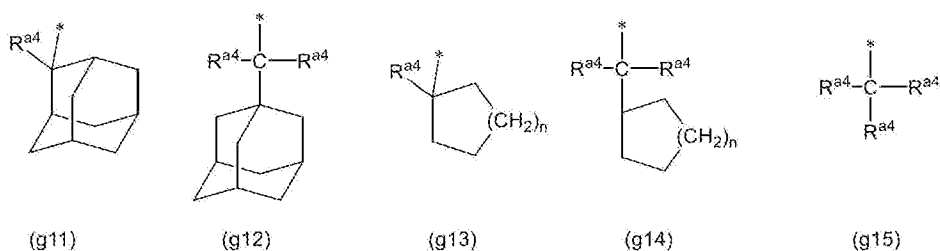
[0027] $R^{a1} \sim R^{a3}$ の前記脂環式炭化水素基としては、例えば、シクロブチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基、シクロオクチル基等の単環式飽和環状炭化水素基；シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の単環式不飽和環状炭化水素基；ノルボルニル基、アダマンチル基、トリシクロデシル基、テトラシクロドデシル基等の多環式飽和環状炭化水素基が挙げられる。

[0028] R^{a1} 、 R^{a2} および炭素原子 C により形成される前記脂環構造としては、例え

ば、シクロブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、シクロヘプチル、シクロオクチル等の単環式飽和環状炭化水素構造；シクロブテニル、シクロペンテニル、シクロヘキセニル等の単環式不飽和環状炭化水素構造；ノルボルニル、アダマンチル、トリシクロデシル、テトラシクロドデシル等の多環式飽和環状炭化水素構造が挙げられる。

[0029] 式 (g 1) に示す酸解離性基としては、式 (g 1 1) ~ (g 1 5) に示す基が好ましい。

[0030] [化3]



式 (g 1 1) ~ (g 1 5) 中、 R^{a4} は、それぞれ独立に、メチル基、エチル基、イソプロピル基、 n -ブチル基等の炭素数 1 ~ 10 のアルキル基であり、 n は、1 ~ 4 の整数である。式 (g 1 1) ~ (g 1 4) 中の各環構造は、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、フッ素原子および臭素原子等のハロゲン原子、水酸基、およびアルコキシ基等の置換基を 1 つまたは 2 つ以上有していてもよい。* は結合手を示す。

[0031] 構造単位 (a 1) としては、式 (a 1-10) および (a 1-20) に示す構造単位の他にも、特開 2005-208366 号公報、特開 2000-194127 号公報、US 2002/0110750 公報、および US 2006/0210913 公報に記載のアセタール系酸解離性基を有する構造単位；US 2013/0095425 公報に記載のスルトン環を有する構造単位；特開 2000-214587 号公報、および US 6156481 公報等に記載の架橋型酸解離性基を有する構造単位が挙げられる。

[0032] 上記公報に記載の構造単位は、本明細書に記載されているものとする。重合体 (A) は、1 種又は 2 種以上の構造単位 (a 1) を有することができる。

。重合体（A）中の構造単位（a 1）の含有割合は、通常、10～50モル％、好ましくは15～45モル％、より好ましくは20～40モル％である。

[0033] なお、本明細書において、重合体（A）中の各構造単位の含有割合は、重合体（A）を構成する全ての構造単位の合計を100モル％とした場合の値である。前記各構造単位は、通常、重合体（A）合成時の単量体に由来する。各構造単位の含有割合は、¹H-NMRにより測定することができる。

[0034] 重合体（A）は、一実施態様において、構造単位（a 1）として、R¹¹が水素原子である式（a 1-10）に示す構造単位と、R¹¹が炭素数1～10のアルキル基または置換アルキル基である式（a 1-10）に示す構造単位とを有することが好ましい。このような態様であると、本組成物の解像性をより向上でき、また、メッキ液に対するレジストパターン膜の膨潤耐性およびクラック耐性をより向上できる傾向にある。

[0035] ≪構造単位（a 2）≫

重合体（A）は、アルカリ性現像液への溶解性を促進する基（以下「溶解性促進基」ともいう）を有する構造単位（a 2）をさらに有することができる。重合体（A）が構造単位（a 2）を有することで、本組成物から形成されるレジストパターンの解像性、感度および焦点深度等のリソグラフィ特性を調節することができる。

[0036] 構造単位（a 2）としては、例えば、カルボキシ基、フェノール性水酸基、アルコール性水酸基、ラクトン構造、環状カーボネート構造、スルホン構造およびフッ素アルコール構造から選ばれる少なくとも1種の基または構造を有する構造単位（ただし、構造単位（a 1）に該当するものを除く）が挙げられる。これらの中でも、メッキ造形物形成時のメッキからの押し込みに対して強いレジストパターン膜を形成できることから、フェノール性水酸基を有する構造単位が好ましい。

[0037] カルボキシ基を有する構造単位としては、例えば、（メタ）アクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、ケイ皮酸、2-カルボキシエチル（メ

タ) アクリレート、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、3-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート等の単量体由来の構造単位、および特開2002-341539号公報に記載の構造単位が挙げられる。

[0038] フェノール性水酸基を有する構造単位としては、例えば、2-ヒドロキシスチレン、4-ヒドロキシスチレン、4-イソプロペニルフェノール、4-ヒドロキシ-1-ビニルナフタレン、4-ヒドロキシ-2-ビニルナフタレン、4-ヒドロキシフェニル(メタ)アクリレート等のヒドロキシアリール基を有する単量体由来の構造単位が挙げられる。ヒドロキシアリール基としては、例えば、ヒドロキシフェニル基、メチルヒドロキシフェニル基、ジメチルヒドロキシフェニル基、ジクロロヒドロキシフェニル基、トリヒドロキシフェニル基、テトラヒドロキシフェニル基等のヒドロキシフェニル基；ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基等のヒドロキシナフチル基が挙げられる。

[0039] アルコール性水酸基を有する構造単位としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、3-(メタ)アクリロイロオキシ-4-ヒドロキシテトラヒドロフラン等の単量体由来の構造単位、および特開2009-276607号公報に記載の構造単位が挙げられる。

[0040] ラクトン構造を有する構造単位としては、例えば、特開2017-058421号公報、US2010/0316954号公報、特開2010-138330号公報、US2005/0287473号公報、特開2016-098350号公報、およびUS2015/0323865号公報に記載の構造単位が挙げられる。

[0041] 環状カーボネート構造を有する構造単位としては、例えば、特開2017-058421号公報、特開2009-223294号公報、および特開2017-044875号公報に記載の構造単位に記載の構造単位が挙げられる。

[0042] スルトン構造を有する構造単位としては、例えば、特開2017-058421号公報、特開2014-029518号公報、US2016/008

5149 公報、および特開 2013-007846 号公報に記載の構造単位が挙げられる。

[0043] フッ素アルコール構造を有する構造単位としては、例えば、特開 2004-083900 号公報、特開 2003-002925 号公報、特開 2004-145048 号公報、および特開 2005-133066 号公報に記載の構造単位が挙げられる。

[0044] 上記公報に記載の構造単位は、本明細書に記載されているものとする。重合体 (A) は、1 種又は 2 種以上の構造単位 (a 2) を有することができる。重合体 (A) 中の構造単位 (a 2) の含有割合は、通常、10~80 モル %、好ましくは 20~65 モル %、より好ましくは 25~60 モル % である。構造単位 (a 2) の含有割合が前記範囲内であれば、アルカリ性現像液に対する溶解速度を上げることができ、その結果、本組成物の厚膜での解像性を向上させることができる。

[0045] 重合体 (A) は、構造単位 (a 1) を有する重合体と同一のまたは異なる重合体中に構造単位 (a 2) を有することができるが、同一の重合体中に構造単位 (a 1) ~ (a 2) を有することが好ましい。

[0046] << 構造単位 (a 3) >>

重合体 (A) は、構造単位 (a 1) ~ (a 2) 以外の他の構造単位 (a 3) をさらに有することができる。

[0047] 構造単位 (a 3) としては、例えば、スチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メトキシスチレン、3-メトキシスチレン、4-メトキシスチレン等のビニル化合物由来の構造単位；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、n-ペンチル (メタ) アクリレート、n-ヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、2-メトキシエチル (メタ) アクリレート、2-メトキシブチル (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）アクリレート等の脂肪族（メタ）アクリル酸エステル化合物由来の構造単位；シクロペンチル（メタ）アクリレート、ノルボルニル（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、ジシクロペンテニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロフラニル（メタ）アクリレート、テトラヒドロピラニル（メタ）アクリレート等の脂環式（メタ）アクリル酸エステル化合物由来の構造単位；フェニル（メタ）アクリレート、フェネチル（メタ）アクリレート等の芳香環含有（メタ）アクリル酸エステル化合物由来の構造単位；（メタ）アクリロニトリル、クロトンニトリル、マレインニトリル、フマロニトリル等の不飽和ニトリル化合物由来の構造単位；（メタ）アクリルアミド、N，N－ジメチル（メタ）アクリルアミド等の不飽和アミド化合物由来の構造単位；マレイミド、N－フェニルマレイミド、N－シクロヘキシルマレイミド等の不飽和イミド化合物由来の構造単位；が挙げられる。

[0048] 重合体（A）は、1種又は2種以上の構造単位（a 3）を有することができる。重合体（A）中の構造単位（a 3）の含有割合は、通常、40モル％以下である。重合体（A）は、構造単位（a 1）および／または構造単位（a 2）を有する重合体と同一のまたは異なる重合体中に構造単位（a 3）を有することができるが、同一の重合体中に構造単位（a 1）～（a 3）を有することが好ましい。

[0049] 《重合体（A）の製造方法》

重合体（A）は、各構造単位に対応する単量体を、適当な重合溶媒中で、イオン重合法またはラジカル重合法等の公知の重合方法により製造することができる。これらの中でも、ラジカル重合法が好ましい。

[0050] 前記ラジカル重合法に用いるラジカル重合開始剤としては、例えば、2，2'－アゾビスイソブチロニトリル、2，2'－アゾビス（イソ酪酸メチル）、2，2'－アゾビス－（2，4－ジメチルバレロニトリル）等のアゾ化合物；ベンゾイルペルオキシド、ラウリルペルオキシド、t－ブチルペルオキシド等の有機過酸化物が挙げられる。

[0051] 重合に際しては、必要に応じて、メルカプタン化合物、およびハロゲン炭化水素等の分子量調節剤を使用することができる。

＜光酸発生剤（B）＞

光酸発生剤（B）は、露光により酸を発生する化合物である。この酸の作用により、重合体（A）中の酸解離性基が解離して、カルボキシ基およびフェノール性水酸基等の酸性官能基が生成する。その結果、本組成物から形成された樹脂膜の露光部がアルカリ性現像液に易溶性となり、ポジ型のレジストパターン膜を形成することができる。このように、本組成物は化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物として機能する。

[0052] 光酸発生剤（B）としては、例えば、特開2004-317907号公報、特開2014-157252号公報、特開2002-268223号公報、特開2017-102260号公報、特開2016-018075号公報、および特開2016-210761号公報に記載の化合物が挙げられる。これらは本明細書に記載されているものとする。

[0053] 光酸発生剤（B）としては、具体的には、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ジフェニルヨードニウムp-トルエンスルホネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロホスフェート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニル・ジフェニルスルホニウムベンゼンスルホネート、4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウムトリフルオロメタンスルホネート、4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウム・ビス（トリフルオロメタンスルホニル）イミドアニオン、4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒドロチオフェニウム・ビス（ノナフルオロブチルスルホニル）イミドアニオン、4,7-ジ-*n*-ブトキシナフチルテトラヒ

ドロチオフェニウム・トリス（ノナフルオロブチルスルホニル）メチド等のオニウム塩化合物；1，10-ジブロモ-n-デカン、1，1-ビス（4-クロロフェニル）-2，2，2-トリクロロエタンや、フェニル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、4-メトキシフェニル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、スチリル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン、ナフチル-ビス（トリクロロメチル）-s-トリアジン等のハロゲン含有化合物；4-トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス（フェニルスルホニル）メタン等のスルホン化合物；ベンゾイントシレート、ピロガロールトリストリフルオロメタンスルホネート、o-ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホネート、o-ニトロベンジル-p-トルエンスルホネート等のスルホン酸化合物；N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-4-ブチル-ナフチルイミド、N-（トリフルオロメチルスルホニルオキシ）-4-プロピルチオ-ナフチルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）スクシンイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）フタルイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ジフェニルマレイミド、N-（4-メチルフェニルスルホニルオキシ）ビスクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2，3-ジカルボキシイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ビスクロ[2.1.1]ヘプタン-5，6-オキシー-2，3-ジカルボキシイミド、N-（4-フルオロフェニルスルホニルオキシ）ナフチルイミド、N-（10-カンファ-スルホニルオキシ）ナフチルイミド等のスルホンイミド化合物；ビス（トリフルオロメチルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（シクロヘキシルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（フェニルスルホニル）ジアゾメタン、ビス（p-トルエンスルホニル）ジアゾメタン、メチルスルホニル-p-トルエンスルホニルジアゾメタン、シクロヘキシルスルホニル-1，1-ジメチルエチルスルホニルジアゾメ

タン、ビス（１，１－ジメチルエチルスルホニル）ジアゾメタン等のジアゾメタン化合物；が挙げられる。

[0054] これらの中でも、オニウム塩化合物およびスルホンイミド化合物が、解像性およびメッキ液耐性に優れたレジストパターン膜を形成できることから好ましい。本組成物は、１種又は２種以上の光酸発生剤（Ｂ）を含有することができる。

[0055] 本組成物中の光酸発生剤（Ｂ）の含有量は、重合体（Ａ）１００質量部に対して、通常、０．１～２０質量部、好ましくは０．３～１５質量部、より好ましくは０．５～１０質量部である。本組成物中に含まれる光酸発生剤（Ｂ）の含有割合は、通常、０．１～６質量％、好ましくは０．５～４質量％である。

[0056] ＜化合物（Ｃ）＞

化合物（Ｃ）は、水酸基を有するカルバミン酸エステルである。化合物（Ｃ）は化学増幅型ポジ型感光性樹脂組成物におけるクエンチャーとして機能する成分である。例えば、光酸発生剤（Ｂ）から露光により生成した酸が樹脂膜中で拡散することを制御するために用いられ、その結果、本組成物の解像性を向上させることができる。

[0057] 化合物（Ｃ）は水酸基とカルバミン酸エステル構造を有することで、その分配係数（ $C \log P$ ）が、溶剤（Ｄ２）の分配係数と近い値となる。その結果、化合物（Ｃ）と溶剤（Ｄ２）が相溶するため、定在波跡が抑制され、断面が矩形のレジストパターン膜を形成することができる。化合物（Ｃ）の分配係数は、通常、０．１～１．５、好ましくは０．３～１．４、より好ましくは０．６～１．１である。

[0058] 化合物（Ｃ）としては、例えば、１－（メチルカルボニル）－２－ピペリジンメタノール、１－（エチルカルボニル）－２－ピペリジンメタノール、１－（メチルカルボニル）－４－ヒドロキシピペリジン、１－（エチルカルボニル）－４－ヒドロキシピペリジン、およびＮ－（メチルカルボニル）－Ｄ－グルコースアミン等の非酸解離性カルバミン酸エステル；ならびに１－

(tert-ブトキシカルボニル) - 2-ピペリジンメタノール、1-(tert-ブトキシカルボニル) - 4-ヒドロキシピペリジン、N-(tert-ブトキシカルボニル) - L-アラニン、2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ) - 3-シクロヘキシル-1-プロパノール、2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ) - 3-メチル-1-ブタノール、2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ) - 3-フェニルプロパノール、(tert-ブトキシカルボニルアミノ) - 3-フェニル-1-プロパノール、2-(tert-ブトキシカルボニルアミノ) - 1-プロパノール、N-(tert-ブトキシカルボニル) エタノールアミン、N-(tert-ブトキシカルボニル) - D-グルコースアミン、1-(tert-ブトキシカルボニル) - 2-ピロリジンメタノール、N-(tert-ブトキシカルボニル) - L-バリノール、tert-ブチルN-(3-ヒドロキシプロピル) カルバメート、およびtert-ブチルN-(2, 3-ジヒドロキシプロピル) カルバメート等の酸解離性基を有するカルバミン酸エステル（以下「酸解離性カルバミン酸エステル」ともいう。）；が挙げられる。

[0059] これらの中でも酸解離性カルバミン酸エステルが好ましい。酸解離性カルバミン酸エステルであれば、露光により光酸発生剤（B）から生成する酸により酸解離性基が分解することで、露光と露光後で化合物（C）の塩基性を大きく変えることができるため、感光性樹脂組成物の解像性を上げることができる。

[0060] 本組成物は、1種又は2種以上の化合物（C）を含有することができる。本組成物中における化合物（C）の含有量の下限は、重合体（A）100質量部に対して、通常、0.001質量部以上、好ましくは0.01質量部以上であり、上限は、通常、10質量部以下、好ましくは5質量部以下である。また、本組成物中における化合物（C）の溶剤（D2）に対する含有量の下限は、溶剤（D2）100質量部に対して、通常、0.1質量部以上、好ましくは0.2質量部以上であり、上限は、通常、1質量部以下、好ましくは0.8質量部以下、より好ましくは0.5質量部以下である。

[0061] <溶剤 (D)>

溶剤 (D) は、プロピレングリコールモノメ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、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、およびシクロヘキサノンから選ばれる少なくとも1種の溶剤 (D1) と、ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、および1,3-ブチレングリコールジアセテートから選ばれる少なくとも1種の溶剤 (D2) と、を含有する。

[0062] 溶剤 (D) 100質量%中における溶剤 (D1) の含有割合の下限は、好ましくは70質量%以上、より好ましくは80質量%以上、更に好ましくは85質量%以上であり、上限は、好ましくは99質量%以下、より好ましくは95質量%以下、さらに好ましくは92質量%以下である。

[0063] 溶剤 (D) 100質量%中における溶剤 (D2) の含有割合の下限は、好ましくは1質量%以上、より好ましくは5質量%以上、さらに好ましくは8質量%以上であり、上限は、好ましくは30質量%以下、より好ましくは20質量%以下、さらに好ましくは15質量%以下である。溶剤 (D) 中の溶剤 (D1) および溶剤 (D2) の含有割合が上記の範囲を満たすと、定在波跡が抑制され、断面が矩形のレジストパターン膜を形成することができる。

[0064] 本組成物はレジストパターン膜の定在波跡を減らすため、露光によって発生した酸を樹脂膜中で拡散させている。そして、樹脂膜中に溶剤を含むと酸は拡散しやすくなるため、酸の拡散によるレジストパターン膜の定在波跡を効率よく低減できると推定される。

[0065] 溶剤 (D1) は、1気圧下で沸点 (標準沸点) 120~160℃であり、感光性樹脂組成物を基板上に塗布した後、大部分が揮発して樹脂膜中には殆ど残らない。一方、溶剤 (D2) は、標準沸点が170℃を超える溶剤であることから、感光性樹脂組成物を基板上に塗布した後、揮発することなく大

部分が樹脂膜中に残ることになる。以上より、本組成物は樹脂膜中に溶剤（D2）が含有することで露光によって発生した酸を樹脂膜中に拡散しやすくし、その結果、レジストパターン膜の定在波跡を効率よく低減できたと推定される。

[0066] 一方、樹脂膜中に溶剤を含むと、低分子成分とその溶剤とが混和しにくい場合、樹脂膜中でその低分子成分が偏在する可能性がある。低分子成分であるクエンチャーは酸の拡散に影響するため、クエンチャーが樹脂膜中で偏在すると断面が矩形のレジストパターン膜を形成することができないと推定される。

[0067] 一般的に、分配係数が近似すると物質同士の相溶性が向上することから、本組成物では、樹脂膜中に残る溶剤（本組成物では、溶剤（D2））の分配係数と、クエンチャーの分配係数を近似させることにより、樹脂膜中のクエンチャーの偏在をなくし、その結果、断面が矩形のレジストパターン膜を形成することができたと推定される。溶剤（D2）の分配係数は0.3～1.2であり、クエンチャーである化合物（C）の分配係数と近似する。以上より、本組成物は溶剤（D2）と化合物（C）を含有することで、樹脂膜中の化合物（C）の偏在をなくし、断面が矩形のレジストパターン膜を形成することができたと推定される。

[0068] 分配係数は、水と1-オクタノールの混合溶液に化合物が溶解した際の、それぞれの液層中の化合物の濃度比（分配係数）を測定することで算出できる。水中に対する1-オクタノール中の化合物濃度が高くなるほど疎水性（脂溶性）を示す数値となる。上記分配係数は、Chem Draw Professional 17.1により求めることもできる。

[0069] 溶剤（D）は、溶剤（D1）および溶剤（D2）以外の溶剤（以下、「溶剤（D3）」）を含有することができる。溶剤（D3）としては、例えば、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、ジエチレングリコール、およびジエチレングリコールモノエチルエーテル等のアルコール溶剤；酢酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロ

ピオン酸エチル、アセト酢酸メチル、エトキシ酢酸エチル、および γ -ブチロラクトン等のエステル溶剤；メチルアミルケトン等のケトン溶剤；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、およびジエチレングリコールジ- n -プロピルエーテル等のアルキレングリコールジアルキルエーテル；エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、およびエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート等のアルキレングリコールモノアルキルエーテルアセテート；が挙げられる。溶剤（D3）は1種又は2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0070] 前記溶剤（D）100質量%中における溶剤（D3）の含有割合は、通常、30質量%未満、好ましくは20質量%未満、より好ましくは0質量%である。

本組成物の固形分濃度は、通常、5質量%以上、好ましくは10～50質量%である。前記範囲内であれば、配線やバンプなどのメッキ造形物の製造に最適な厚さで、定在波跡が抑制され、断面が矩形のレジストパターン膜を形成することができる。

[0071] <その他成分>

本組成物は、その他成分をさらに含有することができる。前記その他成分としては、例えば、化合物（C）以外のクエンチャー；前記感光性樹脂組成物の塗布性、消泡性等を改良する作用を示す界面活性剤；露光光を吸収して光酸発生剤の酸発生効率を向上させる増感剤；前記感光性樹脂組成物から形成した樹脂膜のアルカリ性現像液への溶解速度を制御するアルカリ可溶性樹脂や低分子フェノール化合物；露光時の散乱光の未露光部への回り込みによる光反応を阻止する紫外線吸収剤；前記感光性樹脂組成物の保存安定性を高める熱重合禁止剤；レジストパターン膜と基板の金属膜との接着性を向上させるメルカプト化合物；イミダゾール化合物；およびシランカップリング剤；等の接着助剤、その他、酸化防止剤、無機フィラーが挙げられる。

[0072] <感光性樹脂組成物の製造>

本組成物は、前述した各成分を均一に混合することにより製造することが

できる。また、異物を取り除くために、前述した各成分を均一に混合した後、得られた混合物をメンブレンフィルターやカプセルカートリッジフィルター等のフィルターで濾過することができる。

[0073] [レジストパターン膜の製造方法]

本発明のレジストパターン膜の製造方法は、金属膜を有する基板の前記金属膜上に、本発明の感光性樹脂組成物の樹脂膜を形成する工程（１）、前記樹脂膜の少なくとも一部を露光する工程（２）、および露光後の前記樹脂膜を現像する工程（３）を有する。

[0074] <工程（１）>

前記基板としては、例えば、半導体基板、ガラス基板が挙げられる。基板の形状には特に制限はなく、表面形状は平板状および凸凹状が挙げられ、基板の形状としては円形および正方形が挙げられる。また、基板の大きさに制限はない。

[0075] 前記金属膜としては、例えば、アルミニウム、銅、銀、金およびパラジウム等の金属、ならびに前記金属を含む２種以上の合金を含む膜が挙げられ、銅膜、すなわち銅および／または銅合金を含む膜が好ましい。金属膜の厚さは、通常、１００～１０，０００Å、好ましくは５００～２，０００Åである。金属膜は、通常、前記基板の表面に設けられている。金属膜は、スパッタ法等の方法により形成することができる。

[0076] 前記樹脂膜は、金属膜を有する基板の前記金属膜上に本組成物を塗布して形成される。

本組成物の塗布方法としては、例えば、スピンコート法、ロールコート法、スクリーン印刷法、アプリケーター法が挙げられ、これらの中でもスピンコート法、スクリーン印刷法が好ましい。

[0077] 本組成物を塗布した後、溶剤（Ｄ）を揮発させる等の目的のため、塗布された当該本組成物に対して加熱処理を行うことができる。前記加熱処理の条件は、通常、５０～２００℃で０．５～２０分間である。前記樹脂膜の厚さは、通常、０．１～８０μm、好ましくは０．５～５０μm、さらに好まし

くは $1 \sim 10 \mu\text{m}$ である。

[0078] <工程 (2)>

工程 (2) では、工程 (1) で形成した樹脂膜の少なくとも一部を露光する。前記露光は、通常、所定のマスクパターンを有するフォトリソマスクを介して、縮小投影露光で、樹脂膜に選択的に行う。露光光としては、例えば、波長 $150 \sim 600 \text{ nm}$ 、好ましくは波長 $200 \sim 500 \text{ nm}$ の紫外線または可視光線が挙げられる。露光光の光源としては、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、メタルハライドランプ、レーザーが挙げられる。露光量は、露光光の種類、本組成物の種類、および樹脂膜の厚さによって適宜選択でき、通常、 $100 \sim 20,000 \text{ mJ/cm}^2$ である。

[0079] 前記樹脂膜に対する露光後、現像前に、前記樹脂膜に対して加熱処理を行うことができる。前記加熱処理の条件は、通常、 $70 \sim 180^\circ\text{C}$ で $0.5 \sim 10$ 分間、好ましくは $75 \sim 160^\circ\text{C}$ で $0.8 \sim 7$ 分間、より好ましくは $80 \sim 140^\circ\text{C}$ で $1.0 \sim 5$ 分間である。

[0080] 前記加熱処理により、光酸発生剤 (B) から発生した酸の前記樹脂膜中で拡散させることで、前記樹脂膜内に生じた定在波効果を低減することができる。

<工程 (3)>

工程 (3) では、工程 (2) で露光した樹脂膜を現像して、レジストパターン膜を形成する。現像は、通常、アルカリ性現像液を用いて行う。現像方法としては、例えば、シャワー法、スプレー法、浸漬法、液盛り法、パドル法が挙げられる。現像条件は、通常、 $10 \sim 30^\circ\text{C}$ で $1 \sim 30$ 分間である。

[0081] アルカリ性現像液としては、例えば、アルカリ性物質を 1 種又は 2 種以上含有する水溶液が挙げられる。アルカリ性物質としては、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、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、トリエチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、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

ムハイドロオキサイド、コリン、ピロール、ピペリジンが挙げられる。アルカリ性現像液におけるアルカリ性物質の濃度は、通常、0.1～10質量%である。アルカリ性現像液は、例えば、メタノール、エタノール等の有機溶剤および／または界面活性剤をさらに含有することができる。

[0082] 現像により形成されたレジストパターン膜を水等により洗浄することができる。その後、前記レジストパターン膜をエアーガンまたはホットプレートを用いて乾燥することができる。

[0083] 以上のようにして、基板の金属膜上に、メッキ造形物を形成するための型となるレジストパターン膜を形成することができ、レジストパターン膜を金属膜上に有するメッキ用基板が得られる。レジストパターン膜の厚さは、通常、0.1～80 μm 、好ましくは0.5～50 μm 、より好ましくは1.0～10 μm である。

[0084] レジストパターン膜の開口部の形状としては、メッキ造形物の種類に即した形状を選択することができる。メッキ造形物が配線の場合、レジストパターン膜の開口部の上から見た形状は線状であり、メッキ造形物がバンプの場合、前記レジストパターン膜の開口部の上から見た形状は正方形である。

[0085] レジストパターン膜の開口部の上から見た形状が線状の場合、レジストパターン膜の線幅は、通常、0.1～50 μm 、好ましくは0.3～10 μm である。前記範囲であれば、本発明のレジストパターン膜の製造方法の効果がより顕在化する。

[0086] レジストパターン膜の定在波跡は、レジストパターン膜の断面を電子顕微鏡により観察することで確認することができる。レジストパターン膜の開口部の上から見た形状が線状の場合、定在波跡の幅(W4)は、通常、40 nm未満、好ましくは20 nm未満である。

[0087] [メッキ造形物の製造方法]

本発明のメッキ造形物の製造方法は、本発明のレジストパターン膜の製造方法によって製造されたレジストパターン膜を有する基板を鋳型にしてメッキ処理を行う工程(4)を有する。

[0088] <工程（４）>

メッキ処理としては、電解メッキ処理、無電解メッキ処理、および溶融メッキ処理等の湿式メッキ処理、化学気相蒸着、およびスパッタ等の乾式メッキ処理が挙げられる。ウエハーレベルでの加工における配線や接続端子を形成する場合、通常、電解メッキ処理により行われる。

[0089] 電解メッキ処理を行う前に、レジストパターンの内壁表面とメッキ液との親和性を高めるため、アッシング処理、フラックス処理、およびデスミア処理等の前処理を行うことができる。

[0090] 電解メッキ処理の場合、スパッタまたは無電解メッキ処理によりレジストパターン内壁に形成したものをシード層として用いることができ、また、表面に金属膜を有する基板を用いる場合は前記金属膜をシード層として用いることもできる。シード層を形成する前にバリア層を形成してもよく、シード層をバリア層として用いることもできる。

[0091] 電解メッキ処理に使用されるメッキ液としては、例えば、硫酸銅、またはピロリン酸銅等を含む銅メッキ液；シアン化金カリウムを含む金メッキ液処理；ならびに硫酸ニッケルまたは炭酸ニッケルを含むニッケルメッキ液；が挙げられる。

[0092] 電解メッキ処理の条件は、メッキ液の種類等により適宜選択でき、例えば、硫酸銅を含む電解メッキ処理の場合、通常、温度１０～９０℃電流密度０．１～１００Ａ／ｄｍ^２である。メッキ処理は、異なるメッキ処理を順次行うことができる。例えば、はじめに銅メッキ処理を行い、次にニッケルメッキ処理を行い、次に溶融はんだメッキ処理を行うことで、はんだ銅ピラーバンパを形成することができる。

[0093] メッキ造形物の厚さは、その用途によって異なるが、例えば、バンプの場合、通常、５～８０μｍであり、配線の場合、通常、０．１～１０μｍである。

<他の工程>

本発明のメッキ造形物の製造方法において、他の工程としては、工程（４

）の後に、レジストパターン膜を除去する工程（以下、「工程（５）」ともいう）が挙げられる。工程（５）は、例えば、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド、ジメチルスルホキシド、水、および／またはN，N-ジメチルホルムアミドを含有するレジスト剥離液により行う。

[0094] 更に、本発明のメッキ造形物の製造方法は、メッキ造形物を形成した領域以外の金属膜を、例えば、ウェットエッチング法等により除去する工程を含むことができる。

実施例

[0095] 以下、本発明を実施例に基づいてさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されない。

《重合体の重量平均分子量（M_w）》

下記条件下でゲルパーミエーションクロマトグラフィー法にて重合体の重量平均分子量（M_w）を測定した。

- ・GPC装置：東ソー株式会社製、装置名「HLC-8220-GPC」
- ・カラム：東ソー株式会社製カラムのTSK-MおよびTSK2500を直列に接続
- ・溶媒：テトラヒドロフラン
- ・温度：40℃
- ・検出方法：屈折率法
- ・標準物質：ポリスチレン

＜感光性樹脂組成物の製造＞

[実施例1A]

下記式（A-1）に示す単量体由来の構造単位を有する重合体（A-1）（M_w=11,000）を100質量部、下記式（B-1）に示す光酸発生剤（B-1）を1質量部、下記式（C-1）に示すクエンチャー（C-1）を0.34質量部、および界面活性剤（E-1）（商品名「NBX-15」、ネオス株式会社製）0.1質量部を、下記表1に示す成分およびその含有割合を有する混合溶剤で、固形分濃度が15質量%となるように均一に混合

し、実施例 1 A の感光性樹脂組成物を製造した。

[0096] [実施例 2 A ～ 5 A および比較例 1 A ～ 4 A]

実施例 1 A において、下記表 1 に示す成分を有する成分およびその含有量を用いた以外は、実施例 1 A と同様の方法にて、実施例 2 A ～ 5 A および比較例 1 A ～ 4 A の感光性樹脂組成物を製造した。

[0097]

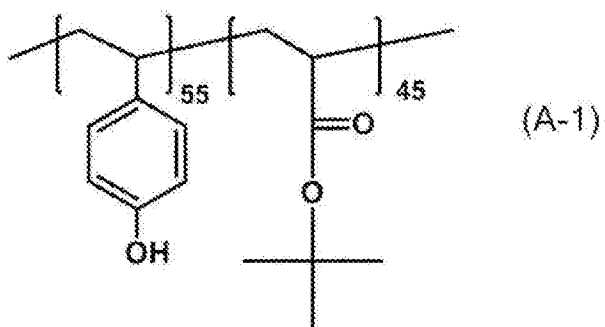
[表1]

表 1

	複合体 (A-1)	光増感剤 (B-1)	クエンチャー (C-1)	クエンチャー (C-2)	クエンチャー (C-3)	クエンチャー (C-4)	界面活性剤 (E-1)	混合溶剤				固形分濃度
								溶剤(D1-1)	溶剤(D2-1)	溶剤(D2-2)	溶剤(D3-1)	
実施例1A	100部	1部	0.34部				0.1部	90質量%	10質量%			15質量%
実施例2A	100部	1部	0.34部				0.1部	90質量%		10質量%		15質量%
実施例3A	100部	1部			0.34部		0.1部	90質量%		10質量%		15質量%
実施例4A	100部	1部	0.34部				0.1部	70質量%	30質量%			15質量%
実施例5A	100部	1部	0.34部				0.1部	50質量%	50質量%			15質量%
比較例1A	100部	1部	0.34部				0.1部	100質量%				15質量%
比較例2A	100部	1部	0.34部				0.1部	90質量%			10質量%	15質量%
比較例3A	100部	1部		0.5部			0.1部	100質量%				15質量%
比較例4A	100部	1部				0.34部	0.1部	90質量%		10質量%		15質量%

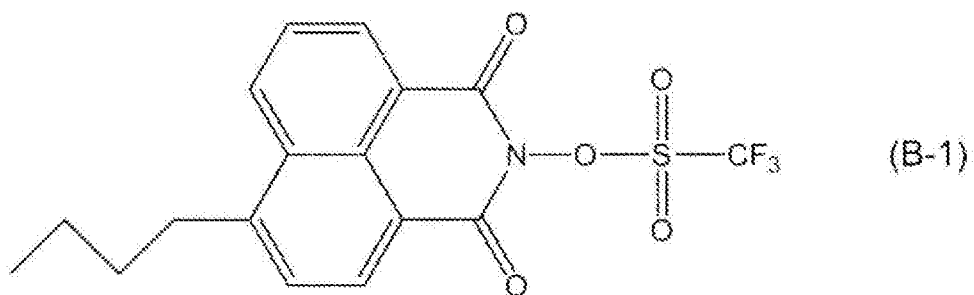
表 1 中に示す各成分の詳細を下記に示す。

[0098] [化4]

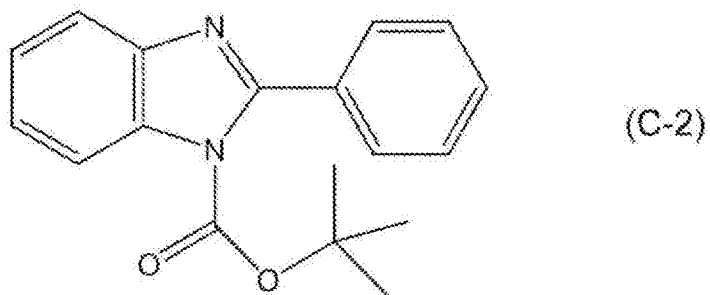
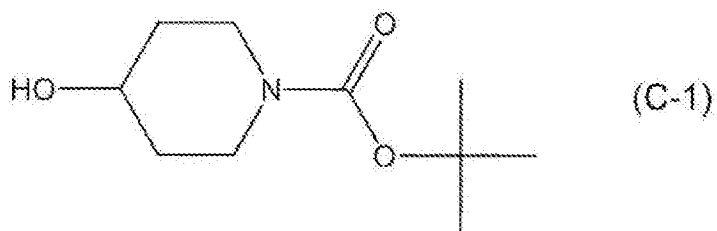


式 (A-1) 中の括弧の添え字は、各構造単位の含有割合 (mol%) を示す。

[0099] [化5]

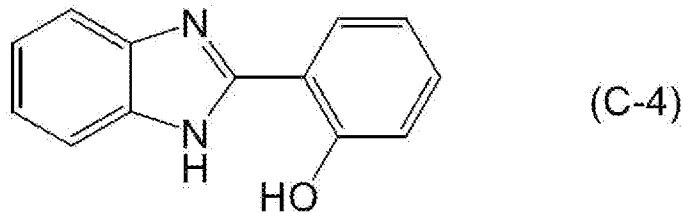
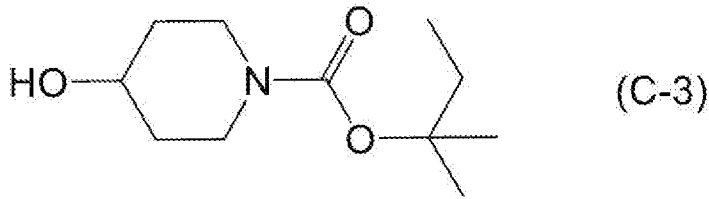


[0100] [化6]



[0101]

[化7]



クエンチャー（C－１）およびクエンチャー（C－２）の分配係数は、それぞれ0.781および4.876である。

[0102] クエンチャー（C－３）およびクエンチャー（C－４）の分配係数は、それぞれ1.310および2.887である。

・溶剤（D１－１）：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（分配係数＝0.5992、標準沸点＝146℃）

・溶剤（D２－１）：３－メトキシブチルアセテート（分配係数＝0.9320、標準沸点＝172℃）

・溶剤（D２－２）：ジプロピレングリコールメチルエーテルアセタート（分配係数＝0.7326、標準沸点＝209℃）

・溶剤（D３－１）：γ－ブチロラクトン（分配係数＝－0.803、標準沸点＝204℃）

上記分配係数はPerkin Elmer製Chem Draw Professional 17.1より求めた値である。

[0103] <レジストパターン膜の製造>

[実施例１Ｂ]

東京エレクトロン社製コーター・デベロッパー（製品名「MARK－８」）にて、銅スパッタ膜を備えてなるシリコンウエハ基板の銅スパッタ膜上に

実施例 1 A の感光性樹脂組成物をスピンコートし、次いで、 110°C で 60 秒間加熱し樹脂膜を形成した。前記樹脂膜を、ステッパー（ニコン社製、型式「NSR-i10D」）を用い、パターンマスクを介して、露光した。露光後の塗膜を、 90°C で 60 秒間加熱し、次いで、2.38 質量% のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液に 90 秒間浸漬して現像した。その後、流水洗浄し、窒素ブローして、基板の銅スパッタ膜上に実施例 1 B のレジストパターン膜（1 ライン / 1 スペースとなるレジストパターン膜。レジストパターン膜の厚さ = $1.5\ \mu\text{m}$ ）を形成した。

[0104] 実施例 1 B のレジストパターン膜の断面の形状を電子顕微鏡で観察した。レジストパターン膜の形状および定在波跡を以下の方法および基準にて評価した。測定および評価の結果を表 2 に示す。

[0105] 《レジストパターン膜の形状》

図 1 に示すように、基板から $0\ \mu\text{m}$ 、 $0.75\ \mu\text{m}$ および $1.5\ \mu\text{m}$ の高さの、レジストパターン膜によって形成したスペースの幅（ $W1 \sim W3$ ）を測定した。また、 $W2 / W1$ および $W3 / W1$ を算出し、それぞれ以下の基準に従ってパターンの矩形性を評価した。

[0106] （矩形性評価基準）

○：0.95 以上 1.05 以下

△：1.05 超 1.15 以下

×：1.15 超

《定在波跡》

図 2 に示すように、定在波跡の幅（ $W4$ ）を測定した。

[0107] [実施例 2 B ～ 5 B および比較例 1 B ～ 比較例 4 B]

実施例 1 B において実施例 1 A の感光性樹脂組成物の代わりに、表 2 に示す感光性樹脂組成物を用いた以外は、実施例 1 B と同様の方法にて、実施例 2 B ～ 5 B および比較例 1 B ～ 比較例 4 B のレジストパターン膜を形成して評価を行った。評価結果を表 2 に示す。

[0108]

[表2]

表 2

	感光性 樹脂組成物	レジストパターン膜の形状				定在波跡
		W1	W2	W3	矩形性	W4
実施例1B	実施例1A	0.971 μ m	0.943 μ m	0.943 μ m	○	29nm
実施例2B	実施例2A	1.000 μ m	0.971 μ m	0.971 μ m	○	23nm
実施例3B	実施例3A	0.988 μ m	0.972 μ m	0.973 μ m	○	25nm
実施例4B	実施例4A	0.976 μ m	0.991 μ m	0.989 μ m	○	21nm
実施例5B	実施例5A	0.854 μ m	0.956 μ m	0.954 μ m	△	23nm
比較例1B	比較例1A	1.000 μ m	0.971 μ m	0.943 μ m	○	71nm
比較例2B	比較例2A	0.800 μ m	0.943 μ m	0.914 μ m	×	37nm
比較例3B	比較例3A	0.914 μ m	1.057 μ m	1.057 μ m	×	57nm
比較例4B	比較例4A	0.987 μ m	1.002 μ m	1.011 μ m	○	42nm

符号の説明

[0109] 1 0、1 0 0 : 基板

1 1 : 銅スパッタ膜

1 2 : シリコンウエハ

2 0、2 0 0 : レジストパターン膜

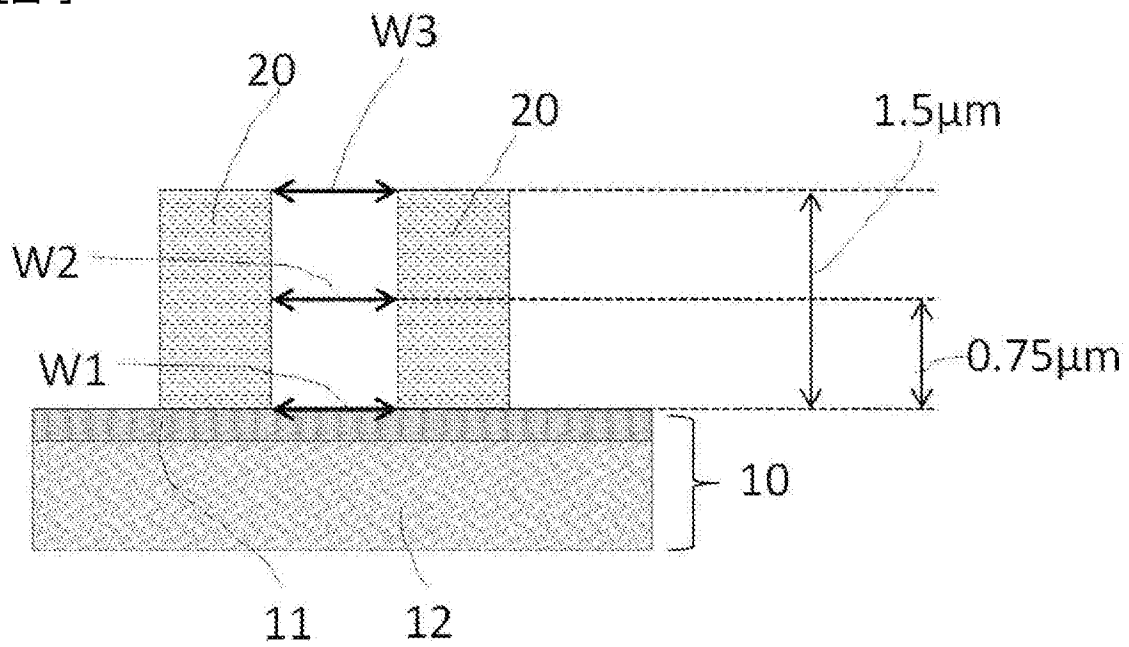
3 0 0 : 定在波跡

請求の範囲

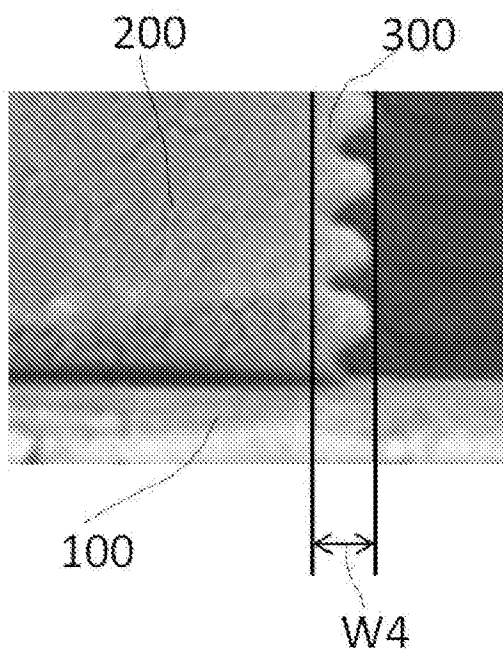
- [請求項1] 酸解離性基を有する重合体（A）；光酸発生剤（B）；水酸基を有するカルバミン酸エステル（C）；および溶剤（D）を含有し、前記溶剤（D）が、
- プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、およびシクロヘキサノンから選ばれる少なくとも1種の溶剤（D1）と、
- ジプロピレングリコールジメチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエチルエーテル、ジプロピレングリコールジエチルエーテル、ジプロピレングリコールメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールエチルエーテルアセテート、3-メトキシブチルアセテート、1,4-ブタンジオールジアセテート、および1,3-ブチレングリコールジアセテートから選ばれる少なくとも1種の溶剤（D2）と
- を含有する、感光性樹脂組成物。
- [請求項2] 前記溶剤（D）100質量%中における前記溶剤（D1）の含有割合が70～99質量%であり、前記溶剤（D2）の含有割合が1～30質量%である、請求項1に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項3] 前記溶剤（D1）がプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートである、請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項4] 前記水酸基を有するカルバミン酸エステル（C）が、酸解離性基を有するカルバミン酸エステルである、請求項1～3のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。
- [請求項5] 感光性樹脂組成物中における前記水酸基を有するカルバミン酸エステル（C）の含有量は、前記溶剤（D2）100質量部に対して、0.1～1質量部である、請求項1～4のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物。

- [請求項6] 金属膜を有する基板の前記金属膜上に、請求項1～5のいずれか1項に記載の感光性樹脂組成物の樹脂膜を形成する工程（1）、前記樹脂膜の少なくとも一部を露光する工程（2）、および露光後の前記樹脂膜を現像する工程（3）を有する、レジストパターン膜の製造方法。
- [請求項7] 請求項6に記載のレジストパターン膜の製造方法によって形成されたレジストパターン膜を有する基板を鋳型にしてメッキ処理を行う工程を有する、メッキ造形物の製造方法。

[図1]



[図2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2020/016292

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/039(2006.01)i, G03F7/20(2006.01)i
FI: G03F7/004 501, G03F7/039 601, G03F7/20 521, G03F7/20 501

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl. G03F7/004, G03F7/039

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan 1922-1996

Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2020

Registered utility model specifications of Japan 1996-2020

Published registered utility model applications of Japan 1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAplus/REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-243873 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 October 2010, examples	1-7
A	WO 2011/162303 A1 (JSR CORP.) 29 December 2011, examples	1-7
A	JP 2016-075726 A (JSR CORP.) 12 May 2016, examples	1-7
A	JP 2017-223977 A (ROHM AND HAAS ELECTRONIC MATERIALS LLC) 21 December 2017, examples	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12.06.2020

Date of mailing of the international search report
23.06.2020

Name and mailing address of the ISA/
Japan Patent Office
3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku,
Tokyo 100-8915, Japan

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2020/016292

Patent Documents referred to in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 2010-243873 A	28.10.2010	US 2010/0261123 A1 examples EP 2239631 A1 KR 10-2010-0112077 A CN 101982807 A TW 201107880 A	
WO 2011/162303 A1	29.12.2011	US 2013/0108965 A1 examples KR 10-2013-0107210 A TW 201211685 A	
JP 2016-075726 A	12.05.2016	(Family: none)	
JP 2017-223977 A	21.12.2017	US 2013/0244180 A1 examples KR 10-2013-0028694 A CN 103186040 A TW 201317715 A	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） G03F 7/004(2006.01)i; G03F 7/039(2006.01)i; G03F 7/20(2006.01)i FI: G03F7/004 501; G03F7/039 601; G03F7/20 521; G03F7/20 501														
B. 調査を行った分野														
調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC）） G03F7/004; G03F7/039														
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの <table border="0"> <tr> <td>日本国実用新案公報</td> <td>1922 - 1996年</td> </tr> <tr> <td>日本国公開実用新案公報</td> <td>1971 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国実用新案登録公報</td> <td>1996 - 2020年</td> </tr> <tr> <td>日本国登録実用新案公報</td> <td>1994 - 2020年</td> </tr> </table>			日本国実用新案公報	1922 - 1996年	日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年	日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年	日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年				
日本国実用新案公報	1922 - 1996年													
日本国公開実用新案公報	1971 - 2020年													
日本国実用新案登録公報	1996 - 2020年													
日本国登録実用新案公報	1994 - 2020年													
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus/REGISTRY (STN)														
C. 関連すると認められる文献														
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号												
A	JP 2010-243873 A（信越化学工業株式会社）28.10.2010（2010 - 10 - 28） 実施例	1-7												
A	WO 2011/162303 A1（J S R株式会社）29.12.2011（2011 - 12 - 29） 実施例	1-7												
A	JP 2016-075726 A（J S R株式会社）12.05.2016（2016 - 05 - 12） 実施例	1-7												
A	JP 2017-223977 A（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）21.12.2017（2017 - 12 - 21） 実施例	1-7												
☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。 ☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。														
<table border="0"> <tr> <td>* 引用文献のカテゴリー</td> <td>“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの</td> </tr> <tr> <td>“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの</td> <td>“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの</td> <td>“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの</td> </tr> <tr> <td>“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）</td> <td>“&” 同一パテントファミリー文献</td> </tr> <tr> <td>“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献</td> <td></td> </tr> </table>			* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの	“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの	“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの	“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献	“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献		“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献	
* 引用文献のカテゴリー	“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの													
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの	“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの													
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの													
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）	“&” 同一パテントファミリー文献													
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献														
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献														
国際調査を完了した日 12.06.2020		国際調査報告の発送日 23.06.2020												
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		権限のある職員（特許庁審査官） 塚田 剛士 2H 8359 電話番号 03-3581-1101 内線 3231												

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2020/016292

引用文献			公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP	2010-243873	A	28.10.2010	US 2010/0261123 A1 Examples EP 2239631 A1 KR 10-2010-0112077 A CN 101982807 A TW 201107880 A	
WO	2011/162303	A1	29.12.2011	US 2013/0108965 A1 Examples KR 10-2013-0107210 A TW 201211685 A	
JP	2016-075726	A	12.05.2016	(ファミリーなし)	
JP	2017-223977	A	21.12.2017	US 2013/0244180 A1 Examples KR 10-2013-0028694 A CN 103186040 A TW 201317715 A	