(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
2011 年 1 月 13 日(13.01.2011)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2011/004573 A1

(51) 国際特許分類:
C08G 69/26 (2006.01) *H01L 21/027* (2006.01)
G03F 7/023 (2006.01)

(21) 国際出願番号: PCT/JP2010/004366

(22) 国際出願日: 2010 年 7 月 2 日(02.07.2010)

(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 2009-161652 2009 年 7 月 8 日(08.07.2009) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 **(SUMITOMO BAKELITE CO., LTD.)** [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川２丁目５番８号 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 寺山美樹 **(TERAYAMA, Miki)** [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川２丁目５番８号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 速水進治 **(HAYAMI, Shinji)**; 〒1410031 東京都品川区西五反田７－９－２ 五反田ＴＧビル９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, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

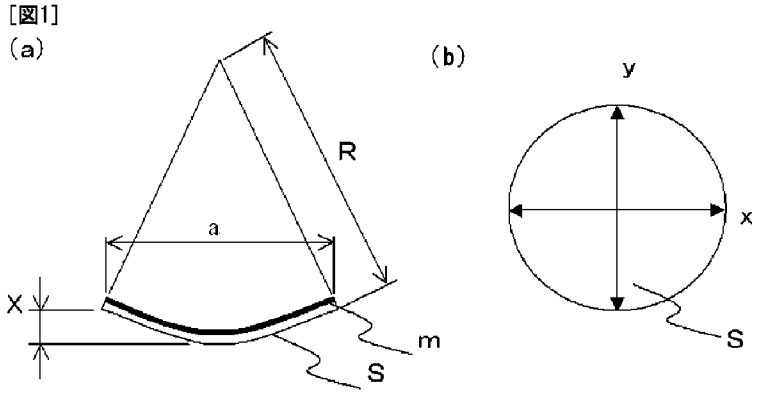
— 国際調査報告（条約第 21 条(3)）

WO 2011/004573 A1

(54) **Title**: ALKALI-SOLUBLE RESIN, POSITIVE PHOTOSENSITIVE RESIN COMPOSITION, CURED FILM, PROTECTIVE FILM, INSULATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE AND DISPLAY DEVICE USING THE CURED FILM

(54) 発明の名称 : アルカリ可溶性樹脂、ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜およびそれを用いた半導体装置、表示体装置

[図1]



(57) **Abstract**: Disclosed is an alkali-soluble resin containing a polybenzoxazole precursor structure, which is formed by a bis(aminophenol) and a structure derived from a dicaroboxylic acid, wherein the dihedral angle rotational energy barrier, calculated by computational chemistry, when the two aromatic rings of the bis(aminophenol) are rotated is less than 3 [kcal/mol].

(57) 要約: 本発明のアルカリ可溶性樹脂は、ビス（アミノフェノール）と、ジカルボン酸由来の構造とで構成されるポリベンゾオキサゾール前駆体構造を含むアルカリ可溶性樹脂であって、前記ビス（アミノフェノール）の二つの芳香環を回転させた際に計算化学により算出して得られる二面角の回転のエネルギー障壁が、３［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］未満である。

明　細　書

発明の名称 ：

アルカリ可溶性樹脂、ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜およびそれを用いた半導体装置、表示体装置

技術分野

[0001] 本発明は、アルカリ可溶性樹脂、ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜およびそれを用いた半導体装置、表示体装置に関する。

背景技術

[0002] 従来、半導体素子の保護膜、絶縁膜には、耐熱性が優れ、かつ卓越した電気特性、機械特性等を有するポリイミド樹脂、上記特性に加えて耐湿信頼性がよい。とされるポリベンゾオキサゾール樹脂等が用いられていた。更に、ポリイミド樹脂やポリベンゾオキサゾール樹脂、それらの前駆体樹脂自身に感光性を付与し、レリーフパターン作成工程の一部を簡略化できるようにし、高感度で微細加工性を有しながら、高い耐熱性、優れた電気特性、機械特性を持ち、工程短縮および歩留まり（生産性）向上に効果のある感光性樹脂組成物が開発されており、これは半導体素子の保護膜用のみならず絶縁用樹脂組成物としての可能性も有している。

[0003] 更に最近では、安全性の面からアルカリ水溶液で現像ができるポジ型感光性樹脂組成物が開発されている。例えば、特許文献１にはアルカリ可溶性樹脂としてポリベンゾオキサゾール前駆体と感光剤であるジアゾキノン化合物より構成されるポジ型感光性樹脂組成物が開示されている。このポジ型感光性樹脂組成物の現像メカニズムは以下のようになっている。基板上に塗布されたポジ型感光性樹脂組成物に、所望のパターンが描かれたマスクを通して化学線を照射すると、露光されている部分（露光部）のジアゾキノン化合物は化学変化を起こし、アルカリ水溶液に可溶となり、アルカリ可溶性樹脂の溶解を促進させる。一方、露光されていない部分（未露光部）のジアゾキノン化合物はアルカリ水溶液に不溶であり、アルカリ可溶性樹脂と相互作用す

ることでこれに対し耐性を持つようになる。この露光部と未露光部との溶解性の差を利用し、露光部を溶解除去することにより未露光部のみのレリーフパターンの作成が可能となるものである。

[0004] レリーフパターンを形成した感光性樹脂組成物中のポリイミド前駆体樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂は、最終的に３００℃～３５０℃付近の高温で硬化することにより脱水閉環し、耐熱性に富むポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂となる。近年は半導体素子の小型化、高集積化、薄型化により、内部応力が小さく、低温で硬化可能なポリイミド前駆体樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂が必要とされている。

[0005] 低温で硬化する際に重要となるのは、例えば半導体装置の温度サイクル試験等の信頼性試験において、硬化物の特性にバラツキが殆ど無く、半導体装置の耐熱性、信頼性に優れることである。

先行技術文献

特許文献

[0006] 特許文献1：特開昭５６－２７１４０号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0007] 本発明の目的は、ポジ型感光性樹脂組成物として用いた場合に内部応力が小さく、低温で硬化しても耐熱性および信頼性に優れるアルカリ可溶性樹脂を提供することにある。

また、本発明の目的は、内部応力が小さく、低温で硬化しても耐熱性および信頼性に優れるポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜およびそれを用いた半導体装置、表示体装置を提供することにある。

課題を解決するための手段

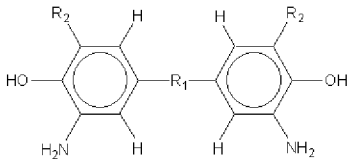
[0008] このような目的は、下記（１）～（９）に記載の本発明により達成される。

（１）ビス（アミノフェノール）と、ジカルボン酸由来の構造とで構成され

るポリベンゾオキサゾール前駆体構造を含むアルカリ可溶性樹脂であって、計算化学により算出して得られる前記ビス（アミノフェノール）の二つの芳香環の間の二面角の回転のエネルギー障壁が、３〔ｋｃａｌ／ｍｏｌ〕未満であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

（２）前記ビス（アミノフェノール）が下記式（１）で示されるものである（１）に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[0009] [化1]



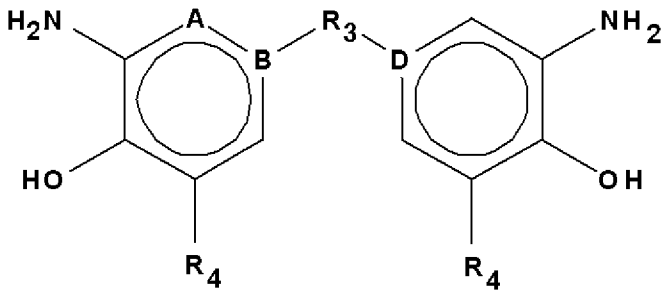
(1)

（式中、R_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、炭素数３以下のアルキレン、置換アルキレンから選ばれる有機基である。R_2は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基のいずれかであり、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[0010] （３）ビス（アミノフェノール）と、ジカルボン酸由来の構造とで構成されるポリベンゾオキサゾール前駆体構造を含むアルカリ可溶性樹脂であって、下記式（２）で表される前記ビス（アミノフェノール）の二面角Ａ－Ｂ－R_3－Ｄを－１８０度から１８０度の範囲において５度ずつ回転させ、それぞれの配座における生成熱を分子軌道法により求めたときの、最も高い生成熱と最も低い生成熱の差が、３〔ｋｃａｌ／ｍｏｌ〕未満であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

[0011]

[化2]



(2)

（式中、R_3は－Ｏ－、－Ｓ－、炭素数３以下のアルキレン、置換アルキレンから選ばれる有機基である。R_4は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[0012] （４）上記（１）乃至（３）いずれかに記載されるアルカリ可溶性樹脂と、感光剤を含むポジ型感光性樹脂組成物。

（５）（４）に記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物で構成されていることを特徴とする硬化膜。

（６）（５）に記載の硬化膜で構成されていることを特徴とする保護膜。

（７）（５）に記載の硬化膜で構成されていることを特徴とする絶縁膜。

（８）（５）に記載の硬化膜を有していることを特徴とする半導体装置。

（９）（５）に記載の硬化膜を有していることを特徴とする表示体装置。

発明の効果

[0013] 本発明によれば、ポジ型感光性樹脂組成物として用いた場合に内部応力が小さく、低温で硬化しても耐熱性および信頼性に優れるアルカリ可溶性樹脂を提供することができる。

また、本発明によれば、内部応力が小さく、低温で硬化しても耐熱性および信頼性に優れるポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜およびそれを用いた半導体装置、表示体装置を提供することができる。

図面の簡単な説明

[0014] [図1]内部応力を計算する際に用いる反り量の測定方法を説明するための模式図である。図１（ａ）は正面図、図１（ｂ）は図１（ａ）の平面図である。

発明を実施するための形態

[0015] 以下、本発明のアルカリ可溶性樹脂、ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜、半導体装置、表示体装置の好適な実施形態について詳細に説明する。

[0016] 本発明で用いるアルカリ可溶性樹脂は、ビス（アミノフェノール）と、ジカルボン酸由来の構造とで構成されるポリベンゾオキサゾール前駆体構造を含むものであり、前記ビス（アミノフェノール）が、その中に含まれる二つの芳香環を回転させた際、計算化学により算出した二面角の回転におけるエネルギー障壁が、３［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］未満であることを特徴とするものである。ポジ型感光性樹脂組成物は、上記アルカリ可溶性樹脂、感光剤を含むことを特徴とする。

[0017] また、本発明の保護膜、絶縁膜は、上記ポジ型感光性樹脂組成物の硬化物である硬化膜で構成されていることを特徴とする。

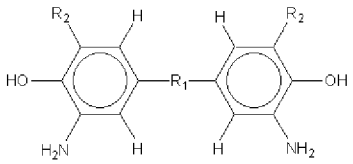
[0018] また、本発明の半導体装置、表示体装置は、上記硬化膜を有していることを特徴とする。

[0019] まず、本発明のアルカリ可溶性樹脂について詳細に説明する。

[0020] 本発明のアルカリ可溶性樹脂は、ビス（アミノフェノール）と、ジカルボン酸由来の構造とで構成されるポリベンゾオキサゾール前駆体構造を含むものであり、前記ビス（アミノフェノール）に含まれる二つの芳香環を回転させる際、計算化学により算出する二面角の回転におけるエネルギー障壁が３［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］未満であることを特徴とする。

[0021] ビス（アミノフェノール）としては、下記式（１）で示されるものが好ましい。

[0022] [化3]

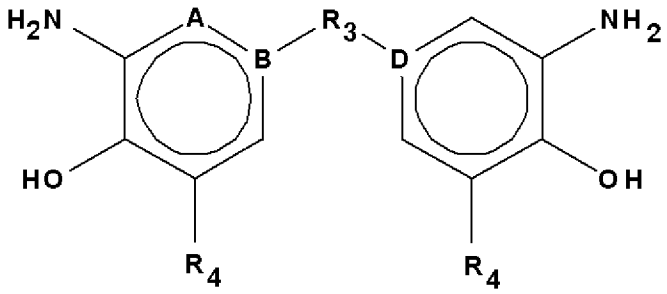


(1)

（式中、R_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、炭素数３以下のアルキレン、置換アルキレンから選ばれる有機基である。R_2は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基のいずれかであり、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[0023] ビス（アミノフェノール）の二面角の回転のエネルギー障壁は、例えば富士通株式会社製Ｓｃｉｇｒｅｓｓ　ＥｘｐｌｏｒｅｒでＭＯＰＡＣ２００６のＰＭ５法を用いて算出することができる。具体的には式（２）に示すビス（アミノフェノール）の構造を描き、二面角Ａ－Ｂ－R_3－Ｄを－１８０度から１８０度の範囲において５度ずつ回転させ、生成熱を算出し、エネルギー障壁の値を求めることができる。

[0024] [化4]



(2)

（式中、R_3は－Ｏ－、－Ｓ－、炭素数３以下のアルキレン、置換アルキレンから選ばれる有機基である。R_4は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[0025] 一般的に、ポリマーの内部応力を低減する方法としては、ポリマーの線膨張係数を下げる、弾性率を下げる等の手法が挙げられる。これに対して本発明では、分子の回転運動をしやすくすることで、発生する内部応力を緩和しやすくするという手法を検討した。分子の回転運動のし易さを分子内回転におけるエネルギー障壁ととらえ、計算化学により上記二面角の回転における生成熱の最高値と最低値の差を算出したところ、その値が３［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］未満であるビス（アミノフェノール）を用いたとき、２００℃で硬化

したときの内部応力が３０ＭＰａ未満と低応力になるポジ型感光性樹脂組成物が得られることを見出した。エネルギー障壁は低いほど好ましく、特に、芳香環上に置換基を持たず、連結部がエーテル結合である３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、連結部がメチレン結合である４，４’－メチレンビス（２－アミノフェノール）などが好ましい。エネルギー障壁は、内部応力緩和の観点から、低いほど好ましいが、ポジ型感光性樹脂組成物に要求される他の物性、取り扱い等を考慮するとエネルギー障壁は０．５０以上であることが好ましい。

[0026] また、低温で硬化すると、硬化膜のガラス転移温度も低下にするため、一般的に信頼性が問題となる。しかし、回転のエネルギー障壁を下げるためにデザインした、芳香環、連結基上の置換基の数が少なく、嵩の小さいモノマーは、２００℃という低い硬化温度にも関わらず耐リフロー性を有しており、耐熱性、信頼性に優れることを見出した。これは、置換基の数が少なく、嵩の小さい構造が、分子鎖の密なパッキングにつながり、リフロー試験に用いられるフラックスが膜にしみこみにくくなったためと考えられる。

[0027] 式（１）のR_1、式（２）のR_3はそれぞれ、－Ｏ－、－Ｓ－、炭素数３以下のアルキレン、置換アルキレンから選ばれる有機基であるが、アルキレン、置換アルキレンの具体例としては、－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－等が挙げられる。中でも－Ｏ－、－CH_2－が、内部応力が小さく、低温で硬化した際にも耐熱性、信頼性に優れる。

[0028] 式（１）のR_2、式（２）のR_4はそれぞれ、水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基であるビス（アミノフェノール）を用いることが好ましく、これにより低温で硬化した際にも信頼性を維持しながら、アルカリ水溶液に対して十分な溶解性を持つ、よりバランスに優れるアルカリ可溶性樹脂が得られる。アルキル基の具体的な例としては、例えば－CH_3、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2CH_3$、－ＣＨ（CH_3）$_2$、－$CH_2CH_2CH_2CH_3$、－CH_2ＣＨ（CH_3）$_2$、－ＣＨ（CH_3）（CH_2CH_3）、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、が挙げられる。アルコキシ基

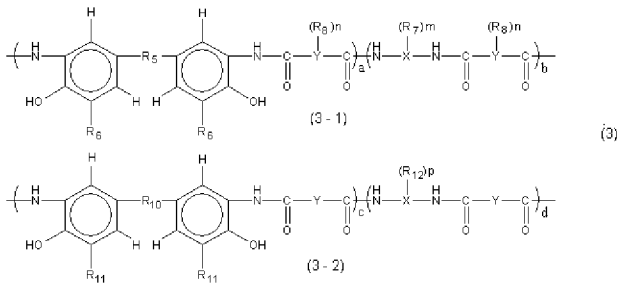
の具体的な例としては、例えば－ＯＣＨ$_3$、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、－ＯＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$、－ＯＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、等が挙げられる。

[0029] 本発明で用いるアルカリ可溶性樹脂は、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有するが、これに限定されず他の構造を有してもよい。

[0030] 他の構造として挙げられるのは、ポリベンゾオキサゾール構造およびポリイミド構造の少なくとも一方を有し、かつ主鎖または側鎖に水酸基、カルボキシル基、エーテル基またはエステル基を有する構造、ポリイミド前駆体構造、ポリアミド酸エステル構造である。

[0031] 例えば、最終加熱後の耐熱性、信頼性の点から式（３－１）で示される構造を含むポリアミド樹脂が好ましい。より好ましくは、式（３－２）に示されるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂である。

[0032] [化5]



(3)

（式（３）中、Ｘ、Ｙは有機基である。ａ、ｂ、ｃ、ｄはモルパーセントを示し、ａ＋ｂ＝１００、ｃ＋ｄ＝１００で、ａ、ｃがそれぞれ７０以上１００以下、ｂ、ｄがそれぞれ０以上３０以下である。Ｒ$_7$、Ｒ$_{12}$は水酸基又は－Ｏ－Ｒ$_9$であり、同一でも異なってもよい。Ｒ$_8$は水酸基、カルボキシル基、－Ｏ－Ｒ$_9$、－ＣＯＯ－Ｒ$_9$のいずれかであり、同一でも異なってもよい。ｍは０～２の整数、ｎは０～４の整数、ｐは０～２の整数である。Ｒ$_9$は炭素数１～１５の有機基である。式（３－１）で、Ｒ$_7$として水酸基がない場合、Ｒ$_8$は少なくとも１つはカルボキシル基でなければならない。また、Ｒ$_8$としてカルボキシル基がない場合、Ｒ$_7$は少なくとも１つは水酸基でなければならない。Ｒ$_5$、Ｒ$_{10}$は－Ｏ－、－Ｓ－や炭素数３以下のアルキレン、置換アルキレ

ンから選ばれる有機基である。R_6、R_{11}は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なってもよい。）

[0033] 式（３）のR_5、R_{10}のアルキレン、置換アルキレンの具体的な例としては、－CH_2－、－CH（CH_3）－、－C（CH_3）$_2$－等が挙げられる。

[0034] 式（３）のR_6、R_{11}のアルキル基の具体的な例としては、－CH_3、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2CH_3$、－CH（CH_3）$_2$、－$CH_2CH_2CH_2CH_3$、－CH_2CH（CH_3）$_2$、－CH（CH_3）（CH_2CH_3）、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$等が挙げられる。アルコキシ基の具体的な例としては、－OCH_3、－OCH_2CH_3、－$OCH_2CH_2CH_3$、－OCH（CH_3）$_2$、－$OCH_2CH_2CH_2CH_3$、が挙げられる。）

[0035] 式（３－１）で示される構造を含むポリアミド樹脂は、例えば、式（１）で示されるビス（アミノフェノール）と、必要によりＸを含むジアミン或いはビス（アミノフェノール）、２，４－ジアミノフェノール等から選ばれる化合物と、Ｙを含むテトラカルボン酸二無水物、トリメリット酸無水物、ジカルボン酸或いはジカルボン酸ジクロライド、ジカルボン酸誘導体、ヒドロキシジカルボン酸、ヒドロキシジカルボン酸誘導体等から選ばれる化合物とを反応して得られるものである。

[0036] 式（３－２）で示されるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂は、例えば、式（１）で示されるビス（アミノフェノール）と、必要によりＸを含むビス（アミノフェノール）、２，４－ジアミノフェノール等から選ばれる化合物と、Ｙを含むジカルボン酸或いはジカルボン酸ジクロライド、ジカルボン酸誘導体等から選ばれる化合物とを反応して得られるものである。なお、ジカルボン酸の場合には反応収率等を高めるため、１－ヒドロキシ－１，２，３－ベンゾトリアゾール等を予め反応させた活性エステル型のジカルボン酸誘導体を用いてもよい。

[0037] ａ、ｃが７０モルパーセント以上の場合、内部応力が３０ＭＰａ未満かつ

、２００℃で硬化しても耐熱性・信頼性に優れるアルカリ可溶性樹脂が得られる。

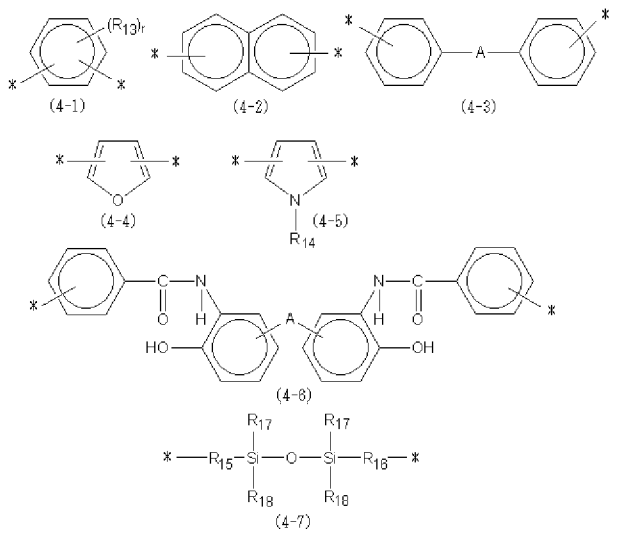
[0038] 式（３）で示されるアルカリ可溶性樹脂において、Ｘの置換基としての－Ｏ－Ｒ$_9$、Ｙの置換基としての－Ｏ－Ｒ$_9$、－ＣＯＯ－Ｒ$_9$は、水酸基、カルボキシル基のアルカリ水溶液に対する溶解性を調節する目的で、炭素数１～１５の有機基であるＲ$_9$で保護された基であり、必要により水酸基、カルボキシル基を保護してもよい。Ｒ$_9$の例としては、ホルミル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、ターシャリーブトキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。

[0039] このアルカリ可溶性樹脂を、低温で加熱する場合は１５０℃以上２８０℃未満、高温で加熱する場合は２８０℃以上３８０℃以下で処理すると脱水閉環し、ポリベンゾオキサゾール樹脂またはポリベンゾオキサゾール樹脂とポリイミド樹脂との共重合という形で耐熱性樹脂が得られる。低温で加熱処理すると、発生する内部応力がより小さくなり、半導体素子の製造において、歩留まりが向上する。また信頼性に優れる効果がある。

[0040] 式（３）のＸは有機基であり、例えばベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族化合物、ビスフェノール類、ピロール類、フラン類等の複素環式化合物、シロキサン化合物等が挙げられ、より具体的には下記式（４）で示されるものを好ましく挙げることができる。これらは必要により１種類又は２種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0041]

[化6]



(4)

（式中、＊はＮＨ基に結合することを示す。Ａは、－ＣＨ$_2$－、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）－、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－、－ＳＯ$_2$－、－ＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｃ（ＣＦ$_3$）$_2$－、または単結合である。Ｒ$_{13}$は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ハロゲン原子から選ばれた１つを表し、それぞれ同じでも異なっていてもよい。Ｒ$_{14}$は、水素原子、アルキル基、アルキルエステル基、ハロゲン原子から選ばれた１つを示す。Ｒ＝０～２の整数である。Ｒ$_{15}$～Ｒ$_{18}$は有機基である。）

[0042] 式（４）のＲ$_{13}$およびＲ$_{14}$のアルキル基の具体的な例としては、－ＣＨ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）、－Ｃ（ＣＨ$_3$）$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$、－ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）、－ＣＨ（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$）、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$）、－ＣＨ（ＣＨ$_3$）（ＣＨ$_2$ＣＨ（ＣＨ$_3$）$_2$）、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$、－ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_2$ＣＨ$_3$等が挙げられる。

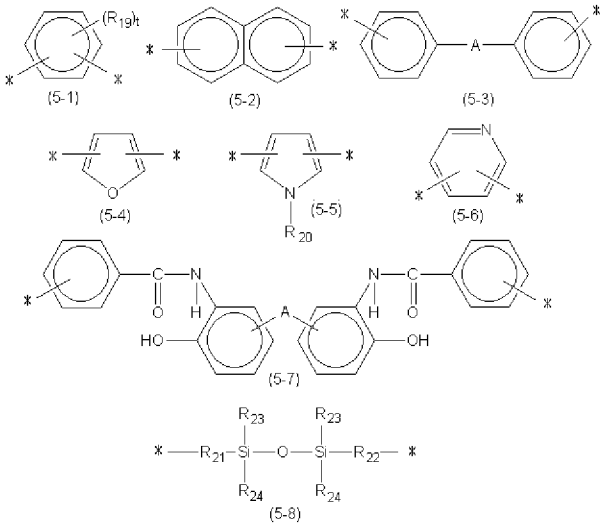
[0043] 式（３）で示すように、ＸにはＲ$_7$あるいはＲ$_{12}$が０～２個結合される。（

式（４）において、R_7およびR_{12}は省略）。

[0044] 式（３）中の、Ｘを含む繰り返し単位のモルパーセントであるｂおよびｄは０（ゼロ）であってもよい。

[0045] また、式（３）のＹは有機基であり、前記Ｘと同様のものが挙げられ、例えばベンゼン環、ナフタレン環等の芳香族化合物、ビスフェノール類、ピロール類、ピリジン類、フラン類等の複素環式化合物、シロキサン化合物等が挙げられ、より具体的には下記式（５）で示されるものを好ましく挙げることができる。これらは１種類又は２種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0046] [化7]



(5)

（式中、＊はＣ＝Ｏ基に結合することを示す。Ａは、－CH_2－、－ＣＨ（CH_3）－、－Ｃ（CH_3）$_2$－、－Ｏ－、－Ｓ－、－SO_2－、－ＣＯ－、－ＮＨＣＯ－、－Ｃ（CF_3）$_2$－、または単結合である。R_{19}は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ハロゲン原子から選ばれた１つを表し、それぞれ同じでも異なっていてもよい。R_{20}は、水素原子、アルキル基、アルキルエステル基、ハロゲン原子から選ばれた１つを示す。ｔ＝０～２の整数である。R_{21}～R_{24}は有機基である。）

[0047] 式（５）のR_{19}およびR_{20}のアルキル基の具体的な例としては、－CH_3、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2CH_3$、－ＣＨ（CH_3）$_2$、－$CH_2CH_2CH_2CH_3$、－CH_2CH（CH_3）$_2$、－ＣＨ（CH_3）（CH_2CH_3）、－Ｃ（

$CH_3)_3$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2CH(CH_3)_2$、$-CH_2CH(CH_3)(CH_2CH_3)$、$-CH(CH_2CH_3)(CH_2CH_3)$、$-CH(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$、$-CH(CH_3)(CH(CH_3)_2)$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、$-CH(CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_3)$、$-CH(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、$-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$等が挙げられる。

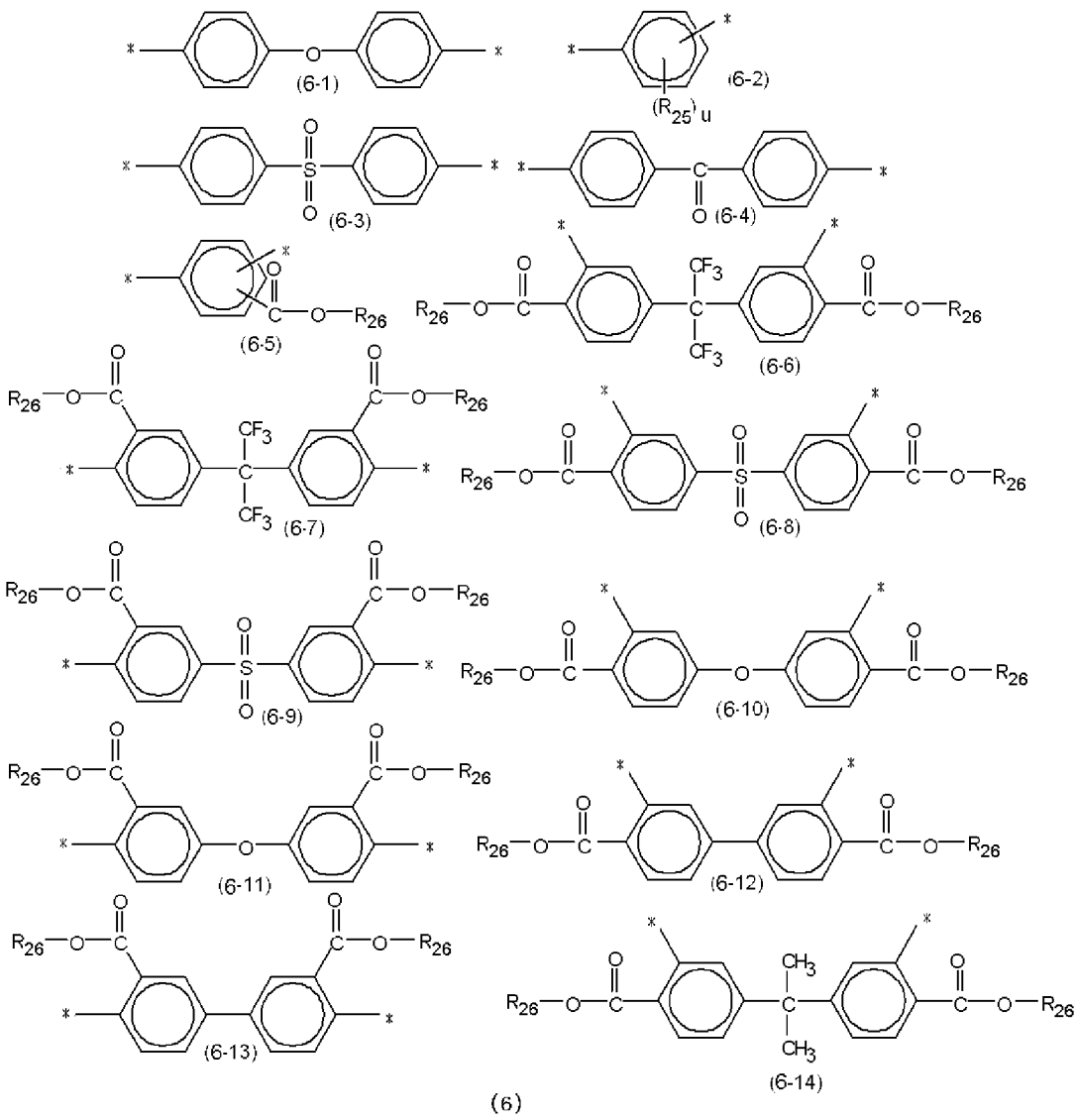
[0048] 式（３）で示すように、ＹにはＲ$_8$が０～４個結合される（式（５）において、Ｒ$_8$は省略）。

[0049] これらの中で特に好ましいものとしては、下記式（６）で表されるものが挙げられる。

下記式（６）中のテトラカルボン酸二無水物由来の構造については、Ｃ＝Ｏ基に結合する位置が両方メタ位であるもの、両方パラ位であるものを挙げているが、メタ位とパラ位をそれぞれ含む構造でもよい。

[0050]

[化8]



（式中、＊はＣ＝Ｏ基に結合することを示す。R_{25}は、アルキル基、アルキルエステル基、アルキルエーテル基、ベンジルエーテル基、ハロゲン原子の内から選ばれた１つを表し、それぞれ同じでも異なっていてもよい。R_{26}は、水素原子又は炭素数１～１５の有機基から選ばれた１つを示し、一部が置換されていてもよい。ｕ＝０～２の整数である。）

[0051] 式（６）のR_{25}のアルキル基の具体的な例としては、－CH_3、－CH_2CH_3、－$CH_2CH_2CH_3$、－$CH(CH_3)_2$、－$CH_2CH_2CH_2CH_3$、－$CH_2CH(CH_3)_2$、－$CH(CH_3)(CH_2CH_3)$、－$C(CH_3)_3$、

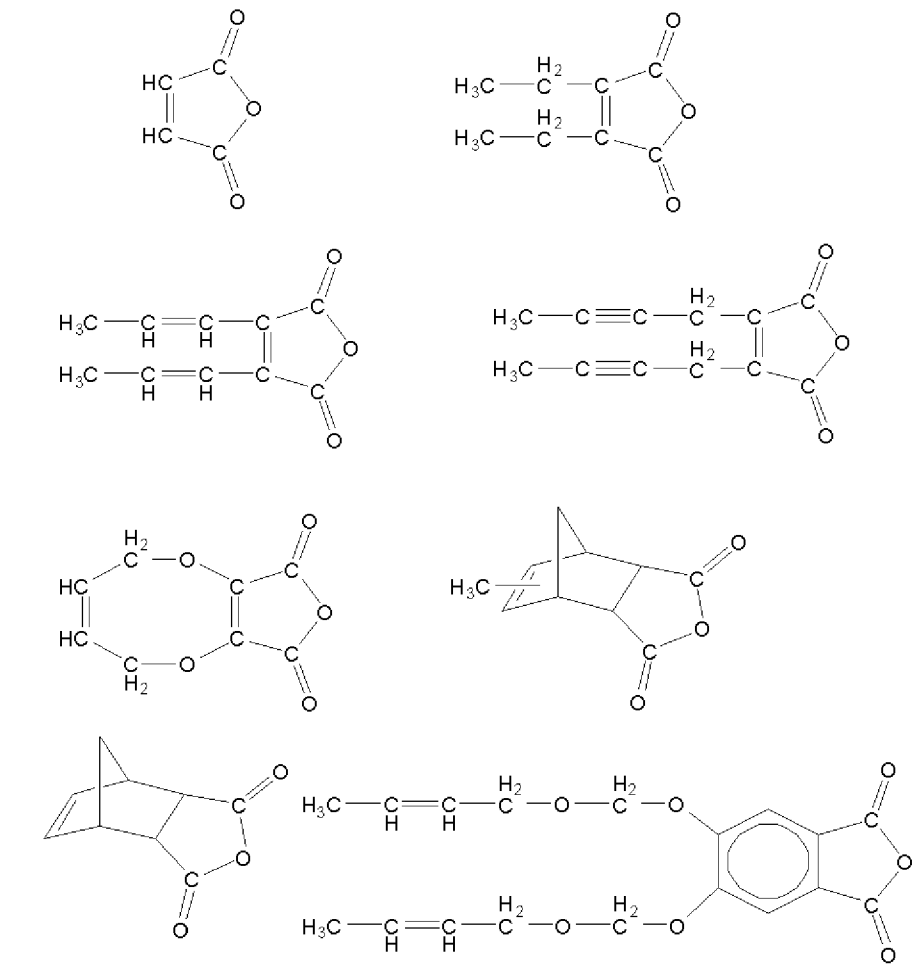
－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、－$CH_2CH_2CH(CH_3)_2$、－$CH_2CH(CH_3)(CH_2CH_3)$、－$CH(CH_2CH_3)(CH_2CH_3)$、－$CH(CH_3)(CH_2CH_2CH_3)$、－$CH(CH_3)(CH(CH_3)_2)$、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、－$CH(CH_3)(CH_2CH_2CH_2CH_3)$、－$CH(CH_3)(CH_2CH(CH_3)_2)$、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$、－$CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$等が挙げられる。

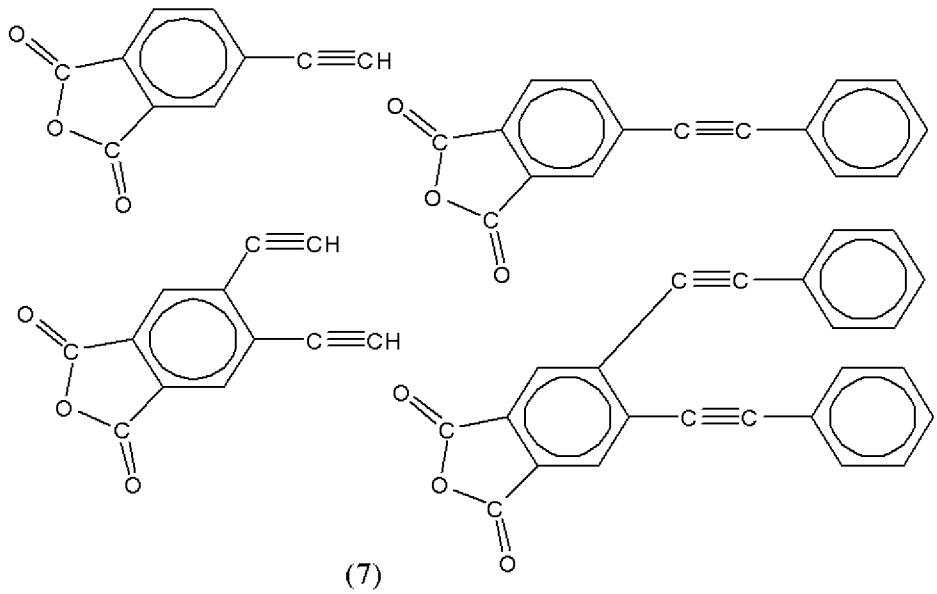
[0052] 上記アルカリ可溶性樹脂からなるポジ型感光性樹脂組成物を、低温で硬化しても耐熱性に優れるためには、式（３）中のＸとＹは環式化合物が望ましく、特に芳香族化合物が好ましい。

[0053] また、上述の式（３）で示されるアルカリ可溶性樹脂は、該アルカリ可溶性樹脂の末端のアミノ基を、アルケニル基またはアルキニル基を少なくとも１個有する脂肪族基、または環式化合物基を含む酸無水物または酸誘導体を用いてアミドとしてキャップすることが好ましい。これにより、保存性を向上することができる。このような、アルカリ可溶性樹脂の末端のアミノ基と反応するアルケニル基またはアルキニル基を少なくとも１個有する脂肪族基または環式化合物基を含む酸無水物としては、マレイン酸無水物、ビシクロ［２．２．１］ヘプター５－エン－２，３－ジカルボン酸無水物、４－エチニルフタル酸無水物、４－（フェニルエチニル）フタル酸無水物、などが挙げられ、例えば式（７）に挙げることができる。酸誘導体は、例えば式（８）に挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種類以上組み合わせて用いてもよい。

[0054]

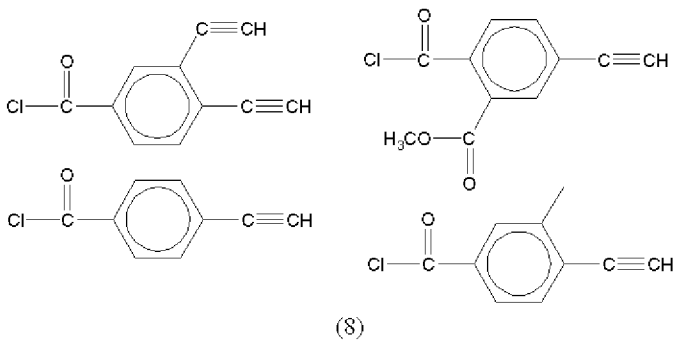
[化9]





(7)

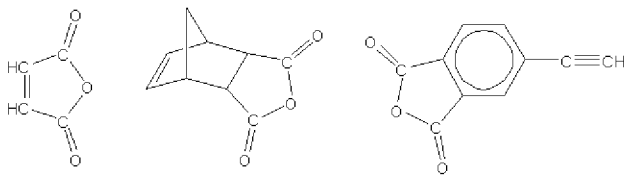
[0055] [化10]



(8)

[0056] これらの中で特に好ましいものとしては、下記式（９）から選ばれる基が好ましい。これにより、特に保存性を向上することができる。

[0057] [化11]



(9)

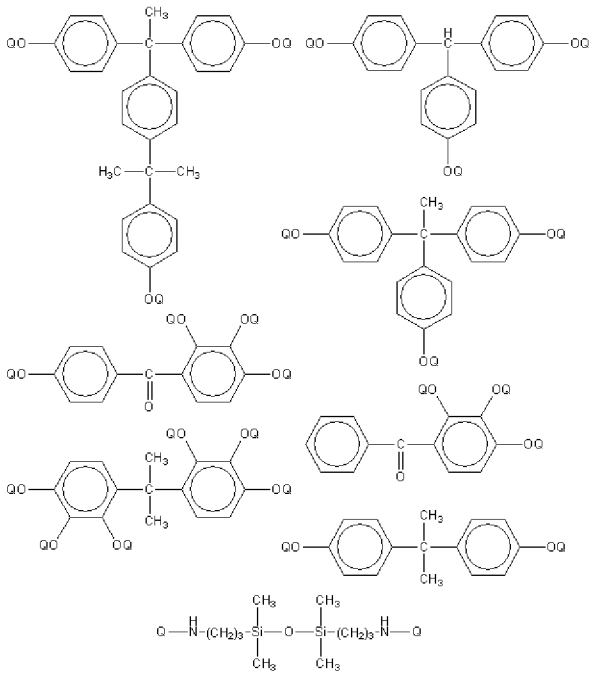
[0058] またこの方法に限定される事はなく、該アルカリ可溶性樹脂中に含まれる末端のカルボン酸をアルケニル基又はアルキニル基を少なくとも１個有する脂肪族基又は環式化合物基を含むアミン誘導体を用いてアミドとしてキャップすることもできる。

[0059] （ポジ型感光性樹脂組成物）

次に、ポジ型感光性樹脂組成物について詳細に説明する。ポジ型感光性樹脂組成物は、上記アルカリ可溶性樹脂と感光剤とを含むことを特徴とする。

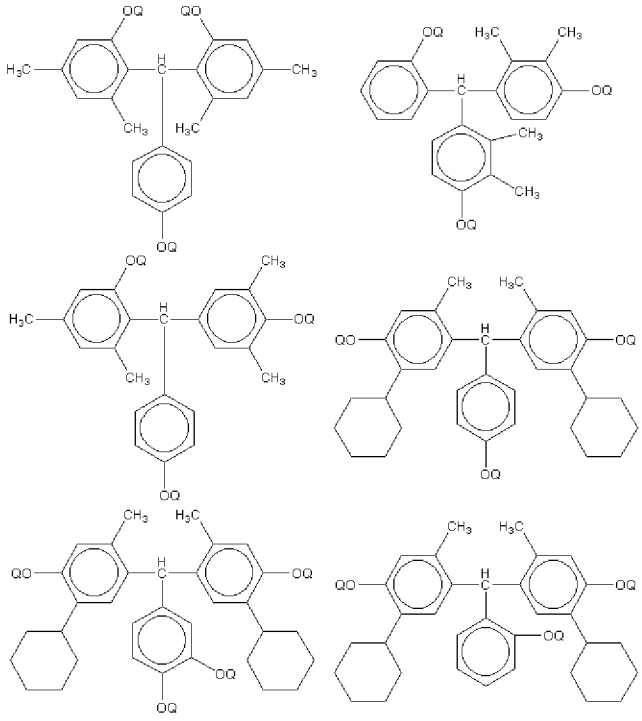
[0060] 本発明で用いる感光剤は、ポジ型のパターニングが可能となる感光剤を用いることができ、具体的には感光性ジアゾキノン化合物やオニウム塩など光により酸を発生する化合物や、ジヒドロピリジン化合物などを用いることができる。感光性ジアゾキノン化合物は、例えばフェノール化合物と１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホン酸または１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－４－スルホン酸とのエステルが挙げられる。具体的には、式（１０）～式（１３）に示すエステル化合物を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、２種以上組み合わせて用いてもよい。

[0061] [化12]



(10)

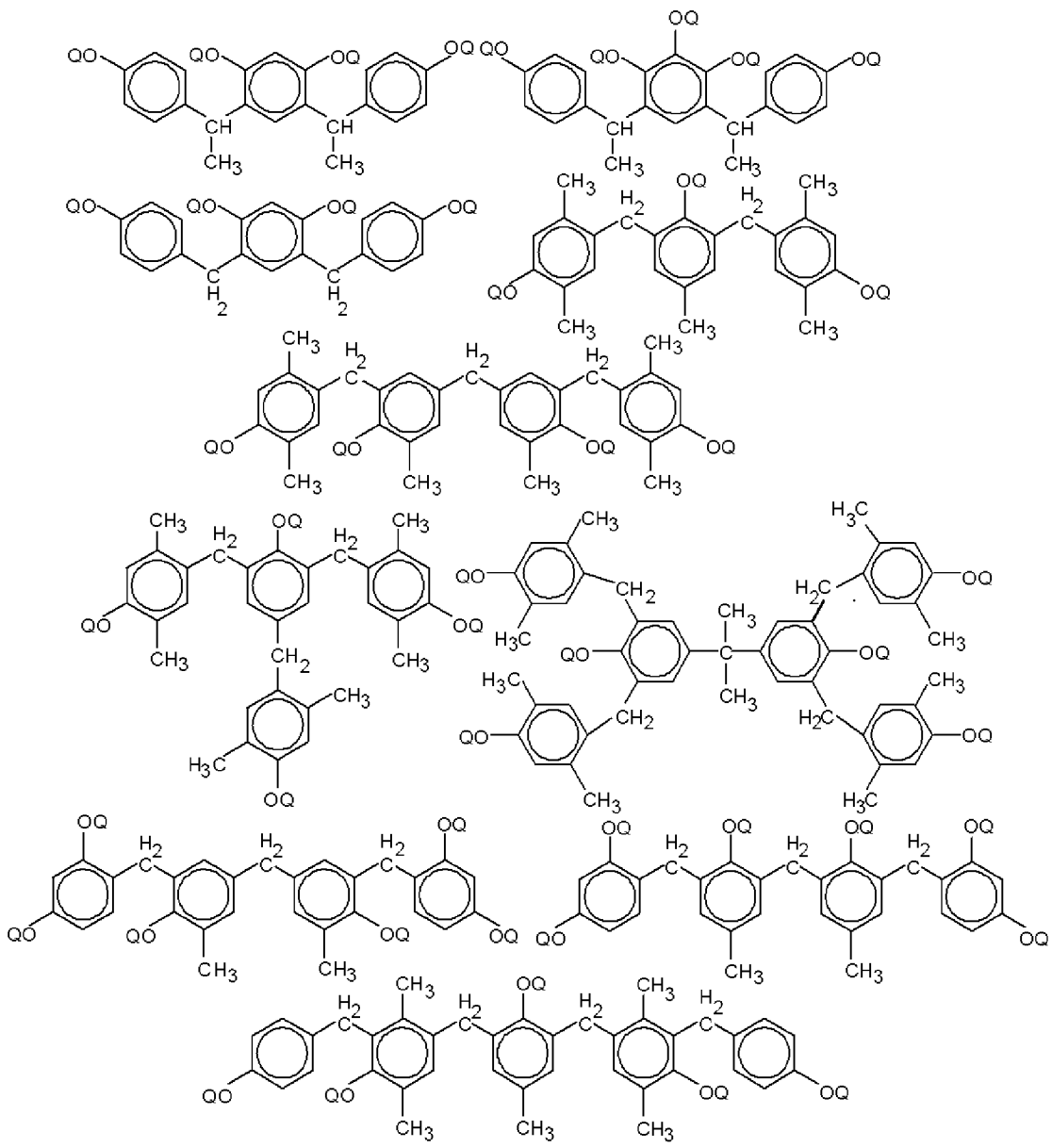
[0062] [化13]



(11)

[0063]

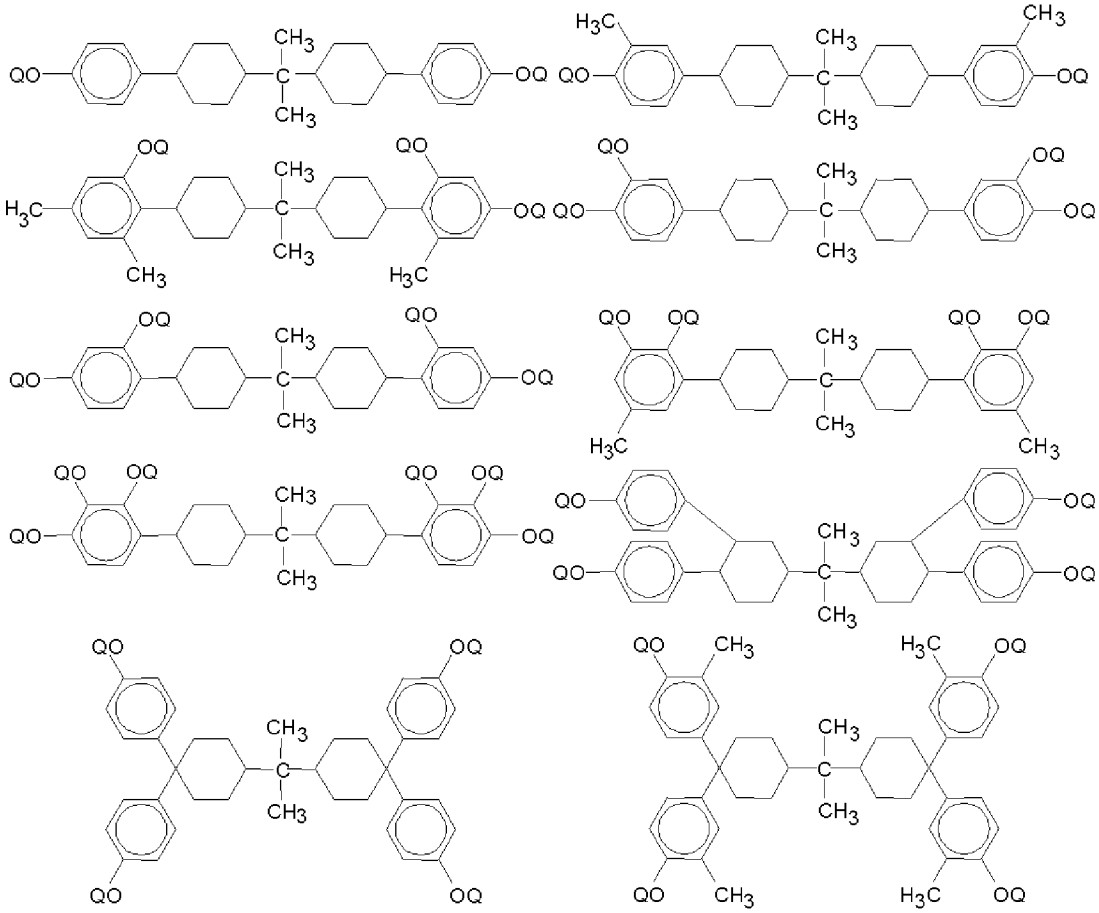
[化14]



(12)

[0064]

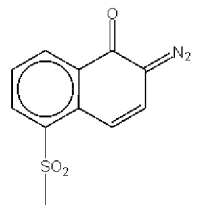
[化15]



(13)

[0065] 式中Ｑは、水素原子、式（１４）、式（１５）のいずれかから選ばれるものである。ここで各化合物のＱのうち、少なくとも１つは式（１４）、式（１５）である。

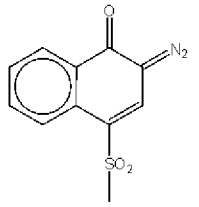
[化16]



(14)

[0066]

[化17]



(15)

[0067] 更に本発明では、高感度で更に現像後の樹脂残り（スカム）無くパターニングできるようにフェノール性化合物を添加することができる。

[0068] 本発明における樹脂組成物および感光性樹脂組成物には、必要によりレベリング剤、シランカップリング剤等の添加剤を含んでもよい。

[0069] 本発明においては、これらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、γ－ブチロラクトン、Ｎ，Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、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ジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジ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メチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル－１，３－ブチレングリコールアセテート、１，３－ブチレングリコール－３－モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル－３－メトキシプロピオネート等が挙げられ、単独でも混合して用いてもよい。

[0070] 本発明の感光性樹脂組成物の使用方法は、まず該組成物を適当な支持体、例えば、シリコンウエハー、セラミック基板、アルミ基板等に塗布する。塗布量は、半導体素子上に塗布する場合、硬化後の最終膜厚が０．１～３０μｍになるよう塗布する。膜厚が下限値を下回ると、半導体素子の保護膜、絶縁膜としての機能を十分に発揮することが困難となる場合があり、上限値を越えると、微細なレリーフパターンを得ることが困難となるばかりでなく、加工に時間がかかりスループットが低下する場合がある。塗布方法としては、スピンナーを用いた回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等がある。次に、６０～１３０℃でプリベーク

して塗膜を乾燥後、所望のパターン形状に化学線を照射する。化学線としては、Ｘ線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、２００～５００ｎｍの波長のものが好ましい。

[0071] 次に、照射部を現像液で溶解除去することによりレリーフパターンを得る。現像液としては、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、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、ｎ－プロピルアミン等の第１アミン類、ジエチルアミン、ジ－ｎ－プロピルアミン等の第２アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第３アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、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等の第４級アンモニウム塩等のアルカリ類の水溶液、及びこれにメタノール、エタノールのごときアルコール類等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好適に使用することができる。現像方法としては、スプレー、パドル、浸漬、超音波等の方式が可能である。

[0072] 次に、現像によって形成したレリーフパターンをリンスする。リンス液としては、蒸留水を使用する。次に加熱処理（硬化）を行い、オキサゾール環、又はオキサゾール環およびイミド環を形成し、耐熱性に富む硬化物を得る。

[0073] 加熱処理は高温でも低温でも可能であり、高温での加熱処理温度は、２８０℃～３８０℃が好ましく、より好ましくは２９０℃～３５０℃である。低温での加熱処理温度は１５０℃～２８０℃が好ましく、より好ましくは１８０℃～２６０℃である。

[0074] 次に、本発明による感光性樹脂組成物の硬化膜について説明する。感光性樹脂組成物の硬化物である硬化膜は、半導体素子等の半導体装置用途のみならず、ＴＦＴ型液晶や有機ＥＬ等の表示体装置用途、多層回路の層間絶縁膜やフレキシブル銅張板のカバーコート、ソルダーレジスト膜や液晶配向膜としても有用である。

[0075] 半導体装置用途の例としては、半導体素子上に上述の感光性樹脂組成物の硬化膜を形成してなるパッシベーション膜、パッシベーション膜上に上述の感光性樹脂組成物の硬化膜を形成してなるバッファーコート膜等の保護膜、また、半導体素子上に形成された回路上に上述の感光性樹脂組成物の硬化膜を形成してなる層間絶縁膜等の絶縁膜、また、α線遮断膜、平坦化膜、突起（樹脂ポスト）、隔壁等を挙げることができる。

[0076] 表示体装置用途の例としては、表示体素子上に上述の感光性樹脂組成物の硬化膜を形成してなる保護膜、ＴＦＴ素子やカラーフィルター用等の絶縁膜または平坦化膜、ＭＶＡ型液晶表示装置用等の突起、有機ＥＬ素子陰極用等の隔壁等を挙げることができる。その使用方法は、半導体装置用途に準じ、表示体素子やカラーフィルターを形成した基板上にパターン化された感光性樹脂組成物層を、上記の方法で形成することによるものである。表示体装置用途の、特に絶縁膜や平坦化膜用途では、高い透明性が要求されるが、この感光性樹脂組成物層の硬化前に、後露光工程を導入することにより、透明性に優れた樹脂層が得られることもでき、実用上更に好ましい。

実施例

[0077] 以下、本発明を実施例および比較例に基づいて詳細に説明するが、本発明はこれに限定されるものでは無い。

＜実施例１＞

（アルカリ可溶性樹脂の合成）

イソフタル酸０．１８モルとジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸０．７２モルと１－ヒドロキシ－１，２，３－ベンゾトリアゾール１．８モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体（活性エステル）４２６．６２ｇ（０．９モル）と、４，４’－メチレンビス（２－アミノフェノール）２３０．２６ｇ（１モル）とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた４つ口のセパラブルフラスコに入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２６２８ｇを加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて８０℃にて１６時間反応させた。次にＮ－メチル－２－ピロリドン１７２ｇに溶解させ

た４－エチニルフタル酸無水物４３．０４ｇ（０．２５モル）を加え、更に３時間攪拌して反応を終了した。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水／イソプロパノール＝７／４（体積比）の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、式（３－２）で示され、ｃ＝１００、ｄ＝０で、表１で示される化合物からなる目的のアルカリ可溶性樹脂を得た。

[0078] 二面角の回転のエネルギー障壁：

計算には５０４ＭＢのメモリーを搭載した日本電気株式会社製パーソナルコンピュータ　ＭＹ１８Ａ／Ｅ－１を使用した。

富士通株式会社製Ｓｃｉｇｒｅｓｓ　Ｅｘｐｌｏｒｅｒ　Ｗｏｒｋｓｐａｃｅで４，４’－メチレンビス（２－アミノ－フェノール）を描いた。式（２）に示す二面角Ａ－Ｂ－$Ｒ_3$－Ｄを－１８０度から１８０度の範囲において５度ずつ回転させ、それぞれの配座における生成熱を分子軌道法（ＰＭ５法）により求め、そのエネルギーマップを作成した。そのエネルギーマップから最も高い生成熱と最も低い生成熱を読み取り、その差を計算した。

実施例１において、二面角の回転のエネルギー障壁は、１．０［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］であった。

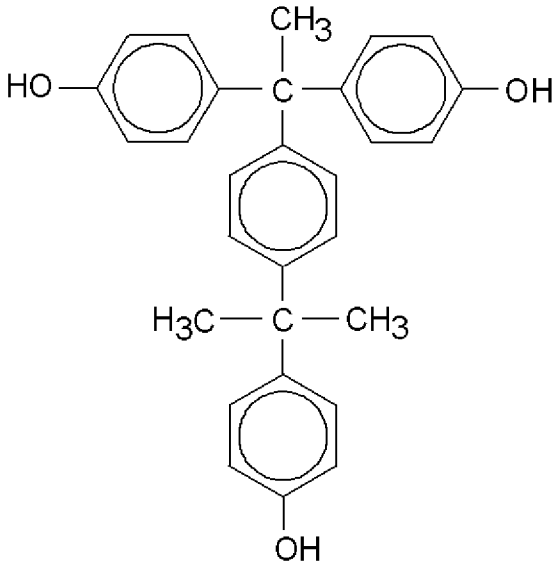
[0079] （感光剤の合成）

フェノール式（Ａ－１）１２．７４ｇ（０．０３モル）と、トリエチルアミン７．５９ｇ（０．０７５モル）とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた４つ口のセパラブルフラスコに入れ、アセトン１０３ｇを加えて溶解させた。この反応溶液を１０℃以下に冷却した後に、１，２－ナフトキノン－２－ジアジド－５－スルホニルクロライド２０．１５ｇ（０．０７５モル）をアセトン１００ｇと共に１０℃以上にならないように徐々に滴下した。その後１０℃以下で５分攪拌した後、室温で５時間攪拌して反応を終了させた。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水／メタノール＝３／１（体積比）の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、式（Ｑ－１）の構造で示される感光剤を得た。

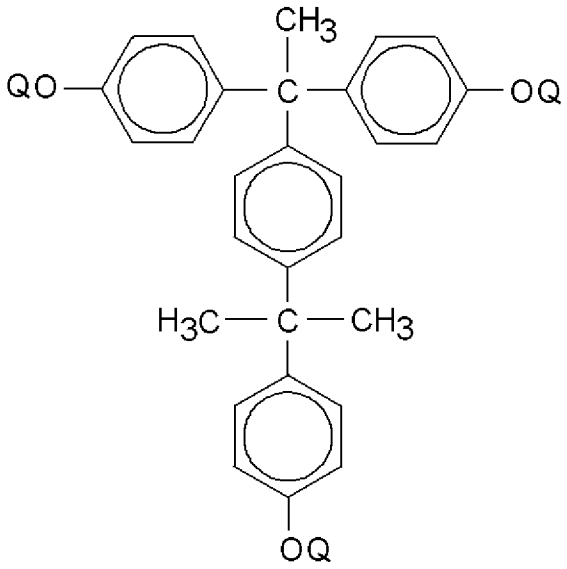
[0080]

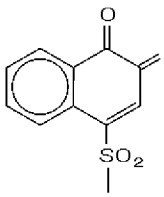
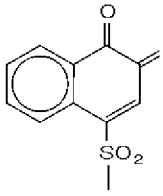
[化18]

Ａ－１：



Ｑ－１：



（式中Ｑは水素原子または  を示し、Ｑ全体のうち８３％が  である。）

[0081] （感光性樹脂組成物の作製）

合成したアルカリ可溶性樹脂１００ｇ、式（Ｑ－１）の構造を有する感光

剤１３．５ｇ、２，２’－メチレンビスフェノールをＮ－メチル－２－ピロリドン２００ｇに溶解した後、０．２μｍのテフロン（登録商標）フィルターで濾過しポジ型感光性樹脂組成物を得た。

[0082] 加工性評価：

このポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウエハー上にスピンコーターを用いて塗布した後、ホットプレートにて１２０℃で４分プリベークし、膜厚約８．０μｍの塗膜を得た。この塗膜に凸版印刷株式会社製・マスク（テストチャートＮｏ．１：幅０．８８～５０μｍの残しパターン及び抜きパターンが描かれている）を通して、ｉ線ステッパー（株式会社ニコン製・４４２５ｉ）を用いて、露光量を変化させて照射した。

次に２．３８％のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用い、プリベーク後と現像後の未露光部の膜厚差が１μｍになるように現像時間を調節してパドル現像を行った。その後、純水で１０秒間リンスし、観察した。パターンが成形された場合を「○」、パターンが成形されなかった場合を「×」として評価した。

その結果、実施例１において、パターンが成形されていることが確認できた。

[0083] 内部応力評価：

別に、上記ポジ型感光性樹脂組成物を同様にシリコンウエハー上に塗布し、プリベークした後、オーブン中クリーンオーブンにて酸素濃度１０００ｐｐｍ以下で、２００℃９０分で硬化を行った。シリコンウエハー上に得られた塗膜を、表面粗さ形状測定機（株式会社東京精密製・サーフコム１４００Ｄ）にて、シリコンウエハー直径２００ｍｍのうち、１９０ｍｍ（端部を除く）を測定し、シリコンウエハーの中心部をゼロとしたときの、中心部と１９０ｍｍの両端部分との差（浮いている部分）を反り量とした。

[0084] 図１は、シリコンウエハーＳの反り量の測定方法を説明するための模式図である。図１（ａ）には、塗膜ｍが形成されたシリコンウエハーＳの反り量（Ｘ）、測定距離（ａ）、曲率半径（Ｒ）が示されている。図１（ｂ）は、

図１（ａ）の平面図であり、図１（ｂ）には、シリコンウエハーＳのｘ、ｙ方向が示されている。ただし、図１（ｂ）では、塗膜ｍは省略されている。反り量（Ｘ）は、シリコンウエハーＳのｘ、ｙ方向におけるそれぞれの反り量の平均値として算出された。

[0085] 得られた反り量（Ｘ）から、以下の（数式１）及び（数式２）を用いて内部応力σ（ＭＰａ）を算出した。

$$R=(a^2+4X^2)/8X \qquad \text{（数式１）}$$

$$\sigma=D^2E/\{6Rt(1-\nu)\} \qquad \text{（数式２）}$$

[0086] Ｒ：曲率半径［ｍｍ］

ａ：測定距離［ｍｍ］

Ｘ：反り量［ｍｍ］

Ｄ：シリコンウエハーの厚み［ｍｍ］

Ｅ：シリコンの弾性率［ｋｇｆ／ｍｍ^2］

ｔ：硬化膜（塗膜）の厚み［ｍｍ］

ν：ポアソン比

なお、本実施例において、｛Ｅ／（１－ν）｝＝１８０５００ｋｇｆ／ｍｍ^{2}であった。

[0087] 実施例１において、内部応力σは、２５．７ＭＰａであった。

[0088] リフローー耐性評価：

上記加工性評価でパターーン加工されたウエハーをクリーンオーブンにて酸素濃度１０００ｐｐｍ以下で、２００℃９０分で硬化を行った。次にこのウエハーにタムラ化研株式会社製フラックス、ＢＦ－３０をスピンナーで５００ｒｐｍ／５秒＋１０００ｐｐｍ／３０秒の条件で塗布した。リフローー炉で１４０～１６０℃／１００秒（プレヒート）、３５０℃／３０秒の条件で立て続けに連続２回通した。次に４０℃に加熱したキシレンで１０分洗浄した後、イソプロピルアルコールでリンスして乾燥させた。フラックスを除去した膜表面を金属顕微鏡で表面を観察した。大きなクラック、シワがなかった場合を「○」、大きなクラック、シワがあった場合を「×」として評価した

。

実施例１では、大きなクラック、シワ等の発生はなく良好であった。

[0089] ＜実施例２＞

ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸０．９モルと１－ヒドロキシ－１，２，３－ベンゾトリアゾール１．８モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体（活性エステル）４４３．２ｇ（０．９モル）と、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル１６２．５７ｇ（０．７モル）、４，４’－メチレンビス（２－アミノ－３，６－ジメチルフェノール）８５．９１ｇ（０．３モル）とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた４つ口のセパラブルフラスコに入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン２７６７ｇを加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて８０℃にて１６時間反応させた。次にＮ－メチル－２－ピロリドン１７２ｇに溶解させた４－エチニルフタル酸無水物４３．０４ｇ（０．２５モル）を加え、更に３時間攪拌して反応を終了した。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水／イソプロパノール＝７／４（体積比）の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、式（３－２）で示され、ｃ＝７０、ｄ＝３０、ｐ＝２で、表１で示される化合物からなる目的のアルカリ可溶性樹脂を得た。その他は実施例１と同様にして感光性樹脂組成物を作製し、実施例１と同様の評価を行った。得られた結果を、表１を示す。

[0090] 実施例２において、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテル、４，４’－メチレンビス（２－アミノ－３，６－ジメチルフェノール）の二面角の回転のエネルギー障壁は、実施例１と同様にして計算し、それぞれ０．７［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］、４．７［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］であった。このアルカリ可溶性樹脂は、３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテルを７割と４，４’－メチレンビス（２－アミノ－３，６－ジメチルフェノール）３割を混合して用いているので、その回転のエネルギー障壁は３，３’－ジアミノ－４，４’－ジヒドロキシジフェニルエーテルの０．７［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］を０．７倍した値と４，４’－メチレンビス（

２－アミノ－３，６－ジメチルフェノール）の４．７［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］を０．３倍した値を足し合わせた１．９［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］となった。

[0091] ＜比較例１＞

ジフェニルエーテル－４，４’－ジカルボン酸０．８７モルと１－ヒドロキシ－１，２，３－ベンゾトリアゾール１．５６６モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体（活性エステル）４２８．４２ｇ（０．８７モル）と、ヘキサフルオロ－２，２’－ビス（３－アミノ－４－ヒドロキシフェニル）プロパン３６６．２６ｇ（１モル）とを温度計、攪拌機、原料投入口、乾燥窒素ガス導入管を備えた４つ口のセパラブルフラスコに入れ、Ｎ－メチル－２－ピロリドン３１７９ｇを加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて８０℃にて１６時間反応させた。次にＮ－メチル－２－ピロリドン２２４ｇに溶解させた４－エチニルフタル酸無水物５５．９５ｇ（０．３２５モル）を加え、更に３時間攪拌して反応を終了した。反応混合物を濾過した後、反応混合物を水／イソプロパノール＝７／４（体積比）の溶液に投入、沈殿物を濾集し水で充分洗浄した後、真空下で乾燥し、式（３－２）で示され、ｃ＝０、ｄ＝１００、ｐ＝２で、表１で示される化合物からなる目的のアルカリ可溶性樹脂を得た。その他は実施例１と同様にして感光性樹脂組成物を作製し、実施例１と同様の評価を行った。得られた結果を、表１を示す。

[0092] 比較例１において、二面角の回転のエネルギー障壁は、５．３［ｋｃａｌ／ｍｏｌ］であった。

[0093]

[表1]

表1

	配合量			特性			
	アルカリ可溶性樹脂(100g)		感光剤(Q-1)(g)	二面角の回転のエネルギー障壁(kcal/mol)	内部応力(MPa)	リフロー耐性	加工性
	アミン(モル比)	酸(モル比)					
実施例1	4,4'-メチレンビス(2-アミノフェノール)(1)	イソフタル酸(0.18)、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸(0.72)	13.5	1.0	25.7	○	○
実施例2	3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル(0.7)、4,4'-メチレンビス(2-アミノ-3,6'-ジメチルアミノフェノール)(0.3)	ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸(0.9)	13.5	1.9	29.7	○	○
比較例1	ヘキサフルオロ-2,2'-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン(1)	ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸(0.87)	13.5	5.3	33.2	×	○

[0094] 表１に示すように、実施例１、２は内部応力が小さく、かつ２００℃の低温で硬化した場合でもリフロー耐性が優れ、耐熱性および信頼性に優れていた。

産業上の利用可能性

[0095] 本発明によれば、ポジ型感光性樹脂組成物として用いた場合に内部応力が小さく、低温で硬化しても耐熱性および信頼性に優れるアルカリ可溶性樹脂を提供することができる。

本発明によれば、内部応力が小さく、低温で硬化しても耐熱性および信頼性に優れるポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、絶縁膜およびそれを用いた半導体装置、表示体装置を提供することができる。

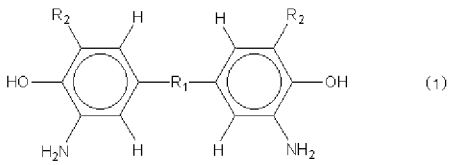
[0096] この出願は、２００９年７月８日に出願された日本出願特願２００９－１６１６５２を基礎とする優先権を主張し、その開示のすべてをここに取り込む。

請求の範囲

[請求項1] ビス（アミノフェノール）と、ジカルボン酸由来の構造とで構成されるポリベンゾオキサゾール前駆体構造を含むアルカリ可溶性樹脂であって、計算化学により算出して得られる前記ビス（アミノフェノール）の二つの芳香環の間の二面角の回転のエネルギー障壁が、３〔ｋｃａｌ／ｍｏｌ〕未満であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

[請求項2] 前記ビス（アミノフェノール）が下記式（１）で示されるものである請求項１に記載のアルカリ可溶性樹脂。

[化19]



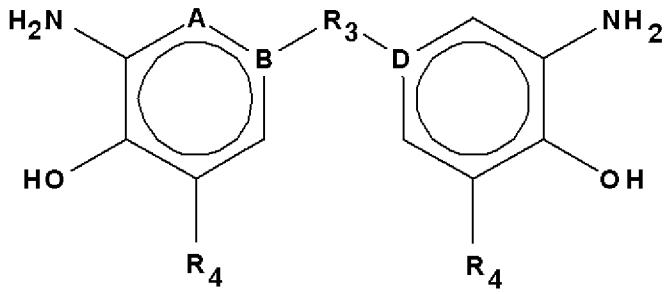
(1)

（式中、R_1は、－Ｏ－、－Ｓ－、炭素数３以下のアルキレン、置換アルキレンから選ばれる有機基である。R_2は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基、シクロアルキル基のいずれかであり、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[請求項3] ビス（アミノフェノール）と、ジカルボン酸由来の構造とで構成されるポリベンゾオキサゾール前駆体構造を含むアルカリ可溶性樹脂であって、

下記式（２）で表される前記ビス（アミノフェノール）の二面角Ａ－Ｂ－R_3－Ｄを－１８０度から１８０度の範囲において５度ずつ回転させ、それぞれの配座における生成熱を分子軌道法により求めたときの、最も高い生成熱と最も低い生成熱の差が、３〔ｋｃａｌ／ｍｏｌ〕未満であることを特徴とするアルカリ可溶性樹脂。

[化20]



(2)

（式中、R_3は－Ｏ－、－Ｓ－、炭素数３以下のアルキレン、置換アルキレンから選ばれる有機基である。R_4は水素原子、アルキル基、またはアルコキシ基であり、それぞれ同一でも異なってもよい。）

[請求項4] 請求項１乃至３いずれか一項に記載されるアルカリ可溶性樹脂と、感光剤を含むポジ型感光性樹脂組成物。

[請求項5] 請求項４に記載のポジ型感光性樹脂組成物の硬化物で構成されていることを特徴とする硬化膜。

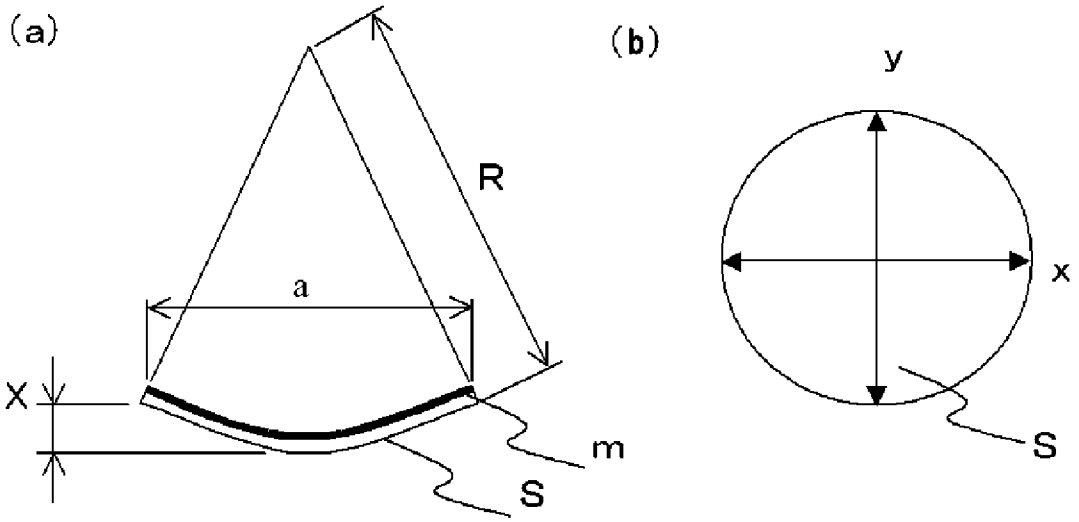
[請求項6] 請求項５に記載の硬化膜で構成されていることを特徴とする保護膜。

[請求項7] 請求項５に記載の硬化膜で構成されていることを特徴とする絶縁膜。

[請求項8] 請求項５に記載の硬化膜を有していることを特徴とする半導体装置。

[請求項9] 請求項５に記載の硬化膜を有していることを特徴とする表示体装置。

[図1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2010/004366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C08G69/26(2006.01)i, *G03F7/023*(2006.01)i, *H01L21/027*(2006.01)i

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)
C08G69/26, G03F7/023, H01L21/027

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

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2010
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2010	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2010

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

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2008-170498 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 24 July 2008 (24.07.2008), claims; example 1 (Family: none)	1-9
X	JP 2008-156614 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 July 2008 (10.07.2008), claims; example 2 (Family: none)	1-9

☐ 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	Date of mailing of the international search report
21 September, 2010 (21.09.10)	05 October, 2010 (05.10.10)

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
Japanese Patent Office	
Facsimile No.	Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号　ＰＣＴ／ＪＰ２０１０／００４３６６

Ａ．　発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

Int.Cl.　C08G69/26(2006.01)i, G03F7/023(2006.01)i, H01L21/027(2006.01)i

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））

Int.Cl.　C08G69/26, G03F7/023, H01L21/027

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

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０１０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０１０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０１０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）

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
X	JP 2008-170498 A（住友ベークライト株式会社）2008.07.24, 【特許請求の範囲】、実施例１（ファミリーなし）	１－９
X	JP 2008-156614 A（住友ベークライト株式会社）2008.07.10, 【特許請求の範囲】、実施例２（ファミリーなし）	１－９

☐　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。

＊　引用文献のカテゴリー
「Ａ」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「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
「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）
「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
「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矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「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
「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
「＆」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 ２１．０９．２０１０	国際調査報告の発送日 ０５．１０．２０１０
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（ＩＳＡ／ＪＰ） 郵便番号１００－８９１５ 東京都千代田区霞が関三丁目４番３号	特許庁審査官（権限のある職員）　４Ｊ　４４３８ 小出　直也 電話番号　０３－３５８１－１１０１　内線　３４５７