

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2008-33158
(P2008-33158A)

(43) 公開日 平成20年2月14日(2008.2.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/023 (2006.01)	G03F 7/023	2H025
G03F 7/004 (2006.01)	G03F 7/004 501	2H096
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40 501	
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 10 O L (全 29 頁)

(21) 出願番号	特願2006-208716 (P2006-208716)	(71) 出願人	398008295 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社 東京都文京区小石川一丁目4番1号
(22) 出願日	平成18年7月31日 (2006.7.31)	(74) 代理人	100089118 弁理士 酒井 宏明
		(72) 発明者	峯岸 知典 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社電子材料研究所内
		(72) 発明者	岩下 健一 茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社電子材料研究所内
		Fターム(参考)	2H025 AA01 AA10 AB16 AB17 AC01 AD03 BE01 CB23 CB25 CB26 CB52 CC17 CC20 FA17 FA29 最終頁に続く

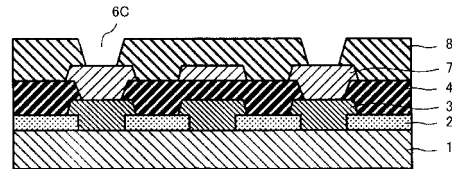
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物、パターン硬化膜の製造方法および電子部品

(57) 【要約】

【課題】 良好な感光特性と硬化膜特性を両立するポジ型感光性樹脂組成物、パターン硬化膜の製造方法および電子部品を提供する。

【解決手段】 第1導体層3、第2導体層7および層間絶縁膜4が形成された半導体基板1に、ポジ型感光性樹脂組成物をスピコートして乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンのマスク上から光を照射し、アルカリ水溶液にて現像後、加熱(硬化)して、表面保護膜層8を形成する。前記ポジ型感光性樹脂組成物は、(a)反応性の末端基を有する異なる2種類以上の耐熱性ポリマーからなるポリマー成分と、(b)活性光線照射により酸を発生する化合物とを含有する。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 反応性の末端基を有する異なる 2 種類以上の耐熱性ポリマーからなるポリマー成分と、(b) 活性光線照射により酸を発生する化合物とを含有してなることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記(a)ポリマー成分の少なくとも 1 種が、それぞれポリイミド、ポリオキサゾール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリヒドロキシアミドおよびこれらの共重合体からなる群から選択される耐熱性高分子化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

10

【請求項 3】

前記(a)ポリマー成分の少なくとも 1 種がアルカリ水溶液に可溶であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

前記(a)ポリマー成分、(b)成分に加え、(c)熱により前記(a)ポリマー成分の少なくとも一つのポリマーの末端基と架橋し得る化合物を含有してなることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

前記(a)ポリマー成分の少なくとも一つが、1 級または 2 級アルコール、カルボキシ基、アミノ基、チオール、フェノールおよび芳香環からなる群から選択される官能基または結合を含み、かつ前記(c)成分が、メチロール、アルコキシアルキル基、3 級アルコール、シクロアルキル基、オレフィン、三重結合、ハロゲン化アルキル、エポキシ基などの環状エーテル、エステル結合、カーボネートおよびイソシアネートからなる群から選択される官能基または結合を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

【請求項 6】

前記(a)ポリマー成分の少なくとも一つが、メチロール、アルコキシアルキル基、3 級アルコール、シクロアルキル基、オレフィン、三重結合、ハロゲン化アルキル、エポキシ基などの環状エーテル、エステル結合、カーボネートおよびイソシアネートからなる群から選択される官能基または結合を含み、かつ前記(c)成分が、1 級または 2 級アルコール、カルボキシ基、アミノ基、チオール、フェノールおよび芳香環からなる群から選択される官能基または結合を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

30

【請求項 7】

前記(b)成分が、o - キノンジアジド化合物である請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 8】

前記(a)ポリマー成分の総量 100 重量部に対して、前記(b)成分 0.01 ~ 50 重量部、および前記(c)成分 0.1 ~ 50 重量部を含有することを特徴とする請求項 7 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

40

【請求項 9】

請求項 1 ~ 8 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成する感光性樹脂膜形成工程と、

前記感光性樹脂膜を露光する露光工程と、

前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像してパターン化樹脂膜を得る現像工程と、

前記パターン化樹脂膜を加熱処理してパターン硬化膜を得る加熱硬化工程とを含むことを特徴とするパターン硬化膜の製造方法。

【請求項 10】

請求項 9 に記載のパターン硬化膜の製造方法により得られるパターン硬化膜の層を有し

50

てなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターン硬化膜の層が層間絶縁膜層または/および表面保護膜層として設けられていることを特徴とする電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物、パターン硬化膜の製造方法および電子部品に関し、さらに詳しくは、感光性を有する耐熱性高分子を含有する耐熱性のポジ型感光性樹脂組成物、これを用いたパターン硬化膜の製造方法および電子部品に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には、優れた耐熱性と電気特性、機械特性等を併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。しかし、近年半導体素子の高集積化、大型化が進む中、封止樹脂パッケージの薄型化、小型化の要求がありLOC（リード・オン・チップ）や半田リフローによる表面実装などの方式が取られてきており、これまで以上に機械特性、耐熱性等に優れたポリイミド樹脂が必要とされるようになってきた。

【0003】

一方、ポリイミド樹脂自身に感光特性を付与した感光性ポリイミドが用いられてきているが、これを用いるとパターン作製工程が簡略化でき、煩雑な製造工程の短縮が行えるという特徴を有する。従来の感光性ポリイミドまたはその前駆体を用いてなる耐熱性フォトレジストや、その用途については良く知られている。ネガ型では、ポリイミド前駆体にエステル結合またはイオン結合を介してメタクリロイル基を導入する方法（例えば、特許文献1～4参照）、光重合性オレフィンを有する可溶性ポリイミド（例えば、特許文献5～10参照）、ベンゾフェノン骨格を有し、かつ窒素原子が結合する芳香環のオルソ位にアルキル基を有する自己増感型ポリイミド（例えば、特許文献11、12参照）などがある。

【0004】

上記のネガ型では、現像の際にN-メチルピロリドン等の有機溶剤を必要とするため、最近では、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂の提案がなされている。ポジ型では、ポリイミド前駆体にエステル結合を介してo-ニトロベンジル基を導入する方法（例えば、非特許文献1参照）、可溶性ヒドロキシリミドまたはポリオキサゾール前駆体にナフトキノンジアジド化合物を混合する方法（例えば、特許文献13、14参照）、可溶性ポリイミドにエステル結合を介してナフトキノンジアジドを導入する方法（例えば、非特許文献2参照）、ポリイミド前駆体にナフトキノンジアジドを混合するもの（例えば、特許文献15参照）などがある。

【0005】

しかしながら、上記のネガ型ではその機能上、解像度に問題があったり、用途によっては製造時の歩留まり低下を招くなどの問題がある。また、上記のものでは用いるポリマーの構造が限定されるために、最終的に得られる被膜の物性が限定されてしまい多目的用途には不向きなものである。一方、ポジ型においても上記のように感光剤の吸収波長に伴う問題から感度や解像度が低かったり、構造が限定され、同様の問題を有する。

【0006】

また、ポリベンゾオキサゾール前駆体にジアゾナフトキノン化合物を混合したもの（例えば、特許文献16参照）や、ポリアミド酸にエステル結合を介してフェノール部位を導入したもの（例えば、特許文献17参照）などカルボン酸の代わりにフェノール性水酸基を導入したものがあるが、これらのものは現像性が不十分であり未露光部の膜減りや樹脂の基材からの剥離が起こる。また、こうした現像性や接着の改良を目的に、シロキサン部位をポリマー骨格中に有するポリアミド酸を混合したもの（例えば、特許文献18、19参照）が提案されているが、前述のごとくポリアミド酸を用いるため保存安定性が悪化する。加えて保存安定性や接着の改良を目的に、アミン末端基を重合性基で封止したもの（

10

20

30

40

50

例えば、特許文献 20 ~ 22 参照)も提案されているが、これらのものは、酸発生剤として芳香環を多数含むジアゾキノン化合物を用いるため、感度が低く、ジアゾキノン化合物の添加量を増やす必要から、熱硬化後の機械物性を著しく低下させるという問題があり、実用レベルの材料とは言い難いものである。

【0007】

前記ジアゾキノン化合物の問題点の改良を目的に、種々の化学増幅システムを適用したのも提案されている。そのようなものとしては、化学増幅型のポリイミド(例えば、特許文献 23 参照)、化学増幅型のポリイミドあるいはポリベンゾオキサゾール前駆体(例えば、特許文献 24 ~ 30 参照)が挙げられる。しかしながら、これらにおいては、高感度とするためには、低分子量成分を用いることになり、その場合、低分子量が招く膜特性の低下が見られ、逆に膜特性に優れるものを得るためには、高分子量成分を用いることになり、かかる高分子量が招く溶解性不十分による感度の低下が見られ、いずれも実用レベルの材料とは言い難いものである。

10

【0008】

また、酸触媒の存在下で進行する架橋反応を利用したネガ型の化学増幅システムを利用したもの(例えば、前出特許文献 17 および 31 参照)も提案されているが、これらは分子鎖中の水酸基が架橋点となっており、実際には架橋反応効率は低く、高感度とはならない。

【0009】

さらに、感光性樹脂組成物には、上記に加えて、硬化膜特性との両立が必要とされる。一例として低熱膨張の要求について述べる。基板となるシリコンウエハの径は、年々大きくなり、ポリイミドとシリコンウエハの熱膨張係数差により、表面保護膜としてのポリイミドあるいはポリベンゾオキサゾールを形成したシリコンウエハの反りが以前より大きくなるという問題が発生している。そのため、従来よりも更に低熱膨張性を有する感光性材料が強く求められている。一般に分子構造を剛直にすることにより低熱膨張性は達成できるが、剛直構造の場合 i 線をほとんど透過しないため感光性特性が低下する問題がある。このように低熱膨張性に限らず硬化膜特性と感光特性を同時に満足することは困難を極めた状況にある。

20

【0010】

【特許文献 1】特開昭 49 - 11541 号公報

30

【特許文献 2】特開昭 50 - 40922 号公報

【特許文献 3】特開昭 54 - 145794 号公報

【特許文献 4】特開昭 56 - 38038 号公報等

【特許文献 5】特開昭 59 - 108031 号公報

【特許文献 6】特開昭 59 - 220730 号公報

【特許文献 7】特開昭 59 - 232122 号公報

【特許文献 8】特開昭 60 - 6729 号公報

【特許文献 9】特開昭 60 - 72925 号公報

【特許文献 10】特開昭 61 - 57620 号公報

【特許文献 11】特開昭 59 - 219330 号公報

40

【特許文献 12】特開昭 59 - 231533 号公報

【特許文献 13】特公昭 64 - 60630 号公報

【特許文献 14】米国特許第 4395482 号明細書

【特許文献 15】特開昭 52 - 13315 号公報

【特許文献 16】特開平 1 - 46862 号公報

【特許文献 17】特開平 10 - 307393 号公報

【特許文献 18】特開平 4 - 31861 号公報

【特許文献 19】特開平 4 - 46345 号公報

【特許文献 20】特開平 5 - 197153 号公報

【特許文献 21】特開平 9 - 183846 号公報

50

【特許文献22】特開2001-183835号公報

【特許文献23】特開平3-763号公報

【特許文献24】特開平7-219228号公報

【特許文献25】特開平10-186664号公報

【特許文献26】特開平11-202489号公報

【特許文献27】特開2000-56559号公報

【特許文献28】特開2001-194791号公報

【特許文献29】特表2002-526793号公報

【特許文献30】米国特許第6143467号明細書

【特許文献31】特開2001-125267号公報

10

【非特許文献1】J. Macromol. Sci. Chem., A24, 10, 1407, 1987

【非特許文献2】Macromolecules, 23, 4796, 1990

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

本発明は、上記事情に鑑みてなされたもので、その課題は、感光特性と硬化膜特性とを両立するポジ型感光性樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

また、本発明は、前記感光性樹脂組成物の使用により、アルカリ水溶液で現像可能であり、耐熱性、機械特性に優れた良好な形状のパターン硬化膜が得られるパターン硬化膜の製造方法を提供することを課題とする。さらに、本発明は、良好な形状と特性のパターン硬化膜を有することにより高い信頼性を有する電子部品を提供することを課題とする。

20

【課題を解決するための手段】

【0013】

前記課題を解決するために、本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、(a)反応性の末端基を有する異なる2種類以上の耐熱性ポリマーからなるポリマー成分と、(b)活性光線照射により酸を発生する化合物とを含有してなることを特徴とする。

【0014】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物にあつては、前記(a)ポリマー成分の少なくとも1種が、それぞれポリイミド、ポリオキサゾール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリヒドロキシアミドおよびこれらの共重合体からなる群から選択される耐熱性高分子化合物であることを特徴とする。

30

【0015】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物にあつては、前記(a)ポリマー成分の少なくとも1種がアルカリ水溶液に可溶であることを特徴とする。

【0016】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物にあつては、前記(a)ポリマー成分、(b)成分に加え、(c)熱により前記(a)ポリマー成分の少なくとも一つのポリマーの末端基と架橋し得る化合物を含有してなることを特徴とする。

40

【0017】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物にあつては、(a)成分の少なくとも一つが、1級または2級アルコール、カルボキシル基、アミノ基、チオール、フェノールおよび芳香環からなる群から選択される官能基または結合を含み、かつ前記(c)成分が、メチロール、アルコキシアシル基、3級アルコール、シクロアルキル基、オレフィン、三重結合、ハロゲン化アルキル、エポキシ基などの環状エーテル、エステル結合、カーボネートおよびイソシアネートからなる群から選択される官能基または結合を含むことを特徴とする。

【0018】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物にあつては、(a)成分の少なくとも一つが、

50

メチロール、アルコキシアルキル基、3級アルコール、シクロアルキル基、オレフィン、三重結合、ハロゲン化アルキル、エポキシ基などの環状エーテル、エステル結合、カーボネートおよびイソシアナートからなる群から選択される官能基または結合を含み、かつ前記(c)成分が、1級または2級アルコール、カルボキシル基、アミノ基、チオール、フェノールおよび芳香環からなる群から選択される官能基または結合を含むことを特徴とする。

【0019】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物にあっては、(b)成分が、o-キノンジアジド化合物であることを特徴とする。

【0020】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物にあっては、前記(a)ポリマー成分の総量100重量部に対して、前記(b)成分0.01~50重量部、および前記(c)成分0.1~50重量部を含有することを特徴とする。

【0021】

また、本発明のパターン硬化膜の製造方法は、前記ポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成する感光性樹脂膜形成工程と、前記感光性樹脂膜を露光する露光工程と、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像してパターン化樹脂膜を得る現像工程と、前記パターン化樹脂膜を加熱処理してパターン硬化膜を得る加熱固化工程とを含むことを特徴とする。

【0022】

また、本発明の電子部品にあっては、前記パターン硬化膜の製造方法により得られるパターン硬化膜の層を有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターン硬化膜の層が層間絶縁膜層またはノおよび表面保護膜層として設けられていることを特徴とする。

【発明の効果】

【0023】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いることで、感度、解像度に優れたパターン硬化膜の形成が可能となる。また、感光特性に優れた樹脂と硬化膜特性に優れた樹脂をブレンドして用いることで本発明のポジ型感光性樹脂組成物をパターン形成、加熱硬化したパターン硬化膜は、耐熱性および機械特性に優れたものとして行うことができる。また、低熱膨張性や高弾性、低弾性など特徴ある樹脂を加えることで、これらの特性を感光特性、耐熱性等に加えて任意に発現させることができる。

【0024】

また、本発明のパターン硬化膜の製造方法によれば、前記ポジ型感光性樹脂組成物の使用により、感度、解像度および硬化膜特性に優れ、良好な形状のパターン硬化膜を得ることができる。

【0025】

さらに、本発明の電子部品は、良好な形状と特性のパターン硬化膜を有することにより、信頼性が高いという効果を奏する。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下に、本発明にかかるポジ型感光性樹脂組成物、パターン硬化膜の製造方法および電子部品の実施の形態を図面に基づいて詳細に説明する。なお、この実施の形態により本発明が限定されるものではない。

【0027】

[感光性樹脂組成物]

まず、本発明によるポジ型感光性樹脂組成物について説明する。

本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、(a)反応性の末端基を有する異なる2種類以上の耐熱性ポリマーからなるポリマー成分(以下、単に「(a)成分」とする)と、(b)活性光線照射により酸を発生する化合物(以下、単に「(b)成分」とする)とを含

10

20

30

40

50

有してなる。以下、各成分について説明する。

【0028】

〔(a)成分〕

本発明における(a)成分は、2種類以上の耐熱性ポリマーからなる。耐熱性ポリマーとしては、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリヒドロキシアミドなどが挙げられる。また、この(a)成分の少なくとも一つは、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリヒドロキシアミドとこれらの共重合体から選ばれることが、加工性、耐熱性の点で好ましい。さらに、この(a)成分の少なくとも一つは、アルカリ水溶液可溶性のポリマーであることが、アルカリ水溶液での現像性の観点で好ましい。

10

【0029】

なお、アルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液、金属水酸化物水溶液、有機アミン水溶液等のアルカリ性の溶液である。一般には、濃度が2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液が用いられるので、(a)成分の少なくとも一つは、この水溶液に対して可溶性であることが好ましい。

【0030】

なお、本発明の(a)成分がアルカリ水溶液で可溶であることの1つの基準を、以下に説明する。

20

(a)成分単独、あるいは以下に順を追って説明する(b)成分、(c)成分とともに任意の溶剤に溶解して得られたワニス(樹脂溶液)を、シリコンウエハなどの基板上にスピン塗布して膜厚5 μ m程度の塗膜を形成する。これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、金属水酸化物水溶液、有機アミン水溶液のいずれか一つに20~25において、浸漬する。この結果、均一な溶液として溶解し得るとき、この(a)成分はアルカリ水溶液で可溶であると判断する。

【0031】

2種類以上用いる(a)成分のポリマーの組み合わせに特に制限はないが、例えば、少なくとも一つを現像性、感光特性に優れたものとし、他の少なくとも一つを硬化膜特性に優れたものとして選べば、感光特性と硬化膜特性を両立することが可能となるので、好ましい。同様に二つ以上の異なる硬化膜特性を有するポリマーの組み合わせとすることで、両者の特性を併せて発現することも可能となる。例えば、低熱膨張性に優れたポリマーと、機械特性に優れたポリマーの組み合わせ、耐熱性に優れたポリマーと機械特性に優れたポリマーの組み合わせなども好ましい例として挙げることができる。

30

【0032】

(a)成分の反応性の末端基は、複数の(a)成分の構成ポリマー同士を連結するか、あるいは後述する(c)成分を介することで連結するものである。これにより(a)成分の構成ポリマーの持つそれぞれの特徴がより強く発現されるとともに機械強度が向上するなど相乗効果を図ることが出来る。

【0033】

前記反応性の末端基としては、アルコール、カルボキシル基、アミノ基、チオール、芳香環、メチロール、アルコキシアルキル基、シクロアルキル基、オレフィン、三重結合、ハロゲン化アルキル、エポキシ基などの環状エーテル、エステル結合、カーボネート、イソシアネートなどが好ましいものとして挙げられるが、これに限定されるものではない。

40

【0034】

(a)成分として用いることのできるアルカリ水溶液可溶性のポリマーについて、さらに説明する。ポリイミドは、例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させ、脱水閉環することにより得ることができる。ポリオキサゾールは、例えば、ジカルボン酸ジクロリドとジヒドロキシジアミンを反応させ、脱水閉環することにより得ることができる。ポリアミドイミドは、例えば、トリカルボン酸とジアミンを反応させ、脱水閉環する

50

ことにより得ることができる。ポリアミドは、例えば、ジカルボン酸ジクロリドとジアミンを反応させることにより得ることができる。ポリアミド酸は、例えば、テトラカルボン酸二無水物とジアミンを反応させることにより得ることができる。ポリアミド酸エステルは、例えば、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドとジアミンを反応させることにより得ることができる。

【0035】

(a) 成分として用いることのできるポリマーにおいて、現像性(感光特性)に優れたポリマーと硬化膜特性に優れたポリマーとして好ましいものの例をそれぞれ説明する。

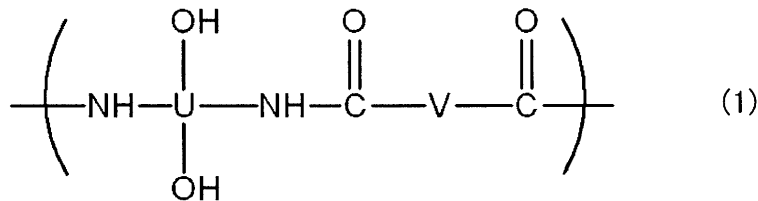
【0036】

上記、アルカリ水溶液可溶性のポリマーの中でも、現在、電子部品用としては、加熱によりポリベンゾオキサゾールに閉環し得るポリヒドロキシアミドが、アルカリ水溶液に対する現像性に加え、耐熱性、機械特性、電気特性に優れることから、多用されつつある。したがって、本発明における現像性(感光特性)に優れたポリマー成分として、このポリヒドロキシアミドを好ましく用いることができる。このポリヒドロキシアミドは下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有する。ヒドロキシ基を含有するアミドユニットは、最終的には、硬化時の脱水閉環により、耐熱性、機械特性、電気特性に優れたオキサゾール体に変換される。

10

【0037】

【化1】



20

(式中、Uは4価の有機基を示し、Vは2価の有機基を示す)

【0038】

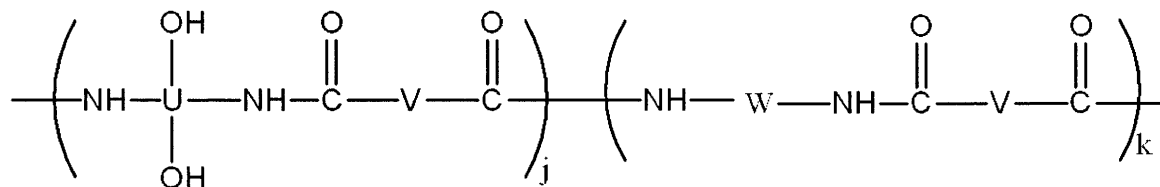
本発明で用いることができる一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリヒドロキシアミドは、前記繰り返し単位を有していればよいが、ポリヒドロキシアミドのアルカリ水溶液に対する可溶性は、フェノール性水酸基に由来するため、ヒドロキシ基を含有するアミドユニットが、ある割合以上含まれていることが好ましい。

30

即ち、次式(2)

【0039】

【化2】



40

(2)

(式中、Uは4価の有機基を示し、VとWは2価の有機基を示す。jとkは、モル分率を示し、jとkの和は100モル%であり、jが60~100モル%、kが40~0モル%である。)

で表されるポリヒドロキシアミドであることが好ましい。ここで、式中のjとkのモル分率は、j=80~100モル%、k=20~0モル%であることがより好ましい。

【0040】

本発明において、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミドは、一般的にジカルボン酸誘導体とヒドロキシ基含有ジアミン類とから合成できる。具体的には、ジ

50

カルボン酸誘導体をジハライド誘導体に変換後、前記ジアミン類との反応を行うことにより、一般式(1)で表される繰り返し単位を有するポリアミドを合成できる。ジハライド誘導体としては、ジクロリド誘導体が好ましい。

【0041】

上記ジクロリド誘導体は、ジカルボン酸誘導体にハロゲン化剤を作用させて合成することができる。ハロゲン化剤としては、通常カルボン酸の酸クロリド化反応に使用されるもの、例えば、塩化チオニル、塩化ホスホリル、オキシ塩化リン、五塩化リンなどが使用できる。

【0042】

上記ジクロリド誘導体を合成する方法としては、ジカルボン酸誘導体と前記ハロゲン化剤を溶媒中で反応させるか、過剰のハロゲン化剤中で反応を行った後、過剰分を留去する方法で合成できる。反応溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、トルエン、ベンゼン等が使用できる。

10

【0043】

これらのハロゲン化剤の使用量は、溶媒中で反応させる場合は、ジカルボン酸誘導体に対して、1.5~3.0モルが好ましく、1.7~2.5モルがより好ましく、ハロゲン化剤中で反応させる場合は、4.0~50モルが好ましく、5.0~20モルがより好ましい。反応温度は、-10~70が好ましく、0~20がより好ましい。

【0044】

ジクロリド誘導体とジアミン類との反応は、脱ハロゲン化水素剤の存在下に、有機溶媒中で行うことが好ましい。脱ハロゲン化水素剤としては、通常、ピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基が使用される。また、有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-メチル-2-ピリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が使用できる。反応温度は、-10~30が好ましく、0~20がより好ましい。

20

【0045】

ここで、一般式(1)および(2)において、Uで表される4価の有機基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成する、2個のヒドロキシ基がそれぞれアミンのオルト位に位置した構造を有するジアミンの残基であり、4価の芳香族基が好ましく、炭素原子数としては6~40のものが好ましく、炭素原子数6~40の4価の芳香族基がより好ましい。4価の芳香族基としては、4個の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

30

【0046】

このようなジアミン類としては、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

40

【0047】

また、前記一般式(2)において、Wで表される2価の有機基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成する、ジアミンの残基であり、前記Uを形成するジアミン以外の残基であり、2価の芳香族基または脂肪族基が好ましく、炭素原子数としては4~40のものが好ましく、炭素原子数4~40の2価の芳香族基がより好ましい。

【0048】

このようなジアミン類としては、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジ

50

アミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、ベンジジン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、1,5-ナフタレンジアミン、2,6-ナフタレンジアミン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン等の芳香族ジアミン化合物、その他にもシリコン基の入ったジアミンとして、LP-7100、X-22-161AS、X-22-161A、X-22-161B、X-22-161CおよびX-22-161E(いずれも信越化学工業株式会社製、商品名)等が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

10

これらの化合物は、単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

【0049】

また、一般式(1)および(2)において、Vで表される2価の有機基とは、ジアミンと反応してポリアミド構造を形成する、ジカルボン酸の残基であり、2価の芳香族基が好ましく、炭素原子数としては6~40のものが好ましく、炭素原子数6~40の2価の芳香族基がより好ましい。2価の芳香族基としては、2個の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

【0050】

このようなジカルボン酸としては、イソフタル酸、テレフタル酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-プロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

20

これらの化合物を、単独でまたは2種以上を組み合わせて使用することができる。

【0051】

(a)成分として用いることのできるポリマーで硬化膜特性の向上が期待できるものに特に制限はないが、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステルあるいはポリヒドロキシアミドを用いるのが相溶性の観点で好ましい。

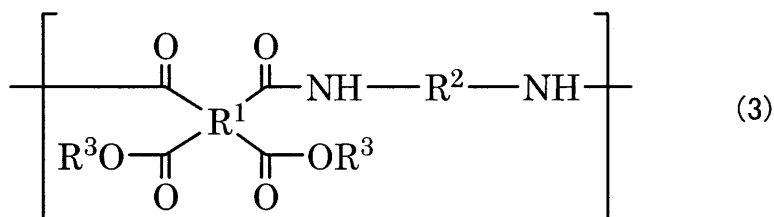
30

【0052】

好ましいポリアミド酸、ポリアミド酸エステルとしては下記一般式(3)において説明する。

【0053】

【化3】



40

(式中、R¹:四価の有機基、R²:二価の有機基、R³:独立に水素または一価の有機基を示す。)

【0054】

低熱膨張性および高弾性率に優れた構造としては上記一般式(3)中、R¹にて表される四価の有機基としては、ベンゼン、ビフェニル、ナフタレン、ベンゾフェノン、シクロ

50

ブタン、シクロヘキサン、キサンテン、チオキサンテンなどが挙げられる。R²にて表される二価の有機基としては、ベンゼン、ビフェニル、ベンゾフェノン、シクロヘキサンなどが挙げられる。なお、これらの骨格にメチル基、トリフルオロメチル基、フッ素原子、水酸基などが置換していてもよいし、複数を組み合わせて用いても良い。

【0055】

低弾性率となる構造を実現するためには、上記一般式(3)中、R¹にて表される四価の有機基として、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。また、R²にて表される二価の有機基として、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。なお、これらの骨格に、メチル基、トリフルオロメチル基、フッ素原子などが置換していてもよい。また、シロキサン結合を有するものも好ましいものとして挙げることができる。これらは複数を組み合わせて用いても良い。

10

【0056】

上記一般式(3)にて示される構造単位中のR³で示される一価の有機基は、付与したい特性に依存しない。具体的には、メチル基、エチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、フェニル基、ベンジル基等の炭素原子数が1~10の脂肪族または芳香族炭化水素基およびこれにフッ素を含有するもの、メトキシエチル基などの炭素原子数が2~10のアルコキシアルキル基およびこれにフッ素を含有するものなどが典型的な例として例示されるが、これらに限定されるものではない。これらのうち好ましい基としては、エチル基、2,2,2-トリフルオロエチル基、イソプロピル基、t-ブチル基、ベンジル基が挙げられる。

20

【0057】

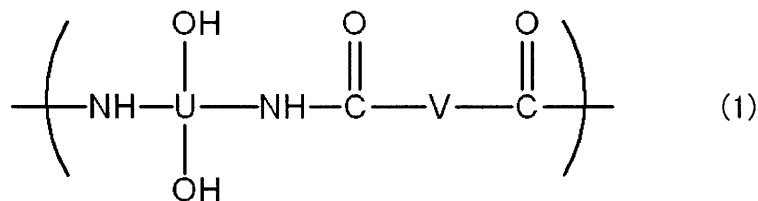
上記に例示したポリアミド酸、ポリアミド酸エステルはいずれも概ね良好な耐熱性と機械特性を具備しているが、さらに好ましくは、耐熱性や破断強度を向上させるにはR¹、R²に芳香族系の骨格を用い、破断伸びを向上させるためには脂環式の骨格や脂肪炭化水素、エーテル結合を有する骨格を用いる。

【0058】

好ましいポリヒドロキシアミドについて、下記一般式(1)において説明する。

【0059】

【化4】



30

(式中、Uは4価の有機基を示し、Vは2価の有機基を示す)

【0060】

低熱膨張性および高弾性率に優れた構造を実現するには、上記一般式(1)のUにて表される二価の有機基として、ベンゼン、ビフェニル、ベンゾフェノン、キサンテン、チオキサンテンなどが挙げられる。Vにて表される二価の有機基として、ベンゼン、ビフェニル、ベンゾフェノン、シクロヘキサンなどが挙げられる。なお、これらの骨格にメチル基、トリフルオロメチル基、フッ素原子などが置換していてもよいし、複数を組み合わせて用いても良い。

40

【0061】

低弾性率となる構造を実現するには、上記一般式Uにて表される四価の有機基として、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパンなどが挙げられる。R²にて表される二価の有機基として、ジフェニルエーテル、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、メタン、エタン、プロパン、ブタン、ペンタンなどが挙げられる。また、Vが単結合となった

50

シュウ酸残基も挙げることができる。なお、これらの骨格にメチル基、トリフルオロメチル基、フッ素原子などが置換していてもよい。また、シロキサン結合を有するものも好ましいものとして挙げることができる。これらは複数を組み合わせて用いても良い。

【0062】

上記に例示したポリヒドロキシアミドはいずれも概ね良好な耐熱性と機械特性を具備しているが、さらに好ましくは、耐熱性や破断強度を向上させるには、U、Vに芳香族系の骨格を用い、破断伸びを向上させるためには、脂環式の骨格や脂肪炭化水素、エーテル結合を有する骨格を用いる。

【0063】

本発明で用いる(a)成分において、末端基と繰り返し単位との割合は、モル比率で、末端基2に対して繰り返し単位(例えば、ポリイミドやポリアミドの場合、酸残基とアミン残基からなる繰り返し単位)1~100であることが好ましく、2~50であることがより好ましい。これよりも末端基比率が小さいと、架橋反応の効果が薄れるか、あるいは感光特性が低下してしまうおそれがある。逆に、これよりも比率が大きいときには、分子量の低下により架橋反応が十分に進行しても、十分な膜物性が得られないおそれがある。

【0064】

(a)成分にポリイミド、ポリオキサゾール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリヒドロキシアミドを用いる場合、酸残基とアミン残基のモル比は特に制限はないが、末端基がアミノフェノールに起因する場合は、酸残基がアミン残基より一つ多く、100:99~2:1の範囲であることが好ましく、50:49~3:2の範囲であることがより好ましい。末端基がヒドロキシ安息香酸誘導体の場合は、酸残基がアミン残基より一つ少なく、99:100~1:2の範囲とするのが好ましく、49:50~2:3の範囲であることがより好ましい。その定量方法としては、¹H NMRの測定により行うことができる。

【0065】

上記(a)成分を構成するポリマーの分子量は、いずれも重量平均分子量で3,000~200,000とすることが好ましく、5,000~100,000とすることがより好ましい。ここで、分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線より換算して得た値である。

【0066】

[(b)成分]

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、前記(a)成分として用いるポリマーとともに、前記(b)成分として活性光線照射により酸を発生する化合物(以下、酸発生剤という)を用いる。この酸発生剤の含有量は、感光時の感度、解像度を良好とするために、(a)成分100重量部に対して、0.01~50重量部とすることが好ましく、0.01~20重量部とすることがより好ましく、0.5~20重量部とすることがさらに好ましい。

【0067】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に使用する酸発生剤((b)成分の化合物)としては、光の照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有する。但し、発生する酸により、(a)成分の末端基同士あるいは(a)成分の末端基と(c)成分の官能基が、結合(架橋)を生じさせるようなものでないことが好ましい。その種類としては、o-キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられ、特に制限はないが、o-キノンジアジド化合物が感度が高く、(a)成分の末端基と(c)成分の官能基が、結合(架橋)を生じさせるようなことがないので、好ましいものとして挙げられる。

【0068】

上記o-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類とヒドロキシ化合物、アミノ化合物などとを脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られる。前記o-キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、ベンゾキノン

10

20

30

40

50

- 1, 2 - ジアジド - 4 - スルホニルクロリド、ナフトキノ - 1, 2 - ジアジド - 5 - スルホニルクロリド、ナフトキノ - 1, 2 - ジアジド - 4 - スルホニルクロリド等が使用できる。

【0069】

前記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノ、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノール A、ビス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2 - ビス(4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 3, 4 - トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4' - テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 2', 3' - ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 3', 4', 5' - ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2, 3, 4 - トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b, 5, 9b, 10 - テトラヒドロ - 1, 3, 6, 8 - テトラヒドロキシ - 5, 10 - ジメチルインデノ[2, 1 - a]インデン、トリス(4 - ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4 - ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

10

【0070】

前記アミノ化合物としては、例えば、p - フェニレンジアミン、m - フェニレンジアミン、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルフィド、o - アミノフェノール、m - アミノフェノール、p - アミノフェノール、3, 3' - ジアミノ - 4, 4' - ジヒドロキシビフェニル、4, 4' - ジアミノ - 3, 3' - ジヒドロキシビフェニル、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4 - アミノ - 3 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが使用できる。

20

【0071】

o - キノンジアジドスルホニルクロリドとヒドロキシ化合物および/またはアミノ化合物とは、o - キノンジアジドスルホニルクロリド 1 モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が 0.5 ~ 1 当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸剤と o - キノンジアジドスルホニルクロリドの好ましい割合は、0.95 / 1 ~ 1 / 0.95 の範囲である。好ましい反応温度は 0 ~ 40、好ましい反応時間は 1 ~ 10 時間とされる。

30

【0072】

反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N - メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸剤としては、炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸カリウム、水酸化カリウム、トリメチルアミン、トリエチルアミン、ピリジンなどが挙げられる。

【0073】

[(c)成分]

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、上記(a)成分、(b)成分(酸発生剤)に加えて、硬化膜特性の性能向上や光線照射の有無による溶解速度差を向上させる目的で、(c)成分として熱により(a)成分の少なくとも一つのポリマーの末端基と架橋し得る化合物を併せて用いることが出来る。この(c)成分の架橋しうる温度としては、感光性樹脂組成物が塗布、乾燥、露光、現像の各工程で架橋が進行しないように、150 以上であることが好ましい。

40

【0074】

本発明における(a)成分と(c)成分の架橋反応は、必ずしも末端のみに架橋点が限定されるものではなく、これと合わせて(a)成分の主鎖中の官能基と(c)成分の架橋反応が進行しても良い。

【0075】

(a)成分の末端基と(c)成分の官能基との組み合わせとしては、酸の存在下で熱に

50

より、共有結合、イオン結合、水素結合のいずれかの形態にて両者の間で結合が生ずれば良く、特に制限はない。

【0076】

最終的に得られる膜の機械特性の観点から、(a)成分、(c)成分の官能基や結合が次のA群、B群よりそれぞれ一つずつ選ばれるような組み合わせが好ましい。この場合、(a)成分をどちらの群から選んでも良いが、原則として(a)成分および(c)成分を互いに異なる群より選ばれた組み合わせとする必要がある。

【0077】

〔A群〕 1級または2級アルコール、フェノール、カルボキシル基、アミノ基、チオール、芳香環。

〔B群〕 メチロール、アルコキシアルキル基、3級アルコール、シクロアルキル基、オレフィン、三重結合、ハロゲン化アルキル、エポキシ基などの環状エーテル、エステル結合、カーボネート、イソシアナート。

【0078】

しかしながら、上記に該当しない組み合わせでも、カルボキシル基またはエステルとアミノ基、カルボキシル基またはエステルと1級または2級アルコール、シクロアルキル基同士、カルボキシル基同士、アルコール同士、エポキシ基同士、オレフィンあるいは三重結合同士、メチロール同士なども反応性の高い好ましい組み合わせとして挙げるができる。

【0079】

好ましい(a)成分として例示したポリマーを用いる場合、末端基導入の容易さの観点で、(a)成分の末端がカルボキシル基またはそれより誘導されるエステル、フェノール、アミノ基またはそれより誘導されるイソシアナート前駆体であることが望ましい。このような観点から、特に好ましい組み合わせとしては、(a)成分としてフェノール、(c)成分としてメチロール、3級アルコール、(a)成分としてカルボキシル基またはエステルと、(c)成分として1級または2級アルコール、エポキシ基、ビニルエーテルまたはイソシアナートとの組み合わせ、(a)成分としてアミノ基と、(c)成分としてエポキシ基、カルボキシル基、またはエステルとの組合せ、(a)成分としてイソシアナートと、(c)成分として1または2級アルコール、フェノール、カルボキシル基またはエステルとの組合せを挙げるができる。

【0080】

加えて、良好な硬化膜強度が得られる組み合わせという点で、(a)成分および(c)成分がオレフィンあるいは三重結合同士、あるいは(a)成分としてフェノール、(c)成分としてメチロール、アルコキシアルキル基、3級アルコールまたはビニルエーテルとの組合せ、(a)成分としてアミノ基またはイソシアナート、(c)成分としてカルボキシル基またはエステルの組み合わせが特に好ましいものとして挙げるができる。

【0081】

なお、(a)成分の末端基と(c)成分の官能基との組み合わせは、感光性樹脂組成物の塗布時には、基本的には結合(架橋)が生じない組み合わせとする。すなわち、その組み合わせにおいて架橋の生じる温度として、酸の非存在下で150以上であることが好ましい。そのため、これまでに組み合わせの例示として挙げた各官能基を保護基や誘導体とする方法などで潜在化させ、露光による光化学反応あるいはその後の露光後加熱工程の際の熱による化学変化等で所望の官能基に変換するなどの手法を併せて取ることもできる。例えば、イソシアナートは150以下の低温でも反応してしまうため、アミノ基をアルコキシカルボニル基などでブロック化した前駆体の状態で(a)成分の末端基や(c)成分に導入することができる。

【0082】

かかる(c)成分として好ましいものは、分子内に2個以上のメチロール基、アルコキシメチル基、エポキシ基、オキセタン、ビニルエーテル基、オレフィン、アルキニル基、シアノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基、エステル結合、シクロアルキル基、アミノ基

10

20

30

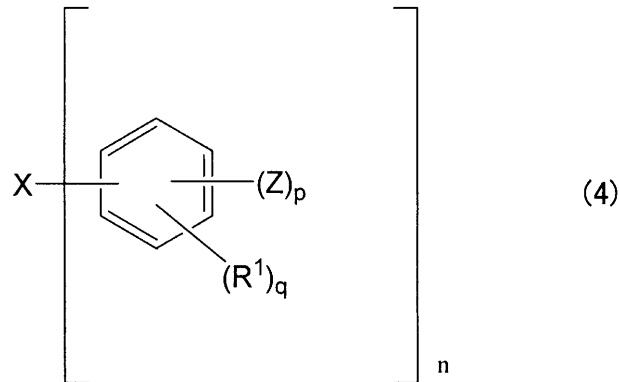
40

50

、イソシアナート基など、先に例示した (a) 成分と組み合わせるのに好ましいものに該当する官能基を有する化合物を挙げることができる。特に好ましくは、これらの置換基が芳香環上に置換した化合物すなわちフェノール、ビスフェノール、ポリフェノール、ノボラック樹脂、レゾール樹脂やこれらの置換基でN位を置換したメラミン、ベンゾグアナミン、グリコールウリル、尿素化合物が特に好ましい。これら好ましい化合物群の例を以下の一般式 (4)、(5) として挙げるが、本発明はこれらに限定されない。

【0083】

【化5】



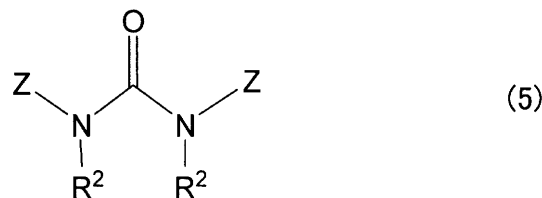
10

(式中、Xは単結合、または1~4価の有機基を示し、Zは(a)成分と反応する官能基を示し、R¹は水素原子、水酸基または一価の有機基を示し、nは1~4の整数であり、p、qは各々独立に0~4の整数である。)

20

【0084】

【化6】



30

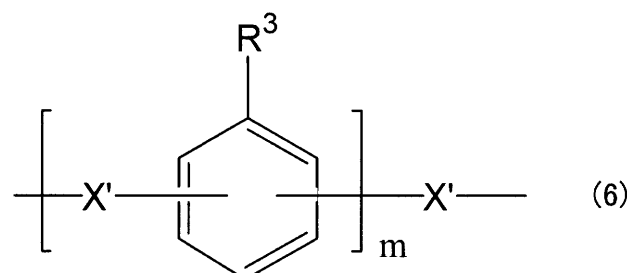
(式中、Zは各々独立に(a)成分と反応する官能基を示し、R²は各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、互いが結合することで環構造となっても良い。)

【0085】

一般式(4)において、Xで示される有機基としては、メチレン基、エチレン基、プロピレン基等の炭素数が1~10のアルキレン基、エチリデン基等の炭素数が2~10のアルキリデン基、フェニレン基等の炭素数が6~30のアリーレン基、これら炭化水素基の水素原子の一部または全部をフッ素原子等のハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等が挙げられ、また下記一般式(6)

【0086】

【化7】



40

(式中、個々のX'は、各々独立に、単結合、アルキレン基(例えば、炭素原子数が1~

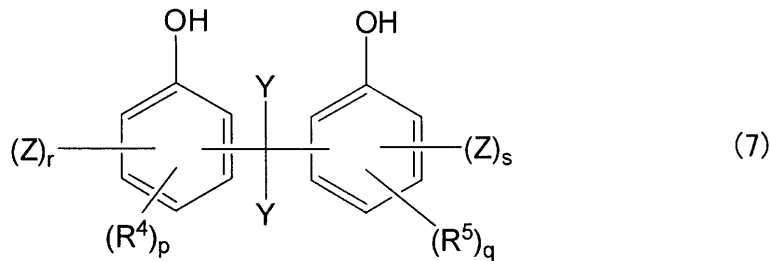
50

10のもの)、アルキリデン基(例えば、炭素数が2~10のもの)、それらの水素原子の一部または全部をハロゲン原子で置換した基、スルホン基、カルボニル基、エーテル結合、チオエーテル結合、アミド結合等から選択されるものであり、 R^3 は水素原子、ヒドロキシ基、アルキル基またはハロアルキル基であり、複数存在する場合は互いに同一でも異なってもよく、 m は1~10である。)

で示される2価の有機基が好ましいものとして挙げられる。さらに、下記一般式(7)に挙げられるものは、感度、解像度にも優れるため、特に好ましいものとして挙げられる。

【0087】

【化8】



(式中、2つのYは各々独立に水素原子または炭素原子数1~10のアルキル基であり酸素原子またはフッ素原子を含んでも良く、 $R^4 \sim R^5$ は各々独立に水素原子または一価の有機基を示し、 p, q, r および s は各々独立に0~4の整数である。)

【0088】

これらの架橋剤は単独で使用しても良く、また2種類以上を組み合わせ使用しても良い。

【0089】

本発明に使用する(c)成分の含有量は、感光時の感度、解像度、また加熱硬化時のパターン硬化膜の溶融を抑制するために、(a)成分100重量部に対して、0.1~50重量部とすることが好ましく、0.1~20重量部とすることがより好ましく、0.5~20重量部とすることがさらに好ましい。

【0090】

[その他の成分]

本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、前記(a)成分~(c)成分の他に、(d)酸発生化合物、(e)密着性付与剤、(f)界面活性剤あるいはレベリング剤、(g)溶剤等を含有しても良い。

【0091】

[その他の成分：(d)酸発生化合物]

まず、(c)成分の架橋反応を熱硬化時に促進するために、熱により酸を発生する(d)酸発生化合物を併用しても良い。触媒として用いる酸としては、強酸が好ましく、具体的には、*p*-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸のようなアリースルホン酸、カンファースルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、ノナフルオロブタンスルホン酸のようなパーフルオロアルキルスルホン酸、メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、ブタンスルホン酸のようなアルキルスルホン酸が望ましい。熱により上記酸を発生するために、かかる酸発生化合物は、オニウム塩として塩の形や、イミドスルホナートのような共有結合の形で、本発明のポジ型感光性樹脂組成物に添加される。

【0092】

中でも熱分解開始温度が50~270であるものが望ましい。具体的には、熱重量分析(TG)で測定される1%重量減少温度が50~270、あるいは5%重量減少温度が60~300であるものが望ましい。さらには、熱分解開始温度が140~250であるものが、プリバーク時の際に酸が発生せず、感光特性等に悪影響を与える可能性がないので、より好ましい。具体的には、熱重量分析(TG)で測定される1%重量減少温度が140~250、あるいは5%重量減少温度が170~265であ

10

20

30

40

50

るものが望ましい。これらの酸触媒あるいは熱により酸を発生する化合物を用いる場合は、(a)成分100重量部に対して、10重量部以下が好ましく、5重量部以下がより好ましい。添加量が多い場合には、プリベーク時の熱分解による影響が無視できない恐れがある。

【0093】

[その他の成分：(e)密着性付与剤]

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、硬化膜の基板との接着性を高めるために、有機シラン化合物、アルミキレート化合物等の(e)密着性付与剤を含むことができる。

【0094】

上記有機シラン化合物としては、例えば、ビニルトリエトキシシラン、 γ -グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、 γ -メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、メチルフェニルシランジオール、エチルフェニルシランジオール、*n*-プロピルフェニルシランジオール、イソプロピルフェニルシランジオール、*n*-ブチルフェニルシランジオール、イソブチルフェニルシランジオール、*tert*-ブチルフェニルシランジオール、ジフェニルシランジオール、エチルメチルフェニルシラノール、*n*-プロピルメチルフェニルシラノール、イソプロピルメチルフェニルシラノール、*n*-ブチルメチルフェニルシラノール、イソブチルメチルフェニルシラノール、*tert*-ブチルメチルフェニルシラノール、エチル*n*-プロピルフェニルシラノール、エチルイソプロピルフェニルシラノール、*n*-ブチルエチルフェニルシラノール、イソブチルエチルフェニルシラノール、*tert*-ブチルエチルフェニルシラノール、メチルジフェニルシラノール、エチルジフェニルシラノール、*n*-プロピルジフェニルシラノール、イソプロピルジフェニルシラノール、*n*-ブチルジフェニルシラノール、イソブチルジフェニルシラノール、*tert*-ブチルジフェニルシラノール、フェニルシラントリオール、1,4-ビス(トリヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(メチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(エチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(プロピルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ブチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジエチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジプロピルヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジブチルヒドロキシシリル)ベンゼン等が挙げられる。

10

20

30

【0095】

上記アルミキレート化合物としては、例えば、トリス(アセチルアセトネート)アルミニウム、アセチルアセトネートアルミニウムジイソプロピレート等が挙げられる。

【0096】

これらの(e)密着性付与剤を用いる場合は、(a)成分100重量部に対して、0.1~20重量部含有させるのが好ましく、0.5~10重量部含有させるのがより好ましい。

【0097】

[その他の成分：(f)界面活性剤あるいはレベリング剤]

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、塗布性、例えばストリーション(膜厚のムラ)を防いだり、現像性を向上させるために、適当な界面活性剤あるいはレベリング剤を添加することができる。このような界面活性剤あるいはレベリング剤としては、例えば、ポリオキシエチレンウラリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等があり、市販品としては、メガファックスF171、F173、R-08(大日本インキ化学工業株式会社製商品名)、フロラードFC430、FC431(住友スリーエム株式会社製商品名)、オルガノシロキサノポリマーKP341、KBM303、KBM403、KBM803(信越化学工業株式会社製商品名)等が挙げられる。

40

【0098】

[その他の成分：(g)溶剤]

本発明においてはこれらの成分を(g)溶剤に溶解し、一般にワニス(樹脂液)状にし

50

て使用する。かかる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン、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、2-メトキシエタノール、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アセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、テトラヒドロフランなどがあり、単独でも混合して用いても良い。

【0099】

[パターン硬化膜の製造方法]

次に、本発明のパターン硬化膜の製造方法について説明する。本発明によるパターン硬化膜の製造方法は、上述したポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成する感光性樹脂膜形成工程と、前記感光性樹脂膜を露光する露光工程と、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像してパターン化樹脂膜を得る現像工程と、および前記パターン化樹脂膜を加熱処理してパターン硬化膜を得る加熱硬化工程とを経て、所望の耐熱性高分子のパターン硬化膜を製造することができる。以下、各工程について説明する。

【0100】

(感光性樹脂膜形成工程)

ポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥して感光性樹脂膜を形成する工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体(例えば、 TiO_2 、 SiO_2 等)、窒化ケイ素などの支持基板上に、上述した感光性樹脂組成物を、スピンナーなどを用いて回転塗布する。その後、ホットプレート、オープンなどを用いて乾燥することにより、支持基板上に感光性樹脂組成物の被膜である感光性樹脂膜を形成する。

【0101】

(露光工程)

次に、露光工程では、支持基板上で被膜となった感光性樹脂組成物(感光性樹脂膜)に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射する。なお、所望により露光後の感光性樹脂膜を加熱する工程をさらに含んでも良い。

【0102】

(現像工程)

続いて、現像工程では、露光部を現像液で除去することによりパターン化樹脂膜が得られる。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、ケイ酸ナトリウム、アンモニア、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、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(TMAH)などのアルカリ水溶液が好ましいものとして挙げられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1~10重量%とすることが好ましい。さらに、上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.01~10重量部、より好ましくは0.1~5重量部の範囲で配合することができる。

【0103】

(加熱硬化工程)

次いで、加熱硬化工程では、例えば、種々の熱拡散炉、加熱炉や硬化炉を使用して、得られたパターン化樹脂膜に好ましくは150~450の加熱処理を施すことにより、耐熱性高分子のパターン(パターン硬化膜)になる。本発明においては、加熱処理を350以下、好ましくは150~300で行っても十分な膜特性を得ることができる。

【0104】

(マイクロ波硬化)

また、加熱処理には、熱拡散炉等に限らず、マイクロ波を用いることもできる。マイクロ波を、周波数を変化させながらパルス状に照射した場合は、定在波を防ぐことができ、基板面を均一に加熱することができる点で好ましい。さらに、基板として電子部品のよう

10

20

30

40

50

に金属配線を含む場合は、周波数を変化させながらマイクロ波をパルス状に照射すると、金属からの放電等の発生を防ぐことができ、電子部品を破壊から守ることができる点で好ましい。

【0105】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、照射するマイクロ波の周波数は0.5～20GHzの範囲であるが、実用的には1～10GHzの範囲が好ましく、さらに2～9GHzの範囲がより好ましい。

【0106】

照射するマイクロ波の周波数は連続的に変化させることが望ましいが、実際は周波数を階段状に変化させて照射する。その際、単一周波数のマイクロ波を照射する時間はできるだけ短い方が定在波や金属からの放電等が生じにくく、その時間は1ミリ秒以下が好ましく、100マイクロ秒以下が特に好ましい。

【0107】

照射するマイクロ波の出力は、装置の大きさや被加熱体の量によっても異なるが、概ね10～2000Wの範囲であり、実用上は100～1000Wがより好ましく、100～700Wがさらに好ましく、100～500Wが最も好ましい。出力が10W以下では被加熱体を短時間で加熱することが難しく、2000W以上では急激な温度上昇が起こりやすい。

【0108】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、照射するマイクロ波はパルス状にオン/オフさせることが好ましい。マイクロ波をパルス状に照射することにより、設定した加熱温度を保持することができ、また、ポリイミド薄膜や基材へのダメージを避けることができる点で好ましい。パルス状のマイクロ波を1回に照射する時間は、条件によって異なるが、概ね10秒以下である。

【0109】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において熱硬化させる時間は、残存溶剤や揮発成分の飛散が十分進行するまでの時間であるが、作業効率との兼ね合いから概ね5時間以下である。また、熱処理の雰囲気は、大気中、または窒素等の不活性雰囲気中いずれを選択することもできる。

【0110】

[半導体装置(電子部品)の製造工程]

次に、本発明によるポジ型感光性樹脂組成物を用いたパターンの製造方法の一例として、半導体装置(電子部品)の製造工程の一例を図面に基づいて説明する。図1～図5は、多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。これらの図1～図5において、回路素子(図示しない)を有するSi基板等の半導体基板1は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層3が形成されている。この半導体基板1上に、スピンコート法等で層間絶縁膜としてのポリイミド樹脂等の層間絶縁膜層4が形成される(図1)。

【0111】

次に、塩化ゴム系またはフェノールノボラック系の感光性樹脂層5が、前記層間絶縁膜層4上にスピンコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜層4が露出するように窓6Aが設けられる(図2)。前記窓6Aにより露出した層間絶縁膜層4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bが空けられている。次いで、窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光性樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光性樹脂層5が完全に除去される(図3)。

【0112】

さらに、公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電氣的接続が完全に行われる(図4)。3層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行い各層を形成することができる。

10

20

30

40

50

【0113】

次に、表面保護膜層8を形成する。図示の例では、この表面保護膜層8を、前記感光性樹脂組成物をスピコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後、アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、加熱して耐熱性高分子膜とする(図5)。この表面保護膜層8としての耐熱性高分子膜は、導体層7, 3を外部からの応力、線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、上記例において、表面保護膜層8だけでなく、層間絶縁膜層4を本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

【0114】

[電子部品]

次に、本発明による電子部品について説明する。本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、多層配線板の層間絶縁膜等の形成に使用することができる。本発明の半導体装置は、前記ポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。本発明による電子部品は、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて上記パターン硬化膜の製造方法によって形成されるパターン硬化膜を含む。また、電子部品としては、半導体装置や多層配線板、各種電子デバイス等を含む。

【実施例】

【0115】

以下、実施例および比較例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0116】

(実施例1~12)

実施例および後述する比較例において、合成したポリマーの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー法(GPC、装置は(株)日立製作所製、カラムは日立化成工業(株)製ゲルパック)を用いて、標準ポリスチレン換算により求めた。

【0117】

[合成例1] ポリベンゾオキサゾール前駆体((a)成分)の合成

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸15.48g(60mmol)、N-メチルピロリドン90gを仕込み、フラスコを5に冷却した後、塩化チオニル23.9g(120mmol)を滴下し、30分間反応させて、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン87.5gを仕込み、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP)18.30g(50mmol)を攪拌溶解した後、ピリジン9.48g(120mmol)を添加し、温度を0~5に保ちながら、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を30分間で滴下した後、30分間攪拌を続けた。溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、減圧乾燥してカルボキシル基末端のポリヒドロキシアミドを得た(以下、ポリマーIとする)。ポリマーIのGPC法標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は17,600、分散度は1.6であった。

【0118】

[合成例2] ポリベンゾオキサゾール前駆体((a)成分)の合成

攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸12.90g(50mmol)、N-メチルピロリドン75gを仕込み、フラスコを5に冷却した後、塩化チオニル19.9g(100mmol)を滴下し、30分間反応させて、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン105gを仕込み、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン2

10

20

30

40

50

2.0 g (60 mmol) と 5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物 3.28 g (20 mmol) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 7.9 g (100 mmol) を添加し、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を 30 分間で滴下した後、30 分間攪拌を続けた。得られた溶液を 3 リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で 3 回洗浄した後、減圧乾燥して二重結合を末端に持つポリヒドロキシアミドを得た (以下、ポリマー I I とする)。ポリマー I I の GPC 法標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は 22,800、分散度は 1.8 であった。

【0119】

[合成例 3] ポリベンゾオキサゾール前駆体 ((a) 成分) の合成

攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 12.90 g (50 mmol)、N - メチルピロリドン 75 g を仕込み、フラスコを 5 に冷却した後、塩化チオニル 19.9 g (100 mmol) を滴下し、30 分間反応させて、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、N - メチルピロリドン 105 g を仕込み、ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン 14.7 g (40 mmol) と m - アミノフェノール 2.16 g (20 mmol) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 7.9 g (100 mmol) を添加し、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を 30 分間で滴下した後、30 分間攪拌を続けた。得られた溶液を 3 リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で 3 回洗浄した後、減圧乾燥してフェノールを末端に持つポリヒドロキシアミドを得た (以下、ポリマー I I I とする)。ポリマー I I I の GPC 法標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は 15,600、分散度は 1.7 であった。

【0120】

[合成例 4] ポリイミド前駆体 ((a) 成分) の合成

攪拌機および温度計を備えた 0.2 リットルのフラスコ中に、3, 3', 4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (ODPA) 10 g (32 mmol) とイソプロピルアルコール 3.87 g (65 mmol) とを N - メチルピロリドン 45 g に溶解し、1, 8 - ジアザピシクロウンデセンを触媒量添加の後に、60 にて 2 時間加熱を行い、続いて室温下 (25) で 15 時間攪拌し、エステル化を行った。その後、氷冷下で塩化チオニルを 7.61 g (64 mmol) 加え、室温に戻し 2 時間反応を行い酸クロリドの溶液を得た。この溶液を酸クロ溶液 A と呼ぶ。

【0121】

次いで、攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、N - メチルピロリドン 40 g を仕込み、6FAP 10.25 g (28 mmol) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 5.06 g (64 mmol) を添加し、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、先に調製した酸クロ溶液 A を 30 分間で滴下した後、30 分間攪拌を続けた。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物を濾別して集め、減圧乾燥することによってカルボキシル基末端のポリアミド酸エステルを得た (以下、ポリマー I V とする)。ポリマー I V の重量平均分子量は 19,400、分散度は 2.2 であった。

【0122】

[合成例 5] ポリイミド前駆体 ((a) 成分) の合成

攪拌機および温度計を備えた 0.2 リットルのフラスコ中に、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) 6.54 g (30 mmol) とメチルアルコール 1.92 g (60 mmol) とを N - メチルピロリドン 20 g に溶解し、1, 8 - ジアザピシクロウンデセンを触媒量添加の後に、60 にて 2 時間加熱を行い、続いて室温下 (25) で 15 時間攪拌し、エステル化を行った。その後、氷冷下で塩化チオニルを 7.25 g (61 mmol) 加え、室温に戻し 2 時間反応を行い酸クロリドの溶液を得た。この溶液を酸クロ溶液 B と呼ぶ。

【0123】

次いで、攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、N - メチルピロリド

10

20

30

40

50

ン 12.3 g を仕込み、2,2'-ジメチルベンジジン (DMA P) 5.73 g (27 mmol) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 4.82 g (61 mmol) を添加し、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、先に調製した酸クロ溶液 B を 30 分間で滴下した後、30 分間攪拌を続けた。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物を濾別して集め、減圧乾燥することによってカルボキシル基末端のポリアミド酸エステルを得た。(以下、ポリマー V とする)。ポリマー V の重量平均分子量は 32,800、分散度は 2.5 であった。

【0124】

[合成例 6] ポリイミド前駆体 ((a) 成分) の合成

攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン 40 g を仕込み、DMA P 7.64 g (36 mmol) と、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物 1.31 g (8 mmol) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 5.06 g (64 mmol) を添加し、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、先と同様に調製した酸クロ溶液 B (PMDA 32 mmol 相当) を 30 分間で滴下した後、30 分間攪拌を続けた。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物を濾別して集め、減圧乾燥することによって二重結合を末端に持つポリアミド酸エステルを得た(以下、ポリマー VI とする)。ポリマー VI の重量平均分子量は 31,400、分散度は 2.1 であった。

10

【0125】

[合成例 7] ポリイミド前駆体 ((a) 成分) の合成

攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン 40 g を仕込み、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン (TFDB) 12.81 g (40 mmol) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 6.01 g (76 mmol) を添加し、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、先と同様に調製した酸クロ溶液 B (PMDA 38 mmol 相当) を 30 分間で滴下した後、30 分間攪拌を続けた。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物を濾別して集め、減圧乾燥することによってアミノ基を末端に持つポリアミド酸エステルを得た(以下、ポリマー VII とする)。ポリマー VII の重量平均分子量は 29,100、分散度は 1.7 であった。

20

【0126】

[合成例 8] ポリイミド前駆体 ((a) 成分) の合成

攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン 40 g を仕込み、TFDB 11.53 g (36 mmol)、m-アミノフェノール 0.43 g (4 mmol) を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 6.01 g (76 mmol) を添加し、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、先と同様に調製した酸クロ溶液 B (PMDA 38 mmol 相当) を 30 分間で滴下した後、30 分間攪拌を続けた。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物を濾別して集め、減圧乾燥することによってフェノールを末端に持つポリアミド酸エステルを得た(以下、ポリマー VIII とする)。ポリマー VIII の重量平均分子量は 31,100、分散度は 1.8 であった。

30

【0127】

[感光特性評価]

表 1 に配合した (a) ~ (c) 成分を示す。表記として、(a) 成分の重量の総和が 100 重量部となるよう、(a) 成分として複数選択したポリマーを重量部単位で示した。また (b) 成分、(c) 成分、および有機溶媒を、(a) 成分 100 重量部に対する重量部として示した。有機溶媒としては、N-メチルピロリドン (NMP) を用いた。表 1 中、() 内にはポリマー総量 100 重量部に対する添加量を重量部で示した。

40

【0128】

【表 1】

(表1)

実施例	(a)成分		(b)成分	(c)成分	(g)溶剤
	ポリマーI (50)	ポリマーVII (50)			
実施例 1	ポリマーI (50)	ポリマーVII (50)	B1(10)	なし	NMP(180)
実施例 2	ポリマーI (50)	ポリマーVII (50)	B1(10)	C2(10)	NMP(180)
実施例 3	ポリマーIV (50)	ポリマーVII (50)	B2(10)	なし	NMP(180)
実施例 4	ポリマーI (50)	ポリマーV (50)	B2(10)	C1(10)	NMP(180)
実施例 5	ポリマーIII (50)	ポリマーVIII (50)	B1(10)	C3(10)	NMP(180)
実施例 6	ポリマーIII (50)	ポリマーVIII (50)	B1(10)	C4(10)	NMP(180)
実施例 7	ポリマーIII (50)	ポリマーVIII (50)	B2(10)	C5(10)	NMP(180)
実施例 8	ポリマーII (50)	ポリマーVI (50)	B2(10)	なし	NMP(180)
実施例 9	ポリマーII (50)	ポリマーVI (50)	B1(10)	C6(10)	NMP(180)
実施例 10	ポリマーII (50)	ポリマーVI (50)	B2(10)	C7(10)	NMP(180)
実施例 11	ポリマーIII (50)	ポリマーVIII (50)	B1(10)	C2(20)	NMP(180)
実施例 12	ポリマーIII (50)	ポリマーVIII (50)	B1(10)	C4(25)	NMP(180)

10

20

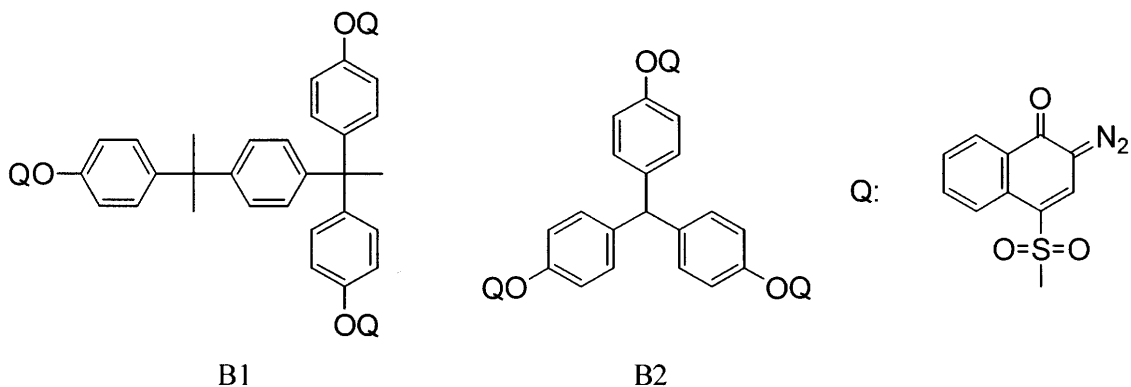
【0129】

上記(表1)中、(b)成分として用いたB1、B2、(c)成分として用いたC1~C7は、下記の[化9]および[化10]に示す化合物である。

30

【0130】

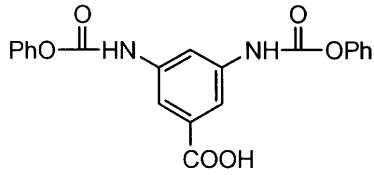
【化9】



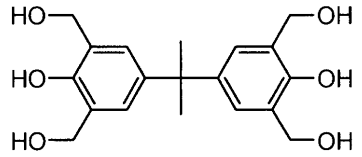
40

【0131】

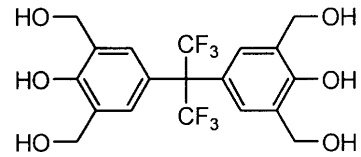
【化 1 0】



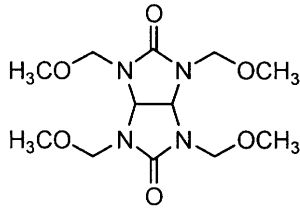
C1



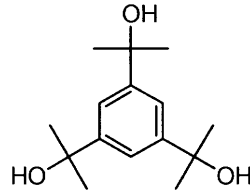
C2



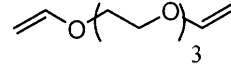
C3



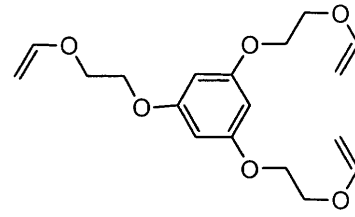
C4



C5



C6



C7

10

【 0 1 3 2】

20

前記溶液をシリコンウエハ上にスピコートして、乾燥膜厚 7 ~ 12 μm の塗膜を形成し、そののち干渉フィルターを介して、超高圧水銀灯を用いて 100 ~ 1000 mJ / cm² の i 線露光を行った。露光後、120 で3分間加熱し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の 2 . 3 8 重量 % 水溶液にて露光部のシリコンウエハが露出するまで現像した後、水でリンスし残膜率 (現像前後の膜厚の比) 80 % 以上が得られるパターン形成に必要な最小露光量 (感度) と解像度を求めた。その結果を下記 (表 2) にまとめて示した。

【 0 1 3 3】

【表 2】

(表2)

30

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
実施例 1	500	7
実施例 2	470	6
実施例 3	470	7
実施例 4	540	7
実施例 5	450	5
実施例 6	450	6
実施例 7	470	5
実施例 8	500	7
実施例 9	490	7
実施例 10	490	6
実施例 11	430	7
実施例 12	480	7

40

【 0 1 3 4】

続いて、前記溶液をシリコンウエハ上にスピコートして、120 で3分間加熱し、膜厚 15 μm の塗膜を形成した。

【 0 1 3 5】

50

その後、前記塗膜をイナートガスオーブン中、窒素雰囲気下、150 で30分加熱した後、さらに320 で1時間加熱して硬化膜を得た。次に、得られた膜をシリコン基板ごとフッ酸水溶液に浸漬し、基板から硬化膜を剥離し、水洗、乾燥した後、ガラス転移点(Tg)、熱膨張係数(CTE)、破断伸び、弾性率(引っ張り試験機で測定)を測定した。これらの結果を下記(表3)に示した。

【0136】

【表3】

(表3)

	Tg(°C)	CTE (ppm/K)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)
実施例 1	296	28	19	3.3
実施例 2	303	27	27	3.2
実施例 3	315	23	23	4.4
実施例 4	299	33	26	3.9
実施例 5	308	29	21	3.1
実施例 6	314	31	27	3.5
実施例 7	306	30	18	3.0
実施例 8	301	32	19	3.3
実施例 9	307	30	25	3.2
実施例 10	311	30	25	3.2
実施例 11	306	32	20	3.3
実施例 12	325	35	28	3.7

10

20

【0137】

(比較例1~5)

下記(表4)に示した所定量にて配合し、その後の処理を前記実施例と同様にして、得られた硬化膜の評価を行った。

【0138】

【表4】

(表4)

	(a)成分		(b)成分	(c)成分	(g)溶剤
比較例 1	ポリマーI (100)		B1(10)	なし	NMP(180)
比較例 2	ポリマーI (50)	ポリマーVII (50)	なし	C2(10)	NMP(180)
比較例 3	ポリマーIV (100)		B2(10)	なし	NMP(180)
比較例 4	ポリマーV (100)		B2(10)	C1(10)	NMP(180)
比較例 5	ポリマーVII (100)		B1(10)	C2(10)	NMP(180)

40

【0139】

上記(表4)中、()内はポリマー総量100重量部に対する添加量を重量部で示した。(表4)中、(b)成分として用いたB1、B2、(c)成分として用いたC1、C2は、上記[化9]および[化10]に示す構造の化合物である。

【0140】

50

次に、実施例と同様に、前記溶液をシリコンウエハ上にスピンコートし、露光、現像後、水でリンスし残膜率（現像前後の膜厚の比）80%以上が得られるパターン形成に必要な最小露光量（感度）と解像度を求めた。その結果を下記（表5）にまとめて示した。

【0141】

【表5】

（表5）

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)
比較例 1	360	5
比較例 2	露光部、未露光部とも現像時に溶解せず、パターンは得られなかった。	
比較例 3	420	5
比較例 4	ポリマー (a)成分が現像液に溶解せず、パターンは得られなかった。	
比較例 5		

10

【0142】

比較例2の場合は(b)成分が添加されておらず、露光部の光反応が起こらずパターン形成はされなかった。比較例4、5の場合は、露光部において(b)成分は反応しているが、用いた(a)成分がアルカリ性の現像液に対して溶解しなかったため、露光部は溶解せず、結果、パターン形成はされなかった。

20

【0143】

また、比較例1～5の硬化膜特性を実施例と同様にして測定した。結果を表6に示した。

【0144】

【表6】

（表6）

	Tg(°C)	CTE (ppm/K)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)
比較例 1	285	58	8	2.1
比較例 2	299	27	22	3.2
比較例 3	288	45	5	3.2
比較例 4	324	26	9	4.5
比較例 5	341	16	12	5.9

30

【0145】

比較例1、3は感光特性は実施例に比べ遜色なく良好であったが、硬化膜特性では実施例に比べ大きく劣る。反対に比較例2、4、5はパターン形成できなかったが、硬化膜特性では良好であった。以上のように、比較例では感光特性と硬化膜特性を両立することは出来なかった。

40

【産業上の利用可能性】

【0146】

以上のように、本発明にかかるポジ型感光性樹脂組成物は、感度、解像度に優れたパターン形成が可能となる。また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物をパターン形成に優れる上、加熱硬化した膜は、耐熱性に優れ、かつ低熱膨張性や高弾性、低弾性など任意の特性を具備することが出来る。また、本発明のパターン硬化膜の製造方法によれば、前記ポジ型感光性樹脂組成物の使用により、感度、解像度および耐熱性に優れ、良好な形状のパターン硬化膜が得られる。さらに、本発明の電子部品は、良好な形状と特性のパターン硬化

50

膜を有することにより、信頼性が高い。従って、本発明は、電子デバイス等の電子部品に有用である。

【図面の簡単な説明】

【0147】

【図1】本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【図2】本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【図3】本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【図4】本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【図5】本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【符号の説明】

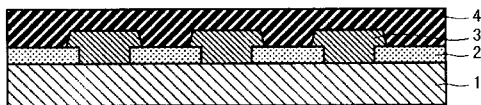
【0148】

- 1 半導体基板
- 2 保護膜
- 3 第1導体層
- 4 層間絶縁膜層
- 5 感光樹脂層
- 6 A、6 B、6 C、6 D 窓
- 7 第2導体層
- 8 表面保護膜層

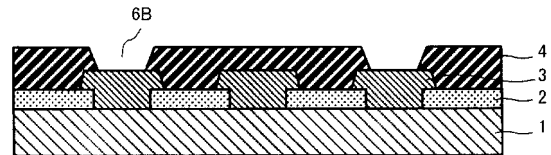
10

20

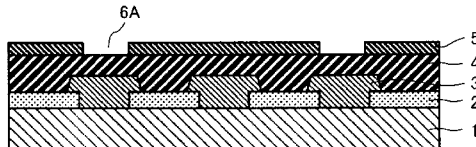
【図1】



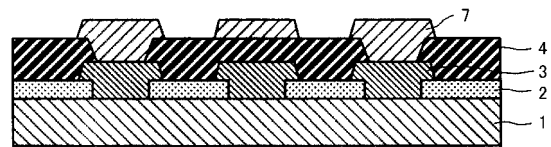
【図3】



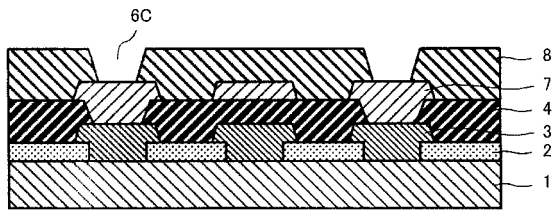
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H096 AA25 AA27 BA10 BA20 EA02 GA08 HA01 JA04