

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4317869号
(P4317869)

(45) 発行日 平成21年8月19日 (2009. 8. 19)

(24) 登録日 平成21年5月29日 (2009. 5. 29)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/023 (2006. 01)

G O 3 F 7/023 5 O 1

G O 3 F 7/075 (2006. 01)

G O 3 F 7/023

G O 3 F 7/40 (2006. 01)

G O 3 F 7/075 5 O 1

H O 1 L 21/027 (2006. 01)

G O 3 F 7/40 5 O 1

H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 17 (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2006-509067 (P2006-509067)
 (86) (22) 出願日 平成16年3月4日 (2004. 3. 4)
 (65) 公表番号 特表2007-525687 (P2007-525687A)
 (43) 公表日 平成19年9月6日 (2007. 9. 6)
 (86) 国際出願番号 PCT/US2004/006544
 (87) 国際公開番号 W02004/081663
 (87) 国際公開日 平成16年9月23日 (2004. 9. 23)
 審査請求日 平成18年4月5日 (2006. 4. 5)
 (31) 優先権主張番号 60/453, 870
 (32) 優先日 平成15年3月11日 (2003. 3. 11)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 60/491, 210
 (32) 優先日 平成15年7月30日 (2003. 7. 30)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 305037086
 フジフィルム・エレクトロニック・マテリ
 アルズ・ユーエスエイ・インコーポレイテ
 ッド
 アメリカ合衆国ロードアイランド州028
 52. ノースキングスタウン. サーキット
 ドライブ80
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100105290
 弁理士 三輪 昭次

最終頁に続く

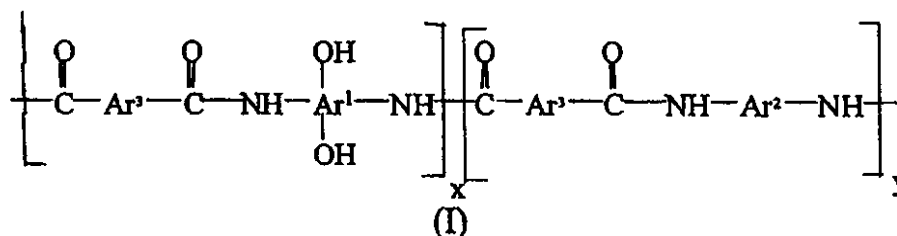
(54) 【発明の名称】 新規な感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 構造 (I) :

【化 1】

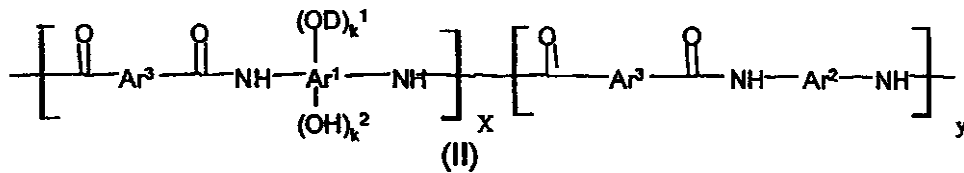


(式中、 Ar^1 は4価の芳香族基、4価の複素環式基、およびこれらの混在するものからなる群から選択され； Ar^2 は珪素を含んでよい2価の芳香族基、2価の複素環式基、2価の脂環式基もしくは2価の脂肪族基、およびこれらの混在するものからなる群から選択され； Ar^3 は2価の芳香族基、2価の脂肪族基、2価の複素環式基、およびこれらの混在するものからなる群から選択され； x は10～1000であり； y は0～900である)

を有する少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー；

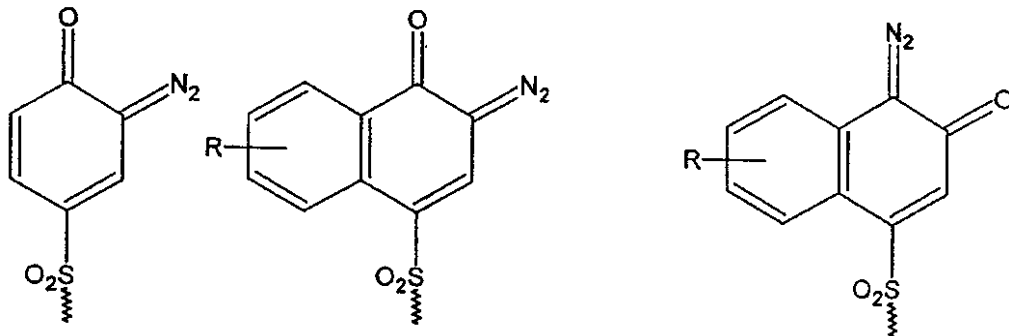
(b) 構造 (II) :

【化 2】



〔式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 x および y は上記に規定したとおりであり； D は以下の部分構造：

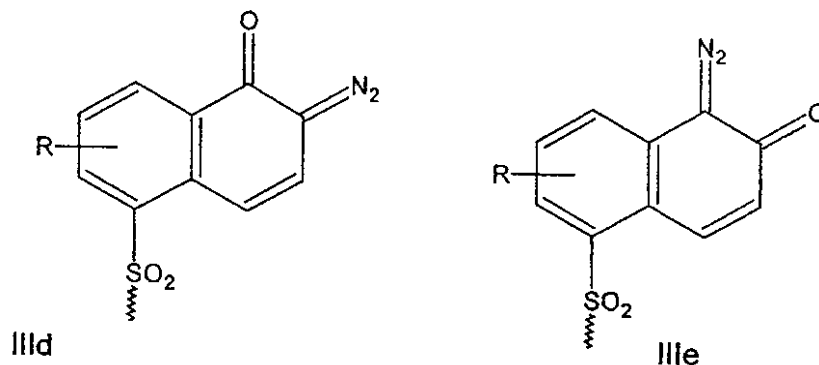
【化 3】



IIIa

IIIb

IIIc



IIId

IIIE

（式中、 R は H 、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基および $C_5 \sim C_7$ のシクロアルキル基からなる群から選択される）
 の1つからなる基から選択され； k^1 は0.5までの任意の正值であることができ、 k^2 は1.5～2の任意の値であることができ、ただし $(k^1 + k^2)$ は2であり、
 および、ここで、前駆体ポリマー（I）および（II）において $x + y$ が1000より小さく、

および、ここで、前駆体ポリマー（II）に対する前駆体ポリマー（I）の量の比が35：65～65：35である]

を有する少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー；

（c）少なくとも1つの感光剤；および

（d）少なくとも1つの溶媒

を含有するポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

x が10～300であり、 y が0～250である、請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 3】

xが10～50であり、yが0～5である請求項2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項4】

k¹が0.01～0.4である、請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項5】

k¹が0.01～0.05である、請求項4に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項6】

組成物が接着促進剤を追加的に含有する、請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

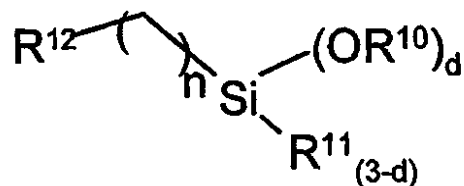
【請求項7】

組成物がアミノシランを含む接着促進剤を追加的に含有する、請求項6に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項8】

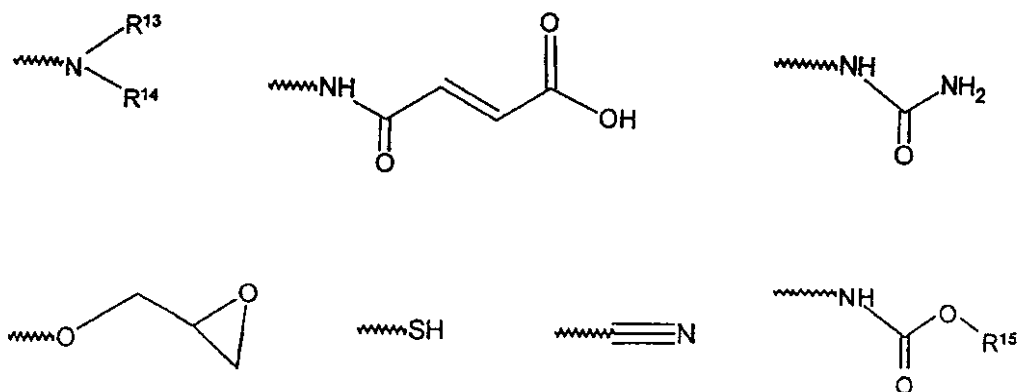
組成物が、式：

【化4】



〔式中、各々のR¹⁰はC₁～C₄のアルキル基およびC₅～C₇のシクロアルキル基からなる群から独立に選択され；各々のR¹¹はC₁～C₄のアルキル基、C₁～C₄のアルコキシ基、およびC₅～C₇のシクロアルキル基からなる群から独立に選択され；dは0～3の整数であり、nは1～6の整数であり、R¹²は以下の部分構造：

【化5】



〔式中、各々のR¹³およびR¹⁴はC₁～C₄のアルキル基およびC₅～C₇のシクロアルキル基からなる群から独立に選択され；R¹⁵はC₁～C₄のアルキル基およびC₅～C₇のシクロアルキル基からなる群から選択される〕

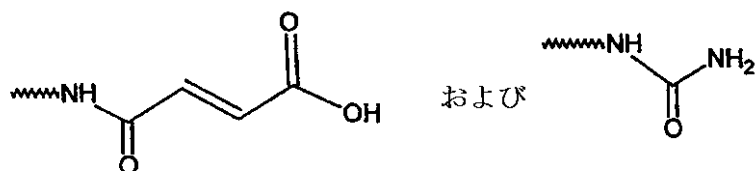
からなる群から選択される]

の接着促進剤を追加的に含有する、請求項6に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項9】

R¹²が

【化6】



10

20

30

40

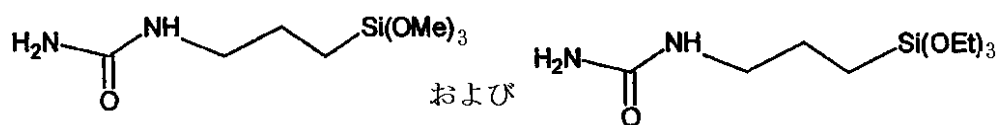
50

からなる群から選択される部分構造である、請求項 8 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 10】

接着促進剤が

【化 7】



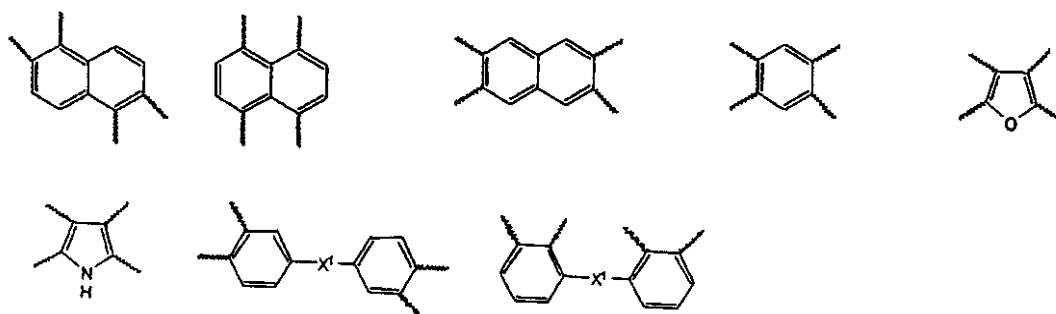
からなる群から選択される、請求項 8 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

10

【請求項 11】

A r¹が

【化 8】



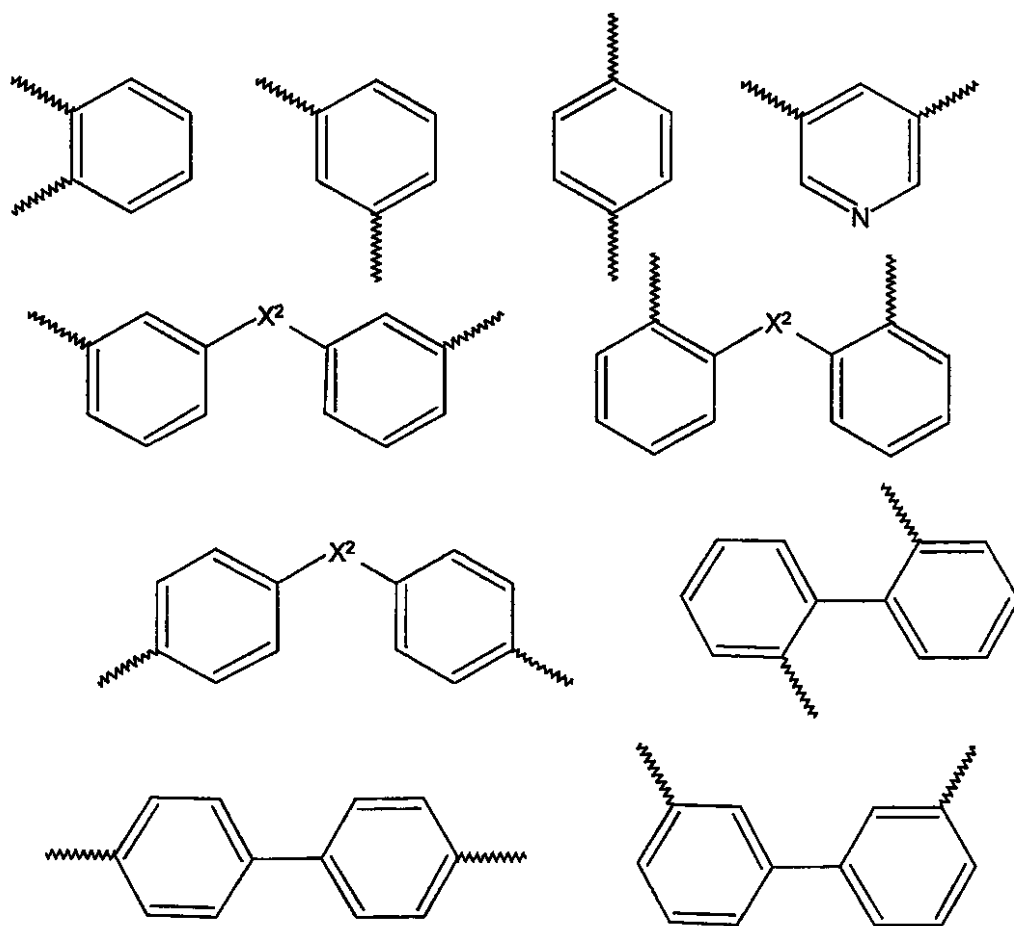
20

[式中、X¹は-O-、-S-、-C(CF₃)₂-、-CH₂-、-SO₂-、-NHCO-および-SiR¹₂-からなる群から選択され、各々のR¹はC₁~C₇の線状もしくは分枝状のアルキル基およびC₅~C₈のシクロアルキル基からなる群から独立に選択される]からなる群から選択される部分構造である、請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 12】

A r³が

【化 9】



10

20

[式中、 X^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-NHCO-$ である]

からなる群から選択される部分構造である、請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

30

【請求項 1 3】

Ar^1 が、2,2-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、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、4,6-ジアミノレゾルシノール、および2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンからなる群から選択される反応剤から誘導される部分構造であり、また Ar^3 が、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、イソフタロイルジクロライド、フタロイルジクロライド、テレフタロイルジクロライド、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロライド、ジメチルイソフタレート、ジメチルフタレート、ジメチルターフタレート、ジエチルイソフタレート、ジエチルフタレート、ジエチルターフタレートおよびこれらの混合物からなる群から選択される反応剤から誘導される部分構造である、請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

40

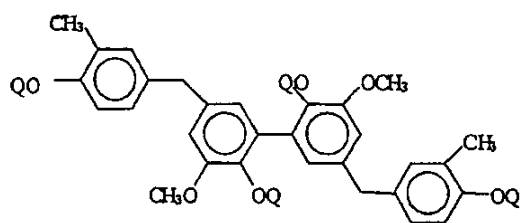
【請求項 1 4】

Dが、Rは水素、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基および $C_5 \sim C_7$ のシクロアルキル基からなる群から選択されるとした構造III b およびIII d からなる群から選択される、請求項 1 3 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

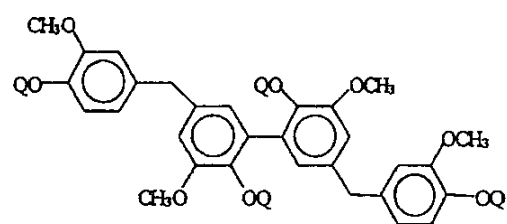
【請求項 1 5】

少なくとも 1 つの感光剤が

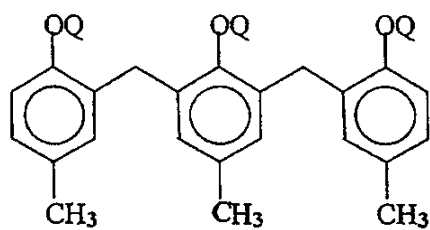
【化 10】



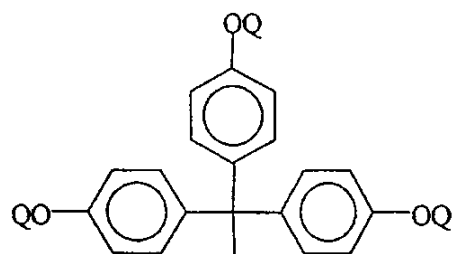
VII-a



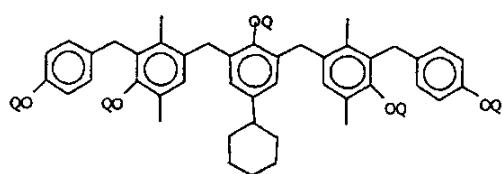
VII-b



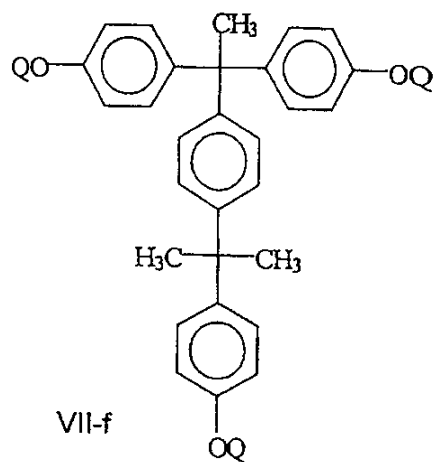
VII-c



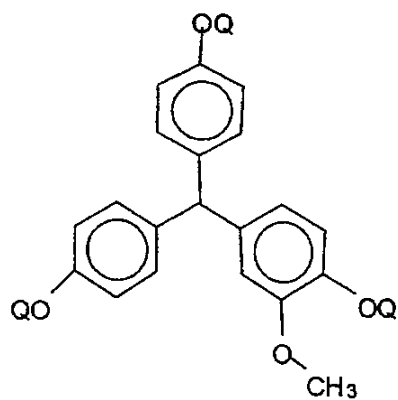
VII-d



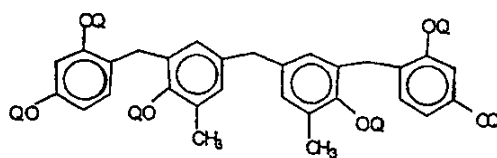
VII-e



VII-f



VII-g



VII-h

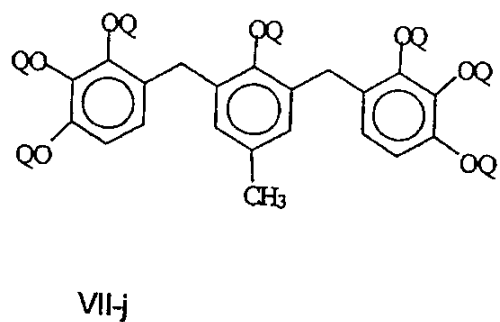
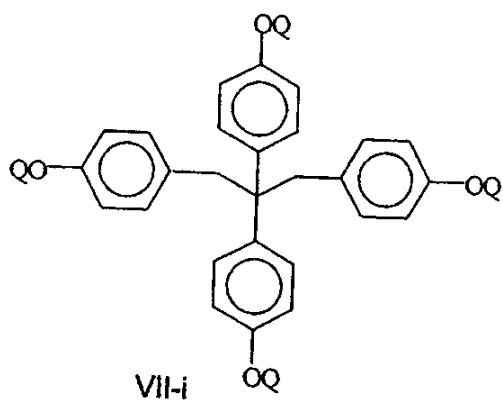
10

20

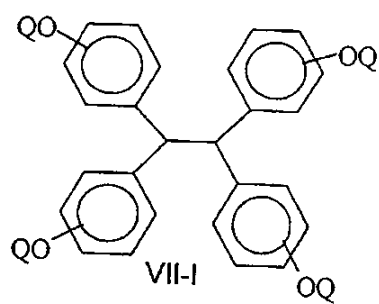
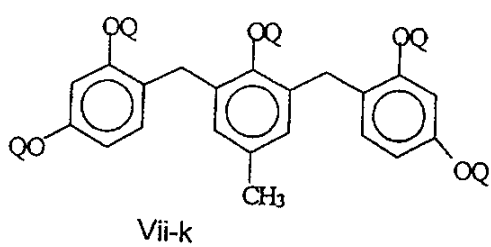
30

40

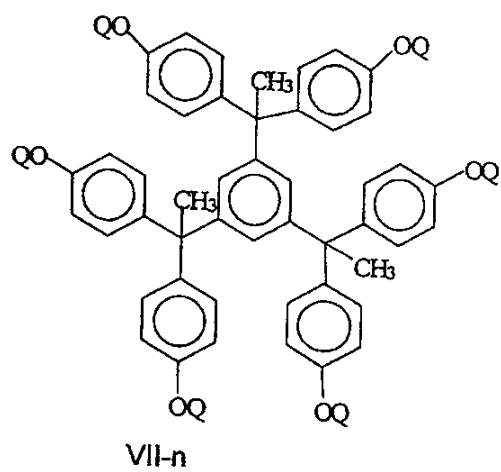
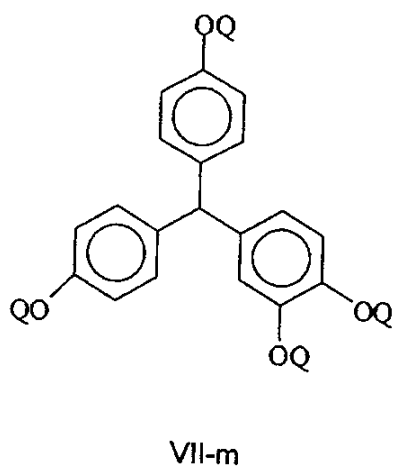
【化 1 1】



10



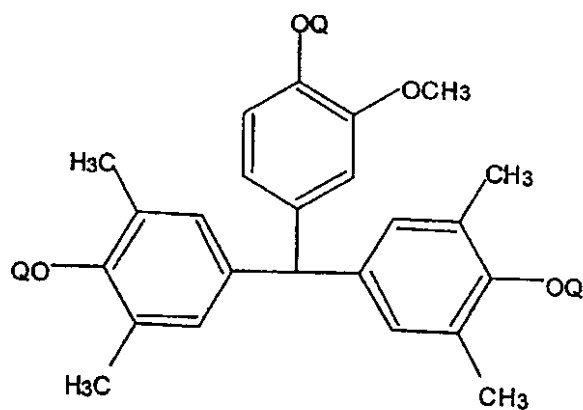
20



30

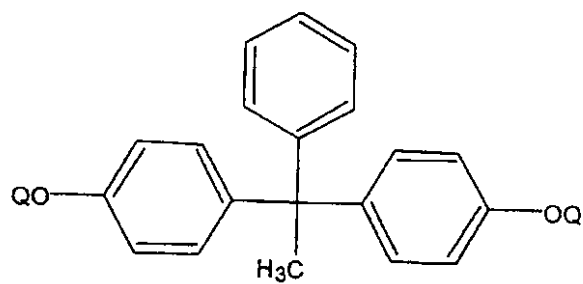
40

【化 1 2】



10

VII-o



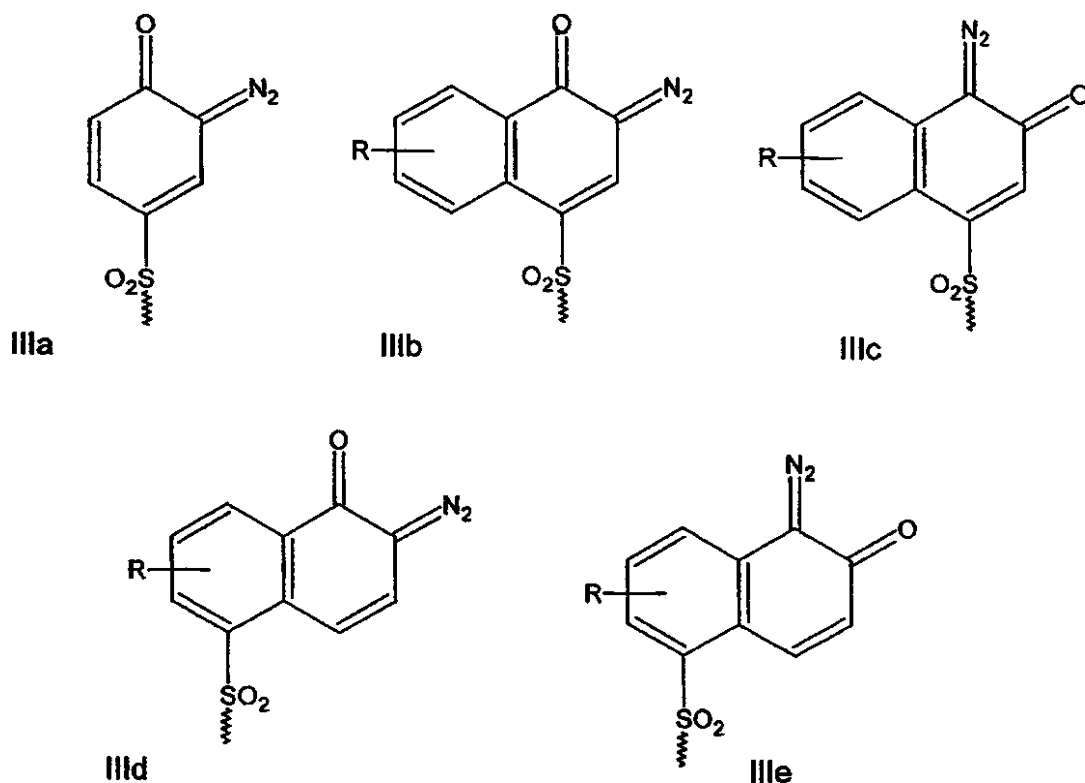
20

VII-p

(式中、QはHまたはDであるが、ただし各化合物において少なくとも1つのQはHでなく、またDは以下の部分構造：

30

【化 1 3】



10

20

(式中、RはH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基および $C_5 \sim C_7$ のシクロアルキル基からなる群から選択される)

の1つからなる基から選択される)

からなる群から選択される、請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項16】

(a) 請求項1～15のいずれか1項に記載のポジ型感光性組成物を好適な基板上にコーティングすることによりコートされた基板をつくり；

30

(b) コートされた基板をプリベークし；

(c) コートされプリベークされた基板を化学線に暴露し；

(d) コートされ暴露された基板を水性現像液で現像することによりコートされた基板上に未硬化レリーフ画像を形成し；そして

(e) コートされ現像された基板を高められた温度でベークすることによりレリーフ画像を硬化する

段階を包含する、基板上にレリーフパターンを形成する方法。

【請求項17】

請求項16に記載の方法によって作成されるパターン化された画像を有する基板。

【発明の詳細な説明】

40

【技術分野】

【0001】

本発明はポジ感光性樹脂組成物に関する。より詳しくは本発明は、マイクロエレクトロニクス分野での応用に好適なポジ型の、水性塩基で現像可能な感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)前駆体組成物、この感光性組成物に関する使用方法、およびこの使用方法によって製造される電子部品に関する。

【背景技術】

【0002】

マイクロエレクトロニクスの応用において、高温抵抗を示すポリマーは一般に周知である。このようなポリマーの前駆体、例えばポリイミドおよびポリベンゾオキサゾールは、

50

好適な添加剤によって光反応性にされうる。そのような前駆体は高温への暴露のような既知の技術によって所望のポリマーに転化される。ポリマー前駆体は高度に耐熱性のポリマーの保護層、絶縁層、およびレリーフ構造をつくるために使用される。

【0003】

慣用のポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール（PBO）は、アルカリ可溶性のPBO前駆体および米国特許第4,371,685号に示されるジアゾキノン光活性化化合物を含有する。ジアゾキノン化合物は水性塩基中へのPBO前駆体の可溶性を阻害する。露光の後、ジアゾキノン化合物は光分解を行い、そしてインデンカルボン酸へと転化し、これがPBO前駆体の水性塩基の溶解性を増強する。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂組成物に関する応用では、5ミクロンを越えるフィルム厚さが典型的に必要とされる。結果として感光性組成物による吸光度は典型的に極めて大きく、この結果、より大きい露光が必要となり（この結果製造での処理量がより小さくなる）、また画像の鋭さの劣化が生じる。光活性化剤は感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂組成物の吸光度を上昇させる主要な化学種の1つである。光活性化剤の量が減少することによる吸光度の低下は典型的に、画像の鋭さの低下および露光されていないフィルムの厚さの減少量の増加を生じる。本発明者は、本発明に従って製造されるポジ型感光性処方物は先行技術に比較して、処方物から製造されるフィルムの吸光度を、露光されていないフィルムの溶解に実質的に影響することなく、低下させることを驚くべきことに見いだした。従って本発明によって製造されるポジ感光性処方物では、i線およびg線の放射線に暴露される時にフォトスピードが改善される一方、高度のコントラストが維持される。

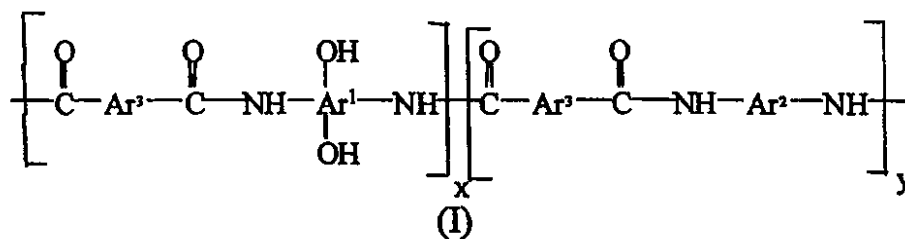
【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、

(a) 構造 (I) :

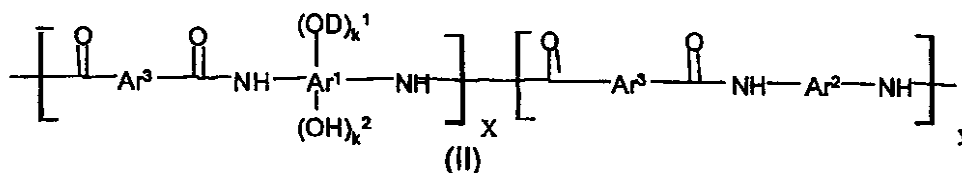
【化1】



(式中、 Ar^1 は4価の芳香族基、4価の複素環式基、またはこれらの混在するものであり； Ar^2 は珪素を含んでよい2価の芳香族基、2価の複素環式基、2価の脂環式基もしくは2価の脂肪族基、またはこれらの混在するものであり； Ar^3 は2価の芳香族基もしくは2価の脂肪族基、2価の複素環式基、またはこれらの混在するものであり；xは約10～約1000であり；yは0～約900である)を有する少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー；

(b) 構造 (II) :

【化2】



10

20

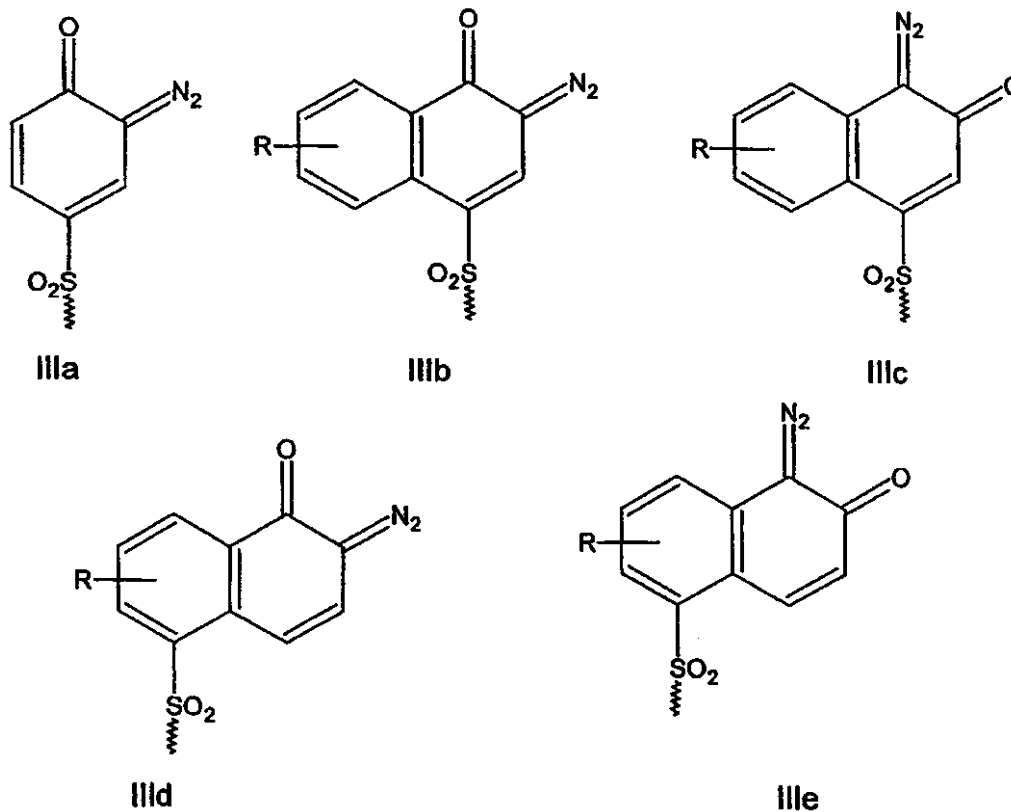
30

40

50

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 x および y は上記に規定したとおりであり；Dは以下の部分構造：

【化3】



(式中、RはH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基または $C_5 \sim C_7$ のシクロアルキル基であり； k^1 は約0.5までの任意の正値であることができ、 k^2 は約1.5～約2の任意の値であることができ、ただし $(k^1 + k^2)$ は2である)の1つである)

を有する少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー；

(c) 少なくとも1つの感光剤；および

(d) 少なくとも1つの溶媒

を含有するポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【0006】

本発明は感光性組成物を使用することによりレリーフパターンおよび電子部品をつくる方法、そして得られるレリーフパターンおよび電子部品もまた提供する。この方法は、

(a) 構造(I)を有する少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー、構造(II)を有する少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー、少なくとも1つの感光剤および少なくとも1つの溶媒を含有するポジ型感光性組成物を好適な基板上にコートすることによりコートされた基板をつくり；

(b) コートされた基板をプリバークし；

(c) コートされプリバークされた基板を化学線に暴露し；

(d) コートされ暴露された基板を水性現像液で現像することによりコートされた基板上に未硬化レリーフ画像を形成し；そして

(e) コートされ現像された基板を高められた温度でベーキングすることによりレリーフ画像を硬化する

段階を包含する。

【0007】

図面は本発明の組成物および比較用の組成物についてのコントラスト曲線を示す。

【0008】

10

20

30

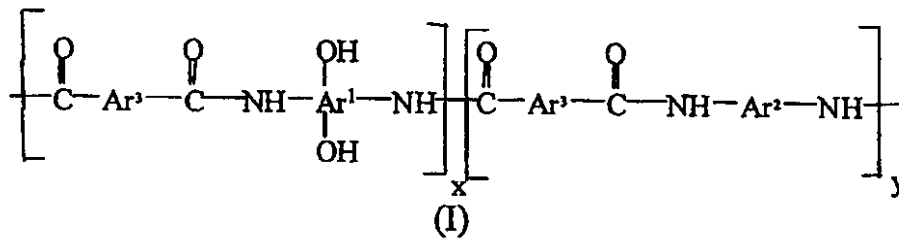
40

50

本発明は、

(a) 構造 (I) :

【化 4】

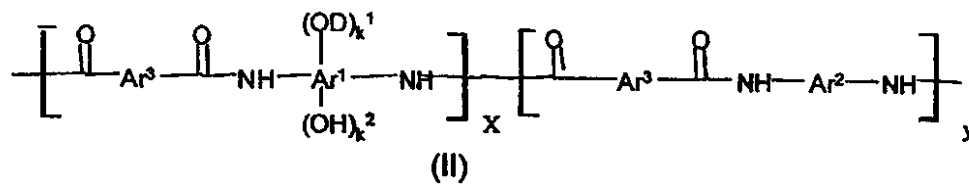


10

(式中、 Ar^1 は4価の芳香族基、4価の複素環式基、またはこれらの混在するものであり； Ar^2 は珪素を含んでよい2価の芳香族基、2価の複素環式基、2価の脂環式基もしくは2価の脂肪族基、またはこれらの混在するものであり； Ar^3 は2価の芳香族基もしくは2価の脂肪族基、2価の複素環式基、またはこれらの混在するものであり； x は約10～約1000であり； y は0～約900である)を有する少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー；

(b) 構造 (II) :

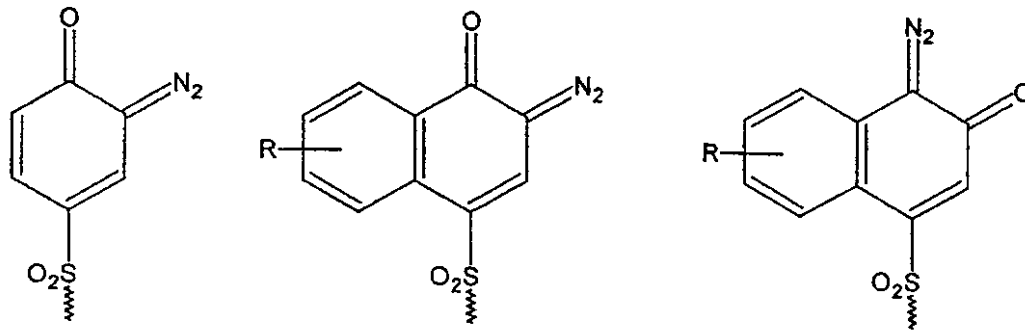
【化 5】



20

[式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 x および y は上記に規定したとおりであり； D は以下の部分構造III a～e：

【化 6】

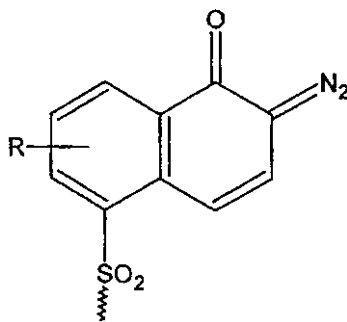


10

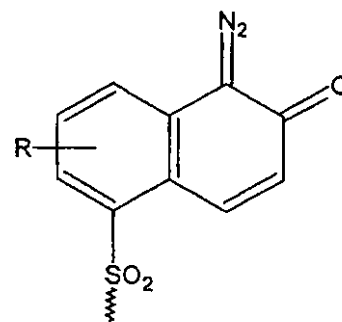
IIIa

IIIb

IIIc



IIId



IIle

20

(式中、RはH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基または $C_5 \sim C_7$ のシクロアルキル基であり； k^1 は約0.5までの任意の正值であることができ、 k^2 は約1.5～約2の任意の値であることができ、ただし($k^1 + k^2$)は2であり、また k^1 は0でない)の1つである]

30

を有する少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー；

(c) 少なくとも1つの感光剤；および

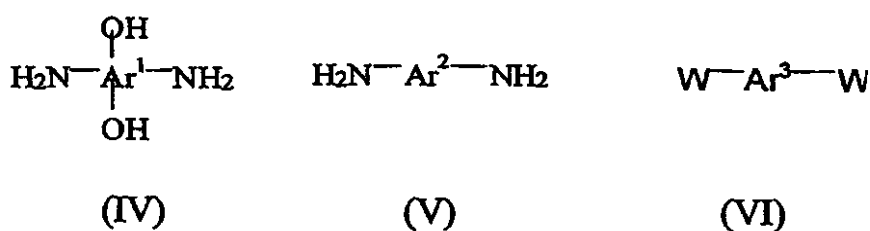
(d) 少なくとも1つの溶媒

を含有するポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【0009】

構造Iのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーは、構造(IV) (V) および(VI)を有するモノマー

【化 7】



40

(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 x 、および y はすでに規定したとおりであり、またWは $C(O)Cl$ 、 $COOH$ または $C(O)OR^9$ であり、ここで R^9 は $C_1 \sim C_4$ のアルキル基または $C_5 \sim C_7$ のシクロアルキル基である)

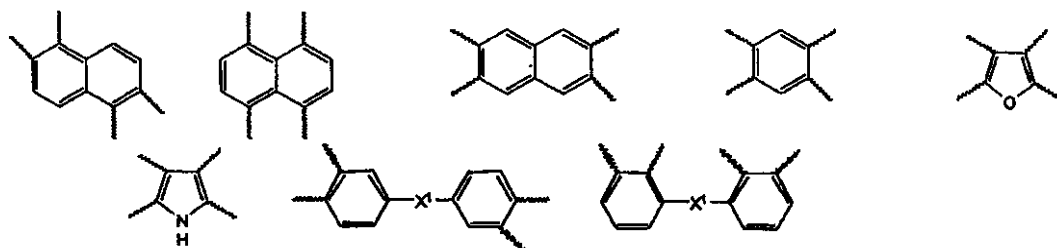
の、塩基の存在での反応によって合成することができる。

【0010】

50

構造(IV)において、 $A r^1$ は4価の芳香族基、4価の複素環式基、またはこれらの混在するものである。 $A r^1$ の例には、

【化8】



10

(式中、 X^1 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-NHCO-$ または $-SiR^1_2-$ であり、また各々の R^1 は独立に $C_1 \sim C_7$ の線状もしくは分枝状のアルキル基または $C_5 \sim C_8$ のシクロアルキル基である)

があるが、これらに限定されない。 R^1 の例には、 $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $n-C_3H_7$ 、 $i-C_3H_7$ 、 $n-C_4H_9$ 、 $t-C_4H_9$ 、およびシクロヘキシルがあるが、これらに限定されない。

【0011】

$A r^1$ を含む構造(IV)を有するモノマーの例には、2,2-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、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、4,6-ジアミノレゾルシノール、および2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンがあるが、これらに限定されない。構造IVのモノマー中の2つのヒドロキシ基と2つのアミノ基の置換パターンは、ベンゾオキサゾール環を生成することができるように各々のアミノ基がヒドロキシル基とオルトの関係をもつかぎり、任意の可能な置換パターンであってよい。さらにまた、構造Iのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーは、構造IVによって示される2つまたはそれ以上のモノマーの混合物を使用して合成されることができる。

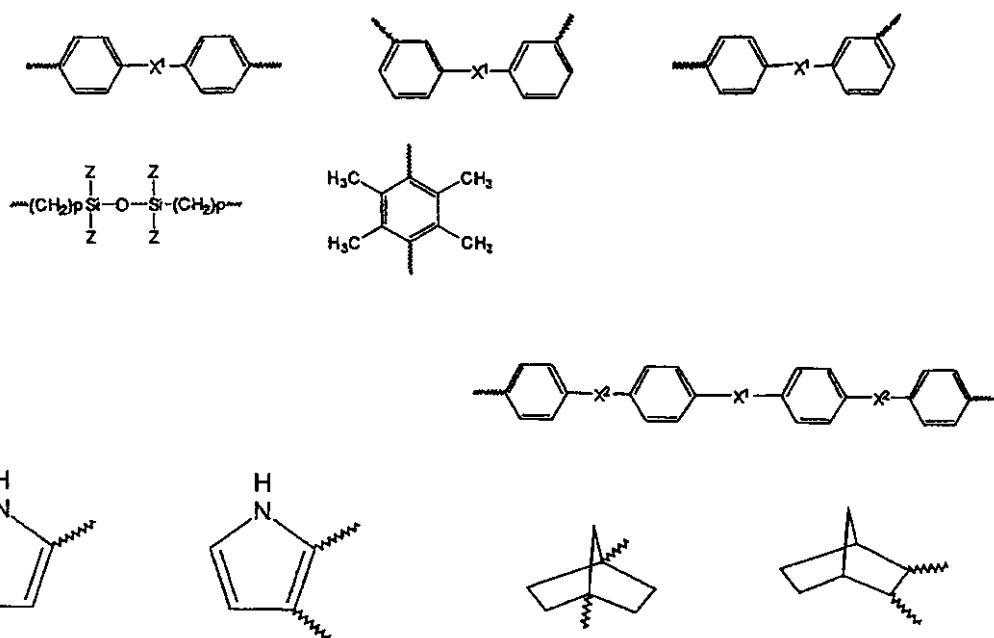
20

【0012】

構造(V)で $A r^2$ は珪素を含んでよい2価の芳香族基、2価の複素環式基、2価の脂環式基または2価の脂肪族基である。 $A r^2$ の例には、

30

【化9】



40

(式中、 X^1 は前記に規定したとおりであり、 X^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、

50

—CH₂—、—SO₂—、または—NHCOであり、またZはHまたはC₁～C₈の線状、分枝状もしくは環状のアルキル基であり、またpは1～6の整数である)

があるが、これらに限定されない。好適なZ基の例には、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、n-ブチル、sec-ブチル、t-ブチル、n-オクチル、シクロペンチル、シクロヘキシルおよびシクロオクチルがあるがこれらに限定されない。

【0013】

Ar²を含む構造(V)を有するモノマーの例には、5(6)-アミノ-1-(4-アミノフェニル)-1,3,3-トリメチルインダン(DAPI)、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノ-1,1'-ビフェニル、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、2,4-トリレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、3,4'-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ホン、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルケトン、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、3,4'-ジアミノジフェニルケトン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(γ-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、2,3,5,6-テトラメチル-p-フェニレンジアミン、m-キシリレンジアミン、p-キシリレンジアミン、メチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、3-メトキシヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、2,5-ジメチルヘプタメチレンジアミン、3-メチルヘプタメチレンジアミン、4,4-ジメチルヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、2,5-ジメチルノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、2,2-ジメチルプロピレンジアミン、1,10-ジアミノ-1,10-ジメチルデカン、2,11-ジアミノドデカン、1,12-ジアミノオクタデカン、2,17-ジアミノエイコサン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-アミノノルボルニル)メタン、3,3'-ジアミノジフェニルエタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、および4,4'-ジアミノジフェニルサルファイド、2,6-ジアミノピリジン、2,5-ジアミノピリジン、2,6-ジアミノ-4-トリフルオロメチルピリジン、2,5-ジアミノ-1,3,4-オキサジアゾール、1,4-ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、4,4'-メチレンジアニリン、4,4'-メチレン-ビス(o-クロロアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(3-メチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2-エチルアニリン)、4,4'-メチレン-ビス(2-メトキシアニリン)、4,4'-オキシ-ジアニリン、4,4'-オキシ-ビス-(2-メトキシアニリン)、4,4'-オキシ-ビス-(2-クロロアニリン)、4,4'-チオ-ジアニリン、4,4'-チオ-ビス-(2-メチルアニリン)、4,4'-チオ-ビス-(2-メトキシアニリン)、4,4'-チオ-ビス-(2-クロロアニリン)、および3,3'-スルホニル-ジアニリンがあるが、これらに限定されない。さらにまた、構造Iのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーは構造Vによって表わされる2つまたはそれ以上のモノマーの混合物を使用して合成されてよい。

【0014】

構造(VI)でAr³は2価の芳香族基、2価の脂肪族基、または2価の複素環式基、またはこれらの混在するものである。Ar³の例には

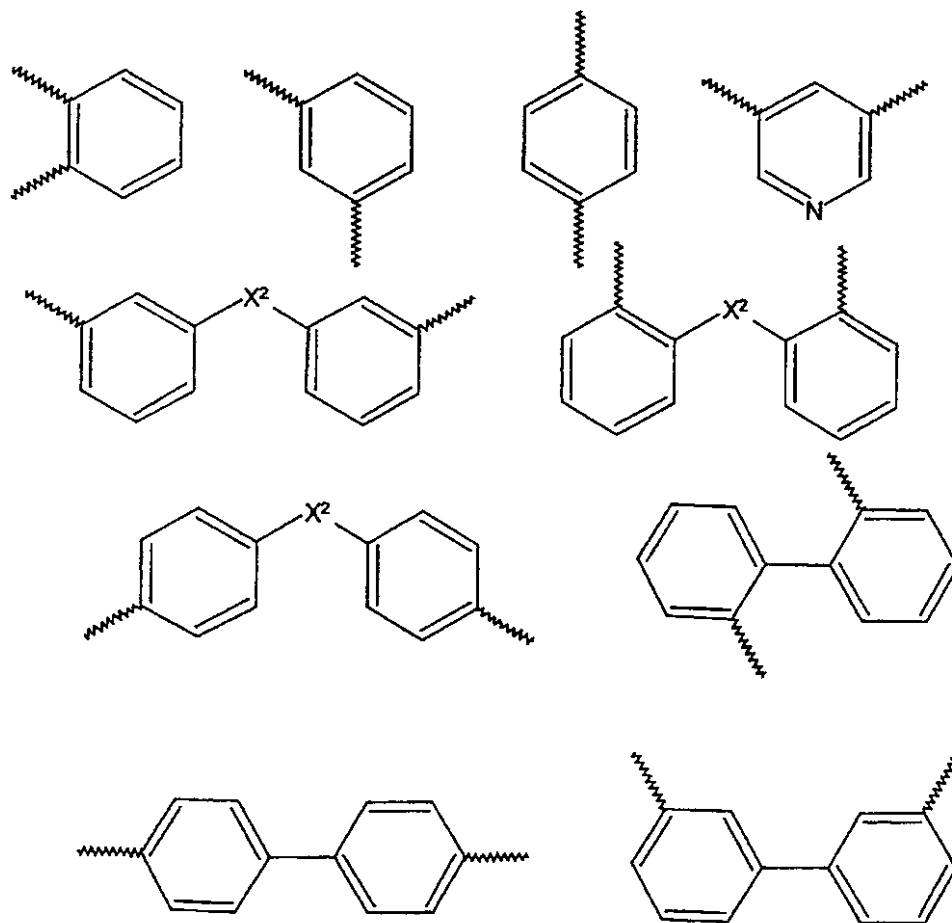
10

20

30

40

【化 10】



10

20

(式中、 X^2 は $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 、 $-CH_2-$ 、 $-SO_2-$ 、または $-NHC(=O)-$ である)

があるが、これらに限定されない。

30

【0015】

構造(VI)で、 W は $C(O)Cl$ 、 $COOH$ または $C(O)OR^9$ であり、ここで、 R^9 は $C_1 \sim C_7$ の線状もしくは分枝状のアルキル基または $C_5 \sim C_8$ のシクロアルキル基である。 R^9 の例には $-CH_3$ 、 $-C_2H_5$ 、 $n-C_3H_7$ 、 $i-C_3H_7$ 、 $n-C_4H_9$ 、 $t-C_4H_9$ 、およびシクロヘキシルがあるが、これらに限定されない。構造VIを有するモノマーは二酸、二酸のジクロライドおよびジエステルである。好適なジカルボン酸(W は $COOH$ である)の例には、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸およびこれらの混合物があるが、これらに限定されない。好適な二酸のクロライド(W は $C(O)Cl$)の例には、イソフタロイルジクロライド、フタロイルジクロライド、テレフタロイルジクロライド、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロライド、およびこれらの混合物があるが、これらに限定されない。好適なジカルボン酸エステル(W は CO_2R^9)の例には、ジメチルイソフタレート、ジメチルフタレート、ジメチルターフタレート、ジエチルイソフタレート、ジエチルフタレート、ジエチルターフタレートおよびこれらの混合物があるが、これらに限定されない。本発明の一つの好ましい態様は、構造Iのポリマーの合成で使用するモノマーに構造VIの2つまたはそれ以上のモノマーの混合物が含まれる場合である。処方物の溶媒中のおよび水性現像液中のポリマーの溶解度は使用する特定のモノマーによって変更することができる。構造VIの2つのモノマーの混合物は処方物の溶媒および水をベースとする現像液の双方中の最適な溶解度を実現するのに有用である。

40

【0016】

50

構造 (I) のポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーは構造 (IV) および (V) および (VI) のモノマーの反応によって合成することができる。ジカルボン酸またはそのジクロライドもしくはジエステルを少なくとも 1 つの芳香族および／または複素環式ジヒドロキシジアミンと、そして場合によっては少なくとも 1 つのジアミンと反応させるための任意の慣用の方法が用いられてよい。一般に二酸クロライド (W は C (O) C l である) の反応は、大体化学量論的な量のアミン塩基の存在下で約 $-10 \sim -30^{\circ}\text{C}$ で約 6 ～ 約 48 時間実施される。好適なアミン塩基の例には、ピリジン、トリエチルアミン、1,8-ジアザビシクロ [5.4.0] ウンデカ-7-エン (DBU)、1,5-ジアザビシクロ [4.3.0] ノナ-5-エン (DBN)、ジメチルピリジン、およびジメチルアニリンがあるが、これらに限定されない。構造 I のポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーは水中への沈殿によって単離され、濾過によって回収され、そして乾燥されてよい。ジエステルまたは二酸を使用する好適な合成に関する記載は、参照によって本記載に加入されている米国特許第 4,395,482 号、第 4,622,285 号、および第 5,096,999 号に見いだすことができる。

10

【0017】

好ましい反応溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン (NMP)、ガンマ-ブチロラクトン (GBL)、N,N-ジメチルホルムアミド (DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド (DMAc)、ジメチル-2-ピペリドン、ジメチルスルホキシド (DMSO)、スルホラン、およびジグリムである。最も好ましい溶媒は N-メチル-2-ピロリドン (NMP) およびガンマ-ブチロラクトン (GBL) である。

20

【0018】

構造 IV、V、および VI を有するモノマーは、[(IV) + (V)] / (VI) の比が一般に約 0.9 ～ 約 1.1 であるように用いられる。[(IV) + (V)] / (VI) の比は一般に約 0.92 ～ 約 1.08 であるのが好ましい。構造 (IV) を有するモノマーは [(IV) + (V)] の約 10 ～ 約 100 モル% が使用され、また構造 (V) を有するモノマーは [(IV) + (V)] の約 0 ～ 約 90 モル% が使用される。構造 IV および V を有するモノマーから得られるポリマー単位 (構造 I 及び II においてカッコで囲まれた部分) の分布は、ランダムであるかまたはその中でブロックになっていてよい。

【0019】

構造 I および II で、x は約 10 ～ 約 1000 の整数であり、y は約 0 ～ 約 900 の整数であり、(x + y) は大体 1000 より小さい。x に関する好ましい範囲は約 10 ～ 約 300 であり、また y に関する好ましい範囲は約 0 ～ 約 250 である。x に関する一層好ましい範囲は約 10 ～ 約 100 であり、また y に関する一層好ましい範囲は約 0 ～ 約 100 である。x に関する最も好ましい範囲は約 10 ～ 約 50 であり、また y に関する最も好ましい範囲は約 0 ～ 約 5 である。(x + y) の値は構造 I のポリマーの数平均分子量 (M_n) を反復単位の平均分子量によって除することにより算出されることができる。 M_n の値は、例えば Jan Rabek, Experimental Methods in Polymer Chemistry, John Wiley & Sons, New York, 1993 に記載されているように膜浸透圧法またはゲルパーミエシオンクロマトグラフィーのごとき標準的な方法によって測定されることができる。

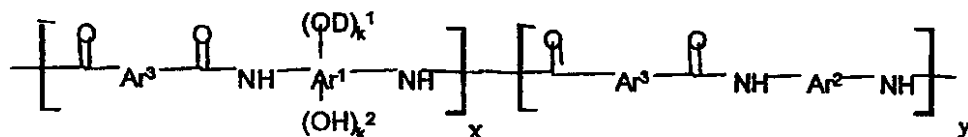
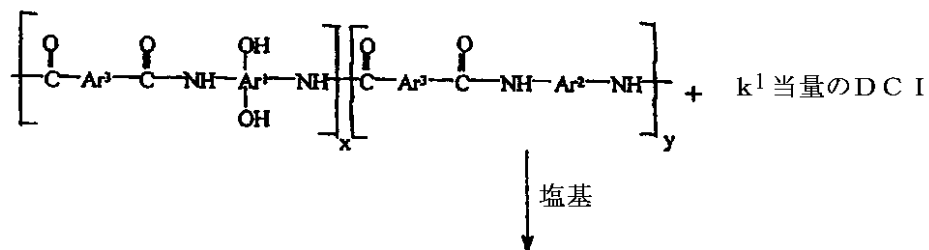
30

【0020】

構造 (I) のポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーは、構造 (II) のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーを生成するために約 1 ～ 50 モル% のジアゾキノン (DC1) と反応されることができる。約 1 ～ 40 モル% との反応が好ましい。

40

【化 1 1】

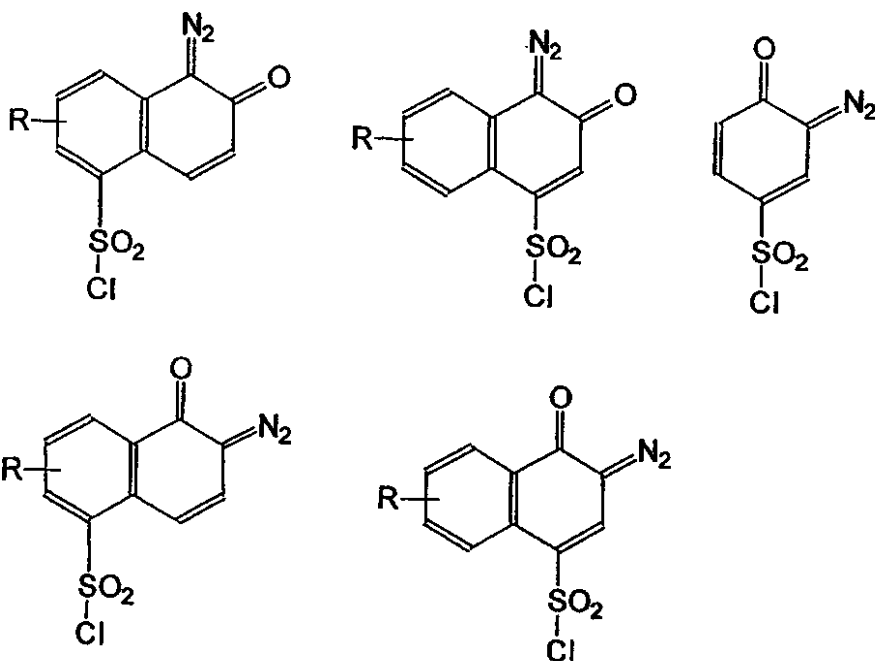


(式中、 Ar^1 、 Ar^2 、 Ar^3 、 D 、 k^1 、 k^2 、 x および y はすでに規定したとおりである)

【0021】

構造 (I) のポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーと反応することができるジアゾキノ化合物 DCI の例には、

【化 1 2】



(式中、 R は H 、ハロゲン、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、またはシクロヘキシルである)

があるが、これらに限定されない。好適な R 基の例には、クロロ、メチル、エチル、イソプロピル、 n -プロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、メトキシ、エトキシ、 n -プロポキシ、イソプロポキシ、 n -ブトキシ、シクロペンチルまたはシクロヘキシルがあるが、これらに限定されない。

【0022】

一般に反応は塩基の存在下で約 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ で約 $3 \sim 24$ 時間溶媒中で実施される。一般にDCIに対する塩基の僅かな過剰が採用される。塩基の例には、アミン塩基例えばピリジン、トリアルキルアミン、メチルピリジン、ルチジン、 n -メチルモルホリンなどがあるが、これらに限定されない。最も好ましい塩基はトリエチルアミンである。好ましい反応溶媒は、 N -メチル-2-ピロリドン (NMP)、ガンマーブチロラクトン (GB

L)、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチル-2-ピペリドン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホラン、およびジグリムである。最も好ましい溶媒はN-メチル-2-ピロリドン(NMP)およびガンマ-ブチロラクトン(GBL)である。反応混合物は化学線から保護されるべきである。

【0023】

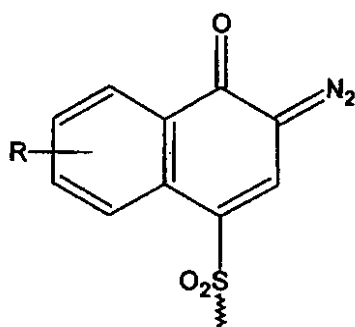
0.01~約0.5の k^1 を得るために、DCIのモル量は構造IVのモノマーからのOH基の量の約1~約50%の範囲であってよい。約0.01~約0.4の k^1 を得るために、DCIの好ましい量は構造IVのモノマーからのOH基の量の約1~約40%である。約0.01~約0.1の k^1 を得るために、DCIの一層好ましい量は構造IVのモノマーからのOH基の量の約1~約10%である。約0.01~約0.05の k^1 を得るために、DCIの最も好ましい量は構造IVのモノマーからのOH基の量の約1~約5%である。

10

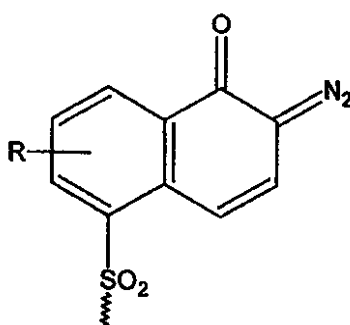
【0024】

構造IIのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーにとって好ましいDはIIIbおよびIII

【化13】



IIIb



IIIc

20

(式中、RはH、ハロゲン、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_4$ のアルコキシ基、または $C_5 \sim C_7$ のシクロアルキルである)

であり、また構造IIのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーにとって最も好ましいDはIIIcである。好適なR基の例には、クロロ、メチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、sec-ブチル、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、イソプロポキシ、n-ブトキシ、シクロペンチルまたはシクロヘキシルがあるが、これらに限定されない。

30

【0025】

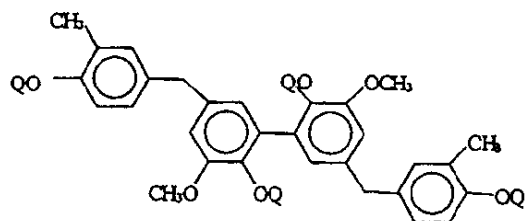
感光剤は、露光された領域の溶解速度を感光性組成物の露光されていない領域より大きくするために露光に際して反応する1つまたはそれ以上の化合物を含有する。好適な感光剤の例には、1つまたはそれ以上のジアゾキノン部分構造D(上記に述べたような)を含む非ポリマー性化合物(VII)またはジヒドロピリジン化合物(VIII)(下記参照)がある。

40

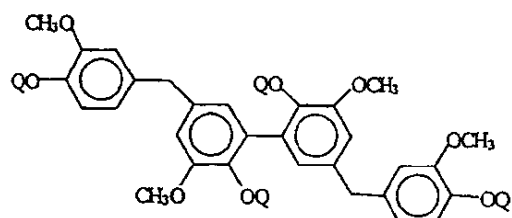
【0026】

ジアゾキノン部分構造Dを有する化合物は典型的にフェノール性化合物のジアゾキノンエステルまたは芳香族アミンのアミドである。好適なジアゾキノン化合物VIIの例には、以下の構造:

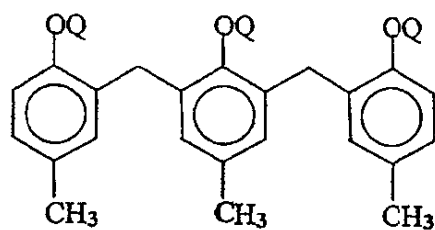
【化 1 4】



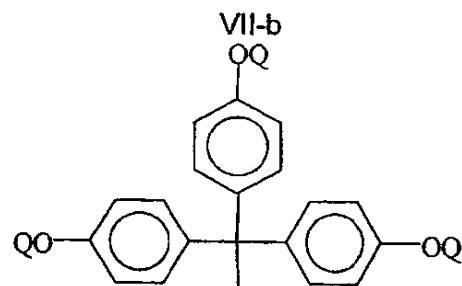
VII-a



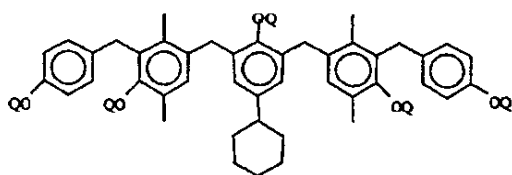
VII-b



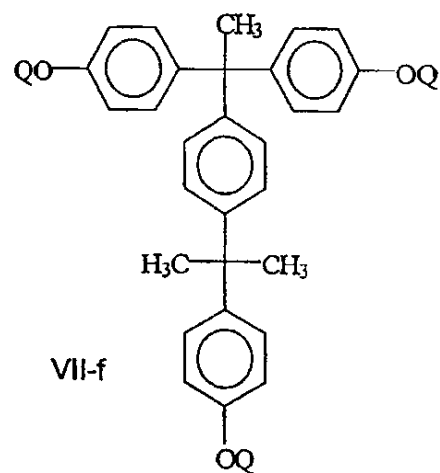
VII-c



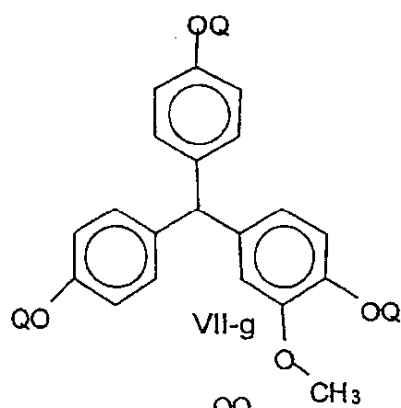
VII-d



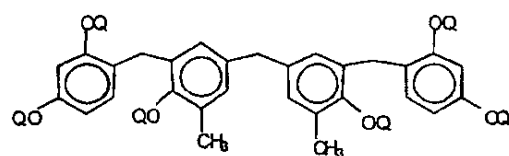
VII-e



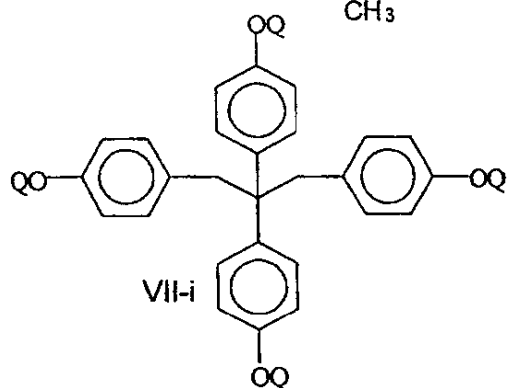
VII-f



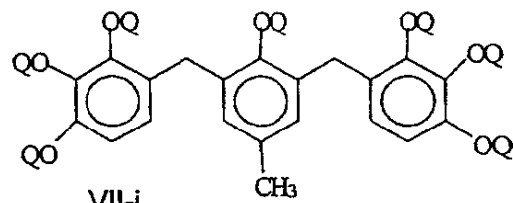
VII-g



VII-h



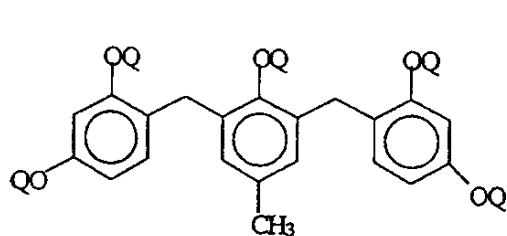
VII-i



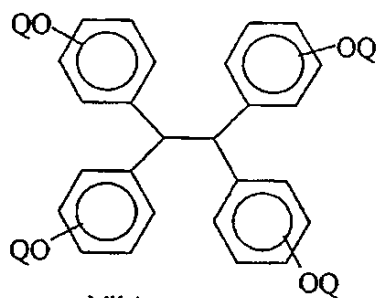
VII-j

【 0 0 2 7 】

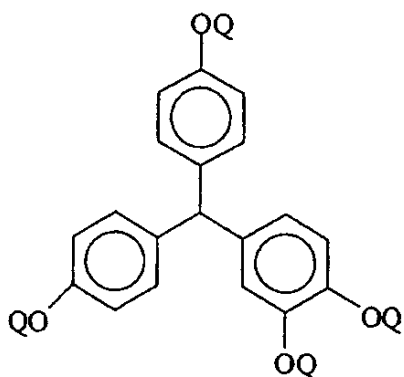
【化 1 5】



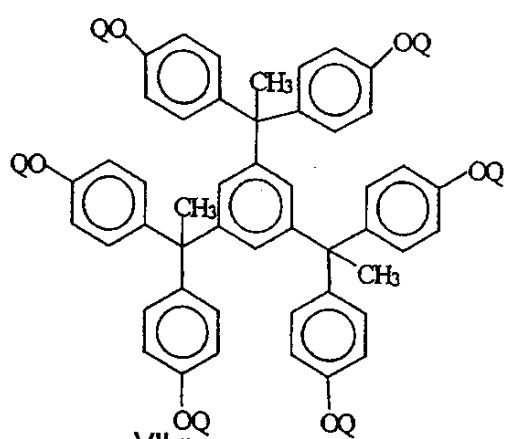
VII-k



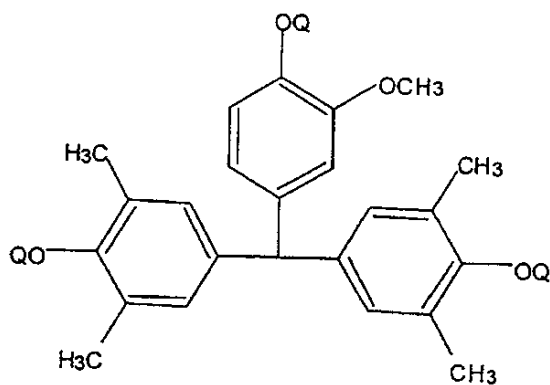
VII-l



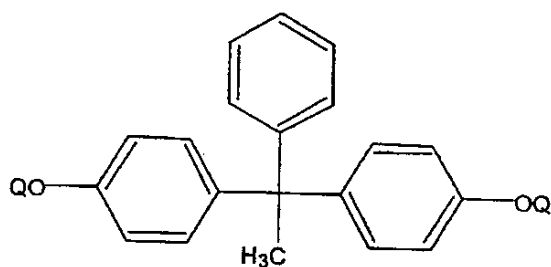
VII-m



VII-n



VII-o



VII-p

(式中、QはHまたはすでに規定したDであるが、ただし各々の化合物において少なくとも1つのQはHでないとする)
 があるが、これらに限定されない。光活剤VIIにとって好ましいDはIIIbおよびIII dである。光活性剤VIIにとって最も好ましいDはIII dである。

10

20

30

40

50

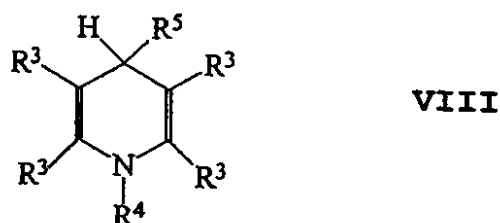
【0028】

好ましいジアゾキノン感光剤は、QがHまたはIIIbもしくはIII dであるとした、VII-e、VII-g、VII-i、VII-j、VII-m、およびVII-oである。一層好ましいジアゾキノン感光剤は、QがHまたはIII dであるとした、VII-e、VII-g、VII-i、VII-j、VII-m、およびVII-oである。最も好ましいジアゾキノン感光剤は、QがHまたはIII dであるとした、VII-e、VII-j、VII-m、およびVII-oである。

【0029】

好適なジヒドロピリジン化合物 (VIII) は例えば以下の構造：

【化16】



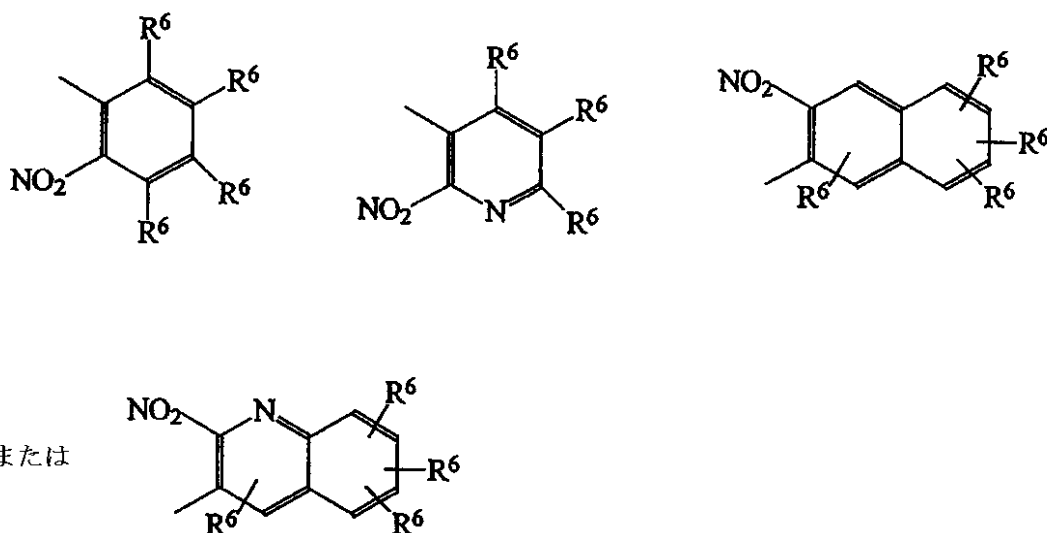
10

(式中、 R^3 基は同一であるか異なっていてよい、 H 、 OH 、 $COO-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $(CH_2)_n-CH_3$ 、 $O-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $CO-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $(CF_2)_n-CF_3$ 、 C_6H_5 、 $COOH$ 、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH_3$ 、 $(CH_2)_n-OH$ 、 $CH_2=CH-(CH_2)_p-CO-CH_2$ 、 F 、 Cl 、 Br または I であってよく； m は0

20

～10であり、 n は0～10であり、また p は0～4であり； R^4 は H 、 $C_1\sim C_7$ の線状または分枝状のアルキル基、 $C_5\sim C_8$ のシクロアルキル基、一置換されたまたは非置換のフェニル基である。 R^4 の例には、メチル、エチル、イソプロピル、 n -プロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、シクロペンチル、シクロヘキシル、フェニル、4-メチルフェニル、4-メトキシフェニルおよび3-クロロフェニルがあるが、これらに限定されない。 R^5 は

【化17】



30

(式中、 R^6 は R^3 と同じに規定され、 NO_2 基はジヒドロピリジン環に対してオルト位置にある)

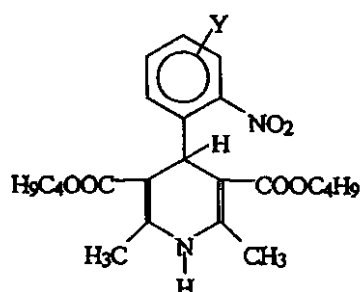
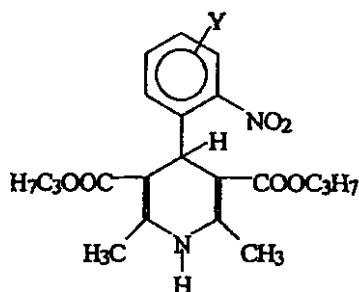
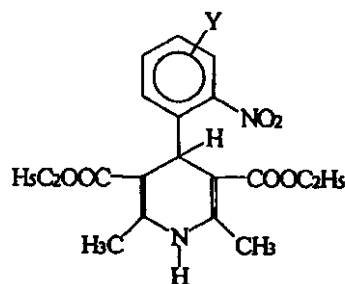
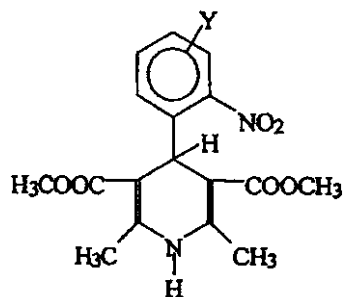
である。

【0030】

例えばジヒドロピリジンは、

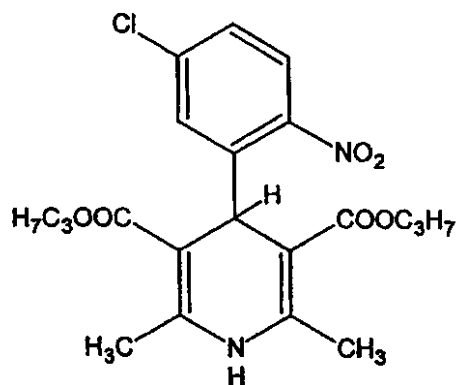
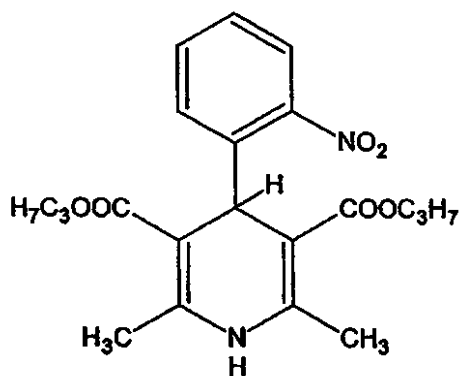
40

【化 1 8】



(式中、YはCN、Cl、Br、I、または、 R^7 が置換されたまたは非置換の $C_6 \sim C_{16}$ の芳香族基、置換されたまたは非置換の線状もしくは分枝状の $C_1 \sim C_{10}$ のアルキル基または $C_5 \sim C_{10}$ の環状アルキル基であるとした、 $-OR^7$ である)であってよい。好適な R^7 基の例には、メチル、エチル、シクロヘキシル、フェニル、ナフチル、またはフェナンスリルがあるが、これらに限定されない。好適なジヒドロピリジン化合物の特定の例には、

【化 1 9】



があるが、これらに限定されない。

【0031】

本発明のポジ型の感光性組成物は、構造Iの少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー、構造IIの少なくとも1つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー、少なくとも1つの感光剤、および少なくとも1つの溶媒を包含する。好適な溶媒は極性有機溶媒である。極性有機溶媒の好適な例には、N-メチルピロリドン(NMP)、ガンマ-ブチロラクトン(GBL)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチル-2-ピペリドン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)、およびこれらの混合物があるが、これらに限定されない。好ましい溶媒はガンマ-ブチロラクトンおよびN-メチル-2-ピロリドンである。最も好ましい溶媒はガンマ-ブチロラクトンである。

【0032】

感光性組成物中の構造 I のポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーの量は、組成物の全重量に基づき約 2.5～約 35 重量%である。ポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー（I）の好ましい量は、約 10～約 30 重量%であり、また一層好ましい量は、約 15～約 25 重量%である。

【0033】

感光性組成物中の構造IIのキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーの量は、組成物の全量に基づき約 2.5～約 35 重量%である。ポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー（I）の好ましい量は、約 10～約 30 重量%であり、そしてさらに好ましい量は、約 15～約 25 重量%である。

【0034】

構造IIのポリマーに対する構造 I のポリマーの比は一般に約 1：87.5～約 87.5：1 である。構造IIのポリマーに対する構造 I のポリマーの好ましい比は約 20：80～約 80：20 である。構造IIのポリマーに対する構造 I のポリマーの一層好ましい比は約 25：75～約 75：25 である。構造IIのポリマーに対する構造 I のポリマーの最も好ましい比は約 35：65～約 65：35 である。

【0035】

別な態様で、構造 I またはIIのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーの量の 25%までが、他の有機溶媒に可溶な、水性塩基に可溶な、芳香族基または複素環式基ポリマーまたはコポリマーによって置換されてよい。有機溶媒に可溶な、水性塩基に可溶な、芳香族基または複素環式基ポリマーまたはコポリマーの例には、ポリイミド、ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾチアゾール、ポリトリゾール、ポリキナゾロン、ポリキナゾリンジオン、ポリキナクリドン、ポリベンキサジノン、ポリアントラゾリン、ポリオキサジアゾール、ポリヒダントイン、ポリインドフェナジン、またはポリチアジアゾールが含まれるであろう。

【0036】

本組成物中で使用されるジアゾキノン化合物（VII）の量は、それが使用されるなら組成物の全量の約 1～約 20 重量%、好ましくは約 2～約 10 重量%、そして最も好ましくは約 3～約 5 重量%である。用いる量は使用する構造IIのポリマーの量によって影響される。処方物中で使用される構造IIのポリマーが多ければ多いほど、十分なフォトスピードを維持し、そして高い吸光度による画像劣化を防止するために、一般により少ない量のジアゾキノン化合物（VII）が用いられる。

【0037】

本組成物中で使用されるジヒドロピリジン化合物（VII）の量は、それが使用されるなら組成物の全重量の約 1～約 20 重量%である。好ましい濃度は約 2～約 10 重量%であり、そして最も好ましい濃度は約 3～約 5 重量%である。ジアゾキノン化合物およびジヒドロピリジン化合物の双方が使用されるなら、この組成物中の 2 つを一緒にした量は組成物の全重量の約 1～約 20 重量%である。好ましい範囲は約 2～約 10 重量%であり、また最も好ましい範囲は約 3～約 5 重量%である。ジヒドロピリジン化合物に対するジアゾキノン化合物の比は約 5：95～約 95：5 の範囲にあるであろう。

【0038】

溶媒は感光性組成物の約 40～約 80 重量%を占める。好ましい溶媒範囲は約 45～約 70 重量%である。最も好ましい溶媒範囲は約 50～約 65 重量%である。

【0039】

場合によっては、感光性組成物中に接着促進剤が含まれてよい。好適な接着促進剤には例えばアミノシラン、およびその混合物または誘導体が含まれる。使用される場合、接着促進剤の量は約 0.1～約 2 重量%の範囲である。接着促進剤の好ましい量は約 0.2～約 1.5 重量%である。接着促進剤の一層好ましい量は約 0.3～約 1 重量%である。好適な接着促進剤には、例えばアミノシラン、およびこれの混合物または誘導体がある。本発明で使用されうる好適な接着促進剤の例は構造IX：

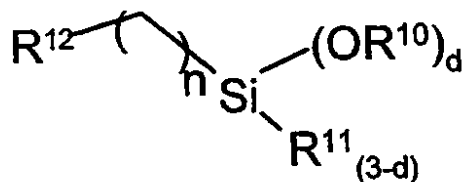
10

20

30

40

【化 2 0】

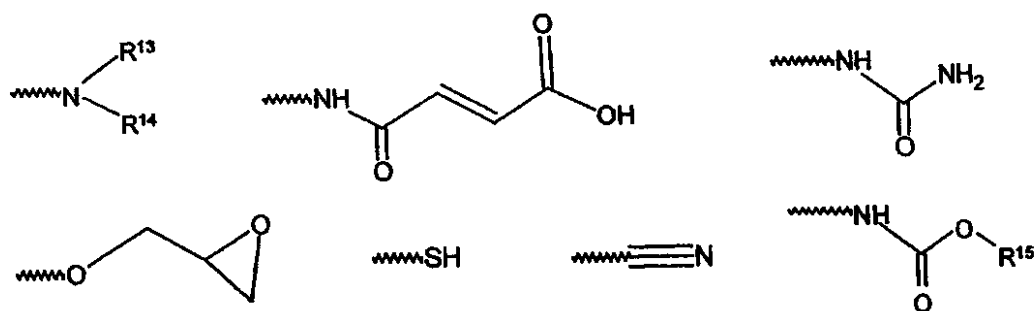


(IX)

(式中、各々の R^{10} は独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基または $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ のシクロアルキル基であり、また各々の R^{11} は独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基、 $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルコキシ基、または $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ のシクロアルキル基であり； d は $0 \sim 3$ の整数であり、 n は $1 \sim$ 約 6 の整数である)

によって表わされることができる。 R^{12} は以下の部分構造：

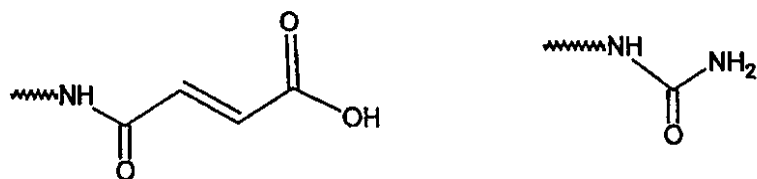
【化 2 1】



(式中、 R^{13} および R^{14} は各々独立に $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基または $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ のシクロアルキル基であり、また R^{15} は $\text{C}_1 \sim \text{C}_4$ のアルキル基および $\text{C}_5 \sim \text{C}_7$ のシクロアルキル基である)

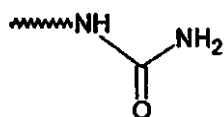
の 1 つである。好ましい接着促進剤は、 R^{12} が

【化 2 2】



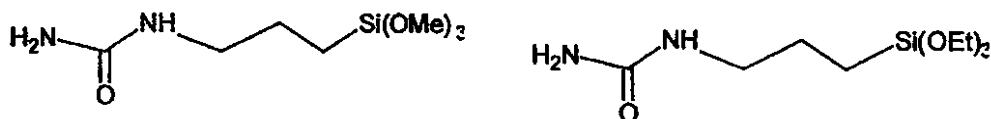
であるものである。一層好ましい接着促進剤は、 R^{12} が

【化 2 3】



であるものである。最も好ましい接着促進剤は

【化 2 4】



である。

【0040】

本発明の感光性組成物はさらに他の添加剤を含有してよい。好適な添加剤には例えば平坦化剤、溶解防止剤などがある。このような添加剤は、光活性化剤並びにポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー I および II との重量の合計の約 0.1 ～ 10 重量% の量で感光性組成物中に含まれてよい。

【0041】

さらにまた、本発明は感光性組成物を使用してレリーフパターンを形成する方法に関する。この方法は

(a) 構造 (I) を有する少なくとも 1 つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー；構造 (II) を有する少なくとも 1 つのポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマー；少なくとも 1 つの感光剤；および少なくとも 1 つの溶媒を含有するポジ型感光性化合物を好適な基板上にコーティングすることによりコートされた基板をつくり；

(b) コートされた基板をプリベークし；

(c) コートされプリベークされた基板を化学線に暴露し；

(d) コートされ暴露された基板を水性現像液で現像することにより、コートされた基板上に未硬化レリーフ画像を形成し；そして

(e) コートされ現像された基板を高められた温度でベーキングすることによりレリーフ画像を硬化する段階を包含する。

【0042】

この方法は場合によっては、高められた温度でコートされ暴露された基板を現像に先立って暴露後ベーキングする段階を包含してよい。さらに別な場合による段階は、現像された基板を硬化に先立ってリンスすることである。

【0043】

本発明のポジ型光活性樹脂は好適な基板上にコートされる。基板は例えばシリコンウェーファまたはセラミック基板、ガラス、金属もしくはプラスチックのような半導体材料であってよい。コーティングの方法には、噴霧コーティング、スピンのコーティング、オフセット印刷、ローラーコーティング、スクリーン印刷、押し出しコーティング、メニスカスコーティング、カーテンコーティング、および浸漬コーティングがあるが、これらに限定されない。得られるフィルムは高められた温度でプリベークされる。ベーキングは、その方法に応じて数分から 1 / 2 時間までにわたって約 70 ～ 約 120 °C のベーク温度内の 1 つまたはそれ以上の温度で完了し、残留する溶媒が蒸発されるであろう。任意の好適なベーキング手段が用いられてよい。好適なベーキング手段の例には、ホットプレートおよび対流オーブンがあるが、これらに限定されない。得られる乾燥フィルムは約 3 ～ 約 20 ミクロンまたは好ましくは約 4 ～ 約 15 ミクロンまたは最も好ましくは約 5 ～ 約 10 ミクロンの厚さを有する。

【0044】

ベーキング段階の後、得られる乾燥フィルムはマスクを通じて好ましいパターンへと化学線に対して暴露される。化学線として X 線、電子ビーム、紫外線、可視光線などが使用できる。最も好ましい化学線は波長 436 nm (g 線) および波長 365 nm (i 線) のものである。

【0045】

化学線への暴露に続き場合による段階において、コートされ、そして暴露された基板を約 70 ～ 120 °C の間の温度に加熱するのが有利であろう。コートされ、そして暴露された基板はこの温度範囲で短時間、典型的には数秒から数分加熱され、また任意の好適な加熱手段を用いて実施されてよい。好ましい手段には、ホットプレート上または対流オーブン内でのベーキングが含まれる。このプロセス段階は技術上、暴露後ベーキングと称される。

【0046】

化学線への暴露に続いて、暴露されまたコートされた基板を約 70 ～ 120 °C の温度に

加熱するのが有利である。暴露されまたコートされた基板はこの温度範囲に短時間、典型的には数秒から数分加熱される。このプロセス段階は技術上、露光後ベーキングと称される。

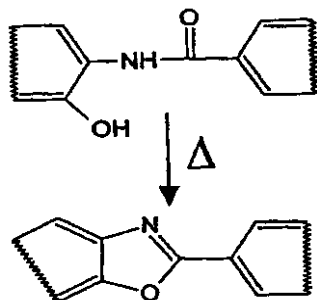
【0047】

次に水性現像液を使用してフィルムが現像され、そしてレリーフパターンが形成される。水性現像液は水性塩基を含有する。好適な塩基には、無機アリカリ（例えば水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水）、第1級アミン（例えばエチルアミン、*n*-プロピルアミン）、第2級アミン（例えばジエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン）、第3級アミン（例えばトリエチルアミン）、アルコールアミン（例えばトリエタノールアミン）、第4級アンモニウム塩（例えば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）、およびこれらの混合物があるが、これらに限定されない。使用される塩基の濃度は、使用されるポリマーの塩基溶解度および使用される特定の塩基に応じて変化するであろう。最も好ましい現像液はテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を含有するものである。TMAHの好適な濃度は約1～約5%の範囲にある。加えて、好適な量の界面活性剤が現像液に添加されてよい。現像は浸漬、噴霧、パッドリング、または他の類似する現像方法によって約10～40℃の温度で約30秒～約5分にわたって実施されることができる。現像の後、レリーフパターンは脱イオン水を使用して場合によってはリンスされ、スピニングによりホットプレート上での、オープン内でのベーキング、または他の好適な手段によって乾燥されてよい。

【0048】

最終的な高耐熱性のパターンを得るために、未硬化レリーフパターンを硬化することによりベンゾオキサゾール環が次に形成される。

【化25】



ポリベンゾオキサゾール環の形成

高耐熱性を付与するベンゾオキサゾール環を得るために、現像され、未硬化レリーフパターンを感光性組成物のガラス転移温度 T_g またはそれを越える温度でベーキングすることにより硬化が実施される。典型的に約200℃を越える温度が用いられる。約250～約400℃の温度を用いるのが好ましい。硬化時間は、用いる特定の加熱方法に応じて約15分～約24時間である。硬化時間の一層好ましい範囲は約20分～約5時間であり、また硬化時間の最も好ましい範囲は約30分～約3時間である。硬化は空气中でまたは好ましくは窒素遮蔽下で行われ、また任意の好適な加熱装置によって実施されることができる。好ましい装置にはホットプレート上または対流オープン内でのベーキングが含まれる。

【0049】

加えて、本発明にはその組成物を使用することにより得られる電子部品が含まれる。

【0050】

本発明を説明するために以下の実施例を提示する。本発明は記載する実施例に限定されないことを理解すべきである。

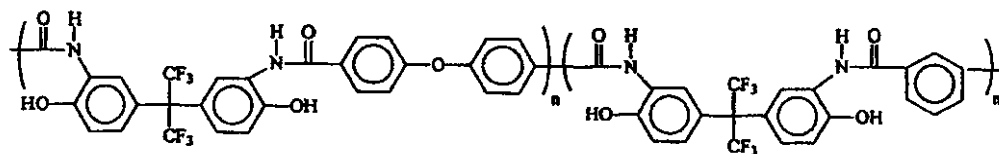
【実施例】

【0051】

合成例1

構造Iaを有するポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーの製造

【化 2 6】



構造 I a

機械式攪拌機、窒素流入口および添加漏斗を備えた100mLの3つ口丸底のフラスコに、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3.66g(10ミリモル)、ピリジン1.70g(21ミリモル)およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)15gを入れた。すべての固形物が溶解するまで溶液を室温で攪拌し、次に0~5℃の氷水浴中で冷却した。この溶液にNMP10g中に溶解したイソフタロイルクロライド1.01g(5ミリモル)および1,4-オキシジベンゾイルクロライド1.477g(5ミリモル)を滴加した。添加終了後、得られる混合物を室温で18時間攪拌した。激しく攪拌した脱イオン水800mL中で粘稠な溶液を沈殿させた。ポリマーを濾過によって収集し、そして脱イオン水でまた水/メタノール(50/50)混合物で洗浄した。ポリマーを真空下、105℃で24時間乾燥した。収率はほとんど定量的であり、またポリマーの固有粘度は、NMP中で濃度0.5g/dL、25℃で測定して0.36dL/gであった。

【0052】

合成例2

構造IIaを有するポリベンゾオキサゾール前駆体ポリマーの製造

機械式攪拌機を備えた100mLの3つ口丸底のフラスコに合成例1で得たポリマー5.42g(10.0ミリモル)とテトラヒドロフラン(THF)50mLとを入れた。混合物を10分間攪拌し、そして固形物を完全に溶解した。次に2,1-ナフトキノンジアド-5-スルホンクロライド0.53g(2ミリモル)を添加し、そして混合物をさらに10分間攪拌した。トリエチルアミン0.2g(2ミリモル)を15分以内に徐々に添加し、次いで反応混合物を5時間攪拌した。次に激しく攪拌した脱イオン水500mL中に反応混合物を徐々に添加した。沈殿した生成物を濾過によって分離し、そして脱イオン水200mLで洗浄した。生成物に更に脱イオン水600mLを添加し、生成物を30分間激しく攪拌した。濾過の後、生成物を脱イオン水100mLで洗浄した。単離した生成物を40℃で一晩乾燥した。収率は91%であった。

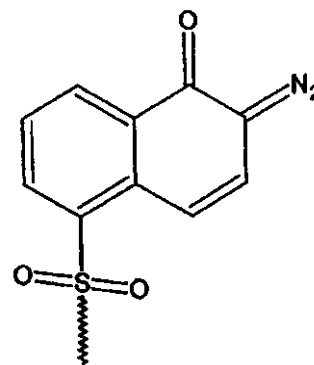
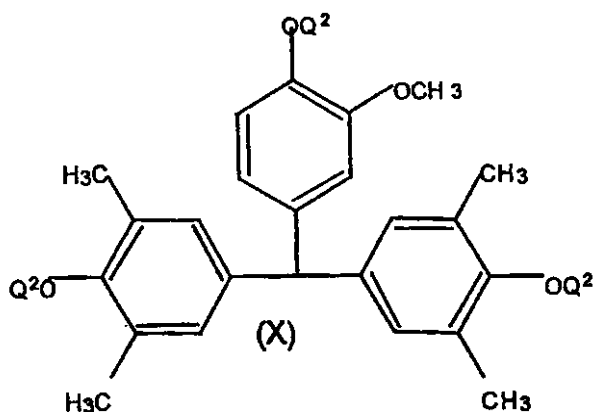
【0053】

リソグラフィーの実施例1

本発明の感光性組成物のリソグラフィー上の性能

以下のポジ型感光性組成物を調製した：合成例1で得たポリマー1g、合成例2で得たポリマー1g、構造Xを有するPAC0.25gをNMP8g中に溶解し、そして濾過した。構造Xにおいて、Q²は下記に示す構造についてH20%およびジアゾキノン80%である。

【化 27】



10

【0054】

処方物をシリコンウェーファ上にスピコートし、そしてコートされたウェーファを120℃で3分ソフトベークして、厚さ約3μmのフィルムを得た。次にCannon4000 14i線ステッパーを使用してフィルムを露光し、そして露光されたフィルムを、テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド（TMAH）の0.145Nの水溶液を使用して20秒現像することによりレリーフ画像を得た。暗色のまたは未露光フィルムの厚さの保持率は89.7%であり、またE₀つまり無くなるまでの露光エネルギーは200 mJ/cm²であった。比較用のリソグラフィー実施例2でコントラスト曲線のデータを作成し、そして図面上に表示した。

20

【0055】

比較用のリソグラフィー実施例1

以下のポジ型感光性組成物を調製した：合成例2で得たポリマー2gをNMP8g中に溶解し、そして濾過した。処方物をシリコンウェーファ上にコートし、120℃で3分ソフトベークして厚さ2.6μmのフィルムを得た。Cannon4000 IEi線ステッパーを使用してフィルムを露光し、TMAHの0.145N水溶液を使用して20秒現像した。未露光フィルム厚さの保持率は97%であり、E₀は470 mJ/cm²であった。比較用のリソグラフィー実施例2でコントラスト曲線のデータを作成し、図面上に表示した。

30

【0056】

比較用のリソグラフィー実施例2

以下のポジ型感光性組成物を調製した：合成例1で得たポリマー2gおよび構造Xを有するPAC0.5gをNMP8g中に溶解し、濾過した。

【0057】

処方物をシリコンウェーファ上にコートし、120℃で3分ソフトベークして厚さ4μmのフィルムを得た。Cannon4000 IEi線ステッパーを使用してフィルムを露光し、そしてTMAHの0.145N水溶液を使用して20秒現像した。未露光フィルム厚さの保持率は85.3%であり、またE₀は240 mJ/cm²であった。

40

【0058】

実施例1ならびに比較例1および2から得るコントラスト曲線を図1に示す。比較例1に関するコントラスト曲線（円形）は極めて大きなフィルム保持率および露光に関して溶解の急激な増加（大きなコントラスト）を示すが、感光性コーティングを完全に現像するには大きな露光線量が必要である。比較例2に関するコントラスト曲線（四角形）は、より小さいが許容できる未露光フィルム保持率を示し、露光エネルギーに関して溶解は一層徐々に増大する（低コントラスト）。実施例1に関するコントラスト曲線（三角形）は、比較例2に比べて改善された未露光フィルム保持率および大きなコントラストをともに示す。驚くべきことに、感光性組成物を完全に除去するために必要な露光もまた同時に減少し、またいずれの比較例よりも少ない。この結果、加工の許容範囲が一層良くなる。従っ

50

て、本発明の感光性組成物は比較例に比べて優れたリソグラフィー性能を有する。

【0059】

合成例3

別のモノマー比を有する構造 (I a) のポリベンゾオキサゾールポリマー前駆体の合成

合成例1を反復したが、ただしヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに対する比を1から0.903に変更した。収率は定量的であり、ポリマーの固有粘度はNMP中で濃度0.5 g/dL、25℃で測定して0.202 dL/gであった。

【0060】

合成例4

別のモノマー比および別のkを有する構造 (II a) のポリベンゾオキサゾールポリマー前駆体の合成

合成例2を反復したが、ただし合成例3からのポリマーを使用し、ポリマーのOH基の数の全体に対する2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドの比を0.05に変更した。収率は94%であり、またポリマーの固有粘度はNMP中で濃度0.5 g/dL、25℃で測定して0.192 dL/gであった。

【0061】

合成例5

別のモノマー比を有する構造 (I a) のポリベンゾオキサゾールポリマー前駆体の合成

合成例1を反復したが、ただしクロライドのヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパンに対する比を1から0.87に変更した。収率は定量的であり、またポリマーの固有粘度はNMP中で濃度0.5 g/dL、25℃で測定して0.185 dL/gであった。

【0062】

合成例6

別のモノマー比および別のkを有する構造 (II a) のポリベンゾオキサゾールポリマー前駆体の合成

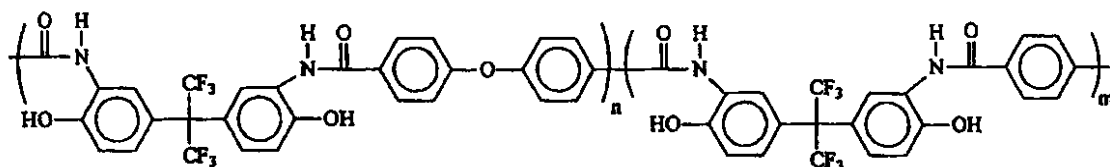
合成例2を反復したが、ただし合成例5からのポリマーを使用し、ポリマーのOH基の数の全体に対する2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドの比を0.035に変更した。収率は93%であり、またポリマーの固有粘度はNMP中で濃度0.5 g/dL、25℃で測定して0.172 dL/gであった。

【0063】

合成例7

構造 I b のポリベンゾオキサゾールポリマー前駆体の合成

【化28】



機械式攪拌機、窒素流入口および熱電対を備えた20Lの反応器に、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1500g(4.09モル)、ピリジン622g(7.86モル)およびN-メチル-2-ピロリドン(NMP)7250gを入れた。すべての固形物が溶解するまで溶液を室温で攪拌し、次に氷水浴中で0~5℃で冷却した。この溶液にNMP2760g中に溶解したテレフタロイルクロライド291g(1.43モル)および1,4-オキシジベンゾイルクロライド634.5g(2.15モル)をダイアフラムポンプおよびテフロン(登録商標)移送管を使用して添加した。NMP200gを使用してポンプおよびテフロン(登録商標)移送管を洗滌した。添加完了後、得られる混合物を室温で18時間攪拌した。激しく攪拌した脱イオン水14

10

20

30

40

50

0 L 中で粘稠な溶液を沈殿させた。ポリマーを濾過によって収集し、そして脱イオン水 35 L で、そして水／メタノール（50／50）混合物で洗浄した。ポリマーを真空下 75 °C で 24 時間乾燥した。収率はほとんど定量的であり、またポリマーの固有粘度は、NMP 中で濃度 0.5 g／d L、25 °C で測定して 0.183 d L／g であった。

【0064】

合成例 8

構造 II b のポリベンゾオキサゾールポリマー前駆体の合成

合成例 2 を反復したが、ただし合成例 7 からのポリマーを使用し、ポリマーの OH 基の数の全体に対する 2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドの比を 0.02 に変更した。収率は 96 % であり、またポリマーの固有粘度は NMP 中で濃度 0.5 g

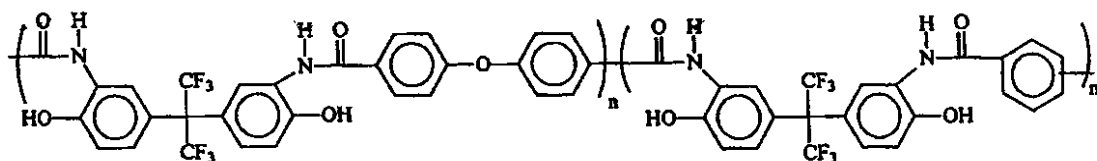
10

【0065】

合成例 9

構造 I c のポリベンゾオキサゾールポリマー前駆体の合成

【化 29】



20

機械式攪拌機、窒素流入口および熱電対を備えた 20 L の反応器に、ヘキサフルオロー 2,2-ビス（3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル）プロパン 1500 g（4.09 モル）、ピリジン 622 g（7.86 モル）および N-メチル-2-ピロリドン（NMP）5000 g を入れた。すべての固形物が溶解するまで溶液を室温で攪拌し、次に氷水浴中で 0～5 °C で冷却した。この溶液に NMP 2960 g 中に溶解したテレフタロイルクロライド 212.0 g（1.04 モル）、イソフタロイルクロライド 212.0 g（1.04 モル）および 1,4-オキシジベンゾイルクロライド 411.0 g（1.39 モル）をダイアフラムポンプおよびテフロン（登録商標）移送管を使用して添加した。NMP 200 g を使用してポンプおよびテフロン（登録商標）移送管を洗浄した。添加完了後、得られる混合物を室温で 18 時間攪拌した。激しく攪拌した脱イオン水 140 L 中で粘稠な溶液を沈殿させた。ポリマーを濾過によって収集し、そして脱イオン水 35 L で、そして水／メタノール（50／50）混合物で洗浄した。ポリマーを真空下 75 °C で 24 時間乾燥した。収率はほとんど定量的であり、またポリマーの固有粘度は、NMP 中で濃度 0.5 g／d L、25 °C で測定して 0.205 d L／g であった。

30

【0066】

合成例 10

構造 II c のポリベンゾオキサゾールポリマー前駆体の合成

合成例 2 を反復したが、ただし合成例 9 からのポリマーを使用し、ポリマーの OH 基の数の全体に対する 2,1-ナフトキノンジアジド-5-スルホニルクロライドの比を 0.025 に変更した。収率は 96 % であり、またポリマーの固有粘度は NMP 中で濃度 0.5 g／d L、25 °C で測定して 0.201 d L／g であった。

40

【0067】

一般的なリソグラフィーの手順 1

感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体処方物をシリコンウェーファ上にスピンコートし、そしてホットプレート上で 4 分 120 °C でベーキングした。得られるフィルムの厚さをプロフィルメータで測定した。次いで Cannon 4000 I 4 i-線ステッパーを利用してフィルムを露光した。出発時の露光エネルギーが実施例に規定されていて、隣接する四角形のフレームが段階的に増加される露光エネルギー（10 mJ／cm²）を受容する配列を生じるように、ウェーファの一部を個別的に露光した。次にウェーファを A

50

rch Chemicalsから入手されるOPD4262つまり0.262Nの水性テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド現像液を使用して現像した。ウェーファを現像液をウェーファの表面上に流し、そして実施例で規定した時間にわたって現像することによりウェーファを現像した。現像液はフィルムから数秒にわたってスピニングにより除去され、次いで新しい現像液をウェーファ上に流した。次にフィルムを同じ時間増分にわたってさらに現像し、次に現像液をスピニングにより除去した。次に100rpmで回転しつつウェーファをDI H₂Oによって12秒リンスし、その後3500rpmの回転段階が10秒続いた。この現像によって残留する感光性組成物がないまたはこれを含む露光されたフレームの配列が生じる。これらのフレームを、配列フレームが完全に無くなる最小の露光エネルギーについて視覚的に検査した。次に現像に際してのフィルムの厚さの減少を算出するためにフィルム厚さを再度測定した。

10

【0068】

リソグラフィーの例2

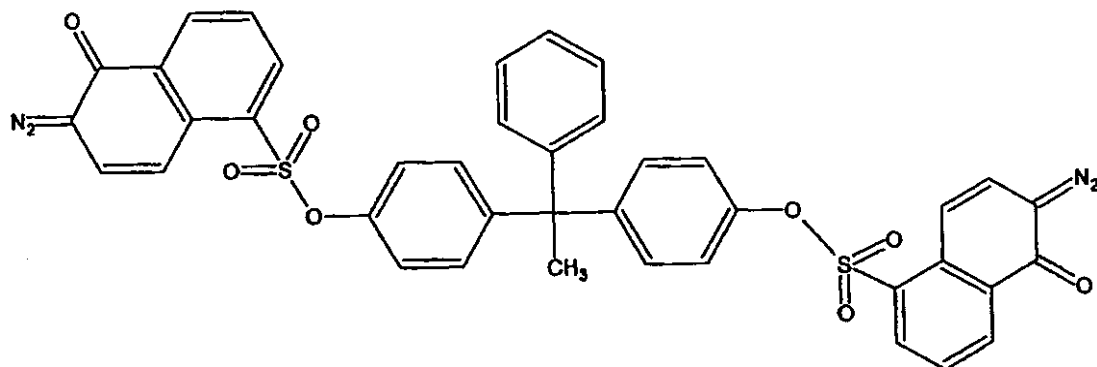
合成例3で得たポリマー85部、合成例4で得たポリマー15部、ビスフェノール AP PAC（下記に示す構造XI）11.6部、ジフェノールシランジオール2.45部およびガンマーウレイドプロピルトリメトキシシラン2.9部をGBLに溶解し、そして濾過した。

【0069】

一般的なリソグラフィー手順1に従って処方物をリソグラフィー的に試験した。使った回転速度は毎分1170回転であった。得られた厚さは13.89μmであった。出発時の露光エネルギーは600mJ/cm²であった。各々のパドルサイクルについての現像時間は26秒であった。処方物は630mJ/cm²の線量でフレームからなくなった。未露光フィルムの厚さは8.08ミクロンへと5.81ミクロン減少した（フィルム厚さの減少は41.83%）。

20

【化30】



30

XI (ビスフェノール AP PAC)

【0070】

リソグラフィーの例3

合成例3で得たポリマー70部、合成例4で得たポリマー30部、ビスフェノール AP PAC 11.6部、ジフェニルシランジオール2.45部およびガンマーウレイドプロピルトリメトキシシラン2.9部をGBLに溶解し、そして濾過した。

40

【0071】

一般的なリソグラフィー手順1に従って処方物をリソグラフィー的に試験した。使った回転速度は毎分1160回転であった。得られた厚さは13.88μmであった。出発時の露光エネルギーは600mJ/cm²であった。各々のパドルサイクルについての現像時間は30秒であった。処方物は690mJ/cm²の線量でフレームからなくなった。未露光フィルムの厚さは8.47ミクロンへと5.41ミクロン減少した（フィルム厚さの減少は38.98%）。

【0072】

50

リソグラフィーの例 4

合成例 3 で得たポリマー 3.5 部、合成例 4 で得たポリマー 6.5 部、ビスフェノール A P P A C 11.6 部、ジフェニルシランジオール 2.45 部およびガンマーウレイドプロピルトリメトキシシラン 2.9 部を G B L に溶解し、そして濾過した。

【0073】

一般的なリソグラフィー手順 1 に従って処方物をリソグラフィー的に試験した。使った回転速度は毎分 1120 回転であった。得られた厚さは $14.03\text{ }\mu\text{m}$ であった。出発時の露光エネルギーは $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。各々のパドルサイクルについての現像時間は 45 秒であった。処方物は $900\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の線量でフレームからなくなった。未露光フィルムの厚さは 9.56 ミクロンへと 4.47 ミクロン減少した（フィルム厚さの減少は 31.86 %）。

10

【0074】

リソグラフィーの例 5

合成例 3 で得たポリマー 3.5 部、合成例 4 で得たポリマー 6.5 部、ビスフェノール A P P A C 11.6 部、ジフェニルシランジオール 2.45 部およびガンマーウレイドプロピルトリメトキシシラン 2.9 部を G B L に溶解し、そして濾過した。

【0075】

一般的なリソグラフィー手順 1 に従って処方物をリソグラフィー的に試験した。使った回転速度は毎分 1120 回転であった。得られた厚さは $13.95\text{ }\mu\text{m}$ であった。出発時の露光エネルギーは $600\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。各々のパドルサイクルについての現像時間は 60 秒であった。処方物は $690\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の線量でフレームからなくなった。露光されていないフィルムの厚さは 8.12 ミクロンへと 5.83 ミクロン減少した（フィルム厚さの減少は 41.79 %）。

20

【0076】

リソグラフィーの例 6

合成例 5 で得たポリマー 7.15 部、合成例 6 で得たポリマー 92.85 部、ビスフェノール A P P A C 11.6 部、ジフェニルシランジオール 2.45 部およびガンマーウレイドプロピルトリメトキシシラン 2.9 部を G B L に溶解し、そして濾過した。

【0077】

一般的なリソグラフィー手順 1 に従って処方物をリソグラフィー的に試験した。使った回転速度は毎分 960 回転であった。得られた厚さは $14.13\text{ }\mu\text{m}$ であった。出発時の露光エネルギーは $800\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。各々のパドルサイクルについての現像時間は 20 秒であった。処方物は $860\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の線量でフレームからなくなった。露光されていないフィルムの厚さは 9.10 ミクロンへと 5.03 ミクロン減少した（フィルム厚さの減少は 35.60 %）。

30

【0078】

リソグラフィーの例 7

合成例 7 で得たポリマー 2.5 部、合成例 8 で得たポリマー 7.5 部、構造 X で示した P A C 15 部およびガンマーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 2.0 部を N M P に溶解し、そして濾過した。

40

【0079】

一般的なリソグラフィー手順 1 に従って処方物をリソグラフィー的に試験したが、ただし露光の増分は $50\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。使った回転速度は毎分 1390 回転であった。得られた厚さは $13.95\text{ }\mu\text{m}$ であった。出発時の露光エネルギーは $100\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。各々のパドルサイクルについての現像時間は 20 秒であった。処方物は $300\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の線量でフレームからなくなった。未露光フィルムの厚さは 4.43 ミクロンへと減少した。

【0080】

リソグラフィーの例 8

合成例 9 で得たポリマー 12.5 部、合成例 10 で得たポリマー 87.5 部、構造 X で示

50

したPAC 31.5部、ガンマーメルカプトプロピルトリメトキシシラン5.0部およびジフェニルシランジオール5部をNMPに溶解し、そして濾過した。

【0081】

一般的なリソグラフィー手順1に従って処方物をリソグラフィー的に試験した。使った回転速度は毎分1390回転であった。得られた厚さは $21.46\text{ }\mu\text{m}$ であった。出発時の露光エネルギーは $1000\text{ mJ}/\text{cm}^2$ であった。各々のパッドルサイクルについての現像時間は70秒であった。処方物は $2600\text{ mJ}/\text{cm}^2$ の線量でフレームからなくなった。未露光フィルムの厚さは $11.19\text{ }\mu\text{m}$ へと減少した。

【0082】

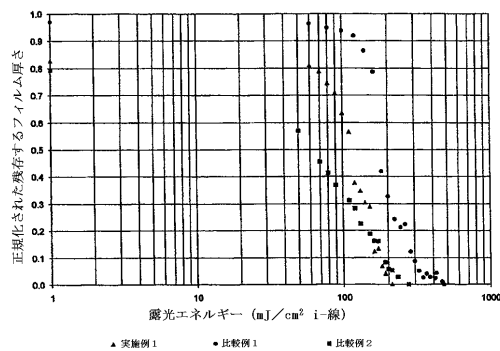
本発明をその特定の態様を参照しつつ説明してきたが、ここに記載する発明概念の趣意および範囲から逸脱することなく変化、変更および改変がなされうることが理解できよう。従って、付属する特許請求の範囲の趣意および範囲に属するこのような変化、変更および改変はすべて包含されると考えられる。

【図面の簡単な説明】

【0083】

【図1】本発明の組成物および比較用の組成物についてのコントラスト曲線を示す。

【図1】



フロントページの続き

- (72)発明者 アーマド・エイ・ナイイーニ
アメリカ合衆国ロードアイランド州02818. イーストグリニッジ. シピーロード355
- (72)発明者 ウィリアム・ディー・ウィーバー
アメリカ合衆国ロードアイランド州02916. ラムフォード. ポータケットアヴェニュー1490
- (72)発明者 パメラ・ジェイ・ウォーターソン
アメリカ合衆国マサチューセッツ州01534. ノースブリッジ. スクールストリート504
- (72)発明者 スティーヴ・リエン・チュン・シュー
台湾. タイナン市. チャンフェンロード46

審査官 外川 敬之

- (56)参考文献 特開平04-031862 (JP, A)
特開2001-125263 (JP, A)
特表2002-526794 (JP, A)
特表2002-526795 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/023
G03F 7/075
G03F 7/40
H01L 21/027