

(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
2010年11月25日(25.11.2010)

PCT

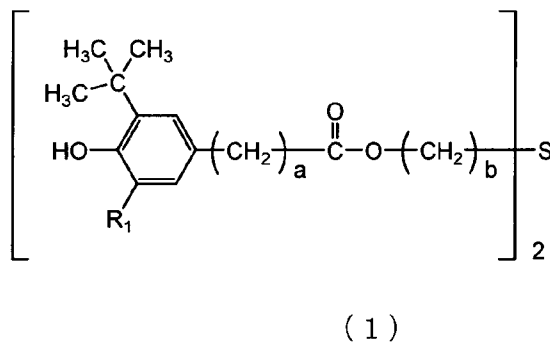
(10) 国際公開番号
WO 2010/134207 A1

- (51) 国際特許分類:
G03F 7/004 (2006.01) *G03F 7/023* (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2009/059639
- (22) 国際出願日: 2009年5月20日(20.05.2009)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (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 BAKE-LITE CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目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): 平野孝 (HIRANO, Takashi) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目5番8号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 番場敏夫 (BANBA, Toshio) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目5番8号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 岡明周作 (OKAMYO, Shusaku) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目5番8号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 眞壁裕明 (MAKABE, Hiroaki) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川二丁目5番8号住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 赤塚賢次, 外 (AKATSUKA, Kenji et al.); 〒1010041 東京都千代田区神田須田町1-16 本郷ビル5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, 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, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, 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 (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, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

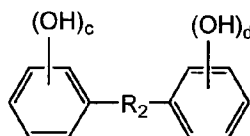
[続葉有]

(54) Title: POSITIVE PHOTSENSITIVE RESIN COMPOSITE, CURING FILM, PROTECTIVE FILM, INTERLAYER INSULATING FILM, AND SEMICONDUCTOR DEVICE AND DISPLAY ELEMENT US

(54) 発明の名称: ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、層間絶縁膜、 およびそれを用いた半導体装置、表示素子



(1)



(2)

(57) Abstract: A positive photosensitive resin composite characterized by comprising a polybenzoxazole precursor resin (A), a photosensitive diazoquinone compound (B), the hindered phenol antioxidant (C) represented by general formula (1), and the phenol compound (D) represented by general formula (2). General formula (1): (In formula (1), R₁ is a hydrogen atom, or an organic group having 1 to 4 carbon atoms. The variable *a* represents an integer from 1 to 3, and the variable *b* represents an integer from 1 to 3.) General formula (2): (In formula (2), R₂ is methylene or a single bond. The variable *c* represents an integer from 1 to 3, and the variable *d* represents an integer from 1 to 3.) Provided are a positive photosensitive resin composite, a protective film, an interlayer insulating film, and a semiconductor device and display element using the same, wherein sensitivity and resolution are high, film color after curing is light, there is little discoloration even in post-curing heat treatment, and the curing film adheres strongly to the substrate.

(57) 要約:

[続葉有]



CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, 添付公開書類:
TG).

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) と、感光性ジアゾキノン化合物 (B) と、一般式 (1) で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤 (C) と、一般式 (2) で示されるフェノール化合物 (D) と、を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。一般式 (1) : (式 (1) 中、 R_1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の有機基である。a は 1 ~ 3 の整数である。b は 1 ~ 3 の整数である。) 一般式 (2) : (式 (2) 中、 R_2 はメチレン又は単結合である。c は 1 ~ 3 の整数である。d は 1 ~ 3 の整数である。) 本発明によれば、感度及び解像度が高く、硬化後の膜の色が淡く、硬化後の熱処理においても変色が少なく、且つ、基盤に対する硬化膜の密着性が高いポジ型感光性樹脂組成物、保護膜、層間絶縁膜、およびそれを用いた半導体装置、表示素子を提供することができる。

明細書

ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、層間絶縁膜、
およびそれを用いた半導体装置、表示素子

5

技術分野

本発明は、ポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、層間絶縁膜、
およびそれを用いた半導体装置、表示素子に関する。

10 背景技術

従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には、耐熱性が優れ又卓越した電気特性、機械特性等を有するポリイミド樹脂等が用いられているが、最近では高極性のイミド環由来のカルボニル基が無いことから耐湿信頼性が良いとされるポリベンゾオキサゾール樹脂が最先端の半導体素子
15 子で使われ始めている。また、ポリベンゾオキサゾール樹脂やポリイミド樹脂自身に感光性を付与し、パターン作成工程の一部を簡略化できるようにし、工程短縮及び歩留まり向上に効果のある感光性樹脂組成物が開発されている。

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
20 感光性樹脂組成物が開発されている。例えば、特許文献1にはベース樹脂であるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂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。これは高い耐熱性、優れた電気特性、微細加工性を有し、ウェハーコート用のみならず層間絶縁用樹脂組成物としての可能性も有している。この
25 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になっている。
未露光部のジアゾキノン化合物は現像液であるアルカリ水溶液に不溶で

あり、ベース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。一方、露光することにより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、ベース樹脂の溶解を促進させる。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塗膜パターンの作成が可能となるものである。

塗膜パターンを形成したポジ型感光性樹脂組成物中のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂は、最終的に300℃近い高温で硬化することにより脱水閉環し、耐熱性に富むポリベンゾオキサゾール樹脂となる。しかし、この硬化を行うとポリベンゾオキサゾール樹脂及びジアゾキノン化合物が酸化、分解し、膜が黒く変色するという問題がある。また、半導体の製造工程においては硬化後にも様々な熱処理が行われる。例えばLOC構造の場合はLOCテープ付きリードフレームを350～450℃の高温でチップに圧着する。その際、チップにコートしたポリベンゾオキサゾール樹脂は更に黒く変色する。変色するとその後に行われるワイヤーボンディング時に認識不良が発生する。そこで硬化膜の色が淡く、且つ硬化後に高温で熱処理が行われても変色が少ないポジ型感光性樹脂組成物が望まれている。

また、これらのポジ型感光性樹脂組成物を実際に使用する場合、特に重要となるのはポジ型感光性樹脂組成物の感度である。低感度であると、露光時間が長くなりスループットが低下する。そこでポジ型感光性樹脂組成物の感度を向上させようとして、例えばベース樹脂の分子量を小さくすると、現像時に未露光部の膜減りが大きくなるために、必要とされる膜厚が得られなかったり、解像度が低下するといった問題が生じる。

そこで、特許文献2では、ポジ型感光性樹脂組成物に、特定構造を有するヒンダード系フェノール酸化防止剤を含有させることにより、硬化膜の色を淡く、且つ、硬化後熱処理プロセスにおいても変色を少なくし

ている。また、特許文献 3 では、ポジ型感光性樹脂組成物に、特定構造を有するフェノール化合物を含有させることにより、感度及び解像度を高くしている。

5 先行技術文献

(特許文献)

(特許文献 1) 特開昭 56-27140 号公報 (特許請求の範囲)

(特許文献 2) 特開 2001-100416 号公報 (特許請求の範囲)

(特許文献 3) 特開 2002-229206 号公報 (特許請求の範囲)

10

発明の概要

発明が解決しようとする課題

近年は、半導体素子の著しい高性能化に伴い、半導体素子の歩留まりが問題となってきた。そして、歩留まり向上の為、シリコンウェハ
15 ーや SiO_2 、 Si_3N_4 等のパッシベーション膜や金属膜等、各種基盤との密着性を高め、信頼性を向上させることが重要となっている。

ところが、特許文献 2 では、硬化膜の色を薄く、且つ、硬化後熱処理プロセスにおいても変色を少なくすることができ、また、特許文献 3 では、高感度且つ高解像度にすることができるものの、これらの従来技術
20 では、(i) 感度及び解像度を高くし、(ii) 硬化膜の色を淡く、硬化後熱処理プロセスにおいても変色を少なくし、(iii) 基盤に対する硬化膜の密着性を高くすることを、同時に全て解決することは、非常に困難であった。

従って、本発明の課題は、感度及び解像度が高く、硬化後の膜の色が
25 淡く、硬化後の熱処理においても変色が少なく、且つ、基盤に対する硬化膜の密着性が高いポジ型感光性樹脂組成物、保護膜、層間絶縁膜、お

よびそれを用いた半導体装置、表示素子を提供することにある。

課題を解決するための手段

このような目的は、下記〔１〕～〔１０〕に記載の本発明により達成

5 される。

[1]ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) と、

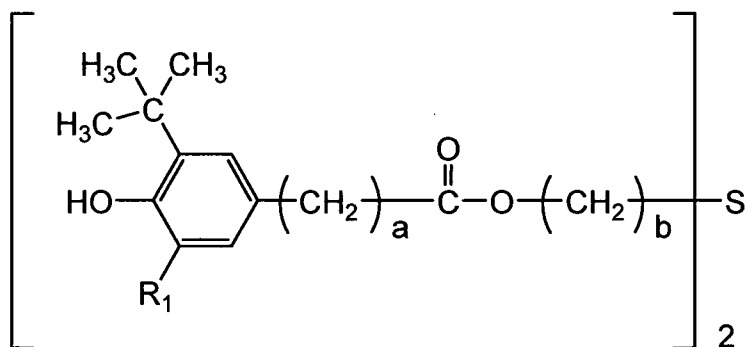
感光性ジアゾキノン化合物 (B) と、

一般式(1)で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤(C)と、

一般式 (2) で示されるフェノール化合物 (D) と、

10 を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

一般式 (1) :

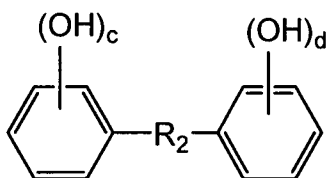


(1)

(式 (1) 中、 R_1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の有機基である。 a は

15 1～3の整数である。bは1～3の整数である。)

一般式 (2) :



(2)

(式(2)中、 R_9 はメチレン又は単結合である。 c は1~3の整数で

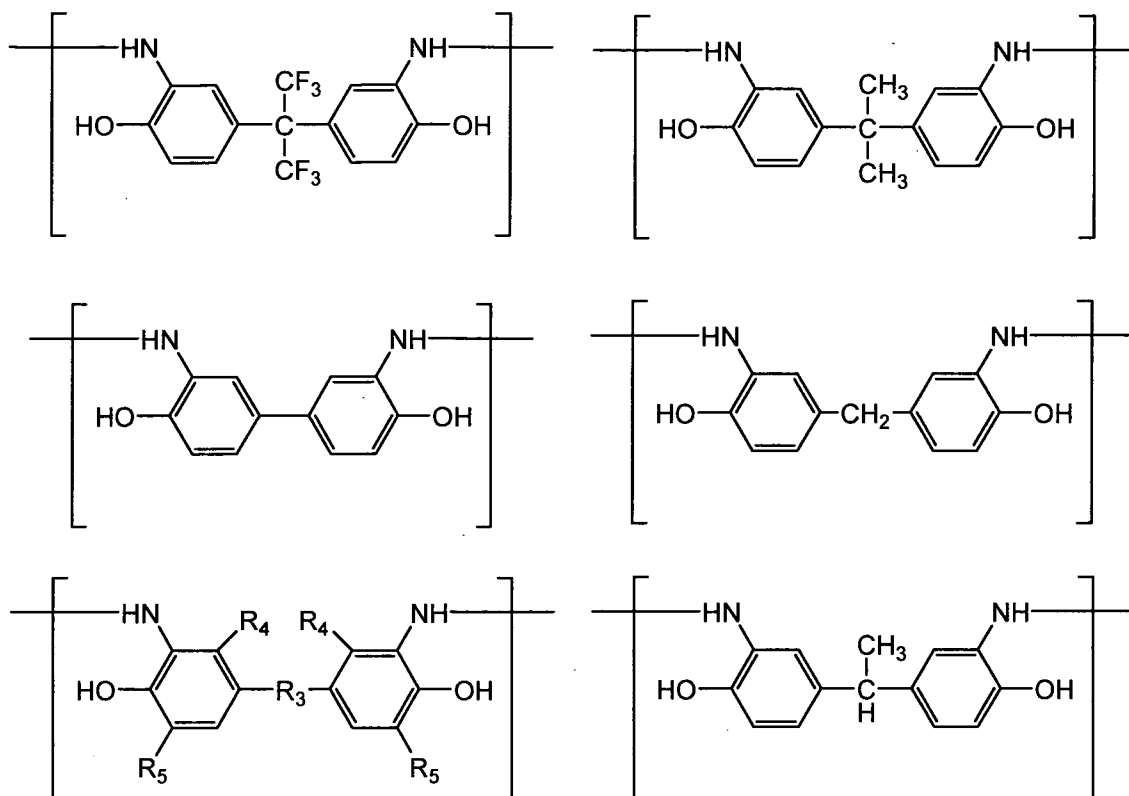
ある。dは1～3の整数である。)

- [2]前記ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂(A)100質量部に対し、
前記感光性ジアゾキノン化合物(B)1～50質量部、前記一般式(1)
で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤(C)1～20質量部、
5 前記一般式(2)で示されるフェノール化合物(D)1～50質量部含有することを特徴とする[1]記載のポジ型感光性樹脂組成物。

- [3] 前記一般式(1)で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤
(C)の含有量と前記一般式(2)で示されるフェノール化合物(D)
の含有量の比((D)/(C))が、1～50であることを特徴とする
10 [1]のポジ型感光性樹脂組成物。

[4]前記ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂(A)が、式(3)の群より選ばれる少なくとも1種以上の構造単位を有することを特徴とする
[1]記載のポジ型感光性樹脂組成物。

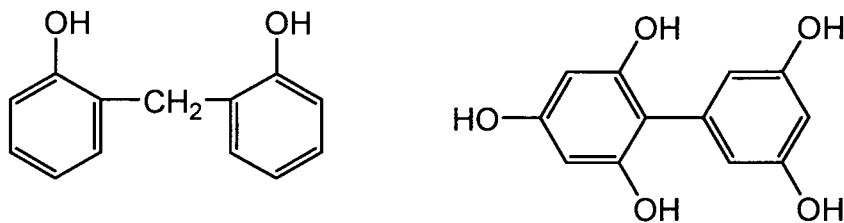
式 (3) :



(3)

- (式 (3) 中、 R_3 はアルキレン、置換アルキレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び単結合から選ばれる基である。 R_4 はアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基または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良い。 R_5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基または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良い。)
- 10 [5] 前記フェノール化合物 (D) として、式 (4) の群より選ばれる少なくとも 1 種以上を含むことを特徴とする [1] 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

式 (4) :



(4)

- [6] 2. 38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する
- 5 前記ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) の溶解速度が、10～300 nm/secであることを特徴とする[1]のポジ型感光性樹脂組成物。
- [7] [1]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。
- 10 [8] [7]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。
- [9] [7]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。
- [10] [7]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。
- [11] [7]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。

15 発明の効果

本発明によれば、感度及び解像度が高く、硬化後の膜の色が淡く、硬化後の熱処理においても変色が少なく、且つ、基盤に対する硬化膜の密着性が高いポジ型感光性樹脂組成物、硬化膜、保護膜、層間絶縁膜、およびそれを用いた半導体装置、表示素子を提供することができる。

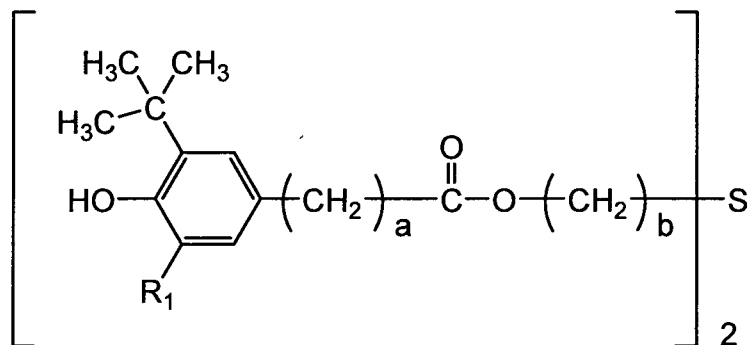
20

発明を実施するための形態

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) と、

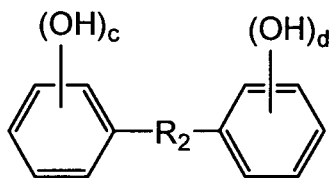
感光性ジアゾキノン化合物（B）と、
 一般式（1）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤（C）と、
 一般式（2）で示されるフェノール化合物（D）と、
 を含有することを特徴とする。

5 一般式（1）：



(1)

一般式（2）：



(2)

10

また、本発明の保護膜、層間絶縁膜は、上記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。更に本発明の半導体装置、表示素子は、上記保護膜、層間絶縁膜で構成されていることを特徴とする。

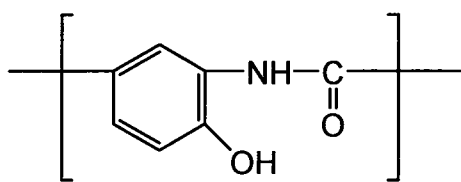
15 以下に本発明のポジ型感光性樹脂組成物の各成分について詳細に説明する。なお下記は例示であり、本発明は何ら下記に限定されるものではない。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に係るポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）は、ビス（アミノフェノール）と、ジカルボン酸由来の構

造を有する。つまり、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）は、ジアミン成分と、カルボン酸成分との反応により得られるポリアミド樹脂であって、ジアミン成分の全部又は一部としてビス（アミノフェノール）を用いるポリアミド樹脂である。そのため、ポリベンゾオキサゾール前

5 駆体樹脂（A）は、樹脂の主鎖に、下記に示すベンゾオキサゾール前駆体骨格を有する。

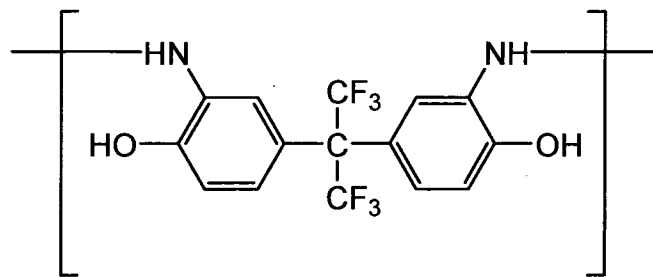
ベンゾオキサゾール前駆体骨格：



- 10 このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）は、150～380℃で加熱されると脱水閉環し、ベンゾオキサゾール骨格を有する耐熱性樹脂になる。

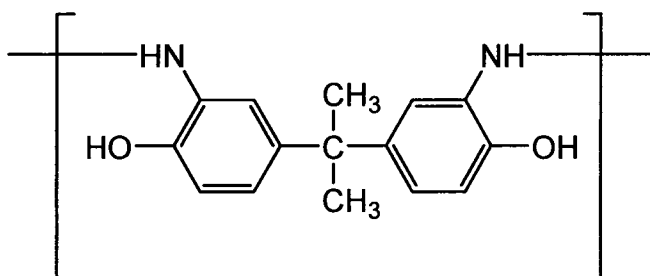
- ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）としては、式（3-1）～（3-6）で示される構造単位のうちの1種又は2種以上の構造単位を
- 15 有するものが好ましい。式（3-1）～（3-6）で示される構造単位は、ジアミン成分由来の構造単位であるので、これらの構造単位は、樹脂中で、ジカルボン酸成分由来の構造単位と、アミド結合により結合している。

式 (3 - 1) :



(3 - 1)

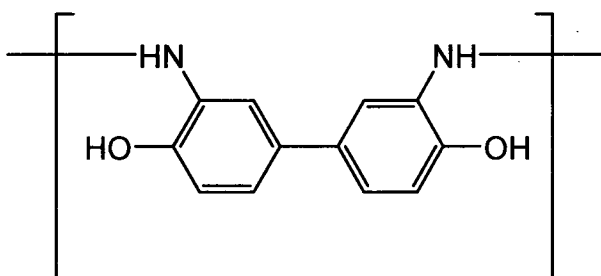
式 (3 - 2) :



5

(3 - 2)

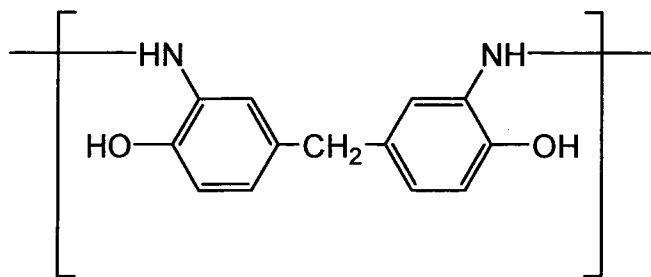
式 (3 - 3) :



(3 - 3)

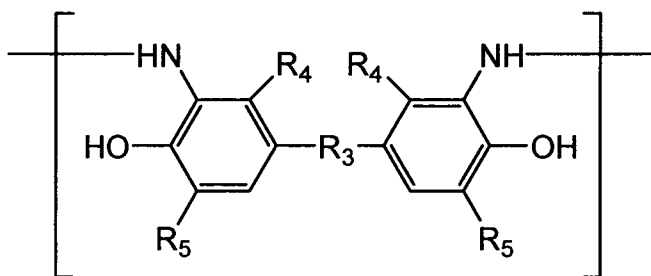
10

式 (3-4) :



(3-4)

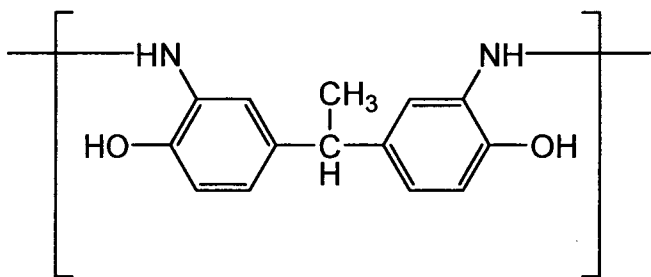
式 (3-5) :



5

(3-5)

式 (3-6) :



(3-6)

- 10 式 (3-5) 中、 R_3 はアルキレン、置換アルキレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び単結合から選ばれる基である。 R_4 はアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基または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良い。 R_5 は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基ま

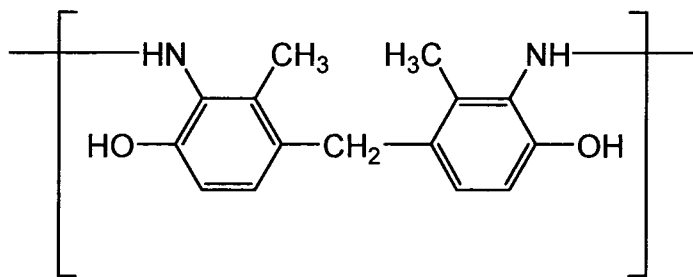
たはシクロアルキル基のいずれかであり、同一でも異なっても良い。

式(3-5)中の R_3 のアルキレン、置換アルキレンの具体的な例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3)-$ 等が挙げられるが、その中でも $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ が、高感度だけでなく溶剤に対しても十分な溶解性を持つ、よりバランスに優れるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂となる点で好ましい。

式(3-5)中の R_4 及び R_5 のアルキル基の具体的な例としては、例えば $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{CH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ 等が挙げられる。式(3-5)中の R_4 及び R_5 のアルコキシ基の具体的な例としては、例えば $-\text{OCH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 、 $-\text{OCH}(\text{CH}_3)(\text{CH}_2\text{CH}_3)$ 、 $-\text{OC}(\text{CH}_3)_3$ 等が挙げられる。

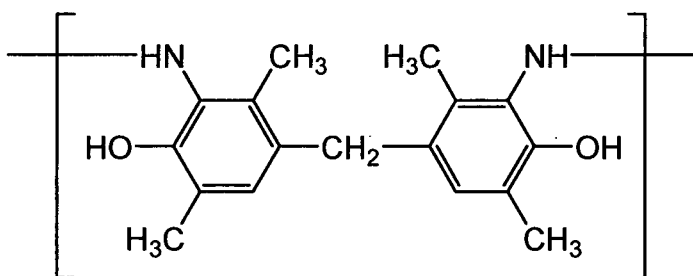
式(3-5)で示される構造単位のうち、式(3-5-1)～式(3-5-6)で示される構造単位が、特に好ましい。

式 (3 - 5 - 1) :



(3 - 5 - 1)

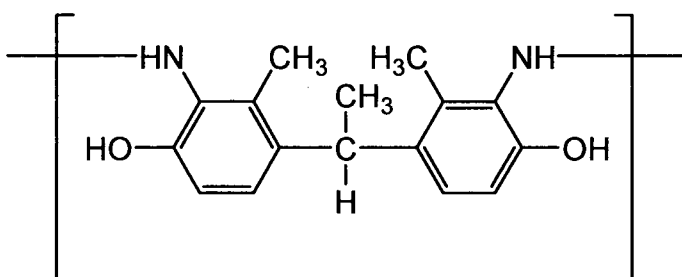
式 (3 - 5 - 2) :



5

(3 - 5 - 2)

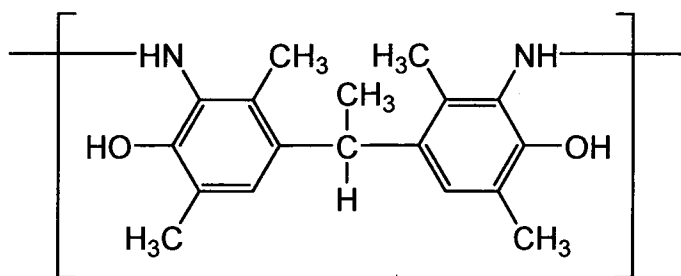
式 (3 - 5 - 3) :



(3 - 5 - 3)

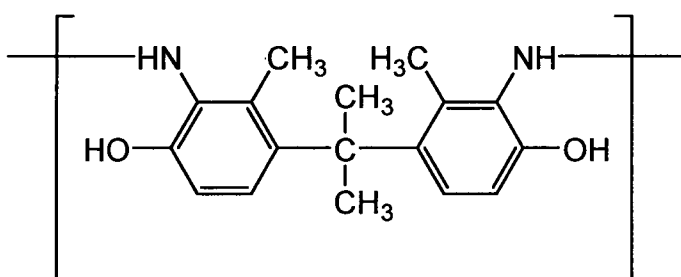
10

式 (3-5-4) :



(3-5-4)

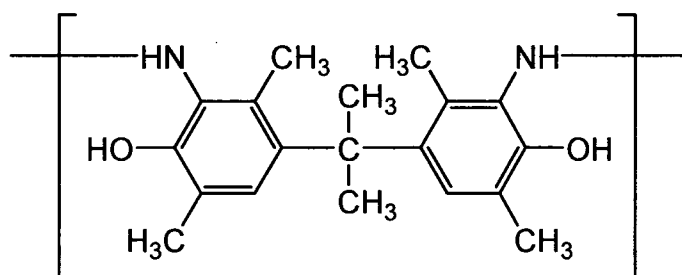
式 (3-5-5) :



5

(3-5-5)

式 (3-5-6) :

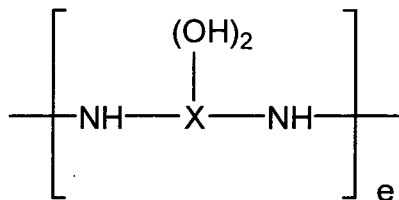


(3-5-6)

- 10 また、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) としては、「ジアミン成分由来の構造単位として、一般式 (5-1) 及び一般式 (5-2) と、カルボン酸成分由来の構造単位として、一般式 (5-3) とが、アミド結合によりランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂」(以下、一般式 (5-1) 及び一般式 (5-2) と一般式 (5-3))

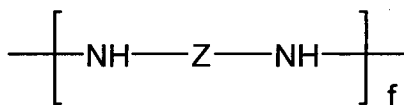
とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂とも記載する。)が好ましい。

一般式 (5-1) :



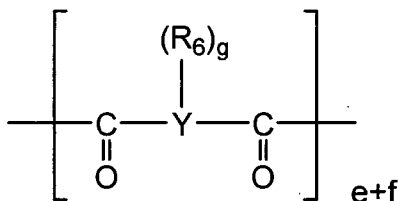
5 (5-1)

一般式 (5-2) :



(5-2)

一般式 (5-3) :



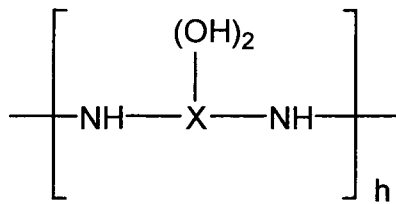
10

(5-3)

そのうち、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) としては、「ジアミン成分由来の構造単位として、一般式 (5-4) と、カルボン酸成分由来の構造単位として、一般式 (5-5) とが、アミド結合によりランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂」 (以下、一般式 (5-4) と一般式 (5-5) とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂とも記載する。) が特に好ましい。

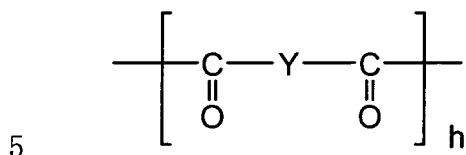
15

一般式 (5-4) :



(5-4)

一般式 (5-5) :



5

(5-5)

なお、「一般式 (5-1) 及び一般式 (5-2) と一般式 (5-3) とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂」では、一般式 (5-1) は1種単独でもあっても2種以上の組み合わせであってもよく、すなわち、一般式 (5-1) に該当するジアミン成分が、X が全て同じジアミン成分であってもよく、X が異なるジアミン成分であってもよい。また、一般式 (5-2) は1種単独でもあっても2種以上の組み合わせであってもよく、すなわち、一般式 (5-2) に該当するジアミン成分が、Z が全て同じジアミン成分であってもよく、Z が異なるジアミン成分であってもよい。また、一般式 (5-3) は1種単独でもあっても2種以上の組み合わせであってもよく、すなわち、一般式 (5-3) に該当するカルボン酸成分が、R₆、g 及びY が全て同じカルボン酸成分であってもよく、R₆、g 及びY が異なるカルボン酸成分であってもよい。また、一般式 (5-1)、一般式 (5-2) 及び一般式 (5-3) では、e 及び f は樹脂中の各構造単位の数を示しているのであって、各成分が連続していること示すものではない。同様に、「一般式 (5

10

15

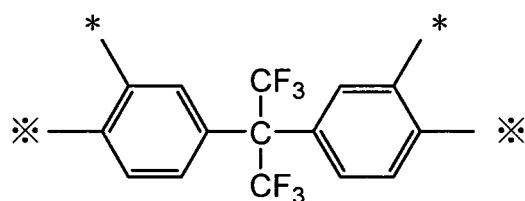
20

ー 4) と一般式 (5-5) とがランダムに共重合したポリベンゾオキサ
ゾール前駆体樹脂」では、一般式 (5-4) は 1 種単独でもあっても 2
種以上の組み合わせであっててもよく、すなわち、一般式 (5-4) に該
当するジアミン成分が、X が全て同じジアミン成分であっててもよく、X
5 が異なるジアミン成分であっててもよい。また、一般式 (5-5) は 1 種
単独でもあっても 2 種以上の組み合わせであっててもよく、すなわち、一
般式 (5-5) に該当するカルボン酸成分が、Y が全て同じカルボン酸
成分であっててもよく、Y が異なるカルボン酸成分であっててもよい。また、
一般式 (5-4) 及び一般式 (5-5) では、h は樹脂中の各構造単位
10 の数を示しているのであって、各成分が連続していること示すものでは
ない。また、「一般式 (5-1) 及び式 (5-2) と式 (5-3) とが
ランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂」及び「一般
式 (5-4) と一般式 (5-5) とがランダムに共重合したポリベンゾ
オキサゾール前駆体樹脂」のいずれにおいても、ベンゾオキサゾール前
15 駆体構造の一部が閉環して、ベンゾオキサゾール構造になったものも含
まれる。

一般式 (5-1) ~ 一般式 (5-5) 中、X、Y、Z は有機基である。
一般式 (5-1) ~ 一般式 (5-5) 中、e、f 及び h は、樹脂中の各
構造単位の数を示し、1 以上の整数である。「一般式 (5-1) 及び一
20 般式 (5-2) と一般式 (5-3) とがランダムに共重合したポリベン
ゾオキサゾール前駆体樹脂」において、ジアミン成分中の一般式 (5-
1) のモルパーセント、すなわち、 $\{e / (e + f)\} \times 100 (\%)$
は 30 ~ 100 % であり、ジアミン成分中の一般式 (5-2) のモルパ
ーセント、すなわち、 $\{f / (e + f)\} \times 100 (\%)$ は 0 ~ 70 %
25 である。R₆ は、水酸基、カルボキシル基、-O-R₇ 及び -COO-R₇
のうちのいずれかであり、同一であってても、異なってもよい。g は、

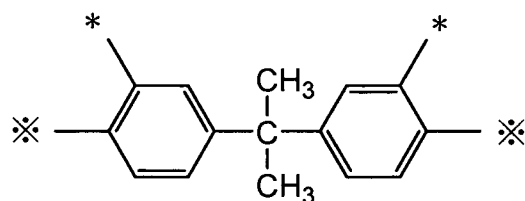
- 0～4の整数である。R₇は、炭素数1～15の有機基である。R₆のうち、 $-O-R_7$ 及び $-COO-R_7$ は、水酸基又はカルボキシル基のアルカリ水溶液に対する溶解性を調節する目的で、水酸基又はカルボキシル基が、炭素数1～15の有機基であるR₇で保護された基であり、必要により水酸基、カルボキシル基を保護しても良い。R₇の例としては、ホルミル基、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ターシャリーブチル基、ターシャリーブトキシカルボニル基、フェニル基、ベンジル基、テトラヒドロフラニル基、テトラヒドロピラニル基等が挙げられる。
- 10 一般式(5-1)及び一般式(5-4)中、Xは有機基であり、式(6-1)～(6-6)で示されるものが挙げられる。

式(6-1)：



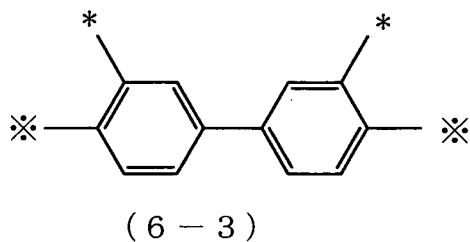
(6-1)

- 15 式(6-2)：

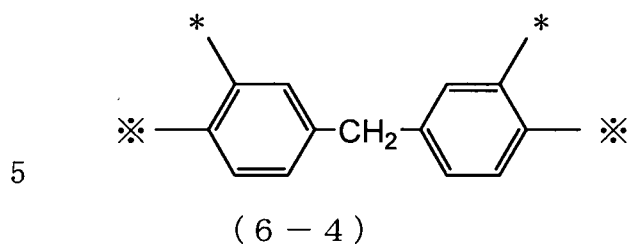


(6-2)

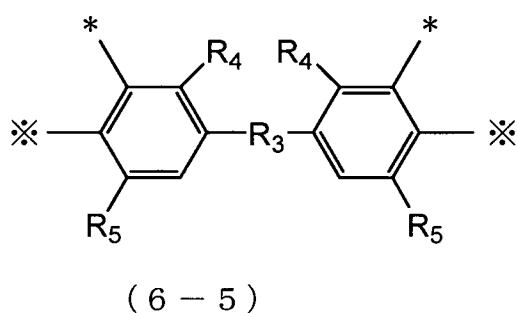
式 (6-3) :



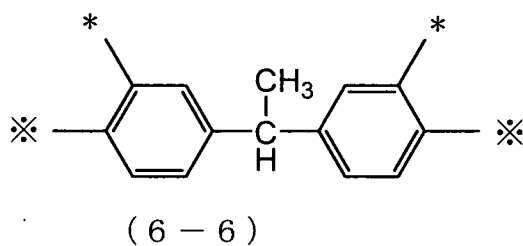
式 (6-4) :



式 (6-5) :



10 式 (6-6) :



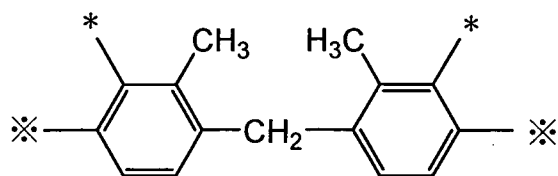
式 (6-1) ~ 式 (6-6) 中、* は、NH 基に結合することを示す。

※ は、OH に結合することを示す。式 (6-5) 中の R_3 、 R_4 及び R_5

15 は、前記と同様である。

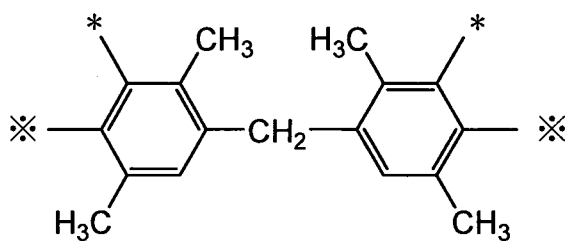
式 (6-5) のうち、特に、式 (6-5-1) ~ (6-5-6) で示されるものが好ましい。

式 (6 - 5 - 1) :



(6 - 5 - 1)

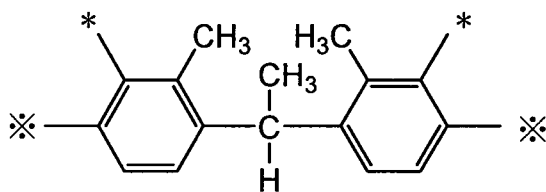
式 (6 - 5 - 2) :



5

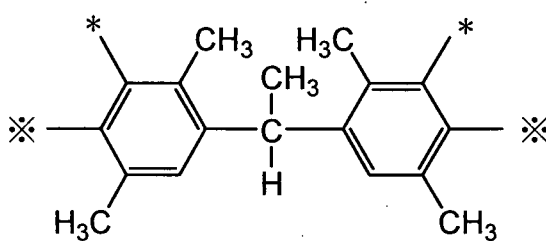
(6 - 5 - 2)

式 (6 - 5 - 3) :



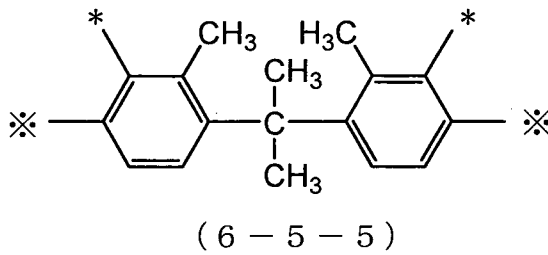
(6 - 5 - 3)

10 式 (6 - 5 - 4) :

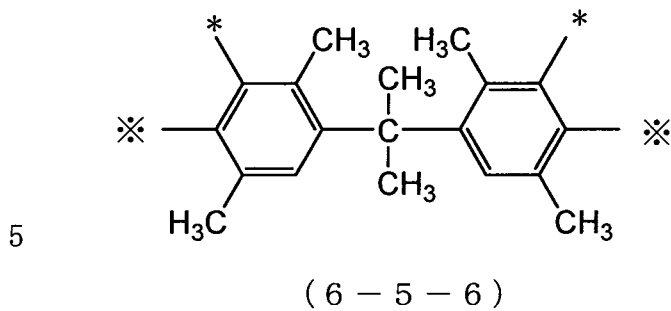


(6 - 5 - 4)

式 (6-5-5) :



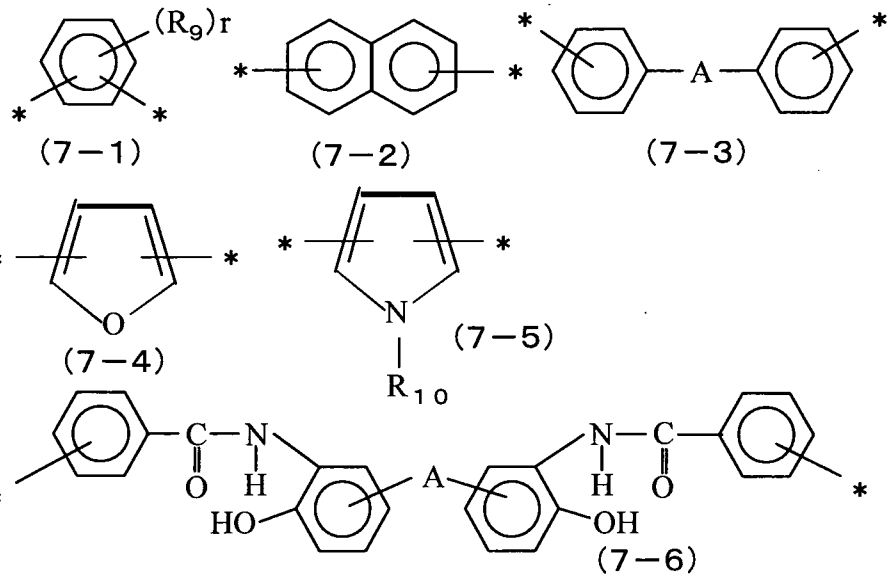
式 (6-5-6) :



式 (6-5-1) ~ 式 (6-5-6) 中、*は、NH基に結合することを示す。※は、OHに結合することを示す。

式 (5-2) 中のZ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環、ビスフェノール骨格、ピロール骨格、フラン骨格等の複素環式骨格、シロキサン骨格等が挙げられ、より具体的には式 (7) で示されるものが好ましく挙げられる。

式 (7) :



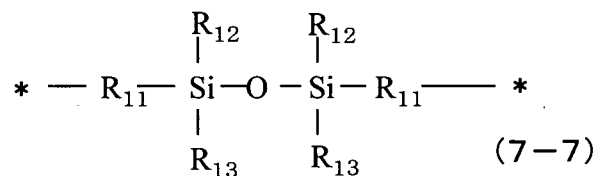
ここで、* は、NH基に結合することを示す。

Aは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または単結合である。

R_9 は、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つを示し、それぞれ同じでも異なっても良い。

R_{10} 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。

$r=0\sim 2$ の整数である。



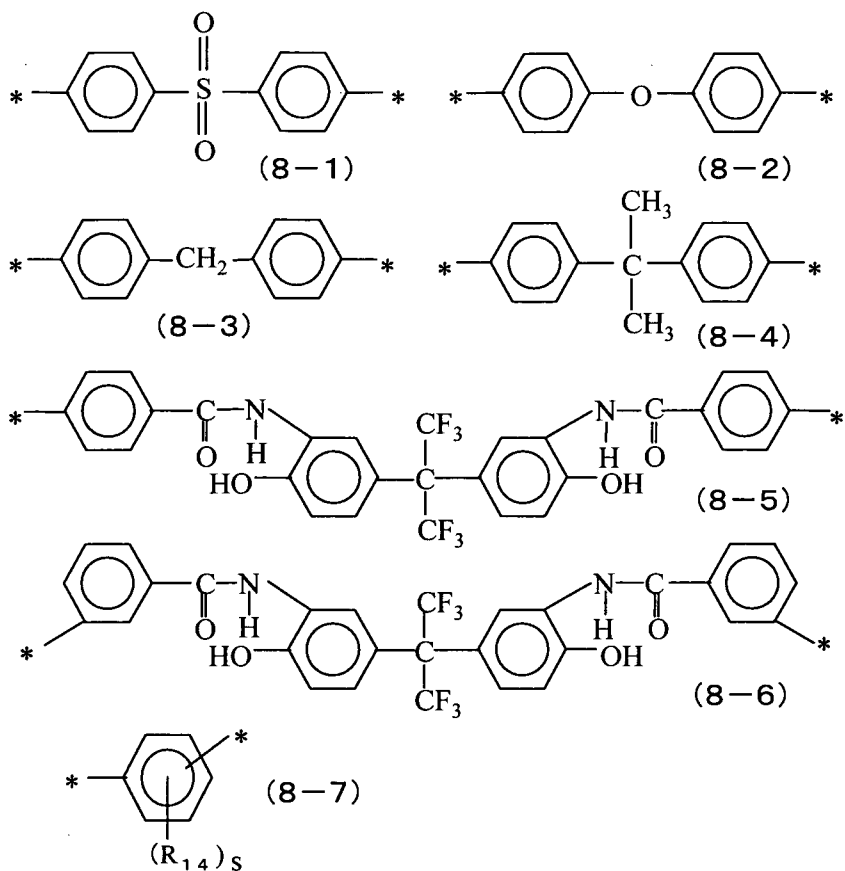
ここで、* は、NH基に結合することを示す。
 $\text{R}_{11}\sim\text{R}_{13}$ は、有機基である

20

(7)

式 (7) のうち、特に好ましいものとしては、式 (8) 及び式 (9) で示されるものが挙げられる。

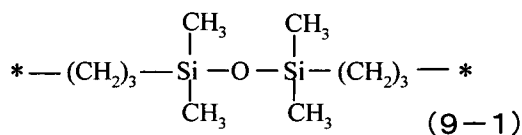
式 (8) :



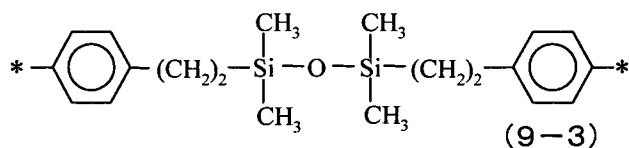
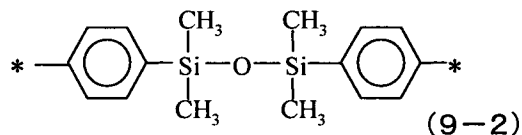
(式 (8) 中、*はNH基に結合することを示す。R₁₄は、アルキル基、アルキルエステル基及びハロゲン原子の内から選ばれた1つを表し、それぞれ同じでも異なってもよい。s = 0 ~ 2 の整数である。)

(8)

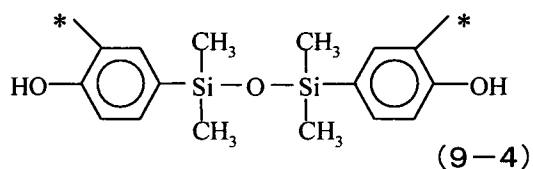
式 (9) :



5



10



(式 (9) 中、*はNH基に結合することを示す。)

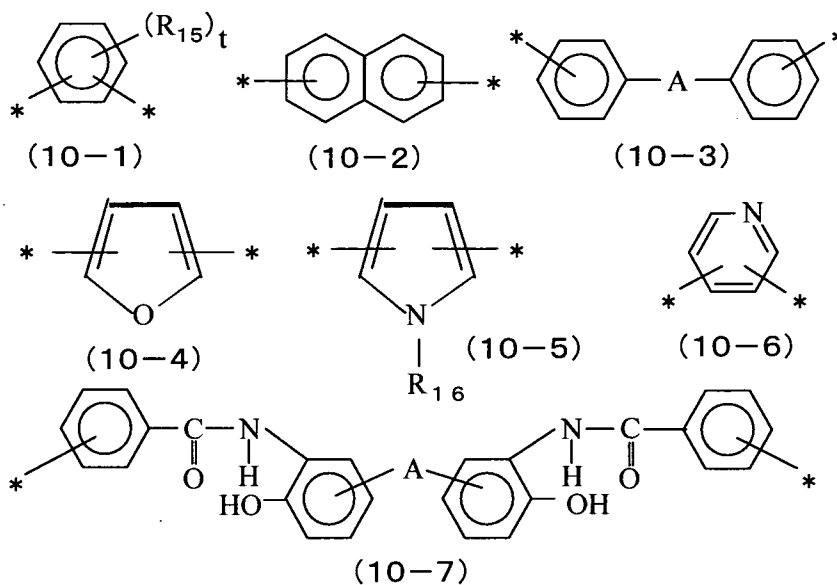
15

(9)

式 (5-3) 及び式 (5-5) 中のY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環、ビスフェノール骨格、ピロール骨格、ピリジン骨格、フラン骨格等の複素環式骨格、シロキサン骨格等が挙げられ、より具体的には下記式 (10) で示されるものが好ましく挙げられる。

20

式 (10) :



ここで、* は、C=O基に結合することを示す。

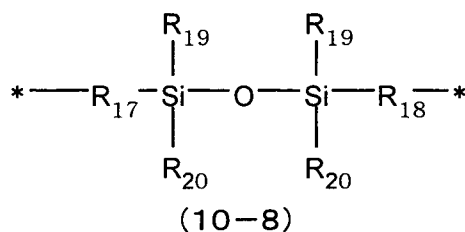
Aは、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{NHCO}-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ または単結合である。

R_{15} 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

から選ばれた1つを示し、それぞれ同じでも異なっても良い。

R_{16} 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。

$t=0\sim 2$ の整数である。



(ここで、* は C=O 基に結合することを示す。 $\text{R}_{17}\sim\text{R}_{20}$ は有機基である。)

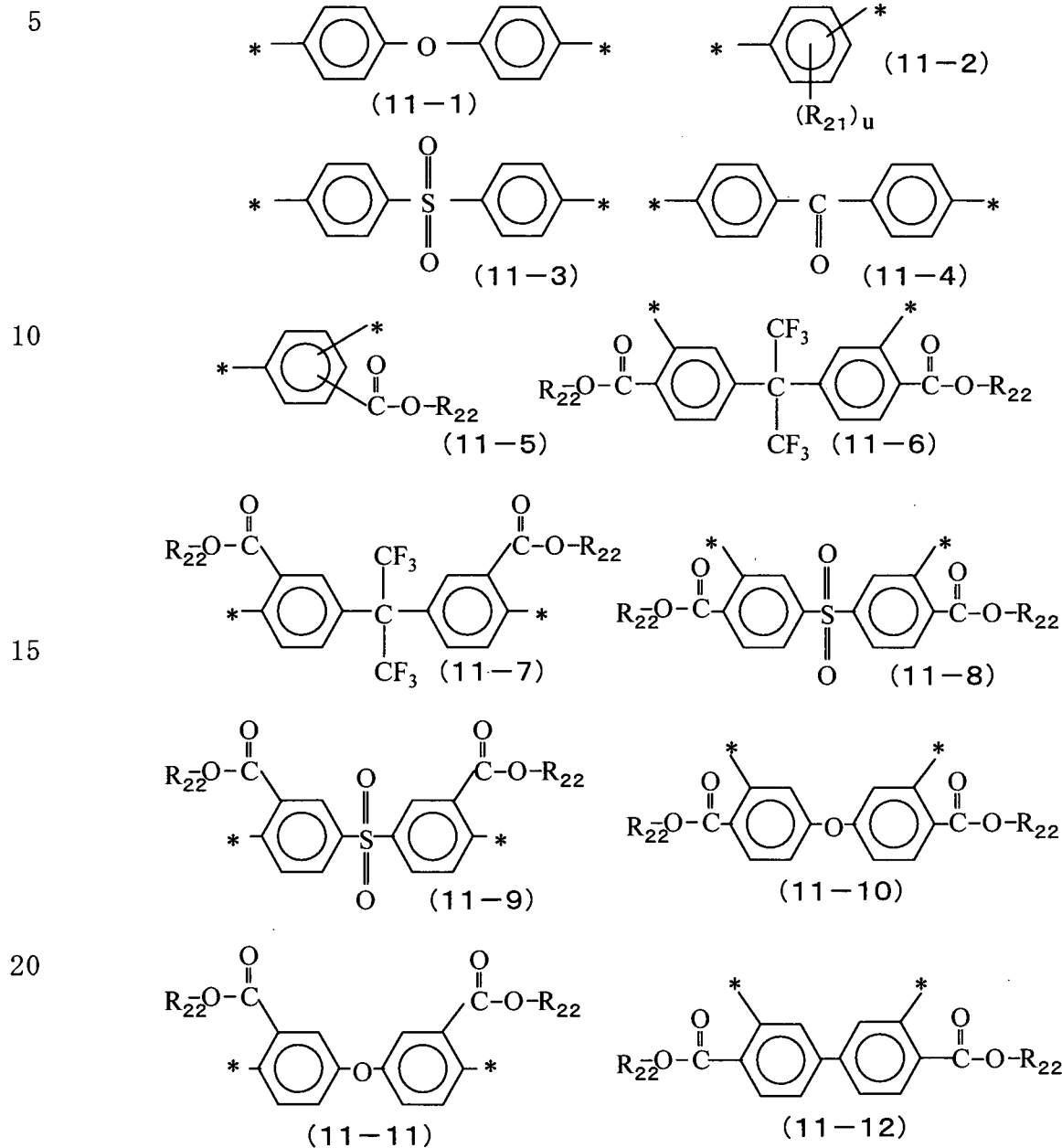
(10)

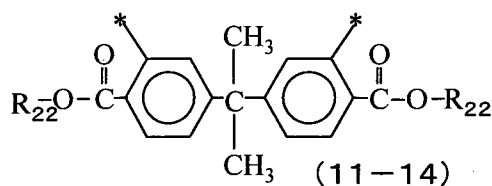
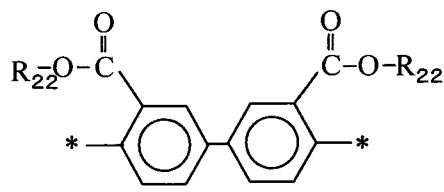
式 (5-3) の場合、Y には、 R_6 が 0~4 個結合される (式 (10) において、 R_6 は省略)。

式 (10) で示されるもののうち、特に好ましいものとしては、式 (11) で示されるものが挙げられる。なお、式 (11) 中のテトラカルボ

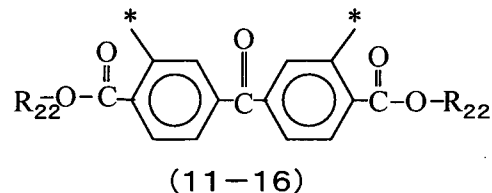
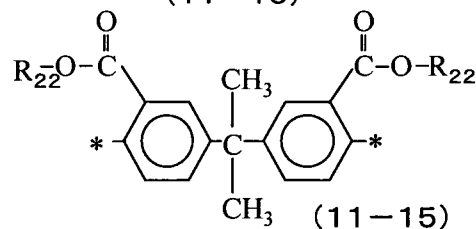
ン酸二無水物由来の構造については、C=O基に結合する位置が両方メタ位であるもの、両方パラ位であるものを挙げているが、メタ位とパラ位をそれぞれ含む構造でもよい。

式(11)：

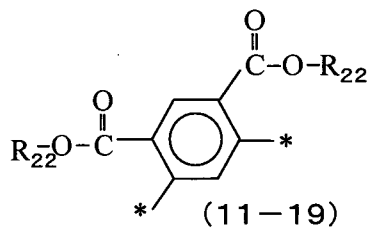
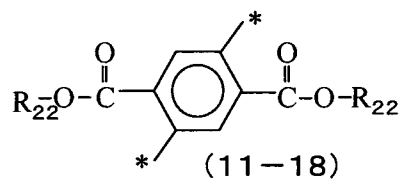
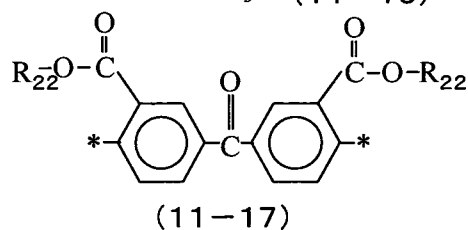




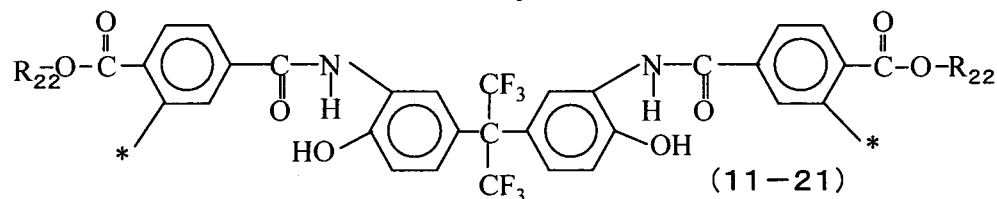
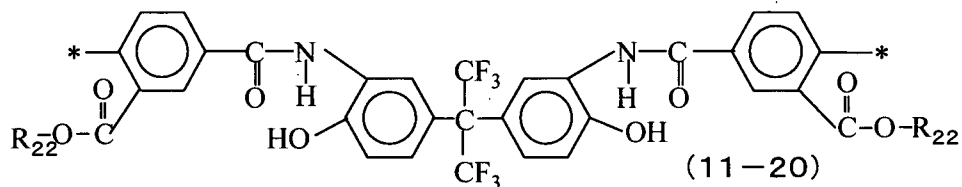
5



10

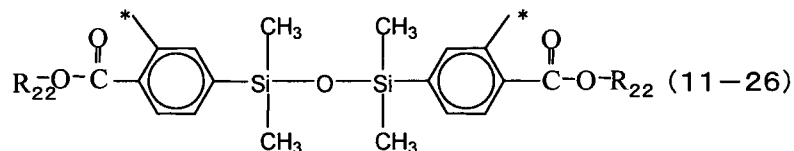
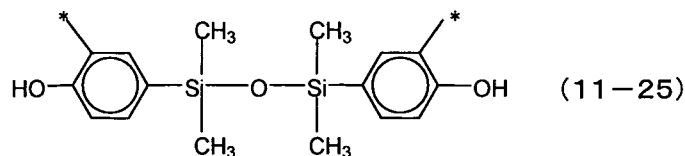
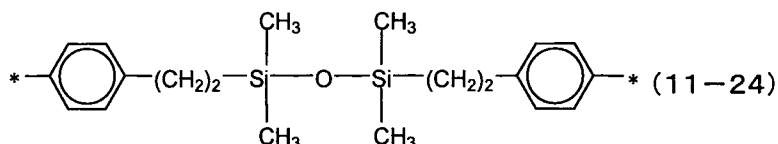
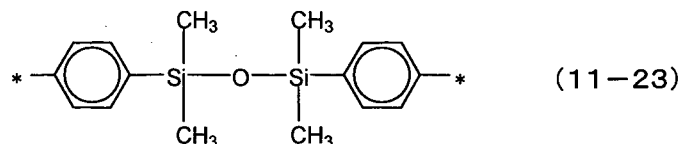
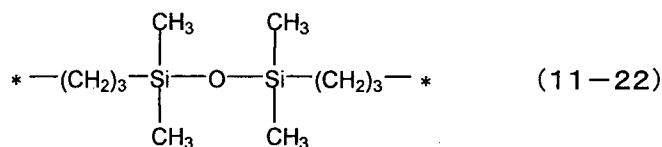


15



20

(ここで、*はC=O基に結合することを示す。R₂₁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及び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もよい。R₂₂は、水素原子又は炭素数1～15の有機基から選ばれた1つを示す。u = 0～2の整数である。)



(ここで、*はC=O基に結合することを示す。R₂₂は、水素原子又は炭素数1～15の有機基から選ばれた1つを示す。)

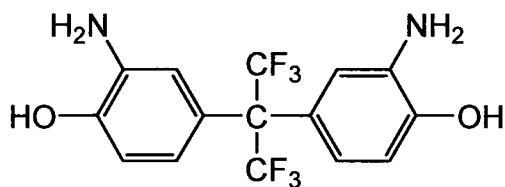
(11)

「一般式(5-1)及び式(5-2)と式(5-3)とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂」は、例えば、式(12-1)～式(12-6)の群から選ばれる少なくとも1種以上のビス(アミノフェノール)、又は式(12-1)～式(12-6)の群から選ばれる少なくとも1種以上のビス(アミノフェノール)及びZを有するジアミンと、Yを有する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、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、を反応させて得られる。

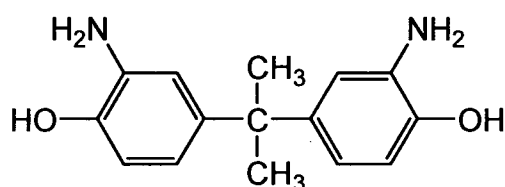
「一般式(5-4)と一般式(5-5)とがランダムに共重合したポ

- リベンゾオキサゾール前駆体樹脂」は、例えば、式(12-1)～(12-6)の群より選ばれる少なくとも1種以上のビス(アミノフェノール)と、Yを有するジカルボン酸、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、を反応させて得られる。なお、
- 5 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。

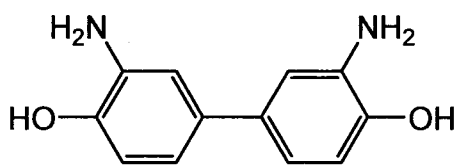
式(12-1)～式(12-6)：



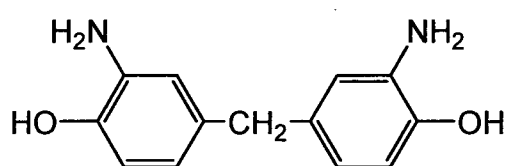
(12-1)



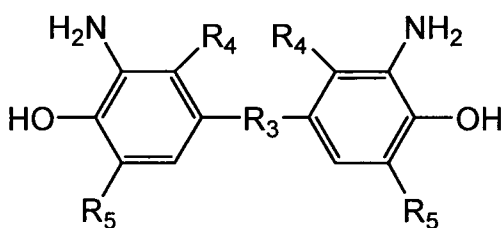
(12-2)



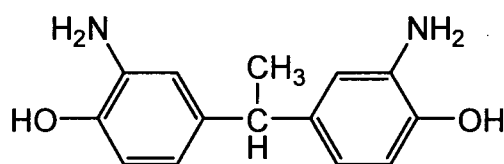
(12-3)



(12-4)



(12-5)

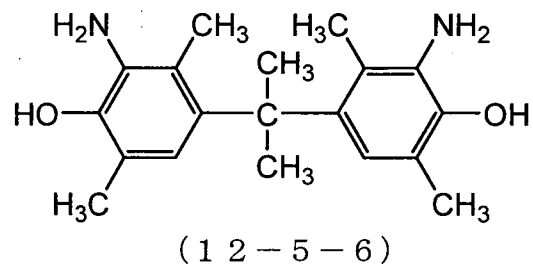
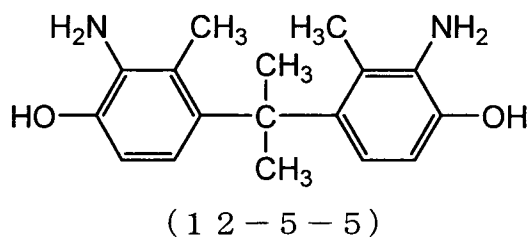
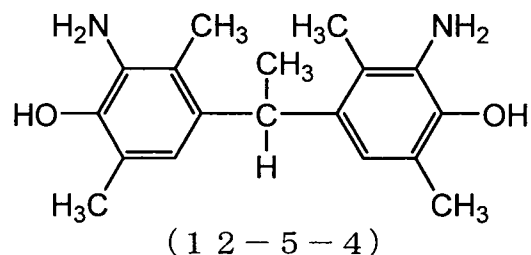
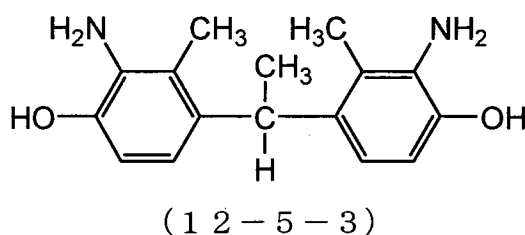
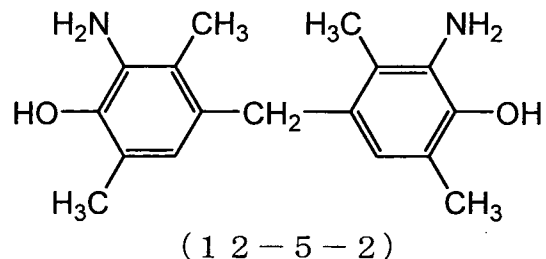
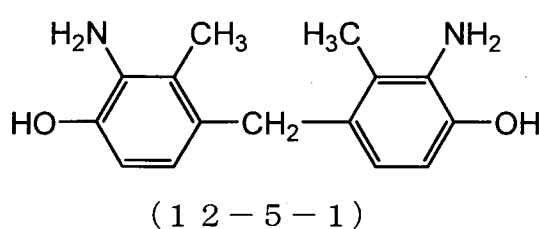


(12-6)

- 10 (式(12-5)中、R₃、R₄及びR₅は、前記と同様である。)

式(12-5)で示されるビス(アミノフェノール)としては、具体的には下記式(12-5-1)～(12-5-6)で示されるものが挙げられるが、これらに制限されるものではない。これらは1種単独又は2種以上の組み合わせであってもよい。

式(12-5-1)～式(12-5-6)：

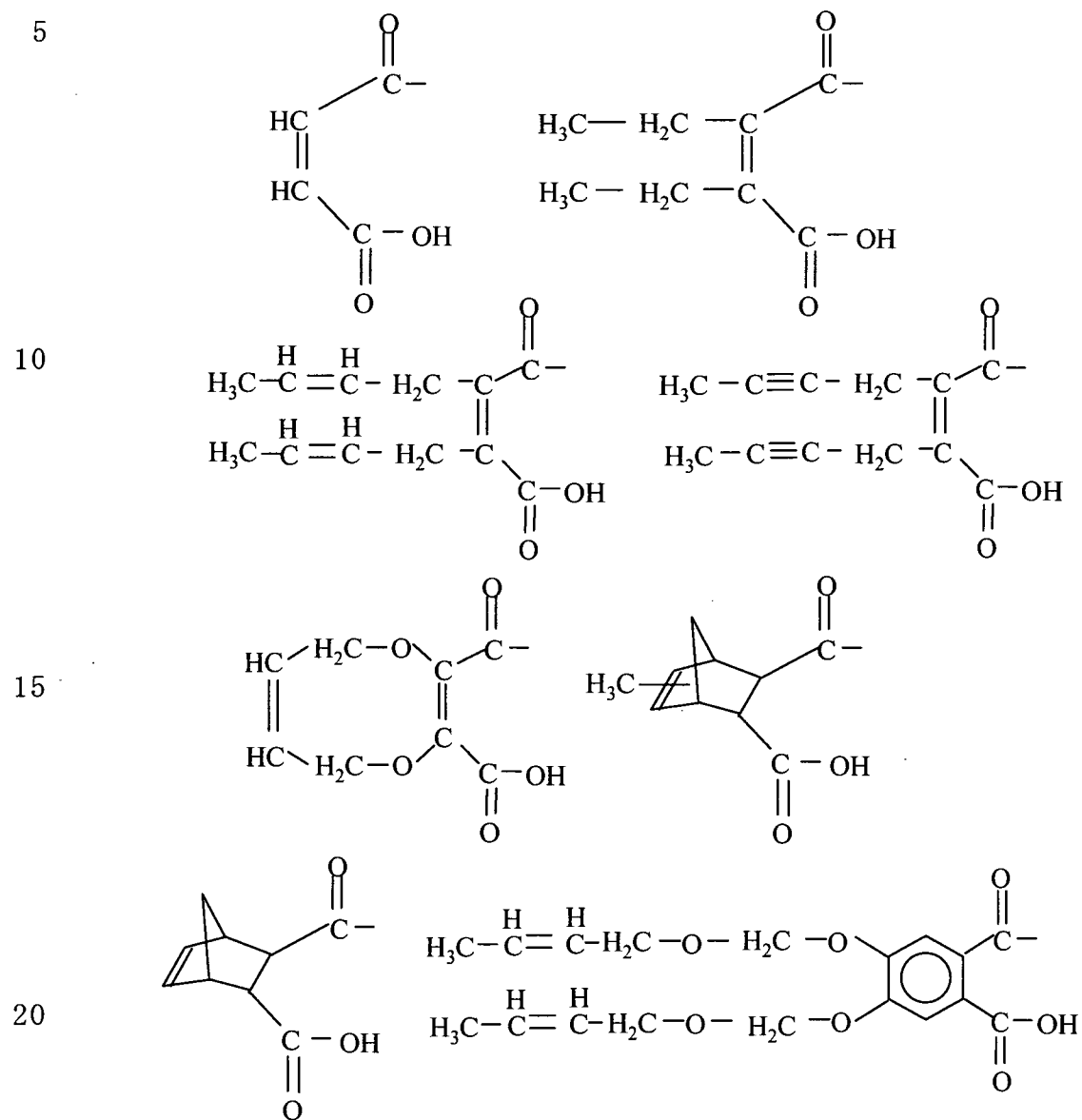


また、「一般式(5-1)及び式(5-2)と式(5-3)とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂」及び「一般式(5-4)と一般式(5-5)とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂」は、樹脂の末端のアミノ基を、アルケニル基またはアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を有する酸無水物を用いて、アミドとしてキャップされたものが好ましい。これにより、保存性を向上することができる。

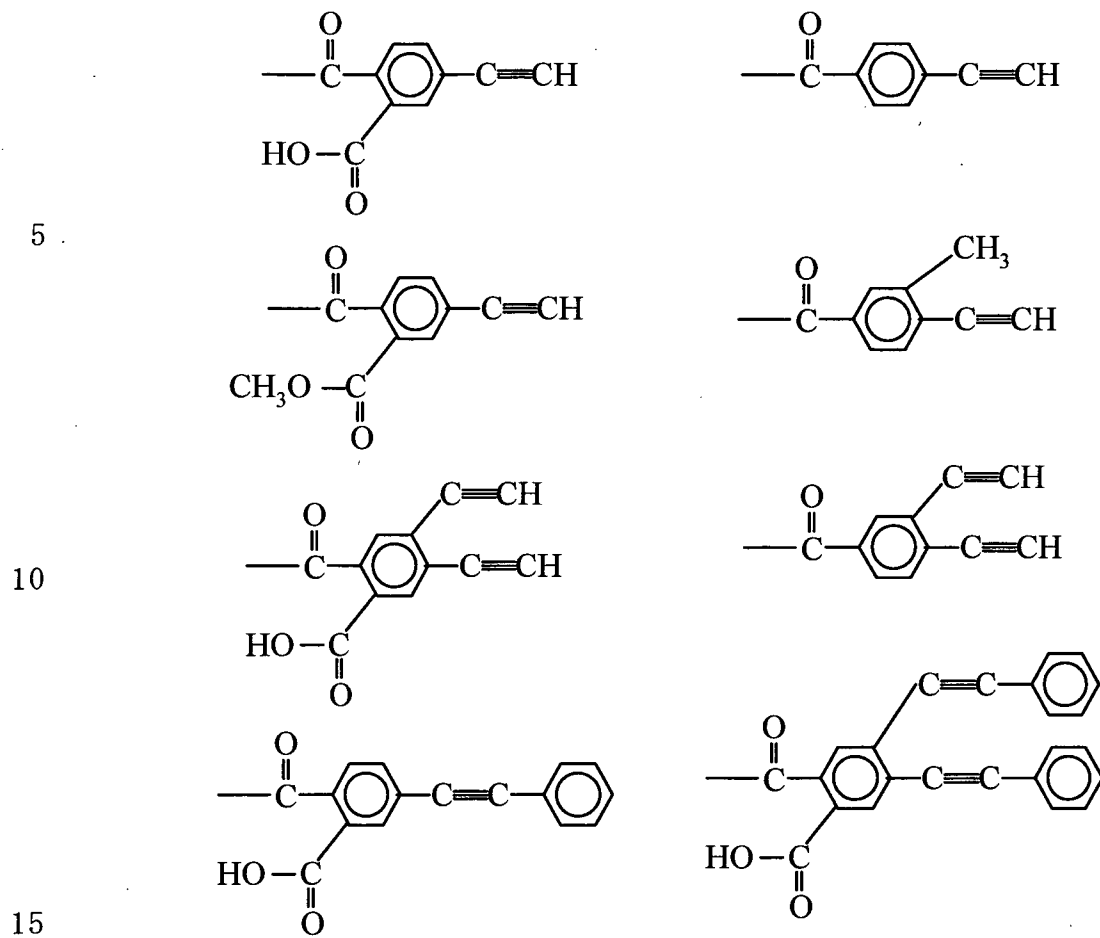
10 このような、アミノ基と反応した後のアルケニル基またはアルキニル基を少なくとも1個有する脂肪族基または環式化合物基を有する酸無水物に起因する基としては、例えば式(13)及び式(14)で示される

基等を挙げることができる。これらは１種単独でもよいし、２種類以上の組み合わせでも良い。

式（１３）：



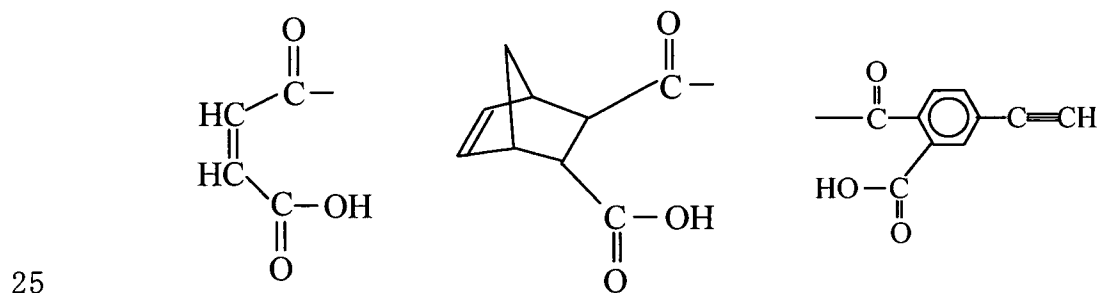
式 (14) :



(14)

式 (13) 及び式 (14) の中で特に好ましいものとしては、下記式 (15) で示される基が挙げられる。これにより、特に保存性を向上することができる。

20 式 (15) :



(15)

またこの方法に限定される事はなく、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）は、樹脂中に含まれる末端の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有するアミン誘導体を用いて、アミドとしてキャップされたものであってもよい。

- 5 本発明のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）は、前記ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）の側鎖および他方の末端の少なくとも一方に窒素含有環状構造の基を有しても良い。これにより金属配線（特に銅配線）等との密着性を向上することが出来る。その理由としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）の一方の末端が不飽和基を有する有機基の場合、樹脂が反応する為に硬化膜の引っ張り伸び率等の機械特性が優れ、側鎖および他方の末端の少なくとも一方に窒素含有環状構造の基を有する場合、その窒素含有環状構造の基が銅および銅合金の金属配線と反応する為に密着性が優れるからである。
- 10

- 前記窒素含有環状構造の基としては、例えば1-（5-1H-トリアゾイル）メチルアミノ基、3-（1H-ピラゾイル）アミノ基、4-（1H-ピラゾイル）アミノ基、5-（1H-ピラゾイル）アミノ基、1-（3-1H-ピラゾイル）メチルアミノ基、1-（4-1H-ピラゾイル）メチルアミノ基、1-（5-1H-ピラゾイル）メチルアミノ基、（1H-テトラゾル-5-イル）アミノ基、1-（1H-テトラゾル-5-イル）メチルアミノ基、3-（1H-テトラゾル-5-イル）ベンズアミノ基等が挙げられる。
- 15
- 20

- ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）の数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは5000～40000、特に好ましくは6000～20000である。なお、数平均分子量（ M_n ）は、GPC（ゲル浸透クロマトグラフィー）を用いた分子量測定装置を使用し、ポリスチレン標準ポリマーで換算することにより測定される。
- 25

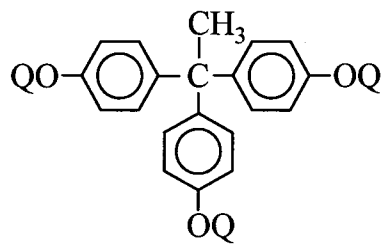
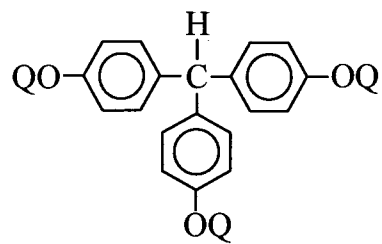
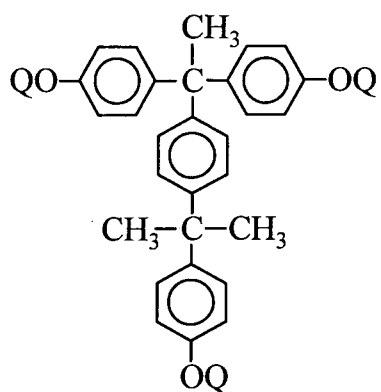
2. 38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対するポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) の溶解速度は、10~300 nm/secである。溶解速度が10 nm/sec以上だと現像液に対する溶解性が良好となり、現像後の露光部に樹脂残り (スカム) が発生し
5 難い。また、溶解速度が300 nm/sec以下だと、現像液に対し適度な溶解性を保持するため、基盤面内での現像後の膜厚均一性が良好となる。

本発明に係る感光性ジアゾキノン化合物 (B) は、例えば1, 2-ナフトキノーン-2-ジアジド構造を有する化合物、1, 2-ベンゾキノーン-2-ジアジド構造を有する化合物が挙げられる。
10

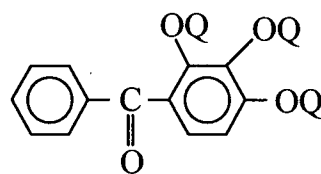
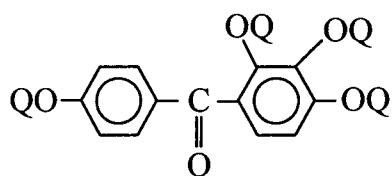
感光性ジアゾキノン化合物 (B) としては、例えばフェノール化合物と1, 2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホン酸または1, 2-ナフトキノーン-2-ジアジド-4-スルホン酸とのエステルが挙げられる。具体的には、式 (16) ~式 (19) に示すエステル化合物を挙
15 げることができる。これらは1種単独で用いてもよいし、2種以上組み合わせ用いても良い。

式 (16) :

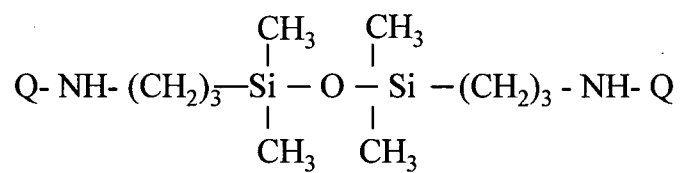
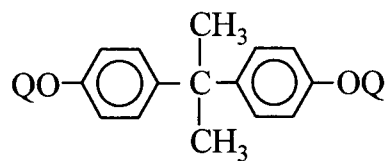
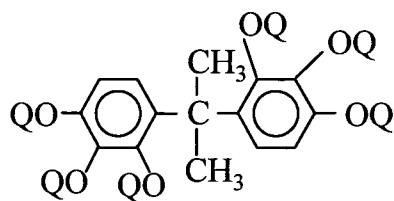
5



10



15

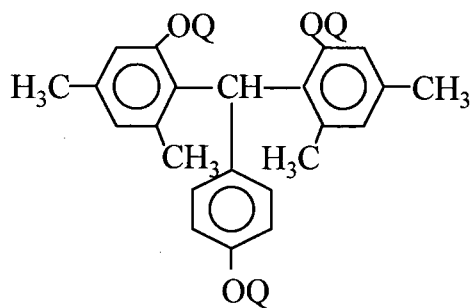


(16)

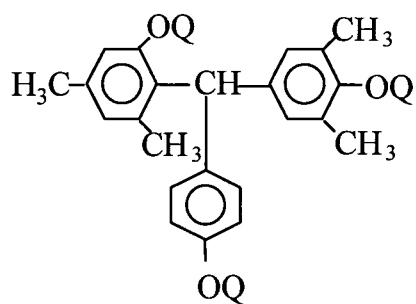
20

式 (17) :

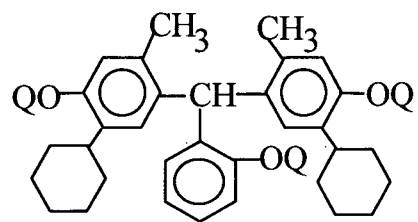
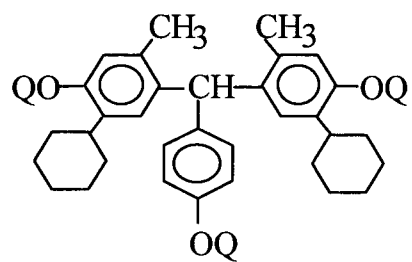
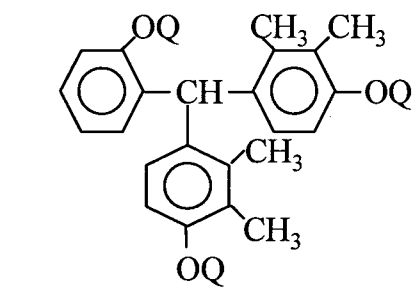
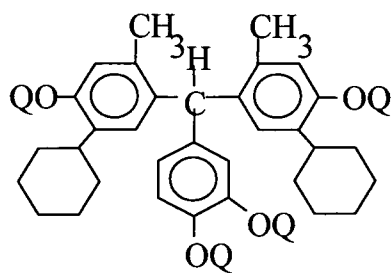
5



10

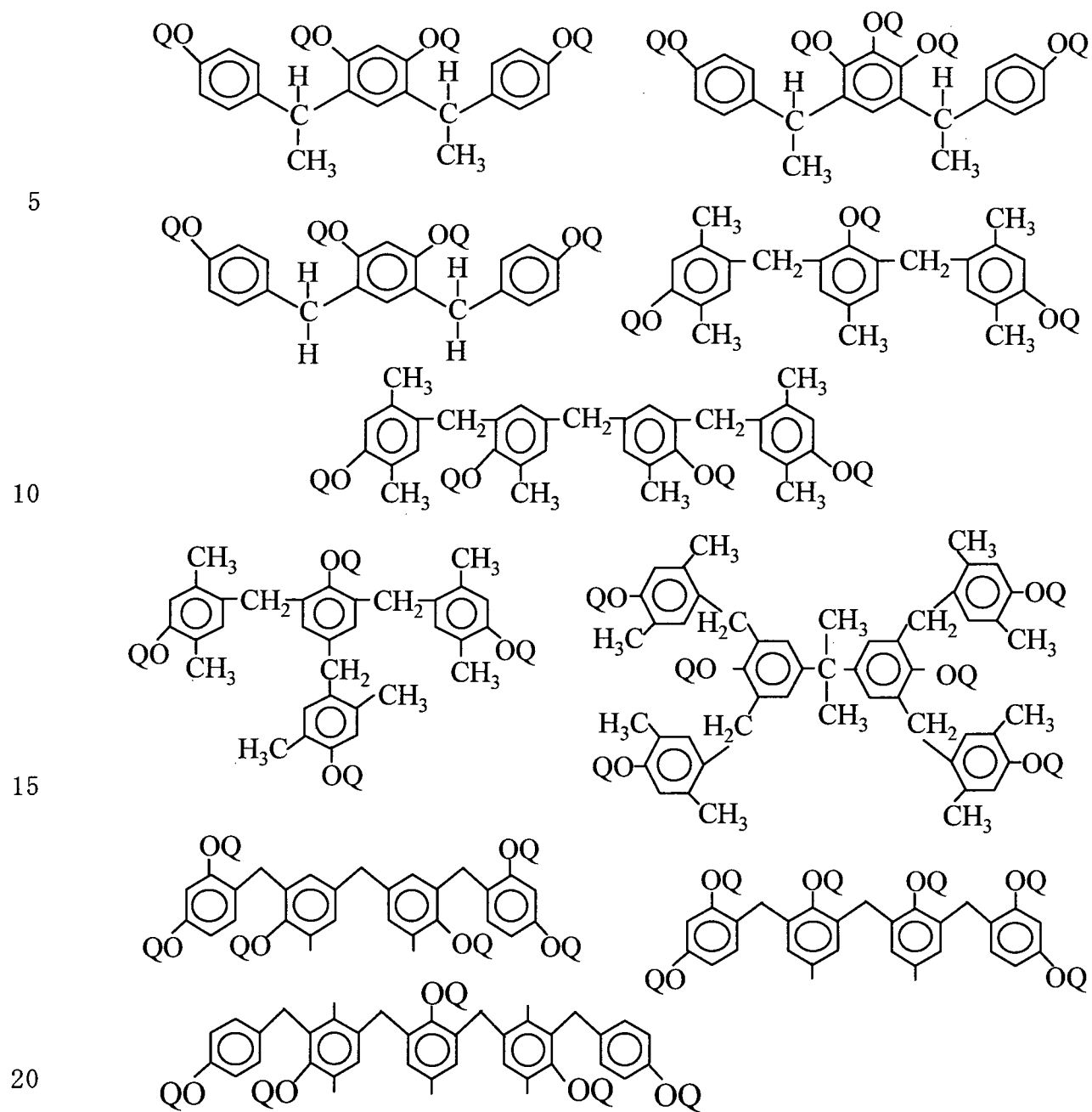


15



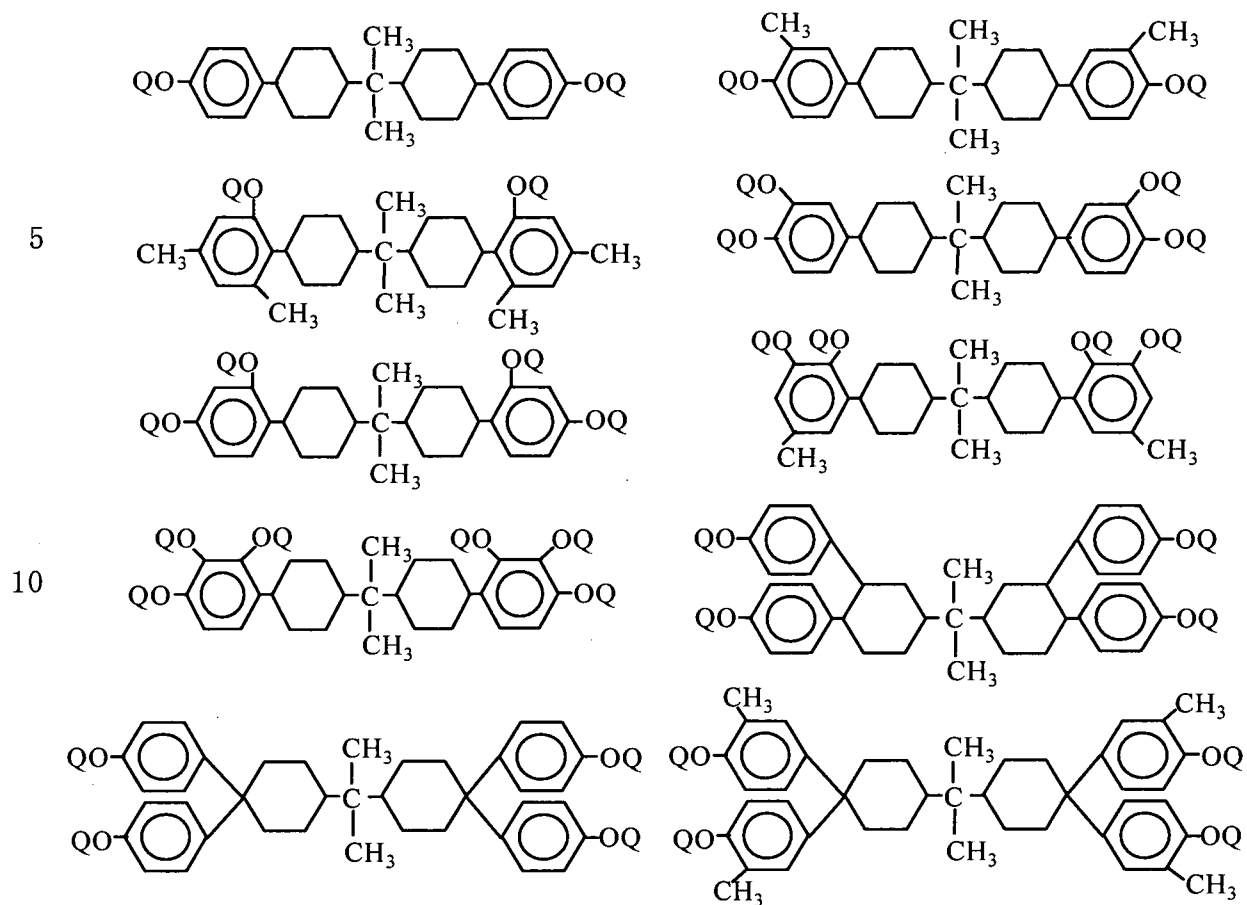
(17)

式 (18) :



(18)

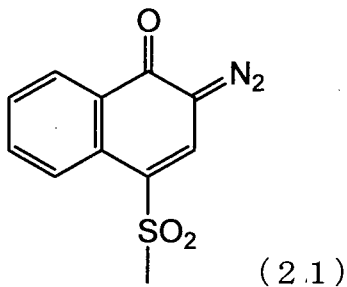
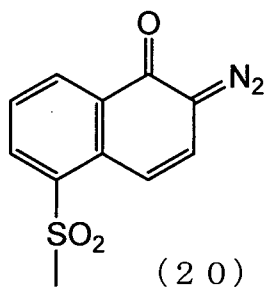
式(19) :



(19)

式(16)～式(19)中Qは、水素原子、式(20)及び式(21)の群のいずれから選ばれるものである。ここで式(16)～式(19)で示される各化合物のQのうち、少なくとも1つは式(20)及び式(21)のうちのいずれかである。

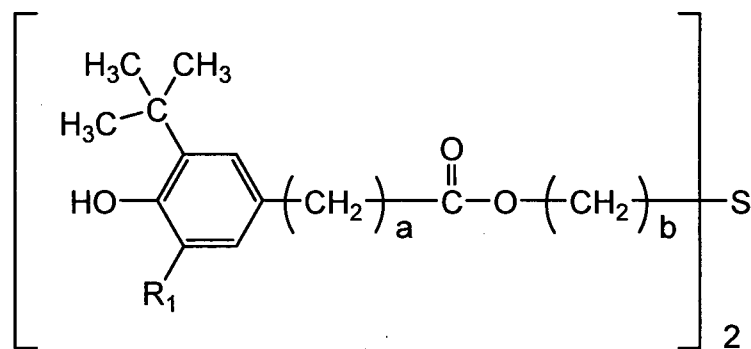
式(20)、式(21)：



本発明のポジ型感光性樹脂組成物中、感光性ジアゾキノン化合物(B)
 5 の含有量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂(A) 100質量部
 に対して1～50質量部が好ましく、10～40質量部が特に好ましい。
 下限値以上だと露光部のアルカリ水溶液に対する溶解性が上がる為パタ
 ーニング性が良好になり、高解像度で感度も向上する。上限値以下だと、
 スカムのみならず、感光剤自身による膜中の透明性低下が適度に抑えら
 10 れることにより高感度、高解像度になる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、一般式(1)で示されるヒンダ
 ード系フェノール酸化防止剤(C)を含有する。

一般式(1)：



15

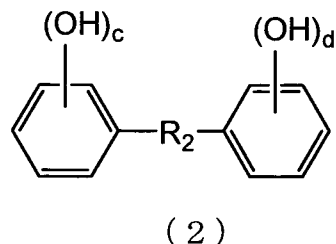
(式(1)中、R₁は水素原子又は炭素数1～4のアルキル基である。
 aは1～3の整数である。bは1～3の整数である。)

一般式（１）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤（Ｃ）の具体例としては、チオジメチレンビス〔３－（３－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、チオジメチレンビス〔３－（３－メチル－５－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、チオジメチレンビス〔３－（３，５－ジ－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、チオジエチレンビス〔３－（３－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、チオジエチレンビス〔３－（３－メチル－５－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、チオジエチレンビス〔３－（３，５－ジ－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、チオジプロピレンビス〔３－（３－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、チオジプロピレンビス〔３－（３－メチル－５－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕、チオジプロピレンビス〔３－（３，５－ジ－*tert*-ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート〕等が挙げられる。これらは、１種単独であっても、２種以上の組み合わせであってもよい。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物中、一般式（１）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤（Ｃ）の含有量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（Ａ）１００質量部に対して０．１～２０質量部が好ましく、１～１０質量部が特に好ましい。下限値以上だと、硬化時又は硬化後の熱処理における耐変色の効果が高くなり、基盤に対する密着性向上効果も高くなり、また上限値以下だと感度が高くなる。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、一般式（２）に示されるフェノール化合物（Ｄ）を含有する。

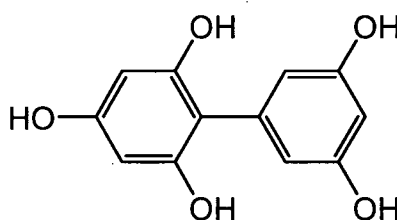
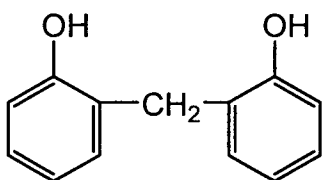
一般式（２）：



（式（２）中、 R_2 はメチレン又は単結合である。 c は１～３の整数である。 d は１～３の整数である。）

一般式（２）で示されるフェノール化合物（Ｄ）としては、具体的には式（４－１）～式（４－２）で示される化合物が挙げられる。

式（４－１）～式（４－２）：



10

本発明のポジ型感光性樹脂組成物中、一般式（２）で示されるフェノール化合物（Ｄ）の含有量は、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（Ａ）１００質量部に対して１～３０質量部が好ましく、１～２０質量部が特に好ましい。下限値以上だと現像時における感度が高くなり、上限値以下だと、冷凍保存中の析出等が起こり難くなり保存性が向上する。

15

本発明のポジ型感光性樹脂組成物中、一般式（１）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤（Ｃ）の含有量に対する一般式（２）で示されるフェノール化合物（Ｄ）の含有量の質量比（（Ｄ）／（Ｃ））は、好ましくは１～５０、特に好ましくは１～３０、更に好ましくは１～２０である。一般式（１）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤（Ｃ）の含有量に対する一般式（２）で示されるフェノール化合物（Ｄ）

20

の含有量の質量比が上記範囲にあることにより、密着性が高くなる。

半導体で使用されるシリコンウェハー等の基盤表面には吸着水により水酸基が形成されていると考えられる。そして、アルコキシシラン構造を有するシランカップリング剤は、そのような基盤表面に形成されている水酸基と共有結合をすることにより密着性を発現すると考えられている。また、水酸基を有する物質は、そのような基盤表面に形成されている水酸基と水素結合により相互作用を起こすものと考えられる。

フェノール化合物（D）は、水素結合により基盤表面の水酸基と相互作用を起こすものと考えられる。しかし、最終的に硬化膜を得る際に加熱処理中に微量でも酸素が存在する場合、フェノール構造は酸化されてキノン構造になるため、その相互作用は減少すると考えられるが、ヒンダード系フェノール酸化防止剤（C）が存在することにより、フェノール化合物（D）の酸化は防止され、基盤表面と相互作用するフェノール化合物（D）が増えることになる。

また、一般式（1）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤（C）は、極性基であるエステル構造及び柔軟性があり、且つ自身が酸化され易く高極性のスルホキシド構造やスルホン構造となるチオエーテル構造を有しているので、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）との相溶性が良く、且つ、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）中の水酸基を効果的に酸化防止すると考えられる。

このように、一般式（1）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤（C）が存在することにより、フェノール化合物（D）中の水酸基とポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）中の水酸基の酸化が防止される。

また、線状高分子は溶液中では糸まりのような形で存在しており、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A）もワニス溶液中では同じような

状態であると考えられる。そして、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂

(A) は極性基である水酸基を有しているため、その一部は分子間のみならず分子内でも水素結合を形成していると考えられるが、低分子量のフェノール化合物 (D) が存在する場合、このフェノール化合物 (D)

- 5 は、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) の分子間及び分子内で水素結合に関わっている水酸基の一部と、水素結合を形成していると考えられる。

- 従って、酸化防止されたフェノール化合物 (D) は、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) と基盤表面との間を水素結合による仲介役を果たし、その水素結合数が増える。ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) は硬化により水酸基が消滅して脱水閉環しポリベンゾオキサゾール樹脂となるが、硬化後も一部のオキサゾール前駆体構造は残り、上述の水素結合の一部も残ると考えられることにより、より強い密着性向上効果が発現されたものと考えられる。

- 15 本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、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有することができる。

- 本発明の感光性樹脂組成物は、その構成成分であるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A)、感光性ジアゾキノン化合物 (B)、一般式 (1) で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤 (C)、一般式 (2) で示されるフェノール化合物 (D) 及びその他必要に応じて用いられる添加剤が、溶剤に溶解又は分散されたワニス状で用いられる。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
- 20
- 25

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、
メチルー 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、メチルー 3-メトキシプロピオネート等が挙げられ、1 種単独で
5 も 2 種以上の組み合わせでも良い。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、一般式 (1) で示されるヒンダ
ード系フェノール酸化防止剤 (C) 及び一般式 (2) で示されるフェノ
ール化合物 (D) を併用することにより、基盤への硬化物の密着性を高
くすることができる。また、加えて、一般式 (1) で示されるヒンダ
ード系フェノール酸化防止剤 (C) により、酸化防止効果が高くなり、硬
10 化後の膜の色が淡く、また硬化後の熱処理においても変色が少なくなる。
また、分子量が小さい上に芳香環上に少なくとも水酸基を 1 つ有するフ
ェノール化合物である一般式 (2) で示されるフェノール化合物 (D)
の溶解促進効果により、露光部の溶解速度が速くなるだけでなく、電子
15 密度が高いフェノール性水酸基のオルソ位、パラ位が空いており、感光
性ジアゾキノン化合物 (B) のアゾ基と効果的にカップリング反応が起
こるため、未露光部では溶解阻止が働き、溶解性の差が大きくなること
で結果的に感度、解像度が大きく向上し、また、ポリベンゾオキサゾー
ル前駆体樹脂 (A) の分子量を小さくして感度を向上した場合に見られ
20 るような未露光部の膜減りも非常に小さくなる。

このようなことにより、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、(i)
感度及び解像度を高くし、(i i) 硬化後の膜の色を淡く、硬化後の熱
処理においても変色を少なくし、且つ、(i i i) 硬化膜の基盤に対す
る密着性を高くするというを同時に解決することができる。

25 本発明のポジ型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、 SiO_2 、 Si_3N_4 等のパッシ

ベーション膜が付いたシリコンウェハー、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 $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ になるよう塗布する。膜厚が下限値を下回ると、半導体素子の保護表面膜としての機能を十分に発揮することが困難となり、上限値を越えると、微細な加工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。塗布方法としては、スピ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、 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ 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、 $200 \sim 500 \text{ nm}$ の波長のものが好ましい。

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が好適に使用される。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。

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及びイミド環を形成し、耐熱性に富む最

終パターンを得る。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、 $280^{\circ}\text{C} \sim 380^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $290^{\circ}\text{C} \sim 350^{\circ}\text{C}$ である。低温での加熱処理温度は $150^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ が好ましく、より好ましくは $180^{\circ}\text{C} \sim 260^{\circ}\text{C}$ である。

- 5 本発明によるポジ型感光性樹脂組成物は、半導体用途のみならず、多層回路の層間絶縁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、表示装置における素子の層間絶縁膜等としても有用である。

半導体装置用途の例としては、半導体素子上に上述のポジ型感光性樹脂組成物膜を形成することによるパッシベーション膜、また半導体素子上に形成されたパッシベーション膜上に上述のポジ型感光性樹脂組成物膜を形成することによるバッファコート膜、半導体素子上に形成された回路上に上述のポジ型感光性樹脂組成物膜を形成することによる層間絶縁膜などを挙げることができる。

- 15 表示装置用途としての例は、TFT用層間絶縁膜、TFT素子平坦化膜、カラーフィルター平坦化膜、MVA型液晶表示装置用突起、有機EL素子用陰極隔壁がある。その使用方法是、半導体用途に順じ、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ポジ型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。表示体装置用途、特に層間絶縁膜や平坦化膜には、高い透明性が要求されるが、この
- 20 ポジ型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を得ることもでき、実用上更に好ましい。

実施例

- 25 以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

<実施例 1>

(ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂の合成)

ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 1 モルと 1-ヒドロキシベンゾトリアゾール 2 モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体 443. 2 g (0. 90 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. 3 g (1. 00 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 3000 g を加えて溶解させた。その後オイルバスを用いて 75℃ にて 16 時間反応させた。

次に N-メチル-2-ピロリドン 100 質量部に溶解させた 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 32. 8 g (0. 20 モル) を加え、更に 3 時間攪拌し反応を終了した。反応混合物をろ過した後、反応混合物を水/イソプロパノール=3/1 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、一般式 (5-4) と一般式 (5-5) とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂であり、数平均分子量が 12000 である目的のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-1) を得た。

(溶解速度の測定)

合成したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-1) 4 g を、N-メチル-2-ピロリドン 14 g に溶解した後、0. 2 μm のテフロン (登録商標) フィルターで濾過し、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂溶液を得た。

このポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂溶液を 6 インチのシリコンウェ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 3 分プリベークし、膜厚 5 μm の塗膜を得た。

次にこの塗布済みシリコンウェハーを $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$ に温調した。2.38% のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に浸漬させ、シリコンウェハー上のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂が完全に溶解した時間を測定した。この溶解時間で膜厚を除することにより溶解速度を求めた。その結果、 88 nm/sec という値を得た。

(感光性ジアゾキノン化合物の合成)

式 (E-1) で示されるフェノール化合物 12.74 g (0.030 モル) と、トリエチルアミン 7.59 g (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 103 g を加えて溶解させた。この反応溶液を 10°C 以下に冷却した後に、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホンクロライド 20.15 g (0.075 モル) をアセトン 100 g と共に 10°C 以上にならないように徐々に滴下した。その後 10°C 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 (B-1) で示される感光性ジアゾキノン化合物を得た。

20 (感光性ジアゾキノン化合物の合成)

式 (E-2) で示されるフェノール化合物 15.82 g (0.025 モル) と、トリエチルアミン 7.59 g (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、テトラヒドロフラン 113 g を加えて溶解させた。この反応溶液を 10°C 以下に冷却した後に、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホンクロライド 20.15 g (0.075 モル)

をテトラヒドロフラン 100 g 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（B－2）で示される感光性ジアゾキノン化合物を得た。

（ポジ型感光性樹脂組成物の作製）

合成したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A－1）100 g、式（B－1）で示される感光性ジアゾキノン化合物 19 g、式（C－1）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤 4 g、式（D－1）で示されるフェノール化合物 10 g、3－メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 8 g を γ －ブチロラクトン 200 g に溶解した後、0.2 μ m 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。

（加工性評価）

このポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェ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 μ m の塗膜を得た。この塗膜に凸版印刷（株）製・マスク（テストチャート No. 1：幅 0.88～50 μ m 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）ニコン製・4425 i）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 1 μ m 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

した。その結果、露光量 $280 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ で照射した部分よりスカムの無いパターンが成形されていることが確認できた（感度は $280 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ ）。解像度は $4 \mu\text{m}$ と非常に高い値を示した。

5 (着色性評価)

また、このポジ型感光性樹脂組成物を石英板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°C で4分間、プリベークした。更にクリーンオープンを用い、 $150^\circ\text{C} / 30$ 分、 $320^\circ\text{C} / 30$ 分の順で、 $100 \text{ L} / \text{min}$ の流量で窒素を流しながら、加熱、硬化させ硬化後 $10 \mu\text{m}$ 膜厚のフィルム付き石英板を得た。これを分光光度計により 500 nm での透過率 (T_1) を測定すると、 60.1% であった。次に、このフィルム付き石英板をホットプレートにより $400^\circ\text{C} / 30$ 秒で熱処理を行った後、もう一度分光光度計で 500 nm での透過率 (T_2) を測定すると、 39.9% と高い透明性を示した。 $100 - \{ (400^\circ\text{C} / 30$ 秒処理後の透過率 (T_2)) $/$ (硬化後の透過率 (T_1)) $\} \times 100$ で減衰率を求めると 33.6% となり、変色が少ないことが分かった。

(基盤密着性評価)

20 ポジ型感光性樹脂組成物をシリコンウェハー、 SiO_2 膜付きシリコンウェハー、 Si_3N_4 膜付きシリコンウェハーにスピンコーターを用いてそれぞれ塗布した後、ホットプレートにて 120°C で4分間プリベークし、膜厚約 $6 \mu\text{m}$ の塗膜付きウェハーを得た。次にクリーンオープンを用い、上記各ウェハーを $150^\circ\text{C} / 30$ 分、 $280^\circ\text{C} / 30$ 分の順で、
25 $100 \text{ L} / \text{min}$ の流量で窒素を流しながら、加熱、硬化させ硬化後約 $5 \mu\text{m}$ 膜厚の硬化膜付きウェハーを得た。

その後は J I S D 0 2 0 2 に従い密着性評価を行った。具体的には、各ウェハー上の硬化膜に 1 m m × 1 m m の升目が 1 0 列 × 1 0 行の計 1 0 0 個の碁盤目状になるようにカッターで切れ目を入れた後、温度 1 2 5 ° C 、湿度 1 0 0 % 、圧力 0 . 2 3 M P a の条件下でプレッシャー
5 クッカー装置にて 1 0 0 時間処理を行った。その後、各ウェハー上の碁盤目パターンの全面を覆うようにスコッチテープ（登録商標）をしっかりと貼り付けた後に素早く剥がし、1 0 0 個中、剥がれた升目の数を測定した。

10 <実施例 2>

実施例 1 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式（B-1）で示される感光性ジアゾキノン化合物 1 9 g の代わりに、式（B-2）で示される感光性ジアゾキノン化合物 1 5 g を用い、式（D-1）で示されるフェノール化合物 1 0 g の代わりに、式（D-2）で示され
15 るフェノール化合物 8 g を用いた他は、実施例 1 と同様にポジ型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。

<実施例 3>

実施例 2 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式（D-2）で示されるフェノール化合物 8 g の代わりに、式（D-1）で示されるフェノール化合物 5 g 及び式（D-2）で示されるフェノール化合物 5 g を用いた他は、実施例 2 と同様にポジ型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。

25 <実施例 4>

実施例 1 におけるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂の合成において、

ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 1 モルと 1-ヒドロキシ
ベンゾトリアゾール 2 モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体
を 423.52 g (0.86 モル) に変更し、更にヘキサフルオロ-2,
2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンのモル比を
5 0.20 モルに減らし、替わりに 2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒド
ロキシフェニル) プロパン 206.66 g (0.80 モル) を用い、5
-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の添加量も 45.96 g
(0.28 モル) に変更した他は実施例 1 と同様にして反応し、一般式
(5-4) と一般式 (5-5) とがランダムに共重合したポリベンゾオ
キサゾール前駆体樹脂であり、数平均分子量が 15600 である目的の
10 ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-2) を合成した。

実施例 1 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、ポリベン
ゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-1) 100 g の替わりに、ポリベンゾオ
キサゾール前駆体樹脂 (A-2) 100 g を用い、式 (B-1) で示さ
15 れる感光性ジアゾキノン化合物 19 g の替わりに、式 (B-2) で示さ
れる感光性ジアゾキノン化合物 17 g を用い、式 (D-1) で示される
フェノール化合物 10 g の替わりに、式 (D-2) で示されるフェノー
ル化合物 10 g を用い、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラク
トンの混合液 (重量比 15 : 85) 200 g に溶解した他は、実施例 1
20 と同様にポジ型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。

<実施例 5>

実施例 1 におけるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂の合成において、
25 ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 1 モルと 1-ヒドロキシ
ベンゾトリアゾール 2 モルとを反応させて得られたジカルボン酸誘導体

- を 413.67 g (0.84 モル) に変更し、更にヘキサフルオロ-2, 2-ビス (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパンのモル比を 0.85 モルに減らし、替わりに 3, 3'-ジアミノ-ビフェニル-4, 4'-ジオール 32.44 g (0.15 モル) を用い、5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物の添加量も 52.53 g (0.32 モル) に変更した他は実施例 1 と同様にして反応し、一般式 (5-4) と一般式 (5-5) とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂であり、数平均分子量が 12100 である目的のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-3) を合成した。
- 10 実施例 1 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-1) 100 g の替わりに、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-3) 100 g を用い、式 (B-1) で示される感光性ジアゾキノン化合物を 19 g の替わりに、式 (B-1) で示される感光性ジアゾキノン化合物 9 g 及び式 (B-2) で示される感光性ジアゾキノン化合物 11 g を用い、式 (D-1) で示されるフェノール化合物 10 g の替わりに、式 (D-1) で示されるフェノール化合物 3 g 及び式 (D-2) で示されるフェノール化合物 8 g を用い、N-メチル-2-ピロリドンとγ-ブチロラクトンの混合液 (重量比 20 : 80) 200 g に溶解した他は、実施例 1 と同様にポジ型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。
- 15 20

<実施例 6>

- イソフタル酸 0.340 モルとジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 0.510 モルと 1-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール 1.700 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) 387.16 g (0.850 モル) と、4, 4'-メチレ
- 25

ンビス（2-アミノ-3, 6-ジメチルフェノール）を171.82 g
（0.600モル）、3, 3'-ジアミノ-4, 4'-ジヒドロキシジ
フェニルメタン92.11 g（0.400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
5 に入れ、N-メチル-2-ピロリドン1600 gを加えて溶解させた。
その後オイルバスを用いて75℃にて16時間反応させた。

次にN-メチル-2-ピロリドン200 gに溶解させた4-エチニル
フタル酸無水物51.64 g（0.300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
10 ソプロパノール＝3／1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、一般式（5-4）と一般式（5-5）とがラン
ダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂であり、数平均分
子量が9100である目的のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂（A-
4）を合成した。

15 実施例5におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、ポリベン
ゾオキサゾール前駆体樹脂（A-3）100 gの代わりに、ポリベンゾ
オキサゾール前駆体樹脂（A-4）100 gを用い、式（B-1）で示
される感光性ジアゾキノン化合物9 g及び式（B-2）で示される感光
性ジアゾキノン化合物11 gの代わりに、式（B-1）で示される感光
20 性ジアゾキノン化合物5 g及び式（B-2）で示される感光性ジアゾキ
ノン化合物12 gを用い、式（C-1）で示されるヒンダード系フェノ
ール酸化防止剤を4 gから2 gに減らし、式（D-1）で示されるフェ
ノール化合物3 g及び式（D-2）で示されるフェノール化合物8 gに
替えて、式（D-2）で示されるフェノール化合物5 gを用いた他は、
25 実施例5と同様にポジ型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。

<実施例 7>

実施例 6 におけるポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂の合成において、
イソフタル酸とジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸のモル比
5 をそれぞれ 0.168 モル、0.672 モルに変更し、更に 4, 4'-
メチレンビス (2-アミノ-3, 6-ジメチルフェノール) の替わりに
4, 4'-エチリデンビス (2-アミノ-3, 6-ジメチルフェノール)
150.20 g (0.500 モル) を用い、3, 3'-ジアミノ-4,
4'-ジヒドロキシジフェニルメタンを 115.14 g (0.500 モ
10 ル)に変更し、4-エチニルフタル酸無水物の添加量も 55.08 g (0.
320 モル)に変更して同様にして反応し、一般式 (5-4) と一般式
(5-5) とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹
脂であり、数平均分子量が 7400 である目的のポリベンゾオキサゾ
ール前駆体樹脂 (A-5) を合成した。

15 実施例 5 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、ポリベン
ゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-3) 100 g の替わりに、ポリベンゾ
オキサゾール前駆体樹脂 (A-5) 100 g を用い、式 (B-1) で示
される感光性ジアゾキノン化合物 9 g 及び式 (B-2) で示される感光
性ジアゾキノン化合物 11 g の替わりに、式 (B-1) で示される感光
20 性ジアゾキノン化合物 5 g 及び式 (B-2) で示される感光性ジアゾキ
ノン化合物 12 g を用い、式 (C-1) で示されるヒンダード系フェノ
ール酸化防止剤を 4 g から 2 g に減らし、式 (D-1) で示されるフェ
ノール化合物 3 g 及び式 (D-2) で示されるフェノール化合物 8 g に
替えて、式 (D-1) で示されるフェノール化合物 5 g 及び式 (D-2)
25 で示されるフェノール化合物 5 g を用いた他は、実施例 5 と同様にポジ
型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。

<実施例 8>

- 4, 4'-ジアミノジフェニルメタン 19.83 g (0.100 モル) と N-メチル-2-ピロリドン 2900 g 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て溶解させた。その後、フラスコを水冷しながら 4, 4'-オキシジフタル酸無水物 28.54 g (0.0920 モル) を徐々に添加した。室温で 2 時間反応させた後、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 329.63 g (0.900 モル) を N-メチル-2-ピロリドン 100 g と共に添加し、更に室温で 1 時間反応させた。その後、ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 0.828 モルと 1-ヒドロキシ-1, 2, 3-ベンゾトリアゾール 1.656 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) 407.76 g (0.828 モル) を N-メチル-2-ピロリドン 100 g と共に添加し、更にオイルバスを用いて 60℃ で 14 時間反応させた。次に N-メチル-2-ピロリドン 100 g に溶解させた 5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 26.27 g (0.160 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=3/1 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、一般式 (5-1) 及び一般式 (5-2) と $g=2$ で R_6 がカルボン酸である一般式 (5-3) 及び一般式 (5-5) とがランダムに共重合したポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂であり、数平均分子量が 12800 である目的のポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-6) を合成した。
- 25 実施例 3 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A-1) 100 g の代わりに、ポリベンゾオ

キサゾール前駆体樹脂（A-6）100 gを用い、式（B-2）で示される感光性ジアゾキノン化合物を15 gから19 gに変更し、式（C-1）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤を4 gから1 gに減らし、式（D-1）で示されるフェノール化合物5 g及び式（D-2）
5 で示されるフェノール化合物5 gの替わりに、式（D-1）で示されるフェノール化合物5 g及び式（D-2）で示されるフェノール化合物9 gを用いた他は、実施例3と同様にポジ型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。

10 <比較例1>

実施例1におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式（C-1）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤4 gの替わりに、式（F-1）で示される酸化防止剤4 gを用いた他は、実施例1と同様にポジ型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。

15

<比較例2>

実施例1におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式（C-1）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤の添加量を4 gから0 gに、式（D-1）で示されるフェノール化合物の添加量を10 gから0 gに変更した他は、実施例1と同様にポジ型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。

20

<比較例3>

実施例1におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式（C-1）で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤の添加量を4 gから0 gに変更した他は、実施例1と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製

25

し、実施例 1 と同様の評価を行った。

< 比較例 4 >

5 実施例 2 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式 (C-1) で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤の添加量を 4 g から 0 g に変更した他は、実施例 2 と同様にポジ型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。

< 比較例 5 >

10 実施例 1 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式 (D-1) で示されるフェノール化合物の添加量を 10 g から 0 g に変更した他は、実施例 1 と同様にポジ型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。

15 < 比較例 6 >

実施例 2 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式 (D-2) で示されるフェノール化合物 8 g の代わりに、式 (G-1) で示されるフェノール化合物 8 g を用いた他は、実施例 2 と同様にポジ型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。

20

< 比較例 7 >

実施例 4 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式 (C-1) で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤の添加量を 4 g から 0 g に変更した他は、実施例 4 と同様にポジ型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。

25

<比較例 8>

実施例 5 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式 (C-1) で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤の添加量を 4 g から 0 g に変更した他は、実施例 5 と同様にポジ型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。

<比較例 9>

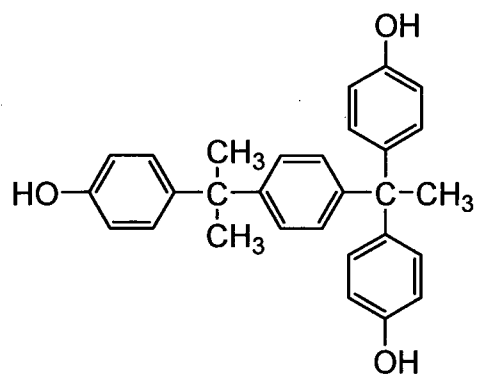
実施例 8 におけるポジ型感光性樹脂組成物の作製において、式 (D-1) で示されるフェノール化合物の添加量を 5 g から 0 g に、式 (D-2) で示されるフェノール化合物の添加量を 9 g から 0 g に変更した他は、実施例 8 と同様にポジ型感光性樹脂組成物を作製し、実施例 1 と同様の評価を行った。

実施例 1 に対応する比較例は比較例 1、2、3、5 であり、実施例 2 に対応する比較例は比較例 4、6 であり、実施例 4 に対応する比較例は比較例 7、実施例 5 に対応する比較例は比較例 8、実施例 8 に対応する比較例は比較例 9 である。

各実施例および各比較例で得られたポジ型感光性樹脂組成物は、半導体素子上に塗布して実施例 1 と同様にしてパターンを形成し、オープンを用いて硬化して保護膜を形成させ、半導体装置を得ることができる。

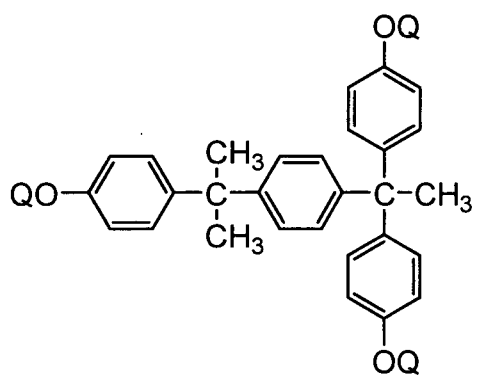
このようにして得られた半導体装置は正常に動作すると予想されるが、実施例 1～8 のポジ型感光性樹脂組成物を用いた場合は、比較例よりも硬化後の熱処理においても変色が少なく、各種基盤に対し高密着であるため、より信頼性に優れた動作をするものと予想される。

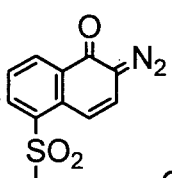
式 (E-1) :

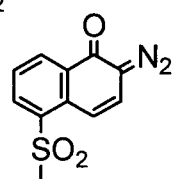


(E-1)

5 式 (B-1) :



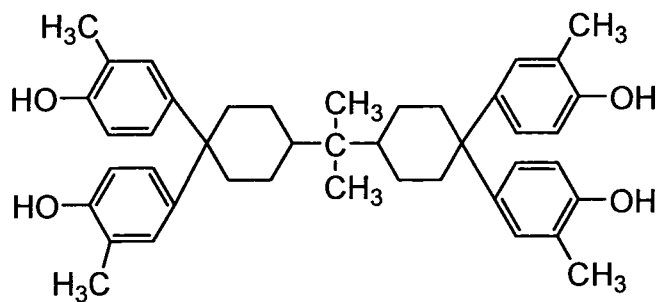
(式中Qは、水素原子又は )

を示し、Q全体のうち83%が 

である。)

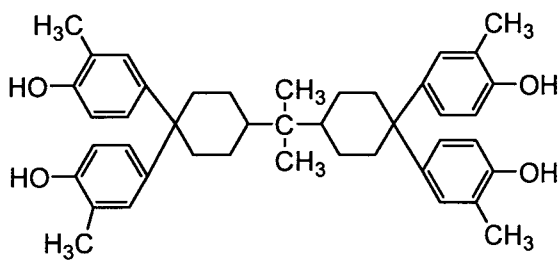
(B-1)

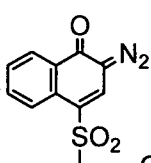
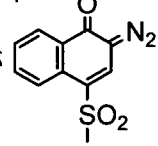
式 (E-2) :



(E-2)

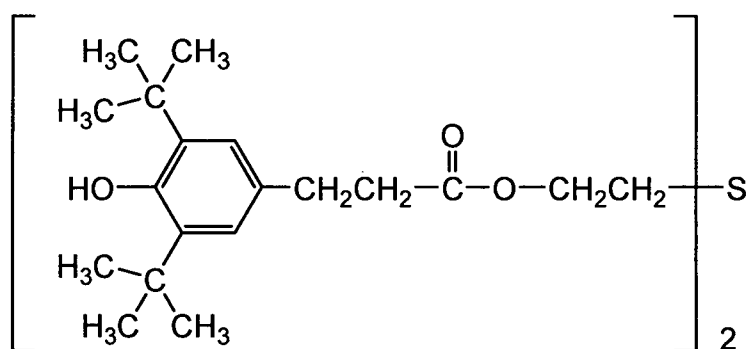
式 (B-2) :



(式中Qは、水素原子又は  を示し、Q全体のうち75%が  である。)

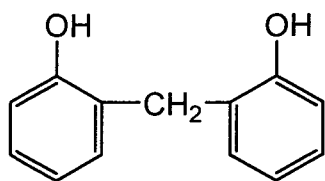
(B-2)

式 (C-1) :



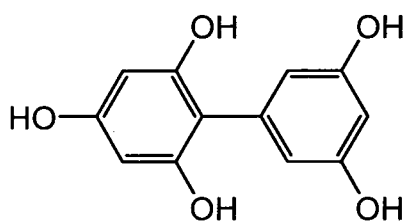
(C-1)

式 (D-1) :



(D-1)

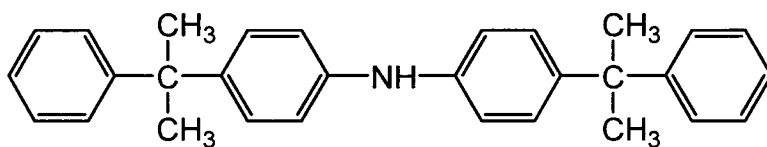
式 (D-2) :



5

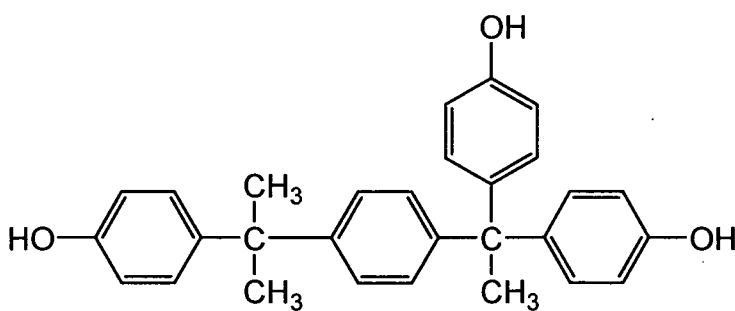
(D-2)

式 (F-1) :



(F-1)

10 式 (G-1) :



(G-1)

第 1 表

	配合量 ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) (100g)						感光性ジ アゾキノン 化合物 (B) (g)	ヒンダード系 フェノール 酸化防止剤 (C) (g)	フェノール 化合物 (D) (g)	(D)/(C)
			種類	数平均分子量 (-)	溶解速度 (mm/sec)					
	アミン (モル比)	酸 (モル比)								
実施例 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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-1 19	C-1 4	D-1 10	2.5	
実施例 2	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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-2 15	C-1 4	D-2 8	2.0	
実施例 3	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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-2 15	C-1 4	D-1 5 D-2 5	2.5	
実施例 4	2, 2-ビス (3-アミノ-4- ヒドロキシフェニル) プロパ ン (0.80) / 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 (0.20)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.86)	A-2	15600	76.4	B-2 17	C-1 4	D-2 10	2.5	
実施例 5	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 (0.85) / 3, 3'-ジアミノ-ビフェニ ル-4, 4'-ジオール (0.15)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.84)	A-3	12100	100.2	B-1 9 B-2 11	C-1 4	D-1 3 D-2 8	2.8	
実施例 6	4, 4'-メチレンビス (2- アミノ-3, 6-ジメチルフェ ノール) (0.60)、 3, 3'-ジアミノ-4, 4'- ジヒドロキシジフェニルメタ ン (0.40)	イソフタル酸 (0.34)、 ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.51)	A-4	9100	50.1	B-1 5 B-2 12	C-1 2	D-2 5	2.5	
実施例 7	4, 4'-エチリデンビス (2- アミノ-3, 6-ジメチル フェノール) (0.50)、 3, 3'-ジアミノ-4, 4'- ジヒドロキシジフェニルメタ ン (0.50)	イソフタル酸 (0.17)、ジ フェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.67)	A-5	7400	42.6	B-1 5 B-2 12	C-1 2	D-1 5 D-2 5	5.0	
実施例 8	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 (0.90)、 4, 4'-ジアミノジフェニル メタン (0.10)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.83)、 4, 4'-オキシジフタル 酸無水物 (0.09)	A-6	12800	120.4	B-2 19	C-1 1	D-1 5 D-2 9	14.0	
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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-1 19	F-1 4	D-1 10	2.5	
比較例 2	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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-1 19	-	-	-	
比較例 3	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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-1 19	-	D-1 10	-	
比較例 4	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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-2 15	-	D-2 8	-	
比較例 5	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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-1 19	C-1 4	-	-	
比較例 6	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 (1.00)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.90)	A-1	12000	88.4	B-2 15	C-1 4	G-1 8	2.8	
比較例 7	2, 2-ビス (3-アミノ-4- ヒドロキシフェニル) プロパ ン (0.80) / 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 (0.20)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.86)	A-2	15600	76.4	B-2 17	-	D-2 10	-	
比較例 8	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 (0.85) / 3, 3'-ジアミノ-ビフェニ ル-4, 4'-ジオール (0.15)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.84)	A-3	12100	100.2	B-1 9 B-2 11	-	D-1 3 D-2 8	-	
比較例 9	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 (0.90)、 4, 4'-ジアミノジフェニル メタン (0.10)	ジフェニルエーテル-4, 4'-ジカルボン酸 (0.83)、 4, 4'-オキシジフタル 酸無水物 (0.09)	A-6	12800	120.4	B-2 19	C-1 1	-	-	

第 2 表

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μ m)	スカムの有無 (-)	硬化後透過率 (%)	追加熱処理後透過率 (%)	透過率減衰率 (%)	PCT 処理後基盤密着性 升目剥がれ数		
							Si (個)	SiO ₂ (個)	Si ₃ N ₄ (個)
実施例 1	280	4	無し	60.1	39.9	33.6	5	6	7
実施例 2	170	3	無し	47.2	26.3	44.3	0	2	0
実施例 3	200	4	無し	51.0	31.4	38.4	3	6	4
実施例 4	180	3	無し	39.0	20.1	48.5	0	0	0
実施例 5	220	4	無し	37.2	19.8	46.8	0	0	0
実施例 6	230	3	無し	48.9	32.0	34.6	0	3	1
実施例 7	250	3	無し	37.3	24.8	33.5	1	4	5
実施例 8	300	4	無し	56.0	29.6	47.1	0	0	0
比較例 1	300	5	無し	63.8	38.1	40.3	58	61	85
比較例 2	350	7	有り	61.1	26.5	56.6	62	85	100
比較例 3	290	4	無し	64.4	25.5	60.4	50	91	100
比較例 4	190	3	無し	48.5	14.2	70.7	49	55	63
比較例 5	400	7	有り	58.6	39.7	32.3	28	29	38
比較例 6	310	6	無し	50.3	30.5	39.4	10	8	18
比較例 7	200	3	無し	31.0	8.7	71.9	60	63	93
比較例 8	240	4	無し	30.8	8.3	73.1	66	70	81
比較例 9	390	9	無し	57.2	31.3	45.3	31	24	32

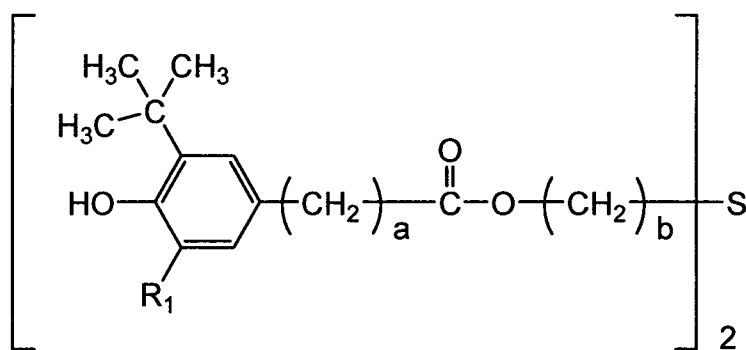
産業上の利用可能性

- 5 本発明によれば、感度及び解像度が高く、硬化後の膜の色が淡く、硬化後の熱処理においても変色が少なく、且つ、基盤に対する硬化膜の密着性が高いポジ型感光性樹脂組成物を提供することができるので、優れた性能を有する保護膜、層間絶縁膜、およびそれを用いた半導体装置、表示素子の製造が可能となる。

請求の範囲

1. ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) と、
 感光性ジアゾキノン化合物 (B) と、
 5 一般式 (1) で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤 (C) と、
 一般式 (2) で示されるフェノール化合物 (D) と、
 を含有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

一般式 (1) :

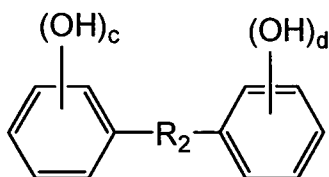


10

(1)

(式 (1) 中、 R_1 は水素原子又は炭素数 1 ~ 4 の有機基である。a は 1 ~ 3 の整数である。b は 1 ~ 3 の整数である。)

一般式 (2) :



15

(2)

(式 (2) 中、 R_2 はメチレン又は単結合である。c は 1 ~ 3 の整数である。d は 1 ~ 3 の整数である。)

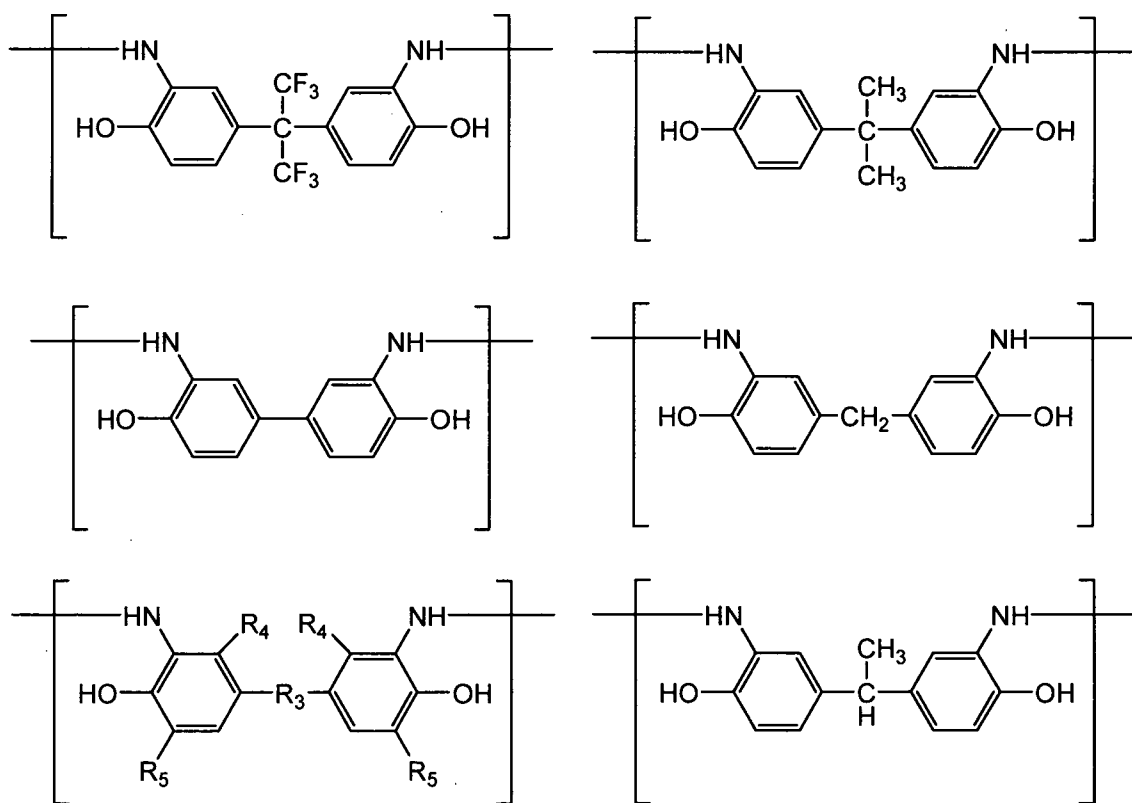
2. 前記ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) 100 質量部に対し、
 前記感光性ジアゾキノン化合物 (B) 1 ~ 50 質量部、前記一般式 (1)

で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤 (C) 1～20 質量部、
前記一般式 (2) で示されるフェノール化合物 (D) 1～50 質量部含
有することを特徴とする請求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

3. 前記一般式 (1) で示されるヒンダード系フェノール酸化防止剤 (C)
5 の含有量と前記一般式 (2) で示されるフェノール化合物 (D) の含有
量の比 ((D) / (C)) が、1～50であることを特徴とする請求項
1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

4. 前記ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) が、式 (3) の群よ
り選ばれる少なくとも 1 種以上の構造単位を有することを特徴とする請
10 求項 1 記載のポジ型感光性樹脂組成物。

式 (3) :



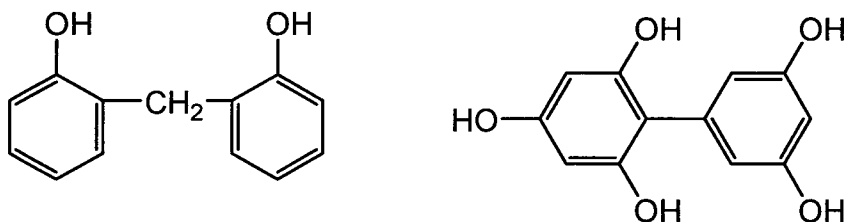
(3)

- (式 (3) 中、 R_3 はアルキレン、置換アルキレン、 $-O-$ 、 $-S-$ 、
15 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ 及び単結合か

ら選ばれる基である。R₄はアルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基または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良い。R₅は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アシルオキシ基または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良い。)

- 5 5. 前記フェノール化合物 (D) として、式 (4) の群より選ばれる少なくとも1種以上を含む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。

式 (4) :



10

(4)

6. 2. 38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する前記ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂 (A) の溶解速度が、10~300nm/secであることを特徴とする請求項1記載のポジ型感光性樹脂組成物。
- 15 7. 請求項1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。
8. 請求項7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。
9. 請求項7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。
10. 請求項7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。
- 20 11. 請求項7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。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G03F7/004 (2006.01) i, G03F7/023 (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)

G03F7/004, G03F7/023

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 1996-2009

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2009 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2009

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

CAplus (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2001-100416 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 13 April, 2001 (13.04.01), Claims; Par. Nos. [0037] to [0049] (Family: none)	1-11
A	JP 2002-201230 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 19 July, 2002 (19.07.02), Par. Nos. [0055], [0056] & US 2003/0118941 A1 & EP 1275668 A1 & WO 2001/074918 A1 & AU 4281701 A & CN 1432029 A	1-11
A	JP 2007-078812 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 29 March, 2007 (29.03.07), Par. No. [0046] (Family: none)	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 June, 2009 (12.06.09)

Date of mailing of the international search report

23 June, 2009 (23.06.09)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2009/059639

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-229206 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; Par. Nos. [0042] to [0055] (Family: none)	1-11
A	JP 2009-075182 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 09 April, 2009 (09.04.09), Claims; Par. Nos. [0046], [0047], [0071] to [0081] (Family: none)	1-11

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C）） Int.Cl. G03F7/004(2006.01)i, G03F7/023(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（I P C）） Int.Cl. G03F7/004, G03F7/023			
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 1 9 2 2 - 1 9 9 6 年 日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 9 年 日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 9 年 日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 9 年			
国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語） CAplus (STN), REGISTRY (STN)			
C. 関連すると認められる文献			
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号	
A	JP 2001-100416 A（住友ベークライト株式会社）2001.04.13, 【特許請求の範囲】, 【0 0 3 7】 - 【0 0 4 9】（ファミリーなし）	1 - 1 1	
A	JP 2002-201230 A（三菱化学株式会社）2002.07.19, 【0 0 5 5】, 【0 0 5 6】 & US 2003/0118941 A1 & EP 1275668 A1 & WO 2001/074918 A1 & AU 4281701 A & CN 1432029 A	1 - 1 1	
A	JP 2007-078812 A（住友ベークライト株式会社）2007.03.29, 【0 0 4 6】（ファミリーなし）	1 - 1 1	
☒ 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 1 2 . 0 6 . 2 0 0 9		国際調査報告の発送日 2 3 . 0 6 . 2 0 0 9	
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁（I S A / J P） 郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5 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） 古妻 泰一 電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 2 3 1	2 H 3 4 0 8

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
A	JP 2002-229206 A (住友ベークライト株式会社) 2002.08.14, 【特許請求の範囲】, 【0042】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1 - 1 1
A	JP 2009-075182 A (住友ベークライト株式会社) 2009.04.09, 【特許請求の範囲】, 【0046】, 【0047】, 【0071】 - 【0081】 (ファミリーなし)	1 - 1 1