

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5657882号  
(P5657882)

(45) 発行日 平成27年1月21日(2015.1.21)

(24) 登録日 平成26年12月5日(2014.12.5)

(51) Int. Cl. F I  
**G O 3 F 7/004 (2006.01)** G O 3 F 7/004 5 O 1  
**G O 3 F 7/038 (2006.01)** G O 3 F 7/038 6 O 1  
**H O 1 L 21/027 (2006.01)** H O 1 L 21/30 5 O 2 R

請求項の数 5 (全 31 頁)

|           |                               |           |                      |
|-----------|-------------------------------|-----------|----------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2009-285059 (P2009-285059)  | (73) 特許権者 | 309002329            |
| (22) 出願日  | 平成21年12月16日(2009.12.16)       |           | 旭化成イーマテリアルズ株式会社      |
| (65) 公開番号 | 特開2011-128276 (P2011-128276A) |           | 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地 |
| (43) 公開日  | 平成23年6月30日(2011.6.30)         | (74) 代理人  | 100099759            |
| 審査請求日     | 平成24年12月7日(2012.12.7)         |           | 弁理士 青木 篤             |
|           |                               | (74) 代理人  | 100077517            |
|           |                               |           | 弁理士 石田 敬             |
|           |                               | (74) 代理人  | 100087413            |
|           |                               |           | 弁理士 古賀 哲次            |
|           |                               | (74) 代理人  | 100108903            |
|           |                               |           | 弁理士 中村 和広            |
|           |                               | (74) 代理人  | 100139022            |
|           |                               |           | 弁理士 小野田 浩之           |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

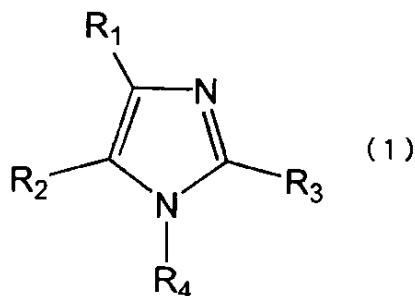
【請求項1】

以下の成分(a)~(d)：

(a) ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ノボラック樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも1種のアルカリ水溶液可溶性樹脂：100質量部、

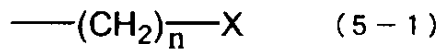
(b) 下記式(1)：

【化1】



{ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、 $R_1$  及び  $R_2$  は縮合して、置換又は非置換のベンゼン環又は 6 員の複素環を形成してもよい。ここで、 $R_4$  は、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のベンジル基、並びに、下記式 (5 - 1) :

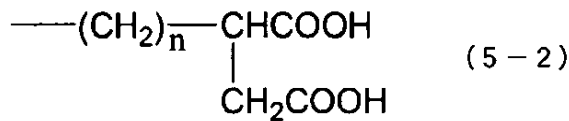
【化 2】



10

( 式中、 $n$  は、0 ~ 20 の整数であり、そして  $X$  は、水酸基又はカルボキシル基である。 ) で表される化合物、下記式 (5 - 2) :

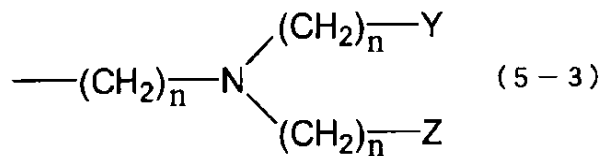
【化 3】



20

( 式中、 $n$  は、0 ~ 20 の整数である。 ) で表される化合物、下記式 (5 - 3) :

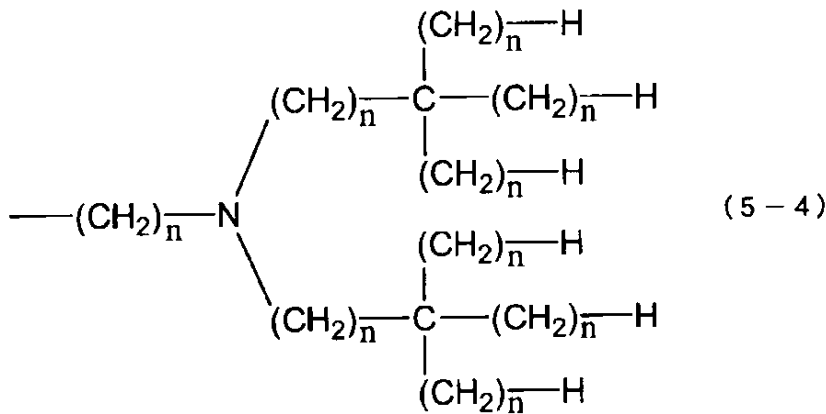
【化 4】



30

( 式中、 $n$  は、0 ~ 20 の整数であり、 $Y$  は、水素又は水酸基であり、そして  $Z$  は、水素又は水酸基である。 ) で表される化合物、下記式 (5 - 4) :

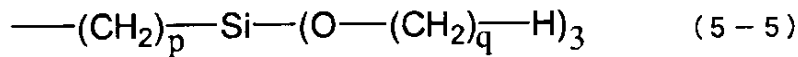
【化5】



10

(式中、nは、0～20の整数である。)で表される化合物、及び下記式(5-5)：

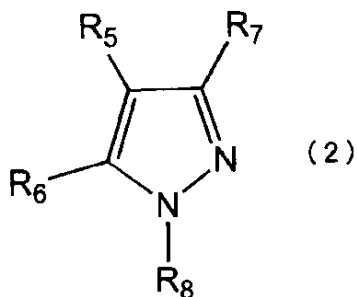
【化6】



20

(式中、pは、0～6の整数であり、そしてqは、1～6の整数である。)で表される化合物からなる群から選択される基である。}で表される化合物、以下の式(2)：

【化7】

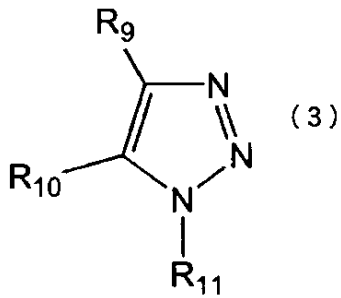


30

{式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～20の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>、並びにR<sub>5</sub>及びR<sub>7</sub>は、縮合して置換又は非置換のベンゼン環又は6員の複素環を形成してもよい。ここで、R<sub>8</sub>は、水素又は前記式(1)中のR<sub>4</sub>について定義したものと同一である。}で表される化合物、以下の式(3)：

40

## 【化 8】

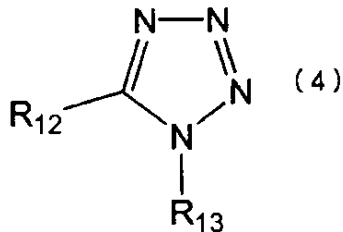


10

{ 式中、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、縮合して置換又は非置換のベンゼン環又は 6 員の複素環を形成してもよい。ここで、 $R_{11}$  は、水素又は前記式 (1) 中の  $R_4$  について定義したものと同一である。} で表される化合物、及び以下の式 (4) :

20

## 【化 9】



30

{ 式中、 $R_{12}$  は水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基である。ここで、 $R_{13}$  は、水素又は前記式 (1) 中の  $R_4$  について定義したものと同一である。} で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物：0.1 ~ 20 質量部、

(c) 活性光線の照射により酸を発生する化合物：0.1 ~ 20 質量部、及び

(d) 酸の作用により架橋又は重合し得る化合物：3 ~ 50 質量部、

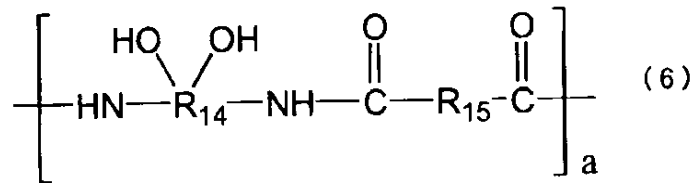
40

を含むことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記 (a) アルカリ水溶液可溶性樹脂が、下記式 (6) :

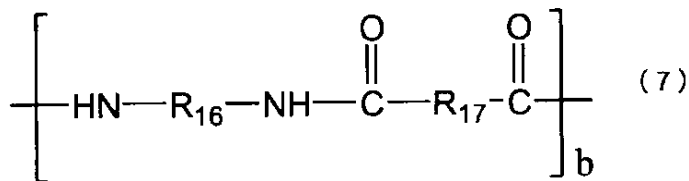
## 【化10】



{式中、 $\text{R}_{14}$ は、芳香族環を有する有機基であり、そして $\text{R}_{15}$ は、芳香族基、脂環式基又は炭素数2～10の脂肪族基である。}で表される繰り返し単位、及び下記式(7)

:

## 【化11】



{式中、 $\text{R}_{16}$ は、水酸基を有さない、芳香族基、脂環式基、又はシリコン原子を含有してもよい炭素数2～20の脂肪族基であり、そして $\text{R}_{17}$ は、芳香族基、脂環式基、又は炭素数2～10の脂肪族基である。}で表される繰り返し単位を有するポリアミド{ここで、式(6)中の $a$ 、及び式(7)中の $b$ は、各繰り返し単位の百分率を示し、 $a + b = 100$ とするとき、 $a$ は20～100であり、そして $b$ は0～80である。}である、請求項1に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項3】

請求項1又は2に記載のネガ型感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する形成工程、該感光性樹脂層を活性光線で露光する露光工程、該露光された感光性樹脂層を加熱する加熱工程、現像する現像工程、及び得られたレリーフパターンを加熱して硬化させる加熱硬化工程を含む、硬化レリーフパターンの形成方法。

## 【請求項4】

シリコンウェハ基板又は銅ウェハ基板上に、請求項3に記載の硬化レリーフパターンの形成方法により形成された硬化レリーフパターンを有する半導体装置。

## 【請求項5】

請求項3に記載の硬化レリーフパターンの形成方法の各工程を含む半導体装置の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、半導体素子などの表面保護膜(バッファコート膜)や層間絶縁膜(パッシベーション膜)などに用いられる感光性樹脂組成物、及びそれを硬化してなる硬化物(絶縁物)に関する。更に詳しくは、本発明は、基板表面に製膜し、優れたリソ性能及び機械物性を有するネガ型感光性樹脂組成物、これを用いたレリーフパターンの形成方法、及び半導体装置に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

10

20

30

40

50

半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜等の用途として、感光性ポリイミド樹脂や感光性ポリベンゾオキサゾール樹脂などのポリマー材料が広く用いられている。従来の感光性ポリイミドは有機溶媒を現像液としたものが主流であったが、有機溶媒廃液は通常焼却処理をするため、環境保護の点から、また、廃液処理コストの点からも、アルカリ水溶液現像の要求が高まっている。例えば、フェノール性水酸基を有するポリイミド樹脂に感光剤としてオルトキノンジアジド化合物を配合してなるポジ型のアルカリ現像液に現像可能な感光性樹脂組成物が提案されている（以下、特許文献1参照）。また、ポリベンゾオキサゾール前駆体にジアゾナフトキノ化合物を配合したポジ型感光性組成物も提案されている（以下、特許文献2参照）。

#### 【0003】

これら感光性樹脂組成物は、感光剤として芳香環を多数含むジアゾキノ化合物などを用いるため、感度が低く、感光剤の添加量を増やす必要があり、そのため、熱硬化後の機械物性を著しく低下させるといった問題がある。また、ポジ型であるため、露光部と未露光部の溶解度差をとりにくく、パターン部の膜減りが大きいといった問題もある。

そこで、(a)ポリマー骨格にフェノール性水酸基を有するアルカリ水溶液可溶性のポリマーと、(b)活性光線の照射により酸を発生する化合物と、及び(c)酸の発生により架橋又は重合しうる化合物とを含有することを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物が、感度、解像度、及び耐熱性に優れ、良好な硬化膜特性が得られる組成物として提案されている（以下、特許文献3、特許文献4参照）。

#### 【0004】

近年、半導体素子の小型化、高集積化、高速化による多層配線化、チップサイズパッケージ(CSP)、ウェハレベルパッケージ(WLP)への移行等により、銅配線の上に、表面保護膜又は層間絶縁膜が直接形成され、そのため、銅配線上に感光性樹脂組成物を直接塗布し、パターンを形成するようになってきた。

例えば、以下の特許文献5には、感光性組成物中に、窒素含有5員複素環にメルカプト置換基を有する複素環化合物を使用することにより、銅表面上での残留物の形成が阻害されるという効果が発揮されることが、開示されているが、具体的なリソ性能は示されていない。

#### 【先行技術文献】

#### 【特許文献】

#### 【0005】

【特許文献1】特許第2906637号公報

【特許文献2】特開平1-46862号公報

【特許文献3】特許第3871767号公報

【特許文献4】特許第3966590号公報

【特許文献5】特表2008-535003号公報

#### 【発明の概要】

#### 【発明が解決しようとする課題】

#### 【0006】

本発明が解決しようとする課題は、特定構造を有する化合物を添加することにより、銅ウェハ基板表面上でも優れた感光物性及び機械物性を有する、高感度、高解像度であり、アルカリ水溶液で現像が可能な、新規ネガ型感光性樹脂組成物を提供することである。また、該ネガ型感光性樹脂組成物を使用した、電子部品の絶縁材料や半導体装置におけるパッシベーション膜、バッファコート膜、層間絶縁膜、線遮蔽膜などに用いられる、優れた機械物性を有する薄膜パターンを与える硬化レリーフパターンの形成方法、及び半導体装置を提供することも本発明の課題である。

#### 【課題を解決するための手段】

#### 【0007】

本発明者らは、上記課題を解決すべく実験を重ね鋭意検討した結果、感光性組成物に、特定構造の窒素原子含有複素環を有する化合物を添加することにより、銅ウェハ基板上で

10

20

30

40

50

も優れた感光物性と機械物性を有するネガ型感光性樹脂組成物を得ることができることを見出し、本発明を完成するに至った。

【 0 0 0 8 】

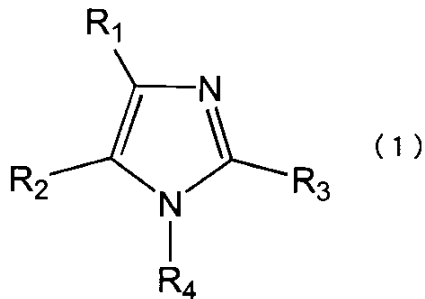
すなわち、本発明は以下のとおりのものである。

[ 1 ] 以下の成分 ( a ) ~ ( d ) :

( a ) アルカリ水溶液可溶性樹脂 : 1 0 0 質量部、

( b ) 下記式 ( 1 ) :

【 化 1 】

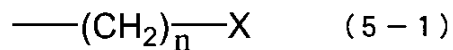


10

{ 式中、 $R_1$ 、 $R_2$  及び  $R_3$  は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、 $R_1$  及び  $R_2$  は縮合して、置換又は非置換のベンゼン環又は 6 員の複素環を形成してもよい。ここで、 $R_4$  は、水素、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のベンジル基、並びに、下記式 ( 5 - 1 ) :

20

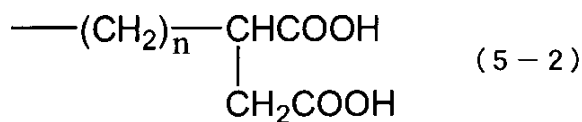
【 化 2 】



30

( 式中、 $n$  は、0 ~ 20 の整数であり、そして  $X$  は、水酸基又はカルボキシル基である。 ) で表される化合物、下記式 ( 5 - 2 ) :

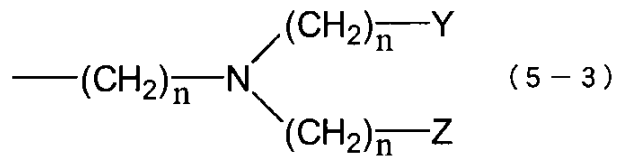
【 化 3 】



40

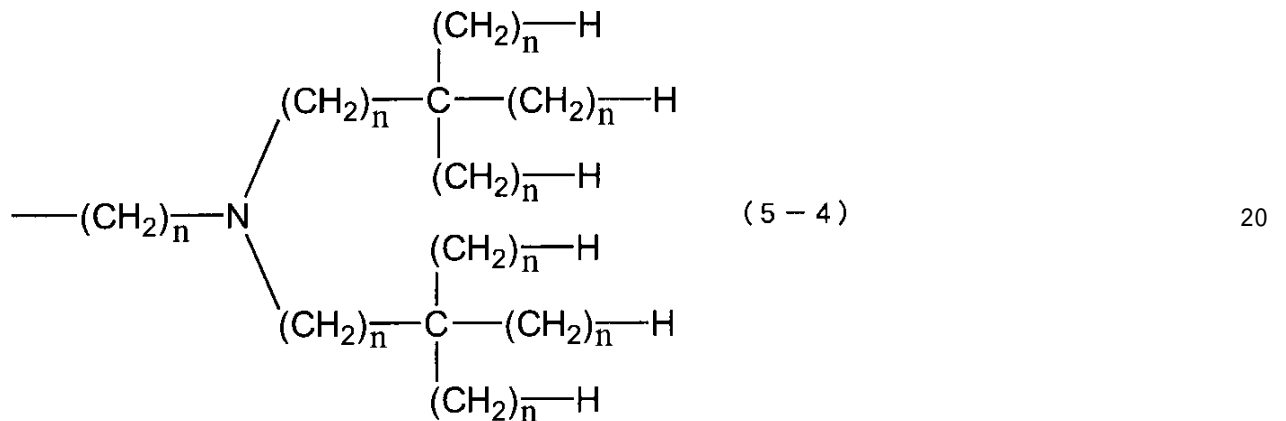
( 式中、 $n$  は、0 ~ 20 の整数である。 ) で表される化合物、下記式 ( 5 - 3 ) :

【化4】



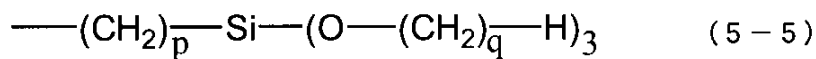
(式中、nは、0～20の整数であり、Yは、水素又は水酸基であり、そしてZは、水素又は水酸基である。)で表される化合物、下記式(5-4)：

【化5】



(式中、nは、0～20の整数である。)で表される化合物、及び下記式(5-5)：

【化6】



(式中、pは、0～6の整数であり、そしてqは、1～6の整数である。)で表される化合物からなる群から選択される基である。}で表される化合物、以下の式(2)：

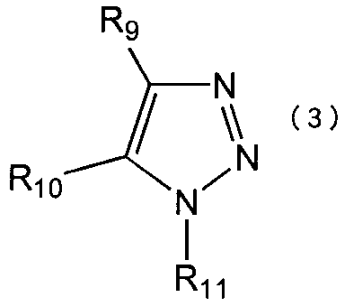
【化7】



{式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシ 50

ル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、 $R_5$  及び  $R_6$ 、並びに  $R_5$  及び  $R_7$  は、縮合して置換又は非置換のベンゼン環又は 6 員の複素環を形成してもよい。ここで、 $R_8$  は、前記式 (1) 中の  $R_4$  について定義したものと同一である。} で表される化合物、以下の式 (3) :

【化 8】

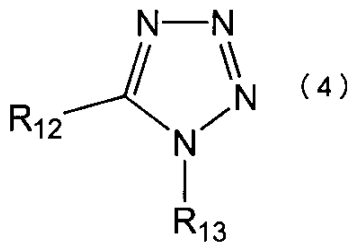


10

{ 式中、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、縮合して置換又は非置換のベンゼン環又は 6 員の複素環を形成してもよい。ここで、 $R_{11}$  は、前記式 (1) 中の  $R_4$  について定義したものと同一である。} で表される化合物、及び以下の式 (4) :

20

【化 9】



30

{ 式中、 $R_{12}$  は水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基である。ここで、 $R_{13}$  は、前記式 (1) 中の  $R_4$  について定義したものと同一である。} で表される化合物からなる群より選ばれた少なくとも一種の化合物：0.1 ~ 20 質量部、

40

(c) 活性光線の照射により酸を発生する化合物：0.1 ~ 20 質量部、及び

(d) 酸の作用により架橋又は重合し得る化合物：3 ~ 50 質量部、

を含むことを特徴とするネガ型感光性樹脂組成物。

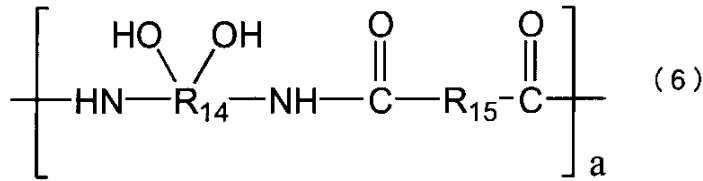
【0009】

[2] 前記 (a) アルカリ水溶液可溶性樹脂が、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ノボラック樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも一種のアルカリ水溶液可溶性樹脂である、前記 [1] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【0010】

50

[ 3 ] 前記 ( a ) アルカリ水溶液可溶性樹脂が、下記式 ( 6 ) :  
【化 1 0】

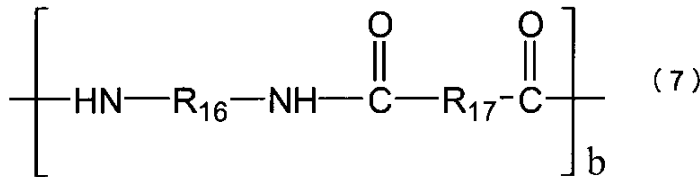


10

{ 式中、 $R_{14}$  は、芳香族環を有する有機基であり、そして  $R_{15}$  は、芳香族基、脂環式基又は炭素数 2 ~ 10 の脂肪族基である。 } で表される繰り返し単位、及び下記式 ( 7 )

:

【化 1 1】



20

{ 式中、 $R_{16}$  は、水酸基を有さない、芳香族基、脂環式基、又はシリコン原子を含有してもよい炭素数 2 ~ 20 の脂肪族基であり、そして  $R_{17}$  は、芳香族基、脂環式基、又は炭素数 2 ~ 10 の脂肪族基である。 } で表される繰り返し単位を有するポリアミド { ここで、式 ( 6 ) 中の  $a$ 、及び式 ( 7 ) 中の  $b$  は、各繰り返し単位の百分率を示し、 $a + b = 100$  とするとき、 $a$  は 20 ~ 100 であり、そして  $b$  は 0 ~ 80 である。 } である、前記 [ 1 ] に記載のネガ型感光性樹脂組成物。

【0011】

[ 4 ] 前記 [ 1 ] ~ [ 3 ] のいずれかに記載のネガ型感光性樹脂組成物からなる感光性樹脂層を基板上に形成する形成工程、該感光性樹脂層を活性光線で露光する露光工程、該露光された感光性樹脂層を加熱する加熱工程、現像する現像工程、及び得られたレリーフパターンを加熱して硬化させる加熱硬化工程を含む、硬化レリーフパターンの形成方法。

30

【0012】

[ 5 ] シリコンウェハ基板又は銅ウェハ基板上に、前記 [ 4 ] に記載の硬化レリーフパターンの形成方法により形成された硬化レリーフパターンを有する半導体装置。

【0013】

[ 6 ] 前記 [ 4 ] に記載の硬化レリーフパターンの形成方法の各工程を含む半導体装置の製造方法。

【発明の効果】

40

【0014】

本発明のネガ型感光性樹脂組成物を使用することにより、銅ウェハ基板上に、高感度、高解像度であり、伸度に優れた硬化レリーフパターンを形成することが可能になる。

【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物は、( a ) アルカリ水溶液可溶性樹脂 : 100 質量部、( b ) 前記した式 ( 1 ) ~ ( 4 ) で表される化合物の内の少なくとも一つの化合物 : 0.1 ~ 20 質量部、( c ) 活性光線の照射により酸を発生する化合物 : 0.1 ~ 20 質量部、及び ( d ) 酸の作用により架橋又は重合し得る化合物 : 3 ~ 50 質量部を含有することを特徴とする。

50

以下、本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物を具体的に説明するが、本発明は、以下の具体例により限定されるものではない。

以下順番に、本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物の各成分(a)~(d)について詳細に説明する。

【0016】

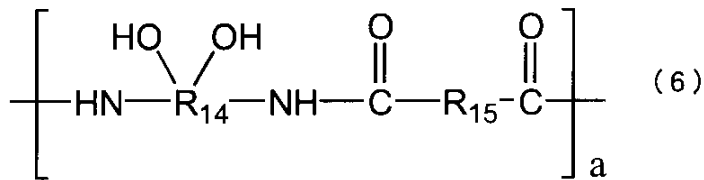
(a) アルカリ水溶液可溶性樹脂

本発明で用いる(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂としては、主鎖又は側鎖に水酸基、カルボキシル基、又はスルホン酸基を持つ樹脂であり、例えば、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、ポリアミド、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ノボラック樹脂、及びエポキシ樹脂からなる群から選択される少なくとも一種の樹脂が挙げられる。これらの中で好ましいのはポリアミドである。ポリアミドとしては、ポリベンゾオキサゾール前駆体構造を有する樹脂、ポリアミド酸構造を有する樹脂又はポリアミド酸エステル構造を有する樹脂であって、主鎖又は側鎖に、水酸基、カルボキシル基、又はスルホン酸基を有する樹脂である。これらの中で、最終加熱後の耐熱性の観点から、下記式(6)で表される繰り返し単位、及び下記(7)で表される繰り返し単位の両者を含むポリアミドが好ましい。また、これらの樹脂の一部が、閉環し、ポリベンゾオキサゾール構造となっても構わない。

10

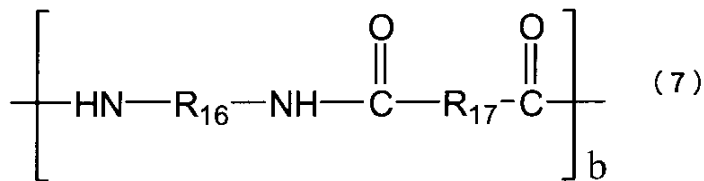
【0017】

【化12】



20

【化13】



30

{上記式(6)又は(7)中、 $R_{14}$ は、芳香族環を有する有機基であり、そして $R_{15}$ 、及び $R_{17}$ は、それぞれ独立に、芳香族基、脂環式基、又は炭素数2~10の脂肪族基であり、 $R_{16}$ は、水酸基を有さない、芳香族基、脂環式基、又はシリコン原子を含有してもよい炭素数2~20の脂肪族基であり、a、及びbは、それぞれ、前記各繰り返し単位の百分率を示し、 $a + b = 100$ であるとき、aは20~100であり、そしてbは0~80である。}

40

【0018】

好ましいbの値は0~50であり、更に好ましいbの値は0~30である。bの値によりポリマーのアルカリ溶解性を制御することが可能となるが、bの値が80より大きくなるとポリマー中の水酸基濃度が不足し、ポリマーのアルカリ溶解性が極端に低下するので好ましくない。

【0019】

上記式(6)中、 $R_{14}$ の構造は、その原材料であるジヒドロキシジアミンに由来する。原材料として使用されるジヒドロキシジアミンとしては、例えば、3,3'-ジヒドロ

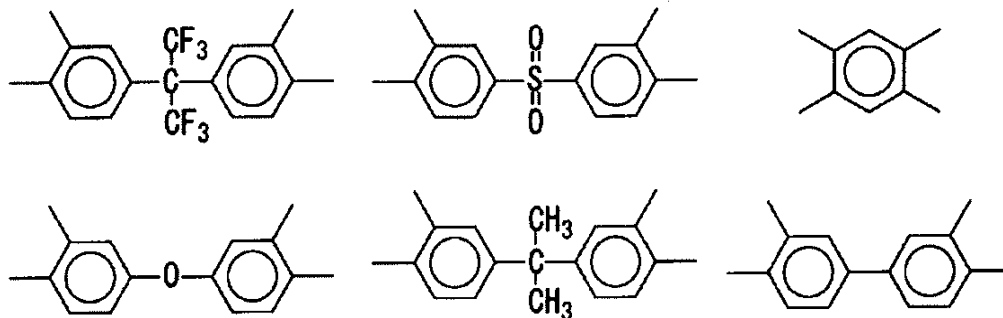
50

キシベンジジン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2'-ビス-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、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、2,2'-ビス-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2'-ビス-(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシベンゾフェノン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、1,4-ジアミノ-2,5-ジヒドロキシベンゼン、1,3-ジアミノ-2,4-ジヒドロキシベンゼン、及び1,3-ジアミノ-4,6-ジヒドロキシベンゼンなどが挙げられる。これらのジヒドロキシジアミンは、単独で又は混合して使用することができる。

【0020】

R<sub>14</sub>の構造としては、以下の：

【化14】



から選ばれる芳香族基を好ましいものとして挙げられる。

【0021】

上記式(7)中、R<sub>16</sub>の構造は、その原材料であるジアミンに由来する。原材料として使用されるジアミンとしては、例えば、芳香族ジアミン、脂環式ジアミン、脂肪族ジアミン、シリコンジアミンなどが挙げられる。

このうち芳香族ジアミンとしては、例えば、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、2,4-トリレンジアミン、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、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スルホン、4,4'-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、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スルフィド、3,3'-ジアミノジフェニルケトン、4,4'-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、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2,2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)-1-ペンテン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)-2-ペンテン、1,4-ビス(4-メチル-4-アミノベンジル)ベンゼン、イミノ-ジ-p-フェニレンジアミン、1,5-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、4-メチル-2,4-ビス(4-アミノフェニル)ペンタン、5(又は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、ビス(p-アミノフェ

10

20

30

40

50

ニル)ホスフィンオキシド、4,4'-ジアミノアゾベンゼン、4,4'-ジアミノジフェニル尿素、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、2,2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン、2,2'-ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ベンゾフェノン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ビス[4-( , -ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ]ベンゾフェノン、4,4'-ビス[4-( , -ジメチル-4-アミノベンジル)フェノキシ]ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノピフェニル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、フェニルインダンジアミン、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、o-トルイジンスルホン、2,2'-ビス(4-アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)スルフィド、1,4-(4-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、1,3-(4-アミノフェノキシフェニル)ベンゼン、9,9'-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、4,4'-ジ-(3-アミノフェノキシ)ジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンズアニリド等、あるいはこれら芳香族ジアミンの芳香核の水素原子が、塩素原子、フッ素原子、臭素原子、メチル基、メトキシ基、シアノ基、及びフェニル基からなる群より選ばれる少なくとも一種の基又は原子によって置換された化合物が挙げられる。

10

## 【0022】

脂環式ジアミン、脂肪族ジアミンとしては、例えば、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、ブチレンジアミン、シクロヘキサシルジアミン、メチレンビス(アミノシクロヘキサン)などが挙げられる。これらは単独又は混合して使用することができる。

20

## 【0023】

また、基材との接着性を高めるために、 $R_{16}$ の構造を有するジアミンの一部又は全部に、シリコンジアミンを選択することができ、この例としては、ビス(4-アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルシロキサン、ビス(4-アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス( -アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1,4-ビス( -アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4-アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス( -アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサンなどが挙げられる。

30

## 【0024】

上記式(6)及び式(7)中、 $R_{15}$ と $R_{17}$ の構造は、それぞれ、原材料であるジカルボン酸に由来する。原材料として使用されるジカルボン酸としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,2'-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ピフェニルジカルボン酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2,2'-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-プロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂環式及び脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられる。または、これらジカルボン酸を塩素化したジカルボン酸ジクロライド化合物を用いてもよい。これらは、単独又は混合して使用することができる。 $R_{15}$ と $R_{17}$ は同一であっても、異なってもよい。これらの中で耐熱性の点で芳香族系ジカルボン酸が好ましい。

40

## 【0025】

上記式(6)で表される繰り返し単位、及び上記式(7)で表される繰り返し単位の両者を有するポリアミドは、例えば、 $R_{14}$ の構造を有するジアミン、必要により配合される $R_{16}$ の構造を有するジアミンと、 $R_{15}$ 及び $R_{17}$ 構造を有するジカルボン酸、ジカルボン酸ジクロライド、又はジカルボン酸誘導体等から選ばれる化合物とを反応して得る

50

ことができる。例えば、ジカルボン酸を、塩化チオニルを使用してジ酸クロライドとした後にジアミンを作用させる方法、又はジカルボン酸とジアミンをジシクロヘキシルカルボジイミドにより重縮合させる方法等が挙げられる。ジシクロヘキシルカルボジイミドを使用する方法においては、同時にヒドロキシベンズトリアゾールを作用させることもできる。

【0026】

上記式(6)及び(7)で示される構造を有するポリアミドにおいては、その末端基を有機基(以下、封止基という。)で封止して使用してもよい。前記した重縮合において、ジカルボン酸成分をジアミン成分に比べて過剰のモル数で使用する場合には、封止基としては、アミノ基又は水酸基を有する化合物を用いるのが好ましい。該化合物の例としては、

10

【0027】

一方、ジカルボン酸成分に比べてジアミン成分を過剰のモル数で使用する場合には、封止基としては、酸無水物、カルボン酸、酸クロリド、イソシアネート基等を有する化合物を用いるのが好ましい。該化合物の例としては、ベンゾイルクロリド、ノルボルネンジカルボン酸無水物、ノルボルネンカルボン酸、エチニルフタル酸無水物、グルタル酸無水物、無水マレイン酸、無水フタル酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、メチルシクロヘキサンジカルボン酸無水物、シクロヘキセンジカルボン酸無水物、メタクロイルオキシエチルメタクリレート、フェニルイソシアネート、メシルクロリド、及びトシル酸クロリド等が挙げられる。

20

【0028】

前記した反応により得られるポリアミドの分子量は、重量平均分子量で4,000~150,000が好ましく、6,000~100,000がより好ましい。重量平均分子量は、材料の機械物性や耐熱性を確保する観点から、4000以上が好ましく、一方、材料のアルカリ溶解性及び現像速度の観点から、150,000以下が好ましい。尚、分子量の測定方法は、以下の実施例において記載する。

【0029】

(b)式(1)~(4)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物

30

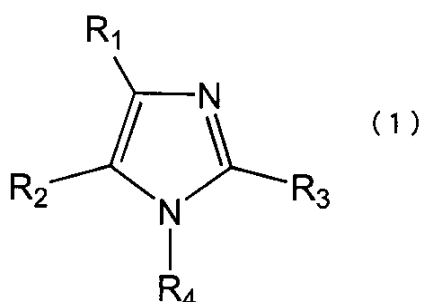
本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物は、下記式(1)~(4)で表される化合物からなる群より選ばれる少なくとも一種の化合物(以下、単に「(b)化合物」ともいう。)、すなわち、下記特定の構造を有するイミダゾール誘導体、ピラゾール誘導体、トリアゾール誘導体、テトラゾール誘導体の内の少なくとも一つの化合物を含有することを特徴とする。

【0030】

下記式(1)：

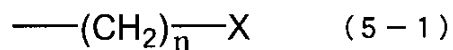
【化15】

40



50

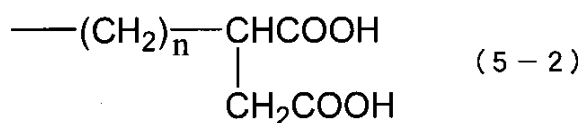
{式中、 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～20の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、 $R_1$ 及び $R_2$ は縮合して、置換又は非置換のベンゼン環又は6員の複素環を形成してもよい。ここで、 $R_4$ は、水素、置換又は非置換のフェニル基、置換又は非置換のベンジル基、並びに、下記式(5-1)：  
【化16】



10

(式中、 $n$ は、0～20の整数であり、そして $X$ は、水酸基又はカルボキシル基である。)で表される化合物、下記式(5-2)：

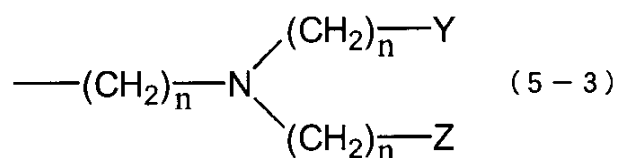
【化17】



20

(式中、 $n$ は、0～20の整数である。)で表される化合物、下記式(5-3)：

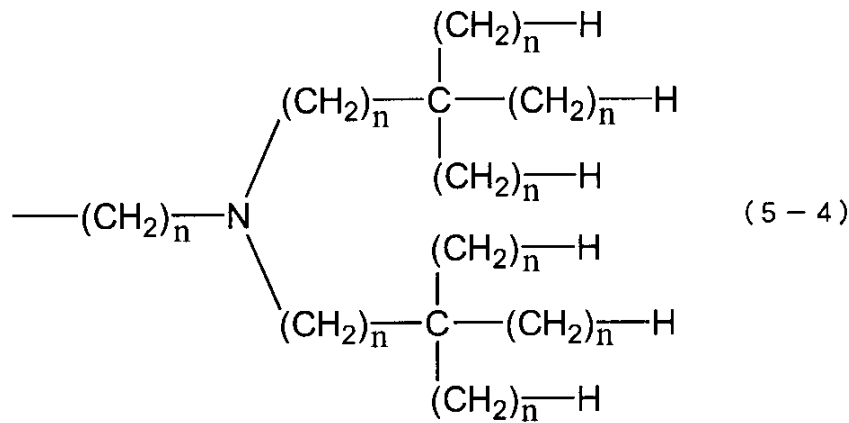
【化18】



30

(式中、 $n$ は、0～20の整数であり、 $Y$ は、水素又は水酸基であり、そして $Z$ は、水素又は水酸基である。)で表される化合物、下記式(5-4)：

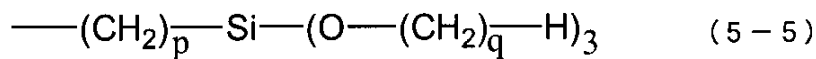
【化 1 9】



10

(式中、nは、0～20の整数である。)で表される化合物、及び下記式(5-5)：

【化 2 0】



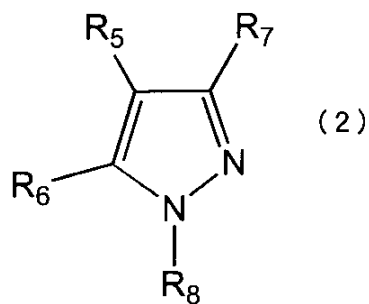
20

(式中、pは、0～6の整数であり、そしてqは、1～6の整数である。)で表される化合物からなる群から選択される基である。}で表される化合物。

【0 0 3 1】

下記式(2)：

【化 2 1】



30

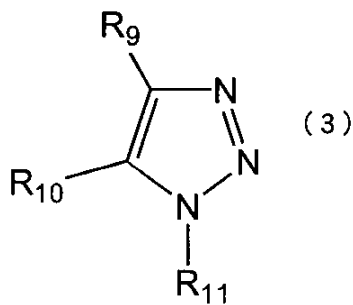
{式中、R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシ基、炭素数1～10のアルキル基、炭素数1～10のアルコキシ基、炭素数3～20の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>、並びにR<sub>5</sub>及びR<sub>7</sub>は、縮合して置換又は非置換のベンゼン環又は6員の複素環を形成してもよい。ここで、R<sub>8</sub>は、前記式(1)中のR<sub>4</sub>について定義したものと同一である。}で表される化合物。

40

【0 0 3 2】

下記の式(3)：

## 【化22】



10

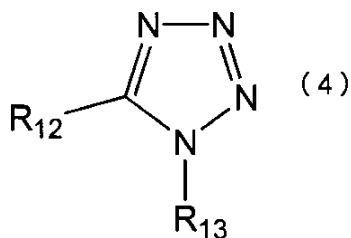
{ 式中、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、それぞれ独立に、水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基であり、ここで、 $R_9$  及び  $R_{10}$  は、縮合して置換又は非置換のベンゼン環又は 6 員の複素環を形成してもよい。ここで、 $R_{11}$  は、前記式 (1) 中の  $R_4$  について定義したものと同一である。} で表される化合物。

## 【0033】

20

下記式 (4) :

## 【化23】



30

{ 式中、 $R_{12}$  は水素、水酸基、アミノ基、カルボキシル基、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、炭素数 1 ~ 10 のアルコキシ基、炭素数 3 ~ 20 の置換又は非置換の脂環式基、置換又は非置換のフェニル基、及び、置換又は非置換のベンジル基からなる群から選択される基である。ここで、 $R_{13}$  は、前記式 (1) 中の  $R_4$  について定義したものと同一である。} で表される化合物。

## 【0034】

(b) 化合物は、窒素原子 2 ~ 4 個を含有する 5 員複素環式化合物である。(b) 化合物は、有機アミンの性質を有し、1 種のプレステッド塩基である。一方、活性光線の照射による酸を発生し、酸触媒による架橋するネガ型感光性組成物中に適切に配合された塩基性物質である (b) 化合物は、活性光線の未照射部がプリベークや露光後の熱処理などの段階で発生する酸、又は、熱処理段階で露光部から未露光部に拡散する酸、又は、基板反射による未露光部が感光され発生する酸、などの酸を、補足することができるため、未露光部の架橋反応による現像液中での溶解性低下を抑制することができる。銅基板の場合、反射率が高いので、上記ネガ型感光性組成物中で該特定構造の塩基性物質を使用することで、未露光部の架橋反応による現像液中での溶解性低下をより効果的に抑制できると考えられる。

40

## 【0035】

また、メルカプト基は、反応性の高い 1 種の官能基であるため、未露光部の架橋反応を

50

抑止する観点から、(b)化合物は、メルカプト基を含有しないことが望ましい。

【0036】

上記式(1)で表されるイミダゾール誘導体の具体例としては、例えば、イミダゾール、1-メチルイミダゾール、1-エチルイミダゾール、1-プロピルイミダゾール、1-ブチルイミダゾール、1-ヒドロキシイミダゾール、1-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシエチル)-イミダゾール、1-(3-ヒドロキシプロピル)-イミダゾール、1-(4-ヒドロキシブチル)-イミダゾール、1-(10-ヒドロキシデシル)イミダゾール、1-フェニルイミダゾール、1-ベンジルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-エチルイミダゾール、2-プロピルイミダゾール、2-ブチルイミダゾール、1,2-ジメチルイミダゾール、1,2,4,5-テトラメチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-(2-ヒドロキシエチル)-2-メチルイミダゾール、1-イミダゾール酢酸、イミダゾール-4-カルボン酸、4-メチル-2-プロピル-6-ベンゾイミダゾールカルボン酸、2-フェニル-4-メチル-5-ベンジルイミダゾール、2,4-ジフェニルイミダゾール、2,4-ジフェニル-5-メチルイミダゾール、1-(3-アミノプロピル)イミダゾール、ベンゾイミダゾール、1-メチルベンゾイミダゾール、2-メチルベンゾイミダゾール、5-メチルベンゾイミダゾール、2-ノニルベンズイミダゾール、1,2-ジメチルベンゾイミダゾール、5,6-ジメチルベンゾイミダゾール、2-ヒドロキシベンゾイミダゾール、2-(ヒドロキシメチル)ベンズイミダゾール、2-(3-ヒドロキシプロピル)ベンズイミダゾール、2-アミノ-ベンズイミダゾール、2-フェニルベンゾイミダゾール、2-(4-ピリジル)ベンゾイミダゾール、5-ベンズイミダゾールカルボン酸、2-イソプロピル-4-メチルイミダゾール、アデニン、9-(2-ヒドロキシエチル)アデニン、2-アミノプリン、2-アミノ-6-メトキシプリン、2-アセトアミド-6-ヒドロキシプリンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0037】

上記式(2)で表されるピラゾール誘導体の具体例としては、例えば、ピラゾール、1-メチルピラゾール、3-メチルピラゾール、4-メチルピラゾール、3,4-ジメチルピラゾール、3,5-ジメチルピラゾール、3,5-ジイソプロピルピラゾール、3,5-ジメチル-5-フェニルピラゾール、3-アミノピラゾール、3-アミノ-1-メチルピラゾール、3-アミノ-4-メチルピラゾール、3-アミノ-5-メチルピラゾール、3-アミノ-5-tert-ブチルピラゾール、3-アミノ-5-フェニルピラゾール、3-アミノ-5-ヒドロキシピラゾール、5-アミノ-1-フェニルピラゾール、5-アミノ-3-メチル-1-p-トリルピラゾール、インダゾール、5-アミノインダゾール、5-ニトロインダゾール、6-ニトロインダゾール、7-ニトロインダゾール、6-アミノインダゾール、インダゾール-3-カルボン酸、3,5-ピラゾールジカルボン酸、1-フェニル-3-メチル-5-アミノピラゾール、アロプリノール、4-アミノピラゾロ[3,4-d]ピリミジン、1-ベンジル-1H-インダゾール-3-オールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0038】

上記式(3)で表されるトリアゾール誘導体の具体例としては、例えば、1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、4-ヒドロキシ-1H-ベンゾトリアゾール、1-(ヒドロキシメチル)ベンゾトリアゾール、2-アミノベンゾトリアゾール、5-アミノベンゾトリアゾール、4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール、1H-ベンゾトリアゾール-4-カルボン酸、1H-ベンゾトリアゾール-5-カルボン酸、4-ニトロ-1H-ベンゾトリアゾール、5-ニトロ-1H-ベンゾトリアゾール、5,6-ジメチル-1,2,3-ベンゾトリアゾール、1-[(2-エチルヘキシルアミノ)メチル]-ベンゾトリアゾール、1-(1',2'-ジカルボキシエチル)ベンゾトリアゾール、1-(2,3-ジカルボキシプロピル)ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチ

10

20

30

40

50

ルヘキシル)アミノメチル]トリルトリアゾール、1-[N,N-ビス(ヒドロキシエチル)アミノメチル]トリルトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]ベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチル]-4-メチルベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アミノメチル]-5-メチルベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]-4-メチルベンゾトリアゾール、1-[N,N-ビス(2-エチルヘキシル)アミノメチル]-5-メチルベンゾトリアゾール、1H-1,2,3-トリアゾール[4,5-6]ピリジン、1-(トリメトキシシリル)-1H-ベンゾトリアゾール、1-[(トリメトキシシリル)メチル]-ベンゾトリアゾール、8-アザアデニンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

10

## 【0039】

上記式(4)で表されるテトラゾール誘導体の具体例としては、例えば、1H-テトラゾール、1-メチルテトラゾール、1-エチルテトラゾール、1-プロピルテトラゾール、1-フェニルテトラゾール、1-ベンジルテトラゾール、5-メチルテトラゾール、5-エチルテトラゾール、5-プロピルテトラゾール、5-シクロヘキシルテトラゾール、5-フェニルテトラゾール、5-ベンジル-テトラゾール、5-アミノ-テトラゾール、5-(p-トリル)-テトラゾール、1,5-ジメチルテトラゾール、1-メチル-5-ヒドロキシテトラゾール、1-エチル-5-ヒドロキシテトラゾール、1-プロピル-5-ヒドロキシテトラゾール、1-フェニル-5-ヒドロキシテトラゾールなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

20

## 【0040】

(b)化合物は単独で使用しても2つ以上混合して使用してもよい。また、(b)化合物の中でも、上記式(3)で表されるトリアゾール誘導体及び上記式(4)で表されるテトラゾール誘導体の化合物が好ましく、更にベンゾトリアゾール誘導体及びテトラゾール誘導体からなる群から選ばれる化合物がより好ましい。

## 【0041】

(b)化合物の配合量は、(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂100質量部に対し、0.1~20質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。化合物の配合量が0.1質量部以上であれば、銅ウエハ基板上での感光性能及び機械物性が良好であり、また、20質量部以下であれば、現像残膜率が良好である。

30

## 【0042】

(c) 活性光線の照射により酸を発生する化合物

本発明に使用される(c)活性光線の照射により酸を発生する化合物は、文字通り活性光線の照射により酸を発生する化合物であり、このような化合物としては、例えば、以下の化合物が挙げられる。

## i) トリクロロメチル-s-トリアジン類

トリス(2,4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-フェニル-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-クロロフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メチルチオフェニル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(2-メトキシナフチル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(3,4,5-トリメトキシ-スチリル)-ビス(4,6-トリクロロメチル)-s-トリアジン、2-(4-メチルチオ-

40

50

スチリル) - ビス(4, 6 - トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (3 - メチルチオ - スチリル) - ビス(4, 6 - トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (2 - メチルチオ - スチリル) - ビス(4, 6 - トリクロロメチル) - s - トリアジン等。

【0043】

ii) ジアリアルヨードニウム類

ジフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロホスフェート、ジフェニルヨードニウムテトラフルオロアルセネート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウム - p - トルエンシルホナート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムテトラフルオロボレート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスホネート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウム - p - トルエンシルホナート、ビス(4 - ter - ブチルフェニル)ヨードニウムテトラフルオロボレート、ビス(4 - ter - ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアルセネート、ビス(4 - ter - ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、ビス(4 - ter - ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロアセテート、ビス(4 - ter - ブチルフェニル)ヨードニウム - p - トルエンシルホナート等。

10

20

【0044】

iii) トリアリアルシルホニウム塩類

トリフェニルシルホニウムテトラフルオロボレート、トリフェニルシルホニウムヘキサフルオロホスホネート、トリフェニルシルホニウムヘキサフルオロアルセネート、トリフェニルシルホニウムメタンスルホナート、トリフェニルシルホニウムトリフルオロアセテート、トリフェニルシルホニウム - p - トルエンシルホナート、4 - メトキシフェニルジフェニルシルホニウムテトラフルオロボレート、4 - メトキシフェニルジフェニルシルホニウムヘキサフルオロホスホネート、4 - メトキシフェニルジフェニルシルホニウムヘキサフルオロアルセネート、4 - メトキシフェニルジフェニルシルホニウムメタンスルホナート、4 - メトキシフェニルジフェニルシルホニウムトリフルオロアセテート、4 - メトキシフェニルジフェニルシルホニウム - p - トルエンシルホナート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルテトラフルオロボレート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロホスホネート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルヘキサフルオロアルセネート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロメタンスルホナート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート、4 - フェニルチオフェニルジフェニル - p - トルエンシルホナート等。

30

【0045】

これらの化合物の内、トリクロロメチル - s - トリアジン類としては、2 - (3 - クロロフェニル) - ビス(4, 6 - トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - クロロフェニル) - ビス(4, 6 - トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メチルチオフェニル) - ビス(4, 6 - トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシ - スチリル) - ビス(4, 6 - トリクロロメチル) - s - トリアジン、2 - (4 - メトキシナフチル) - ビス(4, 6 - トリクロロメチル) - s - トリアジン等を、ジアリアルヨードニウム塩類としては、ジフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート、ジフェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホナート、4 - メトキシフェニルフェニルヨードニウムトリフルオロアセテート等を、そしてトリアリアルシルホニウム塩類としては、トリフェニルシルホニウムメタンスルホナート、トリフェニルシルホニウムトリフルオロアセテート、4 - メトキシフェニルジフェニルシルホニウムメタンスルホナート、4 - メトキシフェニルジフェニルシルホニウムトリフルオロアセテート、4 - フェニルチオフェニルジ

40

50

フェニルトリフルオロメタンスルホネート、4 - フェニルチオフェニルジフェニルトリフルオロアセテート等を好適なものとして挙げるができる。

【0046】

前記したものの他にも、以下に示す化合物を用いることもできる。

(1) ジアゾケトン化合物

ジアゾケトン化合物として、例えば、1,3 - ジケト - 2 - ジアゾ化合物、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物等を挙げることができ、具体例としてはフェノール類の1,2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホン酸エステル化合物を挙げるができる。

【0047】

(2) スルホン化合物

スルホン化合物として、例えば、 - ケトスルホン化合物、 - スルホニルスルホン化合物及びこれらの化合物の - ジアゾ化合物を挙げることができ、具体例として、4 - トリスフェナシルスルホン、メシチルフェナシルスルホン、ビス(フェナシルスルホニル)メタン等を挙げるができる。

【0048】

(3) スルホン酸化合物

スルホン酸化合物として、例えば、アルキルスルホン酸エステル類、ハロアルキルスルホン酸エステル類、アリールスルホン酸エステル類、イミノスルホネート類等を挙げるができる。好ましい具体例としては、ベンゾイントシレート、ピロガロールトリフルオロメタンスルホネート、o - ニトロベンジルトリフルオロメタンスルホネート、o - ニトロベンジルp - トルエンスルホネート等を挙げるができる。

【0049】

(4) スルホンイミド化合物

スルホンイミド化合物の具体例として、例えば、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ジフェニルマレイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ピシクロ[2.2.1]ヘプト - 5 - エン - 2,3 - ジカルボキシイミド、N - (トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフチルイミド等を挙げるができる。

【0050】

(5) オキシムエステル化合物

2 - [2 - (4 - メチルフェニルスルホニルオキシイミノ)] - 2,3 - ジヒドロチオフェン - 3 - イリデン] - 2 - (2 - メチルフェニル)アセトニトリル(チバスペシャルティケミカルズ社商品名「イルガキュアPAG121」)、[2 - (プロピルスルホニルオキシイミノ) - 2,3 - ジヒドロチオフェン - 3 - イリデン] - 2 - (2 - メチルフェニル)アセトニトリル(チバスペシャルティケミカルズ社商品名「イルガキュアPAG103」)、[2 - (n - オクタンスルホニルオキシイミノ) - 2,3 - ジヒドロチオフェン - 3 - イリデン] - 2 - (2 - メチルフェニル)アセトニトリル(チバスペシャルティケミカルズ社商品名「イルガキュアPAG108」)、 - (n - オクタンスルホニルオキシイミノ) - 4 - メトキシベンジルシアニド(チバスペシャルティケミカルズ社商品名「CGI725」)等を挙げるができる。

【0051】

(6) ジアゾメタン化合物

ジアゾメタン化合物の具体例として、例えば、ビス(トリフルオロメチルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン等を挙げるができる。

とりわけ、感度の観点から、上記(5)オキシムエステル化合物群が好ましい。

【0052】

(c) 活性光線の照射により酸を発生する化合物の添加量は、本発明の(a)アルカリ

10

20

30

40

50

水溶液可溶性樹脂 100 質量部に対して、0.1 ~ 20 質量部である。この添加量が 0.1 質量部以上であれば、放射線照射により発生する酸の量が十分となり、感度が向上し、また、この添加量が 20 質量部以下であれば、硬化後の機械物性が良好である。

【0053】

(d) 酸の作用により架橋又は重合し得る化合物

酸の作用によりポリマー架橋又は重合し得る化合物を添加すると、塗膜を加熱硬化する際に、上記(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂を架橋しうるか又はそれ自身が架橋ネットワークを形成しうるので、耐熱性を強化することができる。

酸の作用により(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂を架橋し得る化合物成分としては、N位がメチロール基又はアルコキシメチル基で置換されたメラミン樹脂や尿素樹脂が好ましい。これらの例としては、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、グリコールウリル樹脂、ヒドロキシエチレン尿素樹脂、尿素樹脂、グリコール尿素樹脂、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂を挙げることができる。これらの内、アルコキシメチル化メラミン樹脂、アルコキシメチル化ベンゾグアナミン樹脂、アルコキシメチル化グリコールウリル樹脂、アルコキシメチル化尿素樹脂は、公知のメチロール化メラミン樹脂、メチロール化ベンゾグアナミン樹脂、メチロール化尿素樹脂のメチロール基をアルコキシメチル基に変換することにより得られる。

【0054】

上記アルコキシメチル基の種類としては、例えば、メトキシメチル基、エトキシメチル基、プロポキシメチル基、ブトキシメチル基等を挙げることができるが、市販されているサイメル300、301、303、370、325、327、701、266、267、238、1141、272、202、1156、1158、1123、1170、1174、UFR65、300(三井サイテック(株)製)、ニカラックMX-270、-280、-290、ニカラックMS 11、ニカラックMW 30、-100、-300、-390、-750(三和ケミカル社製)等を、実用上好ましく使用することができる。これらの化合物は単独で又は混合して使用することができる。

【0055】

前記した樹脂の単量体も架橋剤として用いられ、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、ジメトキシメチル尿素等を挙げることができる。これらの(d)酸の作用により架橋し得る化合物の添加量は、(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂100質量部に対して、3~50質量部である。この添加量が3質量部以上であれば、架橋が十分に進行し、パターンニング性が良好となり、また、この添加量が50質量部以下であれば、キュア後の機械物性が保たれる。

【0056】

(e) 溶媒

本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物には、任意に溶媒を添加して粘度を調整することが好ましい。好適な溶媒としては、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -アセチル- $\gamma$ -ブチロラクトン、テトラメチル尿素、1,3-ジメチル-2-イミダゾリノン、N-シクロヘキシル-2-ピロリドン、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等が挙げられ、これらは単独で又は二種以上の組合せで用いることができる。これらの中でも、N-メチル-2-ピロリドンや $\gamma$ -ブチロラクトンが特に好ましい。

【0057】

これらの溶媒は、塗布膜厚、粘度に応じて、本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物に適宜添加することができるが、(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂100質量部に対し、溶媒0~1000質量部の範囲で用いることが好ましい。

10

20

30

40

50

塗布性を改良する目的で、上記の溶媒とプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル - 1, 3 - ブチレングリコールアセテート、1, 3 - ブチレングリコール - 3 - モノメチルエーテル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、メチル - 3 - メトキシプロピオネート等の溶剤とを混合して用いることもできる。塗布性を改良する目的での上記の混合溶媒の好ましい添加量は、(a) アルカリ水溶液可溶性樹脂 100 質量部に対し、0 ~ 900 質量部である。

#### 【0058】

感光性樹脂組成物の経時的な保存安定性をさらに向上させるために、前記した溶媒に加えて、以下に示すアルコール類を併用することもできる。

これらのアルコール類として、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t - ブチルアルコール、ベンジルアルコール、乳酸エチル、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノ(n - プロピル)エーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ(n - プロピル)エーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、等のモノアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジアルコール類を挙げることができる。これらの中でも、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノフェニルエーテルが特に好ましい。

これらのアルコール類が溶媒中に占める含量が50質量%以下であると、ポリマーの溶解性が良好であるため好ましい。

#### 【0059】

##### (f) 増感剤

感光性樹脂組成物には、必要に応じ、光感度向上のための増感剤を添加することができる。

増感剤としては、例えば、ミヒラースケトン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2, 5 - ビス(4' - ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2, 6 - ビス(4' - ジエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2, 6 - ビス(4' - ジメチルアミノベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン、2, 6 - ビス(4' - ジエチルアミノベンジリデン) - 4 - メチルシクロヘキサノン、4, 4' - ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4, 4' - ビス(ジエチルアミノ)カルコン、2 - (4' - ジメチルアミノシンナミリデン)インダノン、2 - (4' - ジメチルアミノベンジリデン)インダノン、2 - (p - 4' - ジメチルアミノピフェニル)ベンゾチアゾール、1, 3 - ビス(4 - ジメチルアミノベンジリデン)アセトン、1, 3 - ビス(4 - ジエチルアミノベンジリデン)アセトン、3, 3' - カルボニル - ビス(7 - ジエチルアミノクマリン)、3 - アセチル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - エトキシカルボニル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - ベンジロキシカルボニル - 7 - ジメチルアミノクマリン、3 - メトキシカルボニル - 7 - ジエチルアミノクマリン、3 - エトキシカルボニル - 7 - ジエチルアミノクマリン、N - フェニル - N - エチルエタノールアミン、N - フェニルジエタノールアミン、N - p - トリルジエタノールアミン、N - フェニルエタノールアミン、N, N - ビス(2 - ヒドロキシエチル)アニリン、4 - モルホリノベンゾフェノン、4 - ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4 - ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、ベンズトリアゾール、2 - メルカプトベンズイミダゾール、1 - フェニル - 5 - メルカプト - 1, 2, 3, 4 - テトラゾール、1 - シクロヘキシル - 5 - メルカプト - 1, 2, 3, 4 - テトラゾール、1 - (tert - ブチル) - 5 - メルカプト - 1, 2, 3, 4 - テトラゾール、2 - メルカプトベンゾチアゾール、2 - (p - ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2 - (p - ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2 - (p - ジメチルアミノスチリル)ナフト(1, 2 - p)チアゾール、2 - (p - ジメチルアミノベンゾイル)スチレン等が挙げられる。

## 【 0 0 6 0 】

これらの内、ベンズトリアゾール、2 -メルカプトベンズイミダゾール、1 -フェニル - 5 -メルカプト - 1 , 2 , 3 , 4 -テトラゾール、1 -シクロヘキシル - 5 -メルカプト - 1 , 2 , 3 , 4 -テトラゾール、及び1 - ( t e r t - ブチル ) - 5 -メルカプト - 1 , 2 , 3 , 4 -テトラゾール、3 -位及び/又は7 -位に置換基を持つクマリン類、フラボン類、ジベンザルアセトン類、ジベンザルシクロヘキサン類、カルコン類、キサントン類、チオキサントン類、ポルフィリン類、フタロシアニン類、アクリジン類、及び9 -位に置換基を有するアントラセン類から成る群から選ばれる1つ以上の増感剤を添加することが好ましい。また、使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

増感剤の添加量は、( a )アルカリ水溶液可溶性樹脂100質量部に対して、0 ~ 15質量部であることが好ましく、1 ~ 10質量部であることがより好ましい。

10

## 【 0 0 6 1 】

( g ) 重合禁止剤

感光性樹脂組成物には、必要に応じ、保存時の組成物溶液の粘度や光感度の安定性を向上させるために重合禁止剤を添加することができる。

このような重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、N - ニトロソジフェニルアミン、p - t e r t - ブチルカテコール、フェノチアジン、N - フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1 , 2 -シクロヘキサジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2 , 6 -ジ - t e r t - ブチル - p - メチルフェノール、5 - ニトロソ - 8 - ヒドロキシキノリン、1 - ニトロソ - 2 - ナフトール、2 - ニトロソ - 1 - ナフトール、2 - ニトロソ - 5 - ( N - エチル - N - スルフォプロピルアミノ ) フェノール、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、N - ニトロソ - N - フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N - ニトロソ - N - ( 1 - ナフチル ) ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ビス ( 4 - ヒドロキシ - 3 , 5 - ジ t e r t - ブチル ) フェニルメタン等を用いることができる。

20

重合禁止剤を添加する場合の添加量は、( a )アルカリ水溶液可溶性樹脂100質量部に対して、0 ~ 5質量部であることが好ましく、0 . 0 1 ~ 1質量部であることがより好ましい。

## 【 0 0 6 2 】

( h ) シランカップリング剤

感光性樹脂組成物には、必要に応じ、シランカップリング剤を添加することができる。シランカップリング剤の具体的な好ましい例としては、N - フェニル - 3 - アミノプロピルトリアルコキシシラン、3 -メルカプトプロピルトリアルコキシシラン、2 - ( トリアルコキシシリルエチル ) ピリジン、3 -メタクリロキシプロピルトリアルコキシシラン、3 -メタクリロキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3 -グリシドキシプロピルトリアルコキシシラン、3 -グリシドキシプロピルジアルコキシアルキルシラン、3 -アミノプロピルトリアルコキシシラン若しくは3 -アミノプロピルジアルコキシアルキルシラン又は酸無水物若しくは酸二無水物の反応物、3 -アミノプロピルトリアルコキシシラン又は3 -アミノプロピルジアルコキシアルキルシランのアミノ基をウレタン基又はウレア基に変換したものを挙げるができる。尚、この際のアルキル基としてはメチル基、エチル基、ブチル基等が、酸無水物としてはマレイン酸無水物、フタル酸無水物等が、酸二無水物としてはピロメリット酸二無水物、3 , 3 ' , 4 , 4 ' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4 , 4 ' -オキシジフタル酸二無水物等が、ウレタン基としてはt - ブトキシカルボニルアミノ基等が、ウレア基としてはフェニルアミノカルボニルアミノ基等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

30

40

シランカップリング剤を添加する場合の添加量は、( a )アルカリ水溶液可溶性樹脂100質量部に対して、0 ~ 20質量部であることが好ましく、1 ~ 15質量部であることがより好ましい。

## 【 0 0 6 3 】

( i ) その他の添加剤

50

本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物には、レリーフパターンの解像性を向上させるために、光重合性の不飽和結合を有する化合物を任意に添加することができる。このような化合物としては、光重合開始剤又は熱により重合反応する(メタ)アクリル化合物が好ましく、特に以下に限定するものではないが、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレートをはじめとする、エチレングリコール又はポリエチレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、プロピレングリコール又はポリプロピレングリコールのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのモノ、ジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、シクロヘキサジアカリレート及びジメタクリレート、1,4-ブタンジオールのジアクリレート及びジメタクリレート、1,6-ヘキサジオーールのジアクリレート及びジメタクリレート、ネオペンチルグリコールのジアクリレート及びジメタクリレート、ビスフェノールAのモノ又はジアクリレート及びメタクリレート、ベンゼントリメタクリレート、イソボルニルアクリレート及びメタクリレート、アクリルアミド及びその誘導体、メタクリルアミド及びその誘導体、トリメチロールプロパントリアクリレート及びメタクリレート、グリセロールのジ又はトリアクリレート及びメタクリレート、ペンタエリスリトールのジ、トリ、又はテトラアクリレート及びメタクリレート、並びにこれら化合物のエチレンオキサイド又はプロピレンオキサイド付加物等の化合物を挙げることができる。

10

以上の他にも、感光性樹脂組成物には、散乱光吸収剤、及び塗膜平滑性付与剤など、必要に応じて種々の添加剤を適宜配合することができる。

【0064】

20

<硬化レリーフパターンと半導体装置の製造方法>

以下、本発明に係る硬化レリーフパターンの形成方法について、具体的に説明する。

第一に、本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物を、例えば、シリコンウェハ、銅ウェハ、セラミック基板、アルミ基板等の基板に、スピナーを用いた回転塗布により、又はダイコーター若しくはロールコーター等のコーターにより塗布する。これをオープンやホットプレートを用いて50~140で乾燥して溶媒を除去する。

【0065】

第二に、マスクを介して、コンタクトライナーやステッパーを用いて化学線による露光を行うか、光線、電子線又はイオン線を直接照射する。

【0066】

30

第三に、加熱処理(露光後ベーキング(PEB))を行う。このPEB工程は、感光性樹脂組成物の感度を増感するための処理であり、本発明の作用効果を得るために必要である。PEB温度は、感度や得られるパターン形状等を考慮すると、80~160、好ましくは90~150の温度がよい。

【0067】

第四に、放射線照射後加熱処理された基板は、適当な濃度のアルカリ水溶液で現像処理されることにより基板上に微細な樹脂パターンを転写する。未露光部又は未照射部を現像液で溶解除去し、引き続きリンス液によるリンスを行うことで所望のレリーフパターンを得る。現像方法としてはスプレー、パドル、ディップ、超音波等の方式が可能である。リンス液としては、蒸留水、脱イオン水等が使用できる。

40

【0068】

本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物により形成された膜を現像するために用いられる現像液は、(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂を溶解除去するものであり、アルカリ化合物を溶解したアルカリ性水溶液であることが必要である。現像液中に溶解されるアルカリ化合物は、無機アルカリ化合物又は有機アルカリ化合物のいずれであってもよい。

無機アルカリ化合物としては、例えば、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸水素二アンモニウム、リン酸水素二カリウム、リン酸水素二ナトリウム、ケイ酸リチウム、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、ホウ酸リチウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、アンモニア等が挙げられる。

50

## 【0069】

また、有機アルカリ化合物としては、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、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、メチルジエチルアミン、ジメチルエタノールアミン、エタノールアミン、トリエタノールアミン等が挙げられる。

さらに、必要に応じて、上記アルカリ性水溶液に、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール等の水溶性有機溶媒、界面活性剤、保存安定剤、樹脂の溶解抑制剤等を適量添加することができる。

現像後、リンス液で洗浄することにより耐熱性材料前駆体のネガ型画像が得られる。

## 【0070】

第五に、このようにして得られたネガ型画像を、高温加熱硬化処理（約160～400）することによって、耐熱性、耐薬品性、機械的物性に優れた耐熱性材料に変換することができ、良好なレリーフパターンを有する硬化物となる。

## 【0071】

本発明に係る半導体装置は、このようにして得られた硬化レリーフパターンを、表面保護膜、層間絶縁膜、再配線用絶縁膜、フリップチップ装置用保護膜又はバンプ構造を有する装置の保護膜として、例えば、シリコンウェハ又は銅ウェハ基板上に有する。本発明に係る半導体装置は、前記した硬化レリーフパターンの形成方法の各工程と、公知の半導体装置の製造方法における他の工程とを組み合わせることにより製造される。

本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物は、多層回路の層間絶縁、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、液晶配向膜等の用途にも有用である。

## 【実施例】

## 【0072】

以下、本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれら具体例により何ら限定されるものではない。尚、各例中の特性等は以下のようにして測定した。

## (1) 重量平均分子量

重量平均分子量(Mw)をゲルパーミエーションクロマトグラフィー法(以下、「GPC」ともいう。)(標準ポリスチレン(昭和電工(株)製ShodexSTANDARD SM-105))換算)で測定した。GPCの分析条件を以下に記す。

カラム:昭和電工社製商標名Shodex805M/806M直列

容離液:ジメチルホルムアミド40

流速:1.0ml/分

検出器:昭和電工製商標名ShodexRI-930

## 【0073】

## (2) 伸度の測定

伸度測定用サンプルの作成は、最表面に銅蒸着層を設けた6インチシリコンウェハ基板上に、以下の実施例又は比較例で得られたネガ型感光性樹脂組成物を、硬化後の膜厚が約10μmとなるように回転塗布し、窒素雰囲気下300で1時間加熱して、樹脂硬化膜を得た。このようにして基板上に得られた樹脂硬化膜を、希塩酸によりウェハから剥離し、水洗、乾燥して樹脂硬化膜のテープを作製し、これを伸度測定用サンプルとした。ASTMD-882-88を用いて、樹脂硬化膜のテープの伸度を測定した。

## 【0074】

<ポリアミドの合成>

## [合成例1]

攪拌機、温度計センサー、窒素ガス導入管を取り付けた2Lのセパラブルフラスコ内に、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(以下、「6FAP」ともいう。)109.9g(0.30モル)、ピリジン43.5g(0.55モル)、及びN-メチル-2-ピロリドン(以下、「NMP」ともいう。)400

10

20

30

40

50

gを仕込み、窒素ガスを流速約100ml/minでパージしながら、攪拌溶解した。6FAPが完全溶解した後、溶液を0℃以下冷却し、反応溶液温度は5℃を超えないように、240g NMP中に溶解した4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル酸クロリド(以下、「DEDC」ともいう。)79.7g(0.27モル)溶液を滴下添加した。滴下完了後、室温に戻し、4時間攪拌を続けた。その後、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物(以下、「NA」ともいう。)16.4g(0.1モル)、及びピリジン10gを加え、50℃下で、24時間攪拌反応し続けた。得られた反応液をイオン交換水に、攪拌しながら滴下し、ポリマーを沈降させ、析出したポリマーをろ過し、ろ液のpH値が7になるまで、イオン交換水で洗浄した。その後、ポリマーを50℃下、48時間真空乾燥して、ポリアミド(P-1)を得た。このポリアミドの重量平均分子量は15,800であった。

10

【0075】

[合成例2]

DEDCの使用量を73.8g(0.25モル)使用し、及び末端反应用のNAを添加せずに直接反応液をイオン交換水に滴下し、後処理を行った以外、合成例1と同様に実施した。得られたポリアミド(P-2)の重量平均分子量は10,400であった。

【0076】

&lt;ネガ型感光性樹脂組成物の調製&gt;

[実施例1~10、比較例1]

以下の表1に示すように、(a)成分であるアルカリ水溶液可溶性樹脂として、上記合成例1又は2で得たポリアミド(P-1又はP-2)100質量部、(b)成分である(b)化合物として、以下に構造を示すB-1~B-7の化合物(実施例1~10及び比較例1、添加量は、以下の表1中括弧内に、(a)成分であるポリアミド100質量部に対する添加量の質量部として示す。)、(c)成分である活性光線の照射により酸を発生する化合物として、2-[2-(4-メチルフェニルスルホニルオキシイミノ)-2,3-ジヒドロチオフェン-3-イリデン]-2-(2-メチルフェニル)アセトニトリル(以下、「PAG121」ともいう。チバ・ジャパン社製、Irgacure PAG121)5質量部、(d)成分である酸的作用により架橋又は重合し得る化合物として、メチル化メラミン樹脂(以下、「MX-390」ともいう。三和ケミカル社製、商標名ニカラック、品番MX-390、単量体96%以上)40質量部、及び3-(トリエトキシシリル)-N-(t-ブトキシカルボニル)プロピルアミン(以下、「SUR」ともいう。)2質量部を、γ-ブチロラクトン(以下、「GBL」ともいう。)120質量部に、溶解した後、0.2μmのテフロン(登録商標)フィルターで濾過して感光性ワニスを得た。

20

30

【0077】

【表 1】

|        | (a) 成分 | (b) 成分    |
|--------|--------|-----------|
| 実施例 1  | P-1    | B-1 (0.2) |
| 実施例 2  | P-1    | B-1 (0.5) |
| 実施例 3  | P-1    | B-1 (1)   |
| 実施例 4  | P-1    | B-1 (2)   |
| 実施例 5  | P-1    | B-2 (1)   |
| 実施例 6  | P-1    | B-3 (1)   |
| 実施例 7  | P-1    | B-4 (1)   |
| 実施例 8  | P-1    | B-5 (1)   |
| 実施例 9  | P-1    | B-6 (1)   |
| 実施例 10 | P-2    | B-1 (0.5) |
| 比較例 1  | P-1    | B-7 (0.5) |

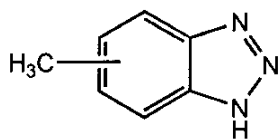
10

【0078】

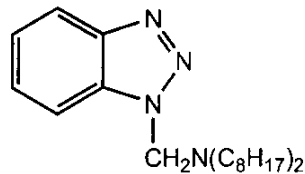
表 1 中の (b) 成分の化学式を以下に示す。

【化 2 4】

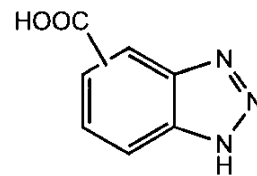
20



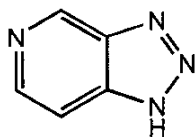
B-1



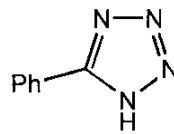
B-2



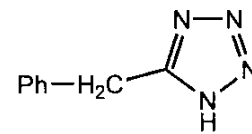
B-3



B-4

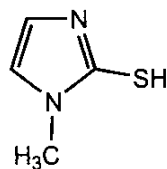


B-5



B-6

30



B-7

40

【0079】

&lt;感光性能の評価&gt;

感光性能を、以下のようにして評価した。上記実施例及び比較例で得られたネガ型感光性樹脂組成物を、最表面に銅蒸着層を設けた6インチシリコンウェハ基板(銅ウェハ基板)にスピンコートし、次いでホットプレート上で95℃、3分間ベーキングして厚さ約1

50

4  $\mu\text{m}$ のフィルムを得た。このフィルムを、i線ステッパー露光機（ニコン社製、NSR 2005i8A）によりレチクルを通して露光量を段階的に変化させて露光した。露光されたウェハを100 で3分間露光後ベーキング（PEB）し、2.38%のTMAH水溶液（クラリアントジャパン社製AZ300MIF）を使用して、ジャスト現像タイム（MDT、すなわち、未露光部が完全に溶解除去されるために必要な時間（秒））で現像し、次いで脱イオン水でリンスしてレリーフパターンを得た。得られたレリーフパターンを顕微鏡下で観察し、露光領域でのフィルム厚さの約90%が保持された部分の露光量を感度（ $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ）とし、未露光部の正方形レリーフパターンが完全に溶解除去した最小ピアサイズを解像度（ $\mu\text{m}$ ）として定義した。結果を以下の表2に示す。

【0080】

【表2】

10

|       | 銅ウェハ基板     |                                   |                          |
|-------|------------|-----------------------------------|--------------------------|
|       | MDT<br>(秒) | 感度<br>( $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ) | 解像度<br>( $\mu\text{m}$ ) |
| 実施例1  | 68         | 200                               | 6                        |
| 実施例2  | 66         | 250                               | 7                        |
| 実施例3  | 66         | 250                               | 7                        |
| 実施例4  | 62         | 300                               | 6                        |
| 実施例5  | 40         | 200                               | 7                        |
| 実施例6  | 70         | 250                               | 7                        |
| 実施例7  | 52         | 300                               | 7                        |
| 実施例8  | 76         | 200                               | 8                        |
| 実施例9  | 54         | 200                               | 7                        |
| 実施例10 | 50         | 350                               | 6                        |
| 比較例1  | >180       | —                                 | —                        |

20

【0081】

表2から分かるように、実施例1～10では、本発明に係る（b）成分（（b）化合物）を添加することで、銅ウェハ基板上で高感度、かつ高解像度の感光性能を示した。これに反し、比較例1では、使用された窒素含有複素環式化合物（B-7）の構造式がメルカプト基を有するため、180秒現像しても、未露光部は完全溶解除去できず、現像できなかった。

30

【0082】

伸度の評価結果を以下の表3に示す。

【表 3】

|        | 銅ウェハ基板 |
|--------|--------|
| 実施例 1  | 18%    |
| 実施例 2  | 19%    |
| 実施例 3  | 20%    |
| 実施例 4  | 20%    |
| 実施例 5  | 19%    |
| 実施例 6  | 18%    |
| 実施例 7  | 21%    |
| 実施例 8  | 20%    |
| 実施例 9  | 19%    |
| 実施例 10 | 18%    |
| 比較例 1  | 11%    |

10

## 【0083】

実施例 1 ~ 10 では、本発明に係る (b) 成分 ( (b) 化合物 ) を添加することで、銅ウェハ基板上で高い伸度が得られた。これに反し、比較例 1 では、使用された窒素含有複素環式化合物 ( B - 7 ) の構造式がメルカプト基を有するため、伸度が低かった。

20

## 【産業上の利用可能性】

## 【0084】

本発明に係るネガ型感光性樹脂組成物は、半導体装置の表面保護膜、層間絶縁膜、及び再配線用絶縁膜、フリップチップ装置用保護膜、バンプ構造を有する装置の保護膜、多層回路の層間絶縁膜、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、液晶配向膜等として好適に利用できる。

---

フロントページの続き

(74)代理人 100142387

弁理士 齋藤 都子

(72)発明者 李 軍

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

(72)発明者 片岡 康浩

静岡県富士市鮫島 2 番地の 1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

審査官 石附 直弥

(56)参考文献 特開 2004 - 262952 (JP, A)

特開 2009 - 230098 (JP, A)

特開 2003 - 270779 (JP, A)

特開 2004 - 101818 (JP, A)

特開 2010 - 122322 (JP, A)

特開平 04 - 194943 (JP, A)

特開平 10 - 115921 (JP, A)

特開平 04 - 180064 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18