

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4925732号
(P4925732)

(45) 発行日 平成24年5月9日(2012.5.9)

(24) 登録日 平成24年2月17日(2012.2.17)

(51) Int.Cl. F I
G03F 7/023 (2006.01) G O 3 F 7/023
G03F 7/004 (2006.01) G O 3 F 7/004 5 O 1

請求項の数 4 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願2006-156849 (P2006-156849)	(73) 特許権者	309002329
(22) 出願日	平成18年6月6日(2006.6.6)		旭化成イーマテリアルズ株式会社
(65) 公開番号	特開2007-17959 (P2007-17959A)		東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
(43) 公開日	平成19年1月25日(2007.1.25)	(74) 代理人	100103436
審査請求日	平成21年3月6日(2009.3.6)		弁理士 武井 英夫
(31) 優先権主張番号	特願2005-166773 (P2005-166773)	(74) 代理人	100108693
(32) 優先日	平成17年6月7日(2005.6.7)		弁理士 鳴井 義夫
(33) 優先権主張国	日本国(JP)	(74) 代理人	100151965
前置審査			弁理士 松井 佳章
		(72) 発明者	片岡 康浩
			静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成エレクトロニクス株式会社内

最終頁に続く

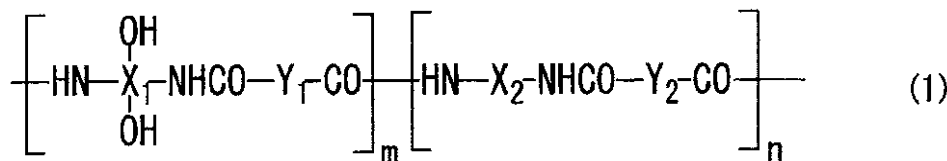
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(A) 下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するヒドロキシポリアミド100質量部、(B) ナフトキノンジアジド構造を有する化合物である光酸発生剤1~50質量部、(C) テトラゾール構造を有する化合物、オキサゾール構造を有する化合物、及び下記(C-7)~(C-10)からなる群から選ばれる少なくとも1種の複素環化合物であって、2-メルカプトベンゾオキサゾールを除く、複素環含有化合物0.1~30質量部、を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

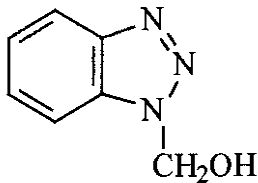
【化1】



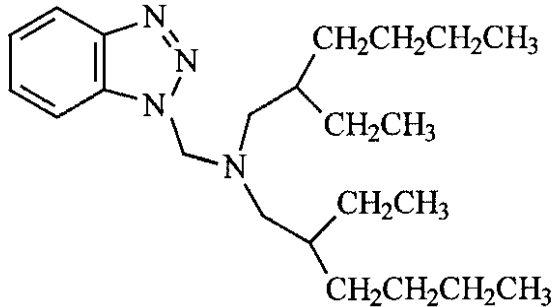
(式中、X₁ は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の有機基であり、X₂、Y₁ およびY₂ はそれぞれ独立に少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基であり、mは2~1000の整数であり、nは0~500の整数であって、m/(m+n) > 0.5である。なお、X₁ およびY₁ を含むm個のジヒドロキシジアミド単位、並びにX₂ およびY₂ を含むn個のジアミド単位の配列順序は問わない。)

(C-7) 4-カルボキシベンゾトリアゾール

(C-8) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体
【化2】

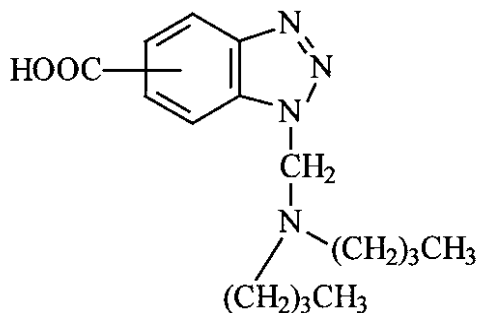


(C-9) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体
【化3】



10

(C-10) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体
【化4】



20

30

【請求項2】

複素環含有化合物が、テトラゾール構造を有する化合物、及びオキサゾール構造を有する化合物からなる群から選ばれる少なくとも1種の複素環化合物であることを特徴とする請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】

(1) 請求項1、2のいずれか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物を層またはフィルムの形で基板上に形成し、(2) マスクを介して化学線で露光するか、光線、電子線またはイオン線を直接照射し、(3) 露光部または照射部を溶解除去し、(4) 得られたレリーフパターンを加熱処理することを特徴とする硬化レリーフパターンの製造方法。

【請求項4】

請求項3に記載の製造方法により得られる硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置。

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体装置の表面保護膜、及び層間絶縁膜として使用される耐熱性樹脂の前駆体となるポジ型感光性樹脂組成物、該ポジ型感光性樹脂組成物を用いた耐熱性を有する硬化レリーフパターンの製造方法、及び該硬化レリーフパターンを有してなる半導体装置に関する。

【背景技術】

50

【0002】

半導体装置の表面保護膜、及び層間絶縁膜には、優れた耐熱性、電気特性、及び機械特性などを併せ持つポリイミド樹脂が広く用いられている。該ポリイミド樹脂は、現在は一般に感光性ポリイミド前駆体組成物の形で供されることが多い。半導体装置を製造する過程において、該前駆体組成物をシリコンウエハ等の基板に塗布し、活性光線によるパターンニングを行い、現像し、熱イミド化処理等を施すことによって、該半導体装置の一部となる表面保護膜、または層間絶縁膜等を容易に形成させることが出来る。従って、感光性ポリイミド前駆体組成物を使用した半導体装置の製造プロセスは、表面保護膜等を形成した後にリソグラフィ法によってパターンニングする必要があった従来の非感光性ポリイミド前駆体組成物を使用した製造プロセスに比べて、大幅な工程短縮が可能となるという特徴を有している。

10

【0003】

ところで、従来の感光性ポリイミド前駆体組成物は、その現像工程においては、現像液としてN-メチル-2-ピロリドンなどの大量の有機溶剤を用いる必要があり、近年の環境問題の高まりなどから、脱有機溶剤対策が求められてきている。これを受け、最近になって、フォトレジストと同様に、アルカリ性水溶液で現像可能な耐熱性感光性樹脂材料の提案が各種なされている。

中でも、硬化後に耐熱性樹脂となるアルカリ性水溶液可溶性のヒドロキシポリアミド、例えばポリベンズオキサゾール(以下、PBOともいう)前駆体を、感光性ジアゾキノン化合物などの光酸発生剤と混合したPBO前駆体組成物をポジ型感光性樹脂組成物として用いる方法が、近年注目されている(例えば、特許文献1参照)。

20

【0004】

このポジ型感光性樹脂組成物の現像メカニズムは、未露光部の感光性ジアゾキノン化合物及びPBO前駆体がアルカリ性水溶液への溶解速度が小さいのに対し、露光することにより該感光性ジアゾキノン化合物がインデンカルボン酸化合物に化学変化して露光部のアルカリ性水溶液への溶解速度が大きくなることを利用したものである。この露光部と未露光部の間の現像液に対する溶解速度の差を利用し、未露光部からなるレリーフパターンの作成が可能となる。

上述のPBO前駆体組成物は、露光およびアルカリ性水溶液による現像でポジ型レリーフパターンを形成することが可能である。さらに熱により、オキサゾール環が生成し、硬化後のPBO膜はポリイミド膜と同等の熱硬化膜特性を有するようになるため、PBO前駆体組成物は、有機溶剤現像型ポリイミド前駆体組成物の有望な代替材料として注目されている。

30

【0005】

一方で、上記PBO膜材料が用いられる半導体装置のパッケージング方法の変遷も著しい。旧来のリードフレームを金線ワイヤで半導体装置と繋ぐLOCパッケージに変わり、近年は集積度や機能の向上とチップサイズ微細化の観点から、パッケージを多層配線化する傾向が有る。PBO膜材料の上層に再配線を施し、再び、PBO膜材料を積層していくような手法も行われるようになってきた。そのため、このPBO膜材料に対しては、再配線金属、特に銅との良好な密着性が求められるようになってきている。シリコンからなる基板との密着性を改良する化合物として、従来の手法としては、アルコキシシラン化合物等のカップリング剤を組成物に添加する方法がある。しかしながら、該カップリング剤では、銅基板に対する接着性は十分なものは得られないという問題がある(例えば、特許文献2参照)。

40

また、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸組成物において、銅金属に接する場合の防錆を目的として、ベンゾトリアゾール、またはテトラゾール等の銅イオン反応抑制剤を添加することが知られている(例えば、特許文献3参照)。

【0006】

【特許文献1】特公昭63-096162号公報

【特許文献2】特許第3449858号公報

50

【特許文献3】特開平10-228107号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、感度、解像度といったポジ型のリソグラフィー性能に優れ、銅基板に対して優れた接着性を有する硬化膜を得ることができるポジ型感光性樹脂組成物、該組成物を用いた硬化レリーフパターンの製造方法、及び該硬化レリーフパターンを有してなる半導体装置を提供することを目的とする。

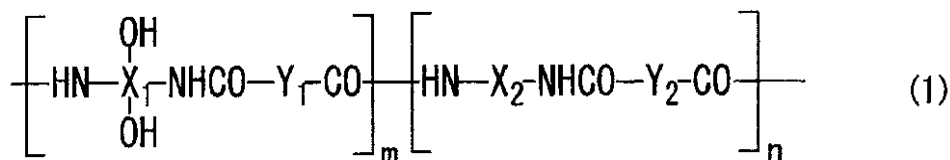
【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究を重ねた結果、特定の構造を有するヒドロキシポリアミドに複素環構造を有する化合物を組み合わせることで、上記の課題を解決するポジ型感光性樹脂組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

即ち、本発明の第1は、(A)下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有するヒドロキシポリアミド100質量部、(B)ナフトキノンジアジド構造を有する化合物である光酸発生剤1~50質量部、(C)テトラゾール構造を有する化合物、オキサゾール構造を有する化合物、及び下記(C-7)~(C-10)からなる群から選ばれる少なくとも1種の複素環化合物であって、2-メルカプトベンゾオキサゾールを除く、複素環含有化合物0.1~30質量部、を含むことを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物である。

【化1】

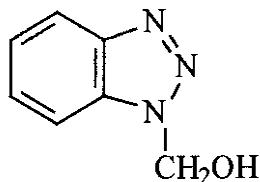


(式中、 X_1 は少なくとも2個以上の炭素原子を有する4価の有機基であり、 X_2 、 Y_1 および Y_2 はそれぞれ独立に少なくとも2個以上の炭素原子を有する2価の有機基であり、 m は2~1000の整数であり、 n は0~500の整数であって、 $m/(m+n) > 0.5$ である。なお、 X_1 および Y_1 を含む m 個のジヒドロキシジアミド単位、並びに X_2 および Y_2 を含む n 個のジアミド単位の配列順序は問わない。)

(C-7) 4-カルボキシベンゾトリアゾール

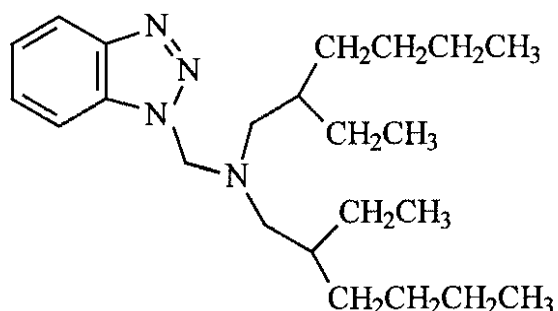
(C-8) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体

【化2】



(C-9) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体

【化3】



10

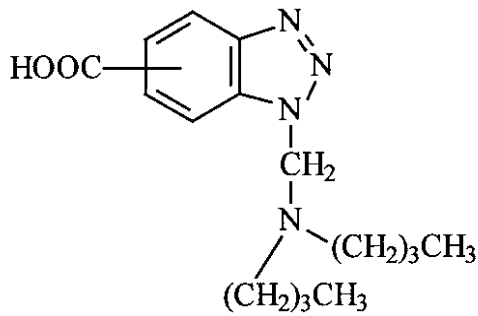
20

30

40

50

(C-10) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体
【化4】



10

【0009】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物においては、光酸発生剤がナフトキノンジアジド構造を有する化合物であることが好ましい。また、複素環含有化合物がトリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾール、及びイミダゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種の複素環構造を有する化合物であることが好ましい。

また、本発明の第2は、(1)上述のポジ型感光性樹脂組成物を層またはフィルムの形で基板上に形成し、(2)マスクを介して化学線で露光するか、光線、電子線またはイオン線を直接照射し、(3)露光部または照射部を溶解除去し、(4)得られたレリーフパターンを加熱処理することを特徴とする硬化レリーフパターンの製造方法である。

20

さらに、本発明の第3は、上述の硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置である。

【発明の効果】

【0010】

本発明によれば、感度、解像度といったポジ型のリソグラフィー性能に優れるばかりでなく、銅基板に対する接着性が良好なポジ型感光性樹脂組成物、該ポジ型感光性樹脂組成物を用いた硬化レリーフパターンの製造方法、および該硬化レリーフパターンを有してなる半導体装置が提供される。

【発明を実施するための最良の形態】

【0011】

< ポジ型感光性樹脂組成物 >

本発明のポジ型感光性樹脂組成物を構成する各成分について、以下に具体的に説明する。

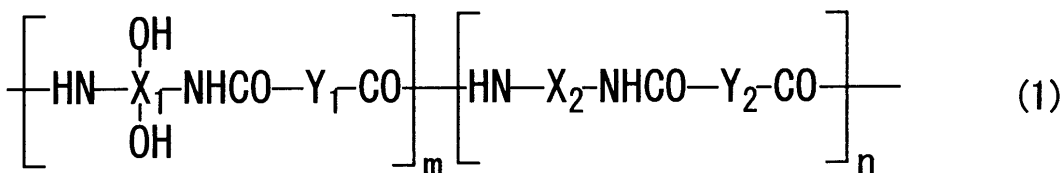
(A) ヒドロキシポリアミド

本発明のポジ型感光性樹脂組成物のベースポリマーであるヒドロキシポリアミドは、下記一般式(1)で表される繰り返し単位を有し、 $Y_1 (COOH)_2$ の構造を有するジカルボン酸および $X_1 (NH_2)_2 (OH)_2$ の構造を有するビスアミノフェノールを重縮合させて得ることができるジヒドロキシジアミド単位 m 個を必須とする。ここで、該ビスアミノフェノールの2組のアミノ基とヒドロキシ基はそれぞれ互いにオルト位にあるものであり、該ヒドロキシポリアミドは約280~400 に加熱されることによって閉環して、耐熱性樹脂であるポリベンズオキサゾールに変化する。 m は2~1000の範囲が好ましく、3~500の範囲がより好ましく、3~200の範囲であることが最も好ましい。

40

【0012】

【化2】



50

該ヒドロキシポリアミドには、必要に応じて、上記一般式(1)のジアミド単位n個を縮合させてもよい。該ジアミド単位は、 $X_2(NH_2)_2$ の構造を有するジアミンおよび $Y_2(COOH)_2$ の構造を有するジカルボン酸を重縮合させて得ることができる。nは0~500の範囲が好ましく、0~10の範囲がより好ましい。ヒドロキシポリアミド中における上記のジヒドロキシジアミド単位の割合が高いほど現像液として使用するアルカリ性水溶液への溶解性が向上するので、 $m/(m+n)$ の値は0.5以上であることが好ましく、0.7以上であることがより好ましく、0.8以上であることが最も好ましい。

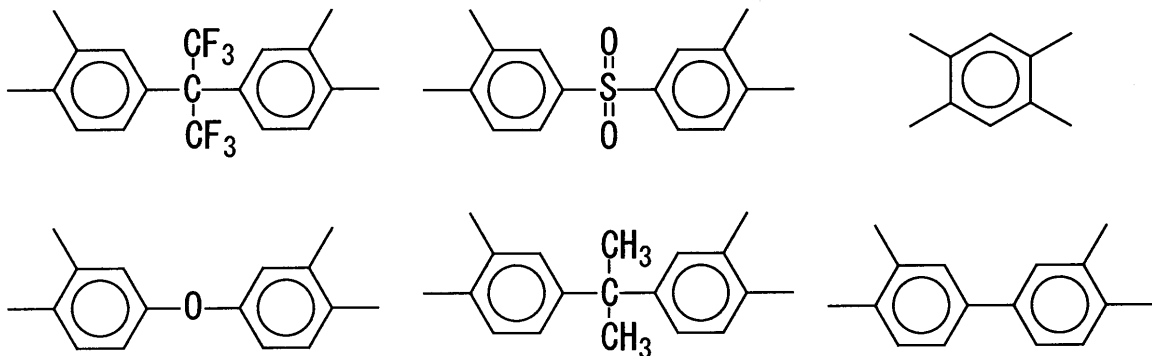
【0013】

$X_1(NH_2)_2(OH)_2$ の構造を有するビスアミノフェノールとしては、例えば、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、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-(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、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。これらのビスアミノフェノールは単独あるいは混合して使用してもよい。

【0014】

これらの $X_1(NH_2)_2(OH)_2$ の構造を有するビスアミノフェノールのうち特に好ましいものは、 X_1 が下記から選ばれる芳香族基の場合である。

【化3】



【0015】

$X_2(NH_2)_2$ の構造を有するジアミンとしては、芳香族ジアミン、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(, - ジメチル - 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 (または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)ビフェニル、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 - (3 - 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' - ジアミノビフェニル、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' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、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、及び4, 4' - ジアミノベンズアニリド等、ならびに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た少なくとも一種の基または原子によって置換された化合物が挙げられる。

10

20

【0016】

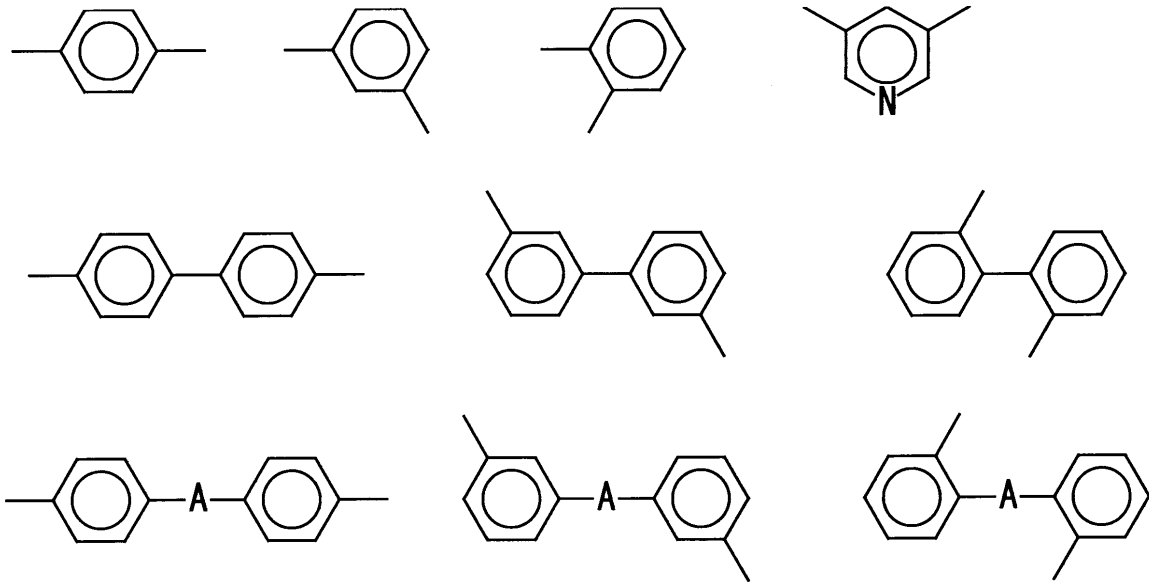
また、基材との接着性を高めるために $X_1(NH_2)_2$ の構造を有するジアミンの一部または全部に、シリコンジアミンを選択することができ、この例としては、ビス(4 - アミノフェニル)ジメチルシラン、ビス(4 - アミノフェニル)テトラメチルシロキサン、ビス(4 - アミノフェニル)テトラメチルジシロキサン、ビス(- アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、1, 4 - ビス(- アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、ビス(4 - アミノブチル)テトラメチルジシロキサン、ビス(- アミノプロピル)テトラフェニルジシロキサン等が挙げられる。

30

【0017】

$Y_1(COOH)_2$ 及び $Y_2(COOH)_2$ 構造を有するジカルボン酸としては、 Y_1 及び Y_2 が下記から選ばれた芳香族基の場合が挙げられる。

【化4】



10

〔式中、Aは、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ からなる群から選択される2価の基である。〕

【0018】

20

また、上記の $Y_1(COOH)_2$ 及び/又は $Y_2(COOH)_2$ 構造を有するジカルボン酸の一部を5-アミノイソフタル酸の誘導体とすることも好ましい。該誘導体をジカルボン酸の一部として含む本発明のヒドロキシポリアミドは、加熱処理によって5-アミノイソフタル酸部分で架橋したポリアミドとポリベンズオキサゾールからなるコポリマーとなり、半導体装置の製造工程で使用されるDMSO/TMAH溶液(ジメチルスルフォキシド96g、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド5水和物4g)、及び剥離液(ダイナロイ社製; Uresolve SG:メトキシエタノール80%、N-メチルピロリドン15%、水酸化カリウム5%)等の薬品に対する耐薬品性が向上する。

【0019】

該誘導体を得るために5-アミノイソフタル酸に対して反応させる具体的な化合物としては、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、エキソ-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3-エチニル-1,2-フタル酸無水物、4-エチニル-1,2-フタル酸無水物、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、マレイン酸無水物、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、アリルスクシン酸無水物、イソシアナートエチルメタクリレート、3-イソプロペニル-ジメチルベンジルイソシアネート、3-シクロヘキセン-1-カルボン酸クロライド、2-フランカルボン酸クロリド、クロトン酸クロリド、ケイ皮酸クロリド、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド、プロピオリック酸クロリド、テトロリック酸クロリド、チオフェン2-アセチルクロリド、p-スチレンスルフォニルクロリド、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル、クロロギ酸メチルエステル、クロロギ酸エチルエステル、クロロギ酸n-プロピルエステル、クロロギ酸イソプロピルエステル、クロロギ酸イソブチルエステル、クロロギ酸2-エトキシエステル、クロロギ酸-sec-ブチルエステル、クロロギ酸ベンジルエステル、クロロギ酸2-エチルヘキシルエステル、クロロギ酸アリルエステル、クロロギ酸フェニルエステル、クロロギ酸2,2,2-トリクロロエチルエステル、クロロギ酸-2-プトキシエチルエステル、クロロギ酸-p-ニトロベンジルエステル、クロロギ酸-p-メトキシベンジルエステル、クロロギ酸イソボルニルベンジルエステル、クロロギ酸-p-ビフェニルイソプロピルベンジルエステルなどのクロロギ酸エステル類、2-t-ブチルオキシカルボニル-オキシイミノ-2-フェニルア

30

40

50

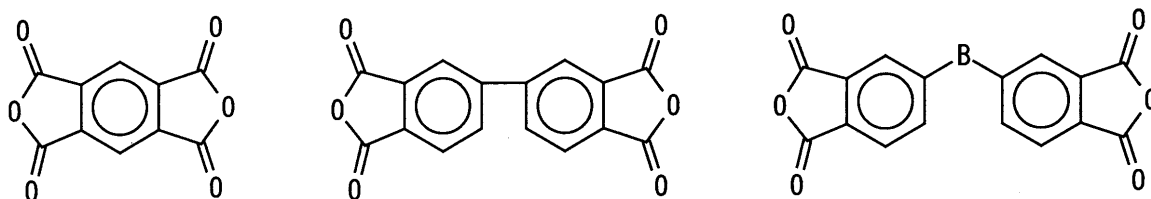
セトニトリル、S - t - ブチルオキシカルボニル - 4 , 6 - ジメチル - チオピリミジン、ジ - t - ブチル - ジカルボナート、N - エトキシカルボニルフタルイミド、エチルジチオカルボニルクロリド、ギ酸クロリド、ベンゾイルクロリド、p - トルエンスルホン酸クロリド、メタンスルホン酸クロリド、アセチルクロリド、塩化トリチル、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、N , O - ビス(トリメチルシリル)アセトアミド、ビス(トリメチルシリル)トリフルオロアセトアミド、(N , N - ジメチルアミノ)トリメチルシラン、(ジメチルアミノ)トリメチルシラン、トリメチルシリルジフェニル尿素、ビス(トリメチルシリル)尿素、イソシアン酸フェニル、イソシアン酸 n - ブチル、イソシアン酸 n - オクタデシル、イソシアン酸 o - トリル、1 , 2 - フタル酸無水物、及びシス - 1 , 2 - シクロヘキサンジカルボン酸無水物、グルタル酸無水物、等が挙げられる。

10

【0020】

さらには、 $Y_1 (COOH)_2$ 及び $Y_2 (COOH)_2$ 構造を有するジカルボン酸として、テトラカルボン酸二無水物をモノアルコール、またはモノアミン等で開環したジカルボン酸を使用することもできる。ここでモノアルコールの例としては、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、t - ブタノール、ベンジルアルコール等が挙げられ、モノアミンの例としては、ブチルアミン、アニリン等が挙げられる。テトラカルボン酸の例としては、以下のものが挙げられる。

【化5】



20

〔式中、Bは、 $-CH_2-$ 、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-CO-$ 、 $-NHCO-$ 、 $-C(CF_3)_2-$ からなる群から選択される2価の基である。〕

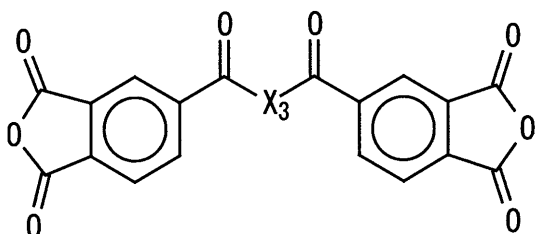
【0021】

または別法として、テトラカルボン酸二無水物とビスアミノフェノールもしくはジアミンを反応させて、生成するカルボン酸残基を、モノアルコールまたはモノアミンにより、エステル化またはアミド化することもできる。

30

また、ビスアミノフェノールに対してトリメリット酸クロリドを反応させて、テトラカルボン酸二無水物を生成し、上記のテトラカルボン酸無水物と同様の方法で開環してジカルボン酸として使用することもできる。ここで得られるテトラカルボン酸二無水物としては以下のものが挙げられる。

【化6】



40

〔式中、 X_3 は上述のビスアミノフェノールを表す。〕

【0022】

上記、ジカルボン酸とビスアミノフェノールの重縮合の方法としては、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のちにビスアミノフェノールを作用させる方法、またはジカルボン酸とビスアミノフェノール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。

前述の一般式(1)で示される繰り返し単位を有するヒドロキシポリアミドにおいて、

50

その末端基を有機基（以下、封止基という。）で封止して使用することも好ましい。ヒドロキシポリアミドの重縮合において、ジカルボン酸成分をビスアミノフェノール成分とジアミン成分の和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、また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、アニリン、エチルアニリン、ノルボルネンアミン、ブチルアミン、プロパルギルアミン、エタノール、プロパルギルアルコール、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルメタクリレート、及びヒドロキシエチルアクリレート等が挙げられる。

【0023】

逆にビスアミノフェノール成分とジアミン成分の和をジカルボン酸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、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、エチルフルタル酸無水物、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。

10

【0024】

（B）光酸発生剤

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に含まれる光酸発生剤としては、感光性ジアゾキノン化合物、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、などを用いることができるが、感光性ジアゾキノン化合物が好ましい。

20

上記オニウム塩としては、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホシホニウム塩、ホスホニウム塩、アンモニウム塩、及びジアゾニウム塩などが挙げられ、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、及びトリアルキルスルホニウム塩からなる群から選ばれるオニウム塩が好ましい。

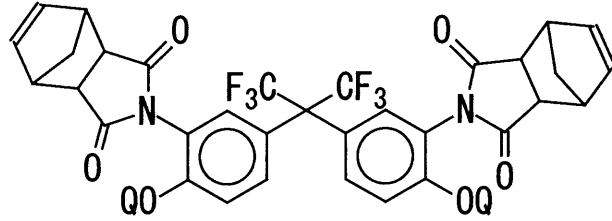
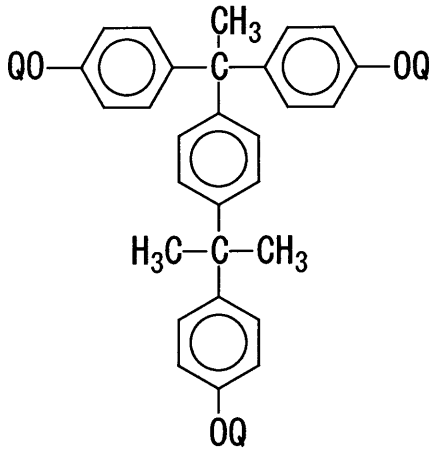
上記ハロゲン含有化合物としては、ハロアルキル基含有炭化水素化合物などがあり、トリクロロメチルトリアジンが好ましい。

上記感光性ジアゾキノン化合物は、1, 2 - ベンゾキノンジアジド構造、あるいは1, 2 - ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許第2, 772, 972号明細書、米国特許第2, 797, 213号明細書、及び米国特許第3, 669, 658号明細書等により公知の物質である。ナフトキノンジアジド構造を有する化合物が好ましく、例としては、下記のナフトキノンジアジド構造を有する化合物が挙げられる。

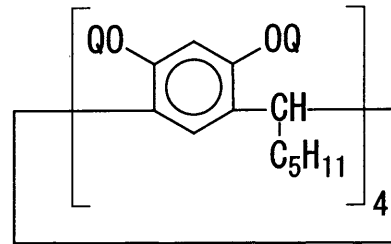
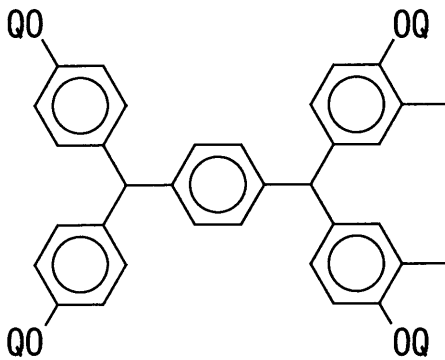
30

【0025】

【化 7】



10



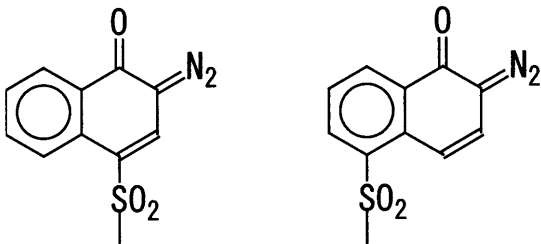
20

(式中、Qは、水素原子またはナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基であり、すべてのQが同時に水素原子であることはない。)

【0026】

好ましいナフトキノンジアジドスルホン酸エステル基としては、下記のもの挙げられる。

【化 8】



30

光酸発生剤のヒドロキシポリアミドに対する配合量は、該ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、1~100質量部が好ましく、10~30質量部がより好ましい。光酸発生剤(感光性ジアゾキノロン化合物)の配合量が1質量部以上だと樹脂のパターニング性が良好であり、100質量部以下だと硬化後の膜の引張り伸び率が良好、かつ露光部の現像残渣(スカム)が少ない。

40

【0027】

(C) 複素環含有化合物

本発明で用いる複素環含有化合物とは、5員環、または6員環化合物の少なくとも1つの炭素原子が、窒素原子、酸素原子、または硫黄原子に置換された環構造を有する化合物を指す。

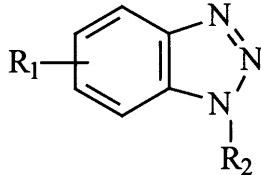
具体的には、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、1,3-ジメチル-5-ピラゾロン、3,5-ジメチルピラゾール、5,5-ジメチルヒダントイン、3-メチル-5-ピラゾロン、3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロン

50

、2-メチルイミダゾール、1,10-フェナントロリン、フェノチアジン、フェノキサジン、フェノキサチン、メルカプトベンゾチアゾール、メルカプトベンズオキサゾール、メチルチオベンゾチアゾール、ジベンゾチアジリジスルフィド、メチルチオベンズイミダゾール、ベンズイミダゾール、フェニルメルカプトチアゾリン、メルカプトフェニルテトラゾール、及びメルカプトメチルテトラゾール等があげられる。また、ベンゾトリアゾール類の例としては、以下のものが挙げられる。

【0028】

【化9】

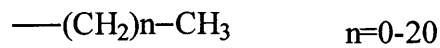
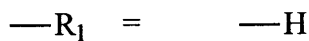


10

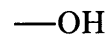
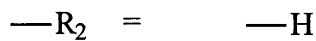
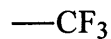
(式中、 R_1 、 R_2 はそれぞれ一価の有機基であり、それぞれ下記の式で表されるが、これらに限定されるものではない。)

【0029】

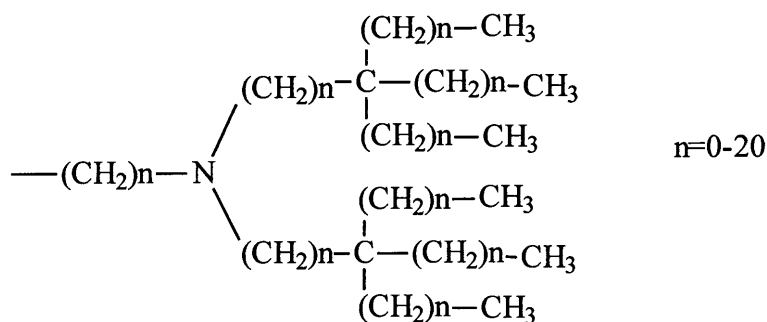
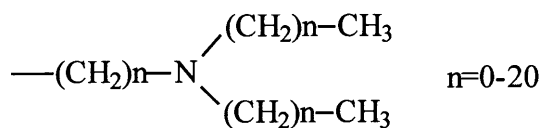
【化10】



20



30



40

【0030】

該複素環含有化合物の中でも、トリアゾール、テトラゾール、オキサゾール、チアゾー

50

ル、及びイミダゾールからなる群から選ばれる少なくとも1種の複素環構造を有する化合物が好ましく、5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール、1,2,3-ベンゾトリアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、ベンズイミダゾール、及び2-メルカプトベンゾオキサゾールからなる群から選ばれる化合物がより好ましい。

これらの複素環含有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。

複素環含有化合物のヒドロキシポリアミドに対する配合量は、該ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、0.1~30質量部が好ましく、0.5~10質量部がより好ましい。複素環含有化合物の配合量が1質量部以上だと熱硬化後の膜の銅基板に対する接着性が良好になり、30質量部以下だと組成物の安定性が良好である。

【0031】

(D) その他の添加剤

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、必要に応じて、ポジ型感光性樹脂組成物の添加剤として知られているフェノール化合物、染料、界面活性剤、安定剤、及び/又はシリコンエウエハとの密着性を高めるための接着助剤等を添加することも可能である。

上記添加剤について更に具体的に述べると、フェノール化合物は、前記感光性ジアゾキノン化合物に使用しているパラスト剤、並びにパラクミルフェノール、ビスアミノフェノール、及びレゾルシノール等が挙げられる。該フェノール化合物の添加により、現像時のレリーフパターンの密着性を向上させ残渣の発生をおさえることができる。なお、パラスト剤とは、フェノール性水素原子の一部がナフトキノンジアジドスルホン酸エステル化されたフェノール化合物である感光性ジアゾキノン化合物に原料として使用されているフェノール化合物をいう。

フェノール化合物を加える場合の添加量は、ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、0~50質量部が好ましく、1~30質量部が好ましい。添加量が50質量部以内であれば、熱硬化後の膜の耐熱性が良好である。

【0032】

界面活性剤としては、ポリプロピレングリコール、もしくはポリオキシエチレンラウリルエーテル等のポリグリコール類、またはその誘導体からなる非イオン系界面活性剤が挙げられる。また、フロラド(商品名、住友3M社製)、メガファック(商品名、大日本インキ化学工業社製)、またはスルフロ(商品名、旭硝子社製)等のフッ素系界面活性剤が挙げられる。さらに、KP341(商品名、信越化学工業社製)、DBE(商品名、チッソ社製)、またはグラノール(商品名、共栄社化学社製)等の有機シロキサン界面活性剤が挙げられる。該界面活性剤の添加により、塗布時のウエハーエッジでの塗膜のハジキをより発生しにくくすることができる。

界面活性剤を加える場合の添加量は、ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、0~10質量部が好ましく、0.01~1質量部がより好ましい。添加量が10質量部以内であれば、熱硬化後の膜の耐熱性が良好である。

接着助剤としては、アルキルイミダゾリン、酪酸、アルキル酸、ポリヒドロキシステレン、ポリビニルメチルエーテル、*t*-ブチルノボラック、エポキシポリマー、およびエポキシシランなどの各種シランカップリング剤が挙げられる。

接着助剤を加える場合の添加量は、ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、0~30質量部が好ましく、0.1~10質量部がより好ましい。添加量が30質量部以内であれば、熱硬化後の膜の耐熱性が良好である。

【0033】

本発明においては、これらの成分を溶媒に溶解してワニス状にし、ポジ型感光性樹脂組成物として使用することが好ましい。このような溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン(以下、GBLともいう。)、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロン、N,N-ジメチルアセトアミド(以下、DMAcともいう。)、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(以下、DMDGともいう。)、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

10

20

30

40

50

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、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メチル - 3 - メトキシプロピオネート等を単独または混合して使用できる。これらの溶媒のうち、非アミド系溶媒がフォトレジストなどへの影響が少ない点から好ましい。具体的なより好ましい例としては、 γ -ブチロラクトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソホロンなどを挙げることができる。

溶媒の添加量は、ヒドロキシポリアミド100質量部に対し、50～1000質量部が好ましい。溶媒の添加量は、上記の範囲内で塗布装置、及び塗布厚みに適した粘度に設定することが、硬化レリーフパターンの製造を容易にすることができるので好ましい。

10

【0034】

<硬化レリーフパターン、及び半導体装置の製造方法>

次に、本発明の硬化レリーフパターンの製造方法について、以下具体的に説明する。

第一に、本発明のポジ型感光性樹脂組成物を、例えば、シリコンウエハー、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、又はダイコーター、も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。

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、電子線またはイオン線を直接照射する。

第三に、露光部、又は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、または超音波等の方式が可能である。リンス液は蒸留水、または脱イオン水等が使用できる。

20

【0035】

本発明のポジ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、アルカリ可溶性ポリマー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、または有機アルカリ化合物のいずれであってもよい。

該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、及びアンモニア等が挙げられる。

30

また、該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、及びトリエタノールアミン等が挙げられる。

【0036】

40

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、または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、及び樹脂の溶解抑制剤等を適量添加することができる。

最後に、得られたレリーフパターンを加熱処理して、ポリベンズオキサゾール構造を有する樹脂からなる耐熱性硬化レリーフパターンを形成することができる。

本発明の半導体装置は、本発明の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、あるいはパンプ構造を有する装置の保護膜として、公知の半導体装置の製造方法と組み合わせることで製造することができる。

また、本発明のポジ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、または液晶配向膜等の用途にも有用である。

50

【実施例】

【0037】

以下に、本発明を参考例、実施例などに基づいて更に具体的に説明するが、本発明はこれら実施例などにより何ら限定されるものではない。

<ヒドロキシポリアミドの合成>

〔参考例1〕

容量2リットルのセパラブルフラスコ中で、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197.8g(0.54mol)、ピリジン75.9g(0.96mol)、DMAc692gを室温(25℃)で混合攪拌し溶解させた。これに、別途DMDG88g中に5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物19.7g(0.12mol)を溶解させたものを、滴下ロートより滴下した。滴下に要した時間は40分、反応液温は最大で28℃であった。

10

滴下終了後、湯浴により50℃に加温し18時間攪拌したのち反応液のIRスペクトルの測定を行い1385 cm^{-1} および1772 cm^{-1} のイミド基の特性吸収が現れたことを確認した。

【0038】

次にこれを水浴により8℃に冷却し、これに別途DMDG398g中に4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロライド142.3g(0.48mol)を溶解させたものを、滴下ロートより滴下した。滴下に要した時間は80分、反応液温は最大で12℃であった。滴下終了から3時間後、上記反応液を12リットルの水に高速攪拌下で滴下し重合体を分散析出させ、これを回収し、適宜水洗、脱水の後に真空乾燥を施し、ヒドロキシポリアミド(P-1)を得た。このようにして合成されたヒドロキシポリアミドのGPCによる重量平均分子量は、ポリスチレン換算で14000であった。GPCの分析条件を以下に記す。

20

カラム：昭和電工社製、商標名；Shodex 805/804/803直列

容離液：テトラヒドロフラン 40

流速：1.0ml/分

検出器：昭和電工製、商標名；Shodex RI SE-61

【0039】

〔参考例2〕

1リットル3つ口フラスコに5-アミノイソフタル酸18.1g(0.10mol)をN-メチル-2-ピロリドン200g、ピリジン15.8g(0.20mol)に溶解し、 ϵ -ブチロラクトン36gに溶解したクロロギ酸エチル11.9g(0.11mol)を滴下し、室温で2時間攪拌した。これを、0℃まで氷冷し、 ϵ -ブチロラクトン105gに溶解した塩化チオニル(0.30mol)35.7gを30分かけて10℃を超えないように滴下した。10℃を超えないように氷冷しながら1時間攪拌した後、室温に戻し、真空ポンプを用いて、未反応の塩化チオニルと副生物の亜硫酸ガスを留去した。この溶液を反応液1とする。

30

次に、0.5リットル三角フラスコに4,4'-オキシビス安息香酸ジクロリド29.5g(0.10mol)に ϵ -ブチロラクトン90gを加えて溶解した。この溶液を反応液2とする。

40

【0040】

2リットルセパラブルフラスコに、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80.6g(0.22mol)を乾燥したN-メチル-2-ピロリドン283gに溶解し、ピリジン31.6g(0.40mol)を添加した後、0℃に冷却し、反応液1と反応液2を別々の滴下漏斗に移し、反応液1と反応液2を同時に滴下した。滴下終了後、室温に戻し、2時間攪拌した。反応液を10リットルピーカーに移し、反応液に蒸留水5リットルを加えて、生成したポリマーを沈殿させた。上澄みの溶液を除去し、テトラヒドロフラン1.5リットルを加えて再溶解した。さらに、蒸留水5リットルを加えて、生成したポリマー沈殿させた。上澄みの溶液を除去し、テトラヒドロ

50

フラン 1.5 リットルを加えて再溶解した。この操作をもう一度行ったあと、テトラヒドロフランに置換した陰イオン交換樹脂、陽イオン交換樹脂を充填したカラムに通し、その溶液を蒸留水 10 リットルに滴下し、沈殿物を濾過により集めて、40 で 48 時間真空乾燥することで、ヒドロキシポリアミド (P-2) を得た。GPC により測定した P-2 のポリスチレン換算重量平均分子量は 12000 (Mw) であった。GPC の分析条件を以下に記す。

カラム：昭和電工社製、商標名；Shodex 805 / 804 / 803 直列

容離液：テトラヒドロフラン 40

流速：1.0 ml / 分

検出器：昭和電工社製、商標名；Shodex RI SE-61

10

【0041】

〔参考例 3〕

容量 1 リットルのセパラブルフラスコに 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 109.9 g (0.3 mol)、テトラヒドロフラン (THF) 330 g、ピリジン 47.5 g (0.6 mol) を入れ、これに室温で 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸無水物 98.5 g (0.6 mol) を粉体のまま加えた。そのまま室温で 3 日間攪拌反応を行ったあと、HPLC にて反応を確認したところ、原料は全く検出されず、生成物が単一ピークとして純度 99% で検出された。この反応液をそのまま 1 リットルのイオン交換水中に攪拌下で滴下し、析出物を濾別した後、これに THF 500 ml を加え攪拌溶解し、この均一溶液を陽イオン交換樹脂：アンバーリスト 15 (オルガノ社製) 100 g が充填されたガラスカラムを通し残存するピリジンを除去した。次にこの溶液を 3 リットルのイオン交換水中に高速攪拌下で滴下することにより生成物を析出させ、これを濾別した後、真空乾燥した。

20

生成物がイミド化していることは、IR スペクトルで 1394 cm^{-1} および 1774 cm^{-1} のイミド基の特性吸収が現れ、 1540 cm^{-1} および 1650 cm^{-1} 付近のアミド基の特性吸収が存在しないこと、および NMR スペクトルでアミドおよびカルボン酸のプロトンのピークが存在しないことにより確認した。

【0042】

次に、該生成物 65.9 g (0.1 mol)、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロライドを 53.7 g (0.2 mol)、アセトン 560 g 加え、20 で攪拌溶解した。これに、トリエチルアミン 21.2 g (0.21 mol) をアセトン 106.2 g で希釈したものを、30 分かけて一定速度で滴下した。この際、反応液は氷水浴などを用いて 20 ~ 30 の範囲で温度制御した。

30

滴下終了後、更に 30 分間、20 で攪拌放置した後、36 重量% 濃度の塩酸水溶液 5.6 g を一気に投入し、次いで反応液を氷水浴で冷却し、析出した固形分を吸引濾別した。この際得られた濾液を、0.5 重量% 濃度の塩酸水溶液 5 リットルに、その攪拌下で 1 時間かけて滴下し、目的物を析出させ、吸引濾別して回収した。得られたケーキ状回収物を、再度イオン交換水 5 リットルに分散させ、攪拌、洗浄、濾別回収し、この水洗操作を 3 回繰り返した。最後に得られたケーキ状物を、40 で 24 時間真空乾燥し、感光性ジアゾキノン化合物 (Q-1) を得た。

40

【0043】

〔参考例 4〕

レゾルシノール 102.4 g (0.92 mol)、ヘキサナール 92.0 g (0.92 mol) をエタノール 920 ml 中に溶解した。これを 0 に冷やし 12 N 塩酸を 148 ml 滴下、攪拌した。次にこの混合物を窒素雰囲気下 70 で 10 時間攪拌した。室温にしたのち濾過によって沈殿物を除去した。濾液を 80 の水で洗浄後乾燥し得られた固体をメタノール及びヘキサン、アセトン混合溶媒で再結晶を行った。その後真空乾燥を行い、レゾルシン環状 4 量体を収率 50% で得た。

次に先に得られたレゾルシン環状 4 量体を 76.9 g (0.1 mol)、1, 2 - ナフトキノンジアジド - 4 - スルホニルクロライドを 134.3 g (0.5 mol)、ナフトキ

50

ノンジアジドスルホン酸エステル化率62.5%相当)、テトラヒドロフラン1057gを加え、20℃で攪拌溶解した。これに、トリエチルアミン53.1g(0.525mol)をテトラヒドロフラン266gで希釈したものを、30分かけて一定速度で滴下した。この際、反応液は氷水浴を用いて20~30℃の範囲で温度制御した。滴下終了後、更に30分間、20℃で攪拌放置した後、36重量%濃度の塩酸水溶液6.8gを一気に投入し、次いで反応液を氷水浴で冷却し、析出した固形分を吸引濾別した。

この際得られた濾液を、0.5重量%濃度の塩酸水溶液10リットルに、その攪拌下で1時間かけて滴下し、目的物を析出させ、吸引濾別して回収した。得られたケーキ状回収物を、再度イオン交換水5リットルに分散させ、攪拌、洗浄、濾別回収し、この水洗操作を3回繰り返した。最後に得られたケーキ状物を、40℃で24時間真空乾燥し、目的の感光性ジアゾキノン化合物(Q-2)を得た。

【0044】

<ポジ型感光性樹脂組成物の調製>

[実施例1、3、6、参考実施例2、4、5、7、8、14、実施例9~13、比較例1]

上記参考例1または2にて得られたヒドロキシポリアミド(P-1またはP-2)100質量部、上記参考例3または4にて得られた感光性ジアゾキノン化合物(Q-1またはQ-2)20質量部、及び下記C-1からC-10の複素環含有化合物(実施例1、3、6、参考実施例2、4、5、7、8、14、実施例9~13)またはC-11の構造のシラン系化合物(比較例1)3質量部を、GBL170質量部に溶解した後、0.2μmのフィルターで濾過して、表1に記載した実施例1、3、6、参考実施例2、4、5、7、8、14、実施例9~13、及び比較例1のポジ型感光性樹脂組成物を調製した。

(C-1) 5-メルカプト-1-フェニルテトラゾール

(C-2) 1, 2, 3-ベンゾトリアゾール

(C-3) ベンゾチアゾール

(C-4) ベンゾオキサゾール

(C-5) ベンズイミダゾール

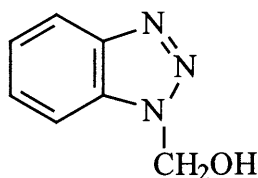
(C-6) 2-メルカプトベンゾオキサゾール

(C-7) 4-カルボキシベンゾトリアゾール

【0045】

(C-8) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体

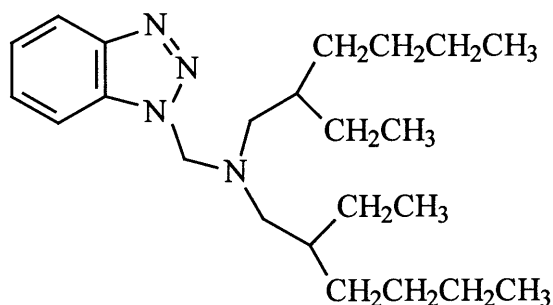
【化11】



【0046】

(C-9) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体

【化12】



【0047】

10

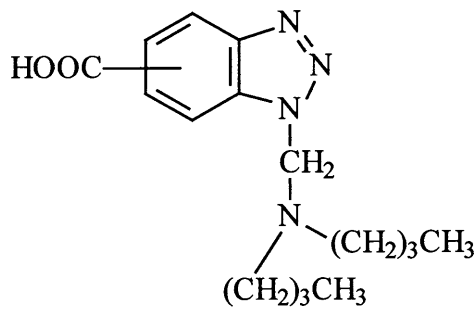
20

30

40

50

(C-10) 下式で表されるベンゾトリアゾール誘導体
【化13】



10

【0048】

(C-11) 下式で表されるシラン系化合物
【化14】



【0049】

< ポジ型感光性樹脂組成物の評価 >

(1) パターニング特性評価

20

上記実施例、及び比較例のポジ型感光性樹脂組成物をスピコーター（大日本スクリーン製造社製、Dspin636）にて、5インチシリコンウエハーにスピン塗布し、ホットプレートにて130、180秒間プリベークを行い、膜厚8.0μmの塗膜を形成した。膜厚は膜厚測定装置（大日本スクリーン製造社製、ラムダエース）にて測定した。

この塗膜に、テストパターン付きレチクルを通してi線（365nm）の露光波長を有するステッパ（ニコン社製、NSR2005i8A）を用いて露光量を段階的に変化させて露光した。これをアルカリ現像液（クラリアントジャパン社製、AZ300MIFデベロッパー、2.38質量%水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液）を用い、23の条件下で現像後膜厚が6.6μmとなるように現像時間を調整して現像し、純水にてリンスを行い、ポジ型のレリーフパターンを形成した。ポジ型感光性樹脂組成物の感度、解像度を表2に示した。

30

なお、ポジ型感光性樹脂組成物の感度、解像度は、次のようにして評価した。

[感度 (mJ/cm²)]

上記現像時間において、塗膜の露光部を完全に溶解除去しうる最小露光量。

[解像度 (μm)]

上記露光量での最小解像パターン寸法。

【0050】

(2) 銅基板に対する接着性評価

上記実施例、及び比較例のポジ型感光性樹脂組成物をスピコーター（大日本スクリーン製造社製；Dspin636）にて、あらかじめスパッタにより銅薄膜を形成した5インチシリコンウエハーにスピン塗布し、ホットプレートにて120、180秒間プリベークを行い、膜厚11.0μmの塗膜を形成した。縦型キュア炉（光陽リンドバーグ社製）にて、窒素雰囲気中、350度で1時間のキュア（加熱硬化処理）を施し、耐熱性被膜であるポリベンズオキサゾール（PBO）膜とした。これを1mm角に100個の碁盤目にカットし、セロハンテープを貼り付けて引きはがし、銅基板上に膜が残った碁盤目の数を評価する。

40

評価結果を表2に示す。本発明の組成物は、感度解像度のみならず銅基板上での接着性も十分な値を示した。

【0051】

【表 1】

表 1

	ヒドロキシポリアミド	酸発生剤	複素環含有化合物
実施例 1	P-1	Q-1	C-1
参考実施例 2	P-1	Q-1	C-2
実施例 3	P-2	Q-1	C-1
参考実施例 4	P-2	Q-1	C-2
参考実施例 5	P-2	Q-1	C-3
実施例 6	P-2	Q-1	C-4
参考実施例 7	P-2	Q-1	C-5
参考実施例 8	P-2	Q-1	C-6
実施例 9	P-2	Q-1	C-7
実施例 10	P-2	Q-1	C-8
実施例 11	P-2	Q-1	C-9
実施例 12	P-2	Q-1	C-10
実施例 13	P-2	Q-2	C-1
参考実施例 14	P-2	Q-2	C-2
比較例 1	P-2	Q-1	なし

10

20

【0052】

【表 2】

表 2

	感度	解像度	接着性
実施例 1	250	3	100/100
参考実施例 2	250	3	100/100
実施例 3	250	3	100/100
参考実施例 4	250	3	100/100
参考実施例 5	275	3	100/100
実施例 6	250	3	100/100
参考実施例 7	300	3	100/100
参考実施例 8	275	3	100/100
実施例 9	300	3	100/100
実施例 10	275	3	100/100
実施例 11	250	3	100/100
実施例 12	300	3	100/100
実施例 13	275	3	100/100
参考実施例 14	275	3	100/100
比較例 1	250	3	27/100

30

40

【産業上の利用可能性】

【0053】

本発明のポジ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

50

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、並びに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

(72)発明者 丹羽 基博

静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成エレクトロニクス株式会社内

審査官 倉持 俊輔

- (56)参考文献 特開2001-215698(JP,A)
特開2001-330962(JP,A)
特開平10-268522(JP,A)
特開2006-184660(JP,A)
国際公開第2006/104803(WO,A1)
特開2002-258485(JP,A)
特開2001-083704(JP,A)
特開2006-071663(JP,A)
特開平11-102069(JP,A)
特開平02-160240(JP,A)
特開2006-010781(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/004 - 7/18