

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6702188号
(P6702188)

(45) 発行日 令和2年5月27日 (2020.5.27)

(24) 登録日 令和2年5月11日 (2020.5.11)

(51) Int. Cl.

F I

C O 8 L 79/08 (2006.01)

C O 8 L 79/08 Z

C O 8 L 25/18 (2006.01)

C O 8 L 25/18

C O 8 L 79/04 (2006.01)

C O 8 L 79/04 B

G O 3 F 7/40 (2006.01)

G O 3 F 7/40 5 2 1

G O 3 F 7/004 (2006.01)

G O 3 F 7/004 5 0 1

請求項の数 11 (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2016-535738 (P2016-535738)

(86) (22) 出願日 平成28年4月20日 (2016.4.20)

(86) 国際出願番号 PCT/JP2016/062530

(87) 国際公開番号 W02016/171179

(87) 国際公開日 平成28年10月27日 (2016.10.27)

審査請求日 平成31年4月15日 (2019.4.15)

(31) 優先権主張番号 特願2015-89040 (P2015-89040)

(32) 優先日 平成27年4月24日 (2015.4.24)

(33) 優先権主張国・地域又は機関
日本国 (JP)

(73) 特許権者 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号

(74) 代理人 110002147

特許業務法人酒井国際特許事務所

(72) 発明者 藤原 健典

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 谷垣 勇剛

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株
式会社滋賀事業場内

審査官 中川 裕文

最終頁に続く

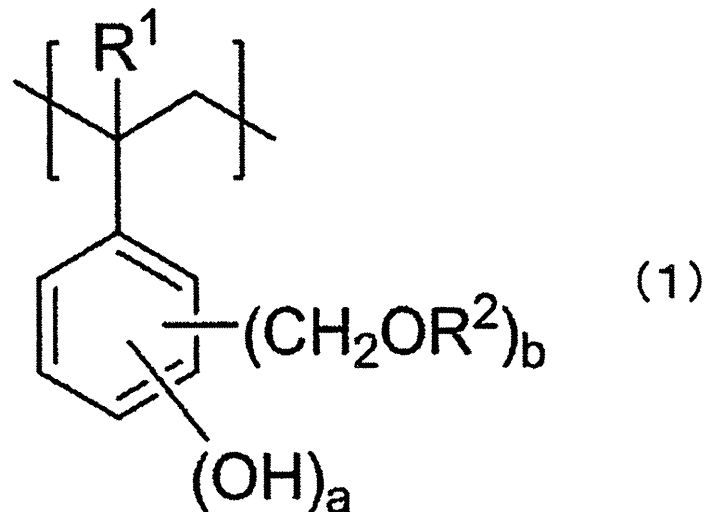
(54) 【発明の名称】 樹脂組成物、それを用いた半導体素子の製造方法および半導体装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A 1) 一般式 (1) で表される構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(A 2) 前記アルカリ可溶性樹脂の反応性基と反応する置換基を有する、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、それらの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる一種以上の樹脂、および (B) 感光剤を含み、(A 1) の樹脂 100 重量部に対して、(A 2) の樹脂が 310 ~ 2000 重量部であることを特徴とする樹脂組成物。

【化 1】



10

(式中、 R^1 は、水素原子又は炭素数 1 ～ 5 のアルキル基を表し、 R^2 は、水素又は炭素数 1 ～ 6 のアルキル基を表す。 a は 0 ～ 4 の整数を表し、 b は 1 ～ 3 の整数を表し、 $a + b$ は 1 ～ 5 の整数を表す。)

【請求項 2】

(A 2) の樹脂が、以下に示すヘキサフルオロプロピレン構造および／またはプロピレン構造を含有する請求項 1 に記載の樹脂組成物。

20

【化 2】



【請求項 3】

(A 2) の樹脂が、ポリエチレンオキサイド構造および／またはポリプロピレンオキサイド構造を有する請求項 1 または 2 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 4】

30

さらに (d) 熱架橋性化合物を含有する請求項 1 ～ 3 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 5】

250 で 1 時間の熱処理後に、重量比でジメチルスルフォキシド／モノエタノールアミン = 3 / 7 の溶液に可溶である請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の樹脂組成物。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物を含むフォトレジスト。

【請求項 7】

(1) 基板上に請求項 1 ～ 5 のいずれかに記載の樹脂組成物のパターンを形成する工程、
(2) 150 以上で、(a) 前記基板に不純物イオンをドーピングする工程、(b) 前記基板をエッチングする工程、および (c) 前記基板にドライ製膜する工程、からなる群より選ばれる 1 つ以上の処理を行う工程、ならびに (3) 前記パターンを剥離する工程を有する半導体素子の製造方法。

40

【請求項 8】

前記 (a) の工程が、

(a - 1) 前記基板にイオン注入する工程、または

(a - 2) 前記パターン樹脂膜形成基板にドーパント暴露する工程

のいずれかである請求項 7 記載の半導体素子の製造方法。

【請求項 9】

前記 (b) の工程が、

(b - 1) 前記基板をドライエッチングでパターン加工する工程、または

50

(b-2) 前記基板をウェットエッチングでパターン加工する工程のいずれかである請求項7記載の半導体素子の製造方法。

【請求項10】

前記(c)の工程が、前記基板に金属膜をドライ製膜する工程である請求項7記載の半導体素子の製造方法。

【請求項11】

前記基板が、ケイ素、二酸化ケイ素(SiO_2)、窒化ケイ素(Si_3N_4)、炭化ケイ素(SiC)、窒化ガリウム(GaN)、リン化ガリウム(GaP)、ヒ化ガリウム(GaAs)、ヒ化ガリウムアルミニウム(GaAlAs)、ガリウムインジウム窒素ヒ素(GaInNAs)、窒化インジウム(InN)、リン化インジウム(InP)、酸化インジウムスズ(ITO)、酸化インジウム亜鉛(IZO)、ヒ化インジウムガリウム(InGaAs)、インジウムガリウムアルミニウムリン(InGaAlP)、酸化インジウムガリウム亜鉛(IGZO)、ダイヤモンド、サファイア(Al_2O_3)、酸化アルミニウム亜鉛(AZO)、窒化アルミニウム(AlN)、酸化亜鉛(ZnO)、セレン化亜鉛(ZnSe)、硫化カドミウム(CdS)及びテルル化カドミウム(CdTe)、アルミ(Al)、金(Au)からなる群より選ばれる一種以上を有する基板である、請求項7～10のいずれか記載の半導体素子の製造方法。

10

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

20

本発明は、樹脂組成物、それを用いた半導体素子の製造方法および半導体装置に関する。

【背景技術】

【0002】

半導体装置の製造工程において、半導体基板中にイオン不純物領域を形成するため、一般的にフォトリソなどのレジストが使用される。例えば、半導体基板上に形成されたレジスト膜を、所望のパターンを有するマスク又はレチクルを介して活性化学線を照射し、現像液で現像し、加熱して硬化(以下、「熱硬化」)させることによって、レジスト膜の硬化パターンを形成する。形成された硬化パターンをイオン注入マスク又はドーパント暴露マスクとして、イオン不純物領域を形成する元素を含有する化合物から該元素をイオン化して半導体基板に衝突させる(以下、「イオン注入」)、又はイオン不純物領域を形成する元素を含有する化合物を半導体基板に暴露させる(以下、「ドーパント暴露」)ことで、所望のパターン状のイオン不純物領域を形成する。

30

【0003】

イオン注入又はドーパント暴露によって半導体基板中にイオン不純物領域を形成する際、所望のパターン状にイオン不純物領域を形成するため、イオン注入マスク及びドーパント暴露マスクには、高解像度のパターン加工性が要求される。また、所望のパターンの寸法通りにイオン不純物領域を形成するため、イオン注入マスク及びドーパント暴露マスクには、矩形形状のパターン加工性が要求とされる。さらに、イオン注入マスク及びドーパント暴露マスクには高耐熱性及び耐クラック性が求められる。特に、イオン注入時には、高エネルギーで加速されたイオンが衝突するため、衝突エネルギーによって余剰な熱が発生することから、イオン注入マスクにはイオン注入時の衝撃に耐える高度な高耐熱性及び耐クラック性が要求される。

40

【0004】

近年、イオン注入だけではなく、ドライエッチングやイオンミリングでの基板加工においても、冷却機構を簡易化して、加工速度を上げたいという要望から、耐熱性の高いフォトリソの要望がある。

【0005】

ところで、ポリイミドは耐熱性に優れた樹脂であり、感光性を付与することによりパターン加工が可能である。ポリイミド系の感光性組成物を半導体装置の絶縁膜やイオン注入

50

マスクとして利用する技術が開示されている（例えば、特許文献 1 ～ 3 参照）。

【先行技術文献】

【特許文献】

【 0 0 0 6 】

【特許文献 1】米国特許第 5 1 1 4 8 2 6 号

【特許文献 2】国際公開第 2 0 0 4 / 9 7 9 1 4 号

【特許文献 3】特開 2 0 1 4 - 1 3 7 5 2 3 号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 7 】

10

しかしながら、特許文献 1 に記載された技術では 1 5 0 以上の高温処理でのパターンリフロー、硬化収縮により、パターンの形状が矩形でなくなり、解像度が低下する問題があった。

【 0 0 0 8 】

特許文献 2 に記載された技術では、ネガ型ポリイミドの高温処理膜の剥離が困難となるため、二酸化珪素薄膜や金属薄膜をポリイミドの下層に形成して、リフトオフで剥離するというようにプロセスが複雑であるという問題があった。さらに、解像度が不足しているという問題もあった。

【 0 0 0 9 】

特許文献 3 に記載された技術では、高解像度であるが、絶縁保護膜であるためレジスト剥離液に不溶であり、フォトレジストやイオン注入マスクとして適さないという問題があった。

20

【 0 0 1 0 】

本発明は上記のような従来技術に伴う問題点を解決し、高温プロセス処理後においても、高解像度とパターンの形状を維持し、プロセス処理後に剥離可能なフォトレジストとして適用できる樹脂組成物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】

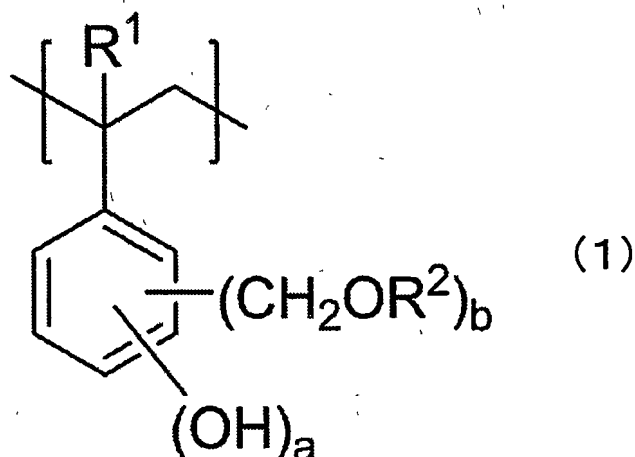
【 0 0 1 1 】

本発明は、(A 1) 一般式 (1) で表される構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(A 2) 前記アルカリ可溶性樹脂の反応性基と反応する置換基を有する、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、それらの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる一種以上の樹脂、および (B) 感光剤を含み、(A 1) の樹脂 1 0 0 重量部に対して、(A 2) の樹脂が 3 1 0 ~ 2 0 0 0 重量部であることを特徴とする樹脂組成物である。

30

【 0 0 1 2 】

【化 1】



40

【 0 0 1 3 】

50

式(1)中、 R^1 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 a は0～4の整数を表し、 b は1～3の整数を表し、 $a+b$ は1～5の整数を表す。

【発明の効果】

【0014】

本発明は、高温プロセス処理後においても、高解像度とパターンの形状を維持し、プロセス処理後に剥離可能なフォトレジストとして適用できる樹脂組成物を提供する。

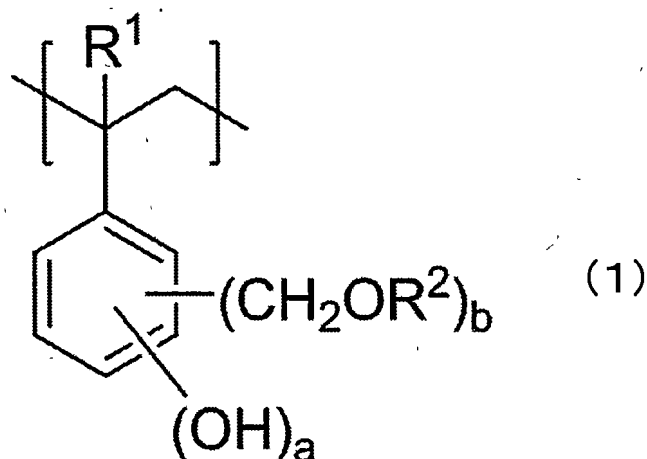
【発明を実施するための形態】

【0015】

本発明の樹脂組成物は、(A1)一般式(1)で表される構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂、(A2)前記アルカリ可溶性樹脂の反応性基と反応する置換基を有する、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、それらの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選ばれる一種以上の樹脂、および(B)感光剤を含み、(A1)の樹脂100重量部に対して、(A2)の樹脂が310～2000重量部であることを特徴とする樹脂組成物である。

【0016】

【化2】



【0017】

式(1)中、 R^1 は水素原子または炭素数1～5のアルキル基を表し、 R^2 は水素原子又は炭素数1～6のアルキル基を表す。 a は0～4の整数を表し、 b は1～3の整数を表し、 $a+b$ は1～5の整数を表す。

【0018】

(A1)の樹脂

本発明の樹脂組成物は、(A1)一般式(1)で表される構造単位を有するアルカリ可溶性樹脂を含む。

【0019】

本発明においてアルカリ可溶性とは、2.38%のテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド水溶液100gに、(A1)の樹脂0.1gを23℃で完全に溶解することをいう。

【0020】

一般式(1)において、 R^1 は水素原子であることが好ましい。また、 R^2 は水素原子、メチル基、エチル基またはプロピル基であることが好ましく、水素原子またはメチル基であることが特に好ましい。

【0021】

(A1)の樹脂は、例えば、p-ヒドロキシスチレン、m-ヒドロキシスチレン、o-ヒドロキシスチレン、p-イソプロペニルフェノール、m-イソプロペニルフェノール、o-イソプロペニルフェノールなどのフェノール性水酸基を有する芳香族ビニル化合物、

および、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレンなどの芳香族ビニル化合物を、単独または2種類以上を公知の方法で重合することで得られた重合体の一部に、公知の方法を用いてアルデヒド基を付加反応させることで得られる。また、その後、酸性条件化で、所望のアルコールと反応させることで、メチロール末端をアルコキシ化することもできる。

【0022】

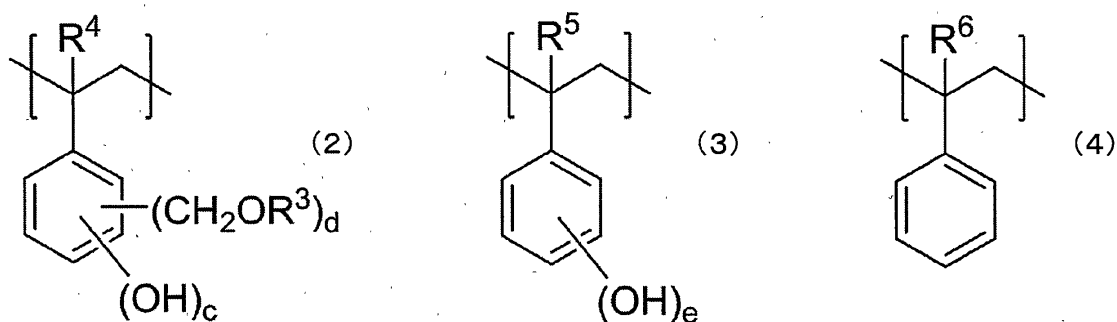
フェノール性水酸基を有する芳香族ビニル化合物は、*p*-ヒドロキシスチレン、および/または、*m*-ヒドロキシスチレンが好ましく用いられる。芳香族ビニル化合物は、スチレンが好ましく用いられる。

【0023】

(A1)の樹脂は、一般式(2)、(3)および(4)で表される構造単位を含む重合体であることが好ましい。

【0024】

【化3】



【0025】

式(2)中、 R^4 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、 R^3 は水素原子、メチル基、エチル基、プロピル基のいずれかを表す。 c は1~4の整数を表し、 d は1~3の整数を表し、 $c + d$ は2~5の整数を表す。

【0026】

式(3)中、 R^5 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表し、 e は1~5の整数を表す。

【0027】

式(4)中、 R^6 は水素原子または炭素数1~5のアルキル基を表す。

【0028】

$\text{R}^3 \sim \text{R}^6$ は水素原子であることが好ましい。

【0029】

(A1)の樹脂のポリスチレン換算平均分子量(M_w)は、3000~60000の範囲であることが好ましく、3000~25000の範囲であることがより好ましい。この範囲内であると、アルカリ溶解性が最適であり、特に高解像度のパターンが得られる。

【0030】

(A2)の樹脂

本発明の樹脂組成物は、(A1)の樹脂の反応性基と反応する置換基を有する、ポリイミド、ポリベンゾオキサゾール、ポリアミドイミド、それらの前駆体およびそれらの共重合体からなる群より選ばれるアルカリ可溶性樹脂(A2)を含む。

【0031】

(A2)の樹脂は、上述の各成分の2種類以上の混合物でもよいし、これらの2種類以上の繰り返し単位を有する共重合体であってもよい。

【0032】

(A1)の樹脂の反応性基とは、アルコキシメチル基またはメチロール基を指し、(A2)の樹脂はアルコキシメチル基またはメチロール基に反応する置換基を有していればその

10

20

30

40

50

構造は特に限定されない。アルコキシメチル基またはメチロール基に反応する置換基としては、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等が挙げられる。

【 0 0 3 3 】

(A 2) の樹脂は、主鎖または末端に、カルボキシ基、フェノール性水酸基、スルホン酸基およびチオール基からなる群より選ばれる基を少なくとも一つ以上有することが好ましい。

【 0 0 3 4 】

(A 2) の樹脂は、ジカルボン酸、テトラカルボン酸、対応するジカルボン酸ジクロリド、テトラカルボン酸二無水物、テトラカルボン酸ジエステルジクロリドなどとジアミン、対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンを反応させて前駆体として得たり、前駆体を加熱あるいは酸や塩基などの化学処理で脱水閉環することで得たりすることができる。

【 0 0 3 5 】

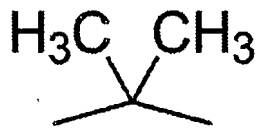
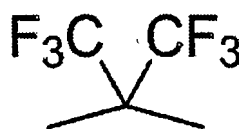
ポリイミド、ポリベンゾオキサゾールもしくはポリアミドイミドの場合は、その閉環率が 5 0 % 以上であることが好ましく、 7 0 % 以上であることがより好ましく、 8 5 % 以上であることがさらに好ましい。閉環率は、(A 2) の樹脂をシリコンウェハ上に塗布し、赤外吸収スペクトルによってキュア前後の 1377 cm^{-1} 付近のピーク強度を比較してイミド化率を計算することにより、求めることができる。

【 0 0 3 6 】

(A 2) の樹脂は、以下に示すヘキサフルオロプロピレン構造および / またはプロピレン構造を含むことが好ましい。

【 0 0 3 7 】

【 化 4 】



【 0 0 3 8 】

ジアミン残基および / または酸二無水物残基がヘキサフルオロプロピレン構造および / またはプロピレン構造を含むことにより、これらの構造を (A 2) の樹脂に導入することができる。全ジアミン残基および全酸二無水物残基中、ヘキサフルオロプロピレン構造および / またはプロピレン構造を有するジアミン残基および全酸二無水物残基が、 2 0 モル % 以上であることが好ましく、 3 0 モル % 以上であることがより好ましい。これにより、高温処理後の溶解性をより高くすることができる。また上限としては、全ジアミン残基および全酸二無水物残基中の 8 0 モル % 以下であることが好ましく、 6 0 モル % 以下であることがより好ましい。これにより、より耐熱性を高めることができる。

【 0 0 3 9 】

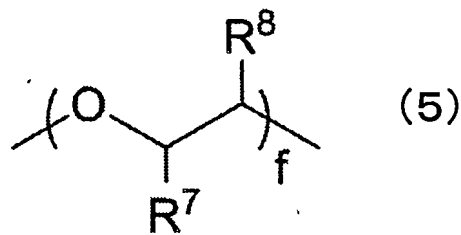
ヘキサフルオロプロピレン構造および / またはプロピレン構造を含むジアミンや酸二無水物としては、ポリオキシプロピレンジアミンビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) プロパン、 2 , 2 ' - ヘキサフルオロプロピリレンジフタル酸二無水物、 2 , 2 - ビス [4 - (3 , 4 - ジカルボキシフェノキシ) フェニル] プロパン二無水物などが挙げられるが、これらに限定されない。

【 0 0 4 0 】

(A 2) の樹脂は、ポリエチレンオキサイド構造および / またはポリプロピレンオキサイド構造を有することが好ましい。ポリエチレンオキサイド構造、ポリプロピレンオキサイド構造は、下記一般式 (5) で表されるものが好ましい。

【 0 0 4 1 】

【 化 5 】



10

【 0 0 4 2 】

式(5)中、 R^7 および R^8 は水素またはメチル基を示し、 f は2以上の整数を示す。
 f は2～15であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

ジアミン残基および/または酸二無水物残基がポリエチレンオキサイド構造および/またはポリプロピレンオキサイド構造を含むことにより、これらの構造を(A2)の樹脂に導入することができる。

【 0 0 4 4 】

中でも、ジアミン残基がポリエチレンオキサイド構造またはポリプロピレンオキサイド構造を有することが好ましい。このとき、全ジアミン残基中、ポリエチレンオキサイド構造またはポリプロピレンオキサイド構造を有するジアミン残基が10モル%以上であることが好ましく、20モル%以上であることがより好ましい。これにより、より高温処理後の溶解性を高くすることができる。また上限としては、全ジアミン残基中の50モル%以下であることが好ましく、40モル%以下であることがより好ましい。これにより、より耐熱性を高めることができる。

20

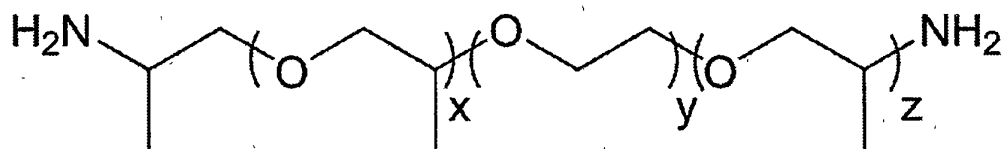
【 0 0 4 5 】

ポリエチレンオキサイド基を含有するジアミンとしては、ジェファーマミンKH-511、ジェファーマミンED-600、ジェファーマミンED-900、ジェファーマミンED-2003、ジェファーマミンEDR-148、ジェファーマミンEDR-176(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)、ポリプロピレンオキサイド基を含有するジアミンとしては、D-200、D-400、D-2000、D-4000(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)などが挙げられるが、これらに限定されない。

30

【 0 0 4 6 】

【 化 6 】



40

KH-511: $y=2.0$, $x+z=1.2$ ED-600: $y=9.0$, $x+z=3.6$ ED-900: $y=12.5$, $x+z=6.0$ ED-2300: $y=39.0$, $x+z=6.0$

【 0 0 4 7 】

(A2)の樹脂において他のジアミン残基を構成するジアミンとしては、例えば、ビス

50

(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) スルホン、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) メチレン、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) エーテル、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシ) ビフェニル、ビス (3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル) フルオレンなどのヒドロキシル基含有ジアミン；

3 - スルホン酸 - 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテルなどのスルホン酸含有ジアミン、ジメルカプトフェニレンジアミンなどのチオール基含有ジアミン；

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 , 4 ' - 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フィド、4 , 4 ' - ジアミノジフェニルスルフィド、1 , 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、ベンジン、m - フェニレンジアミン、p - フェニレンジアミン、1 , 5 - ナフタレンジアミン、2 , 6 - ナフタレンジアミン、ビス (4 - アミノフェノキシフェニル) スルホン、ビス (3 - アミノフェノキシフェニル) スルホン、ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、ビス { 4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル } エーテル、1 , 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、2 , 2 ' - ジメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、2 , 2 ' - ジエチル - 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、3 , 3 ' - ジエチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、2 , 2 ' , 3 , 3 ' - テトラメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラメチル - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニル、2 , 2 ' - ビス (トリフルオロメチル) - 4 , 4 ' - ジアミノビフェニルなどの芳香族ジアミンや、これらの芳香族環の水素原子の一部を、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基やフルオロアルキル基、ハロゲン原子などで置換した化合物；

シクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミンなどの脂環式ジアミンなどを挙げることができる。

【 0 0 4 8 】

これらのジアミンは、そのまま、あるいは対応するジイソシアネート化合物、トリメチルシリル化ジアミンとして使用できる。また、これら 2 種以上のジアミン成分を組み合わせ用いてもよい。耐熱性が要求される用途では、芳香族ジアミンをジアミン全体の 5 0 モル % 以上使用することが好ましい。

【 0 0 4 9 】

(A 2) の樹脂の構造単位中にフッ素原子を有することが好ましい。フッ素原子により、アルカリ現像の際に膜の表面に撥水性が付与され、表面からの現像液のしみこみなどを抑えることができる。(A 2) の樹脂中のフッ素原子含有量は、表面や基板界面における現像液のしみこみ防止効果を充分得るために 1 0 重量 % 以上が好ましく、また、アルカリ水溶液に対する溶解性の点から 2 0 重量 % 以下が好ましい。

【 0 0 5 0 】

また、耐熱性を低下させない範囲で、シロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。これにより、基板との接着性を向上させることができる。具体的には、ジアミン成分として、ビス (3 - アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン、ビス (p - アミノフェニル) オクタメチルペンタシロキサンなどを 1 ~ 1 5 モル % 共重合したものなどが挙げられる。

【 0 0 5 1 】

(A 2) の樹脂において他の酸二無水物残基を構成する酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、4 , 4 ' - オキシジフタル酸二無水物、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、1 , 2 , 5 , 6 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2 , 3 , 6 , 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1 , 4 , 5 , 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1 , 1 - ビス (2 , 3 - ジカルボキシルフェニル) エタン二無水物、2 , 2 - ビス (2 , 3 - ジカルボキシルフェニル) エタン二無水物、2 , 2 - ビス (3 , 3 - カルボキシルフェニル) エタン二無水物、3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ビフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、2 , 3 , 3 ' , 4 ' - ビフェニルエーテルテ

10

20

30

40

50

トラカルボン酸二無水物、2, 3, 5, 6 - ピリジントラカルボン酸二無水物、ピロメリット酸二無水物、3, 4, 9, 10 - ペリレントラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノントラカルボン酸二無水物などを挙げることができる。これらを2種以上用いてもよい。

【0052】

また、樹脂組成物の保存安定性を向上させるため、(A2)の樹脂の樹脂は主鎖末端をモノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などの末端封止剤で封止することが好ましい。末端封止剤として用いられるモノアミンの導入割合は、全アミン成分に対して、好ましくは0.1モル%以上、特に好ましくは5モル%以上であり、好ましくは60モル%以下、特に好ましくは50モル%以下である。末端封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物またはモノ活性エステル化合物の導入割合は、ジアミン成分に対して、好ましくは0.1モル%以上、特に好ましくは5モル%以上であり、好ましくは100モル%以下、特に好ましくは90モル%以下である。複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入してもよい。

【0053】

モノアミンとしては、M-600, M-1000, M-2005, M-2070(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)、アニリン、2-エチルアニリン、3-エチルアニリン、4-エチルアニリン、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-アミノナフタレン、2-アミノ安息香酸、3-アミノ安息香酸、4-アミノ安息香酸、4-アミノサリチル酸、5-アミノサリチル酸、6-アミノサリチル酸、2-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノベンゼンスルホン酸、4-アミノベンゼンスルホン酸、3-アミノ-4,6-ジヒドロキシピリミジン、2-アミノフェノール、3-アミノフェノール、4-アミノフェノール、2-アミノチオフェノール、3-アミノチオフェノール、4-アミノチオフェノールなどが好ましい。これらを2種以上用いてもよい。これらの中でも、M-600, M-1000, M-2005, M-2070は、ポリエチレンオキシサイド基を含有するため、可溶性において優れている点で好ましい。

【0054】

酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物としては、無水フタル酸、無水マレイン酸、ナジック酸無水物、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物などの酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸などのモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレンなどのジカルボン酸類の一方のカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物などが好ましい。これらを2種以上用いても

よい。

【0055】

(A2)の樹脂に導入された末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入された樹脂を、酸性溶液に溶解し、構成単位であるアミン成分と酸無水物成分に分解し、これをガスクロマトグラフィー(GC)や、NMR測定することにより、本発明に使用の末端封止剤を容易に検出できる。これとは別に、末端封止剤が導入された樹脂成分を直接、熱分解ガスクロマトグラフ(PGC)や赤外スペクトルおよび¹³C-NMRスペクトルで測定することによっても、容易に検出可能である。

【0056】

(A2)の樹脂は、重量平均分子量5,000以上40,000以下であることが好ましい。重量平均分子量は、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)によるポリスチレン換算で5,000以上とすることにより、現像後のクラックを抑制させることができる。一方、重量平均分子量を40,000以下とすることにより、アルカリ水溶液による現像性を向上させることができる。耐熱特性を得るため、10,000以上がより好ましい。また、(A2)の樹脂を2種以上の樹脂を含有する場合、少なくとも1種の重量平均分子量が上記範囲であればよい。

【0057】

(A1)の樹脂と(A2)の樹脂の含有量

本発明の樹脂組成物においては、(A1)の樹脂100重量部に対して、(A2)の樹脂が310~2000重量部である。(A2)の樹脂の含有量は、(A1)の樹脂100重量部に対して、350重量部以上であることがより好ましく、375重量部以上であることがさらに好ましく、400重量部以上であることが特に好ましい。また、(A2)の樹脂の含有量は、(A1)の樹脂100重量部に対して、1750重量部以下であることがより好ましく、1500重量部以下であることがさらに好ましく、1000重量部以下であることが特に好ましい。(A2)の樹脂の含有量をこの範囲とすることにより、高い解像度および耐熱性が得られ、さらに、レジスト剥離液への溶解性を備えることができる。

【0058】

(B)感光剤

本発明の樹脂組成物は、(B)感光剤を含有する。(B)感光剤は光によって硬化するネガタイプでも、光によって可溶化するポジタイプでも良く、(b-1)重合性不飽和化合物および光重合開始剤、または、(b-2)キノンジアジド化合物等が好ましく用いられる。

【0059】

(b-1)中の重合性不飽和化合物に含まれる重合性不飽和基としては、例えば、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基等の不飽和二重結合官能基および/またはプロパルギル等の不飽和三重結合官能基が挙げられる。これらの中でも共役型のビニル基やアクリロイル基、メタクリロイル基が重合性の面で好ましい。またその官能基が含有される数としては安定性の点から1~6であることが好ましく、それぞれは同一の基でなくとも構わない。

【0060】

また、重合性不飽和化合物は、分子量30~2000のものが好ましい。分子量が30~2000の範囲であれば、ポリマー、反応性希釈剤との相溶性がよい。具体的には、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、トリ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、トリメチロールプロパンジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパンジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、スチレン、 α -メチルスチレン、1,2-ジヒドロナフタレン、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、3-メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-ビニルナフタレン、ブチルアクリレ

10

20

30

40

50

ート、ブチルメタクリレート、イソブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、1, 3 - ブタンジオールジアクリレート、1, 3 - ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジアクリレート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジアクリレート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリレート、1, 9 - ノナンジオールジメタクリレート、1, 10 - デカンジオールジメタクリレート、ジメチロール - トリシクロデカンジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、2 - ヒドロキシエチルアクリレート、2 - ヒドロキシエチルメタクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート、1, 3 - ジアクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロパン、1, 3 - ジメタクリロイルオキシ - 2 - ヒドロキシプロパン、メチレンビスアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルアクリレート、N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム等が挙げられる。これらは単独で又は2種類以上を組み合わせ使用される。

10

20

【0061】

これらのうち、特に好ましくは、1, 9 - ノナンジオールジメタクリレート、1, 10 - デカンジオールジメタクリレート、ジメチロール - トリシクロデカンジアクリレート、イソボルニルアクリレート、イソボルニルメタクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、エトキシ化グリセリントリアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N, N - ジメチルアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルメタクリレート、2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルアクリレート、N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルメタクリレート、N - メチル - 2, 2, 6, 6 - テトラメチルピペリジニルアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジメタクリレート、N - ビニルピロリドン、N - ビニルカプロラクタム等が挙げられる。

30

【0062】

(b - 1) 中の光重合開始剤とは、紫外～可視光域の光が照射されることによって、主としてラジカルを発生することにより重合性不飽和化合物の重合を開始させるものを意味する。汎用の光源が使用できる点及び速硬化性の観点から、アセトフェノン誘導体、ベンゾフェノン誘導体、ベンゾインエーテル誘導体、キサントン誘導体から選ばれる光重合開始剤が好ましい。好ましい光重合開始剤の例としては、ジエトキシアセトフェノン、2 - ヒドロキシ - 2 - メチル - 1 - フェニルプロパン - 1 - オン、2, 2 - ジメトキシ - 2 - フェニルアセトフェノン、1 - ヒドロキシ - シクロヘキシルフェニルケトン、イソブチルベンゾインエーテル、ベンゾインメチルエーテル、チオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2 - メチル - 1 - [4 - (メチルチオ)フェニル] - 2 - モルフォリノプロパン - 1 - オン、2 - ベンジル - 2 - ジメチルアミノ - 1 - (4 - モルフォリノフェニル) - ブタノン - 1 などが挙げられるがこれらに限定されない。

40

【0063】

(b - 2) キノンジアジド化合物としては、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドの

50

スルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および／またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物、ポリアミノ化合物、ポリヒドロキシポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていなくても良いが、平均して官能基全体の40モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。このようなキノンジアジド化合物を用いることで、一般的な紫外線である水銀灯のi線(波長365nm)、h線(波長405nm)、g線(波長436nm)に感光するポジ型の感光性樹脂組成物を得ることができる。

【0064】

ポリヒドロキシ化合物は、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、Ph-cc-AP(以上、商品名、本州化学工業製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPC-F、TEP-BIP-A、46DMOC、46DMOEP、TM-BIP-A(以上、商品名、旭有機材工業製)、2,6-ジメトキシメチル-4-t-ブチルフェノール、2,6-ジメトキシメチル-p-クレゾール、2,6-ジアセトキシメチル-p-クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、ビスフェノールE、メチレンビスフェノール、BisP-AP(商品名、本州化学工業製)、ノボラック樹脂などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0065】

ポリアミノ化合物は、1,4-フェニレンジアミン、1,3-フェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0066】

また、ポリヒドロキシポリアミノ化合物は、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0067】

これらの中でも(b-2)キノンジアジド化合物がフェノール化合物および5-ナフトキノンジアジドスルホニル基とのエステルを含むことがより好ましい。これによりi線露光で高い感度と、より高い解像度を得る事ができる。

【0068】

(b-2)キノンジアジド化合物の含有量は、(A1)の樹脂の樹脂100重量部に対して、1~50重量部が好ましく、10~40重量部がより好ましい。キノンジアジド化合物の含有量をこの範囲とすることにより、より高感度化を図ることができる。さらに増感剤などを必要に応じて添加してもよい。

【0069】

(d)熱架橋性化合物

本発明の樹脂組成物は必要に応じて、さらに(A1)の樹脂とは別に(d)熱架橋性化合物を含有してもよい。具体的には、アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくと

10

20

30

40

50

も2つ有する化合物が好ましい。これらの基を少なくとも2つ有することで、樹脂および同種分子と縮合反応して架橋構造体とすることができる。

【0070】

このような化合物の好ましい例としては、例えば、DML-PC、DML-PEP、DML-OC、DML-OEP、DML-34X、DML-PTBP、DML-PCHP、DML-OCHP、DML-PFP、DML-PSBP、DML-POP、DML-MBOC、DML-MBPC、DML-MTrisPC、DML-BisOC-Z、DML-BisOCHP-Z、DML-BPC、DML-BisOC-P、DMOM-PC、DMOM-PTBP、DMOM-MBPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-HQ、TML-BP、TML-pp-BPF、TML-BPE、TML-BPA、TML-BPAF、TML-BPAP、TMOM-BP、TMOM-BPE、TMOM-BPA、TMOM-BPAF、TMOM-BPAP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP、HMOM-TPPHBA、HMOM-TPHAP（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、NIKALAC（登録商標）MX-290、NIKALAC MX-280、NIKALAC MX-270、NIKALAC MX-279、NIKALAC MW-100LM、NIKALAC MX-750LM（以上、商品名、（株）三和ケミカル製）が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。これらの中でも、HMOM-TPHAP、MW-100LMの場合、キュア時のリフローによるパターン埋まりが起こりにくくなり、解像度が向上するためより好ましい。

【0071】

アルコキシメチル基またはメチロール基を少なくとも2つ有する化合物の含有量は、（A2）の樹脂100重量部に対して、10重量部以下とすることが好ましい。この範囲内であれば感度や硬化膜の機械特性の向上のために幅広い設計がより適切に行うことができる。

【0072】

（その他の成分）

また、必要に応じて、キュア後の収縮残膜率を小さくしない範囲でフェノール性水酸基を有する低分子化合物を含有してもよい。これにより、現像時間を短縮することができる。

【0073】

これらの化合物としては、例えば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBP A、TrisP-HAP、TrisP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X（以上、商品名、本州化学工業（株）製）、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F（以上、商品名、旭有機材工業（株）製）等が挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。

【0074】

フェノール性水酸基を有する低分子化合物の含有量は、（A1）の樹脂100重量部に対して、1～40重量部であることが好ましい。

【0075】

本発明の樹脂組成物は、必要に応じて基板との濡れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を含有してもよい。

【0076】

本発明の樹脂組成物は、溶剤を含有してもよい。これによりワニスの状態にすることができ、塗布性を向上させることができる。

【0077】

溶剤は、ガンマブチロラクトンなどの極性の非プロトン性溶媒；

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 - n - ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジエチレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチ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、プロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - プロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノ - n - ブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類；

10

アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン、2 - ヘプタノン、3 - ヘプタノン、ジアセトンアルコールなどのケトン類；

エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類；

2 - ヒドロキシ - 2 - メチルプロピオン酸エチル、3 - メトキシプロピオン酸メチル、3 - メトキシプロピオン酸エチル、3 - エトキシプロピオン酸メチル、3 - エトキシプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2 - ヒドロキシ - 3 - メチルブタン酸メチル、3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルアセテート、3 - メチル - 3 - メトキシブチルプロピオネート、酢酸エチル、酢酸 n - プロピル、酢酸 i - プロピル、酢酸 n - ブチル、酢酸 i - ブチル、ギ酸 n - ペンチル、酢酸 i - ペンチル、プロピオン酸 n - ブチル、酪酸エチル、酪酸 n - プロピル、酪酸 i - プロピル、酪酸 n - ブチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、ピルビン酸 n - プロピル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、2 - オキソブタン酸エチル等の他のエステル類；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類；

20

N - メチルピロリドン、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジメチルアセトアミド等のアミド類；

30

などの溶剤を単独、または混合して使用することができる。これらの中でもガンマブチロラクトンは他の成分を良好に溶解させ平坦性の良い塗膜を形成させることができるため好ましい。

【0078】

溶剤の含有量は、必要とする膜厚や採用する塗布方法に応じて変更するため特に限定されないが、(A1)の樹脂の樹脂100重量部に対して、50～2000重量部が好ましく、特に100～1500重量部が好ましい。

【0079】

本発明の樹脂組成物は、ドライエッチング、イオンミリング、イオン注入プロセスなどにおけるフォトレジストとして好適に使用される。

40

【0080】

本発明の樹脂組成物は、250℃で1時間熱処理した後で、重量比でジメチルスルフォキシド/モノエタノールアミン = 3/7の溶液に可溶であることが好ましい。150℃以上の高温にさらされても、一般的なレジスト剥離液において、剥離することが可能であるからである。

【0081】

本発明において重量比でジメチルスルフォキシド/モノエタノールアミン = 3/7の溶液に可溶であるとは、ジメチルスルフォキシドとモノエタノールアミンを重量比で3:7で混合した溶液100重量部に対し、250℃で1時間熱処理した後の本発明の樹脂組成

50

物 1 重量部が、温度 80 で、目視で溶解残渣が確認できない程度に溶解することをいう。

【0082】

剥離液の例として、剥離液 104、剥離液 106（東京応化工業（株）製）、EKC100 シリーズ、EKC270、EKC2255、EKC2300（登録商標、デュボン（株）製）、N-322、N-306、N-327、N-339、N-342、N-300、N-530、N-530HS（ナガセケムテックス（株）製）などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0083】

剥離液の処理条件は、本発明の樹脂膜がさらされる温度条件に依存するが、20～120 であることが好ましい。20～120 であることで、レジスト残渣なく、かつ、基板表面へのダメージがないように剥離ができる点から好ましい。処理時間は、制限はないが、1分から20分であることが、生産のタクトタイムの観点から好ましい。また、ディップ方式、シャワー、超音波アシスト等のプロセスでレジストを溶解させることができる。

10

【0084】

本発明の樹脂組成物を 150 以上のプロセスで使用する場合、キュア温度を 150 以上 300 以下とすることが好ましい。150 以上とすることで、プロセス中の樹脂膜からの脱ガスや爆裂の発生が抑制される。300 以下とすることで、レジスト剥離液に対する溶解性が確保される。

20

【0085】

レジスト除去の前に 400 以上、好ましくは 500 以上、さらに好ましくは 600 以上の高温に暴露し、有機物を熱分解しておくことが、レジストを容易に除去する観点から好ましい。さらに、高温に暴露する場合は、酸素存在下で暴露することが好ましい。

【0086】

（半導体素子の製造方法）

本発明の半導体素子の製造方法は、（1）基板上に本発明の樹脂組成物のパターンを形成する工程、（2）150 以上で、（a）前記基板に不純物イオンをドーピングする工程、（b）前記基板をエッチングする工程、および（c）前記基板にドライ製膜する工程、からなる群より選ばれる 1 つ以上の処理を行う工程、ならびに（3）前記パターンを剥離する工程を有する半導体素子の製造方法である。

30

【0087】

（a）の工程は、（a-1）前記基板にイオン注入する工程、または（a-2）前記パターン樹脂膜形成基板にドーパント暴露する工程のいずれかであることが本発明の樹脂組成物の適用方法として好ましい。

【0088】

（b）の工程は、（b-1）前記基板をドライエッチングでパターン加工する工程、または（b-2）前記基板をウェットエッチングでパターン加工する工程のいずれかであることが本発明の樹脂組成物の適用方法として好ましい。

【0089】

（c）の工程が、前記基板に金属膜をドライ製膜する工程であることが本発明の樹脂組成物の適用方法として好ましい。

40

【0090】

金属膜を形成する工程において、金属は、アルミニウム、金、銅、タングステン、チタン、銀モリブデン、クロムであることが好ましい。

【0091】

ドライエッチングやイオンミリングでエッチングする基板、または不純物イオンをドーピングする基板として、ケイ素、二酸化ケイ素（ SiO_2 ）、窒化ケイ素（ Si_3N_4 ）、炭化ケイ素（ SiC ）、窒化ガリウム（ GaN ）、リン化ガリウム（ GaP ）、ヒ化ガリウム（ GaAs ）、ヒ化ガリウムアルミニウム（ GaAlAs ）、ガリウムインジウム

50

窒素ヒ素 (GaInNAs)、窒化インジウム (InN)、リン化インジウム (InP)、酸化インジウムスズ (ITO)、酸化インジウム亜鉛 (IZO)、ヒ化インジウムガリウム (InGaAs)、インジウムガリウムアルミニウムリン (InGaAlP)、酸化インジウムガリウム亜鉛 (IGZO)、ダイヤモンド、サファイア (Al_2O_3)、酸化アルミニウム亜鉛 (AZO)、窒化アルミニウム (AlN)、酸化亜鉛 (ZnO)、セレン化亜鉛 (ZnSe)、硫化カドミウム (CdS) 及びテルル化カドミウム (CdTe)、アルミニウム (Al)、金 (Au) からなる群より選ばれる一種以上を有する基板であると、本樹脂組成物によるプロセス簡便化のメリットが得られる。さらに、ケイ素、炭化ケイ素 (SiC)、窒化ガリウム (GaN)、ヒ化ガリウム (GaAs)、ダイヤモンド、サファイア (Al_2O_3)、アルミニウム (Al)、金 (Au) において、高温処理が必要なる観点から好ましい。

10

【0092】

(基板に不純物イオンをドーピングする工程)

本発明の樹脂組成物から得られるパターンをイオン注入マスクとして、パターンが形成された基板にイオン注入することで、基板中にパターン状のイオン不純物領域を形成することができる。

【0093】

イオンドーピング工程について、本発明の樹脂膜パターンをイオンドーピングマスクとして、パターンが形成された基板にイオンドーピングすることで、基板にパターン状のイオン不純物領域を形成することができる。

20

【0094】

本発明の半導体素子の製造方法において、イオンドーピング工程は、基板にイオン不純物領域を形成する工程である。イオンドーピング工程で用いられる、イオン不純物領域を形成する元素を含有する化合物を、以下、「ドーパント物質」という。

【0095】

イオンドーピング工程としては、イオン注入工程とドーパント暴露工程が例示される。イオン注入工程は、イオン不純物領域を形成する元素を含有する化合物から該元素をイオン化して半導体基板に衝突させる工程である。ドーパント暴露工程は、イオン不純物領域を形成する元素を含有する化合物を半導体基板に暴露させる工程である。

【0096】

本発明の半導体素子の製造方法において、イオンドーピング工程で用いられる、イオン不純物領域を形成する元素としては、例えば、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、スズ、酸素、硫黄、セレン、テルル、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素、カドミウム、亜鉛、チタン、タングステン又は鉄が挙げられる。イオン不純物領域形成の観点から、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、窒素、リン、ヒ素、アンチモン、炭素、ケイ素、ゲルマニウム、酸素又はフッ素が好ましく、ホウ素、アルミニウム、ガリウム、インジウム、窒素、リン、ヒ素又はアンチモンがより好ましい。

30

【0097】

ドーパント物質としては、例えば、三フッ化ホウ素、三塩化ホウ素、三臭化ホウ素、ボロン酸トリメチル、ジボラン、三塩化アルミニウム、三塩化ガリウム、三塩化インジウム、アンモニア、亜酸化窒素、窒素、ホスフィン、三フッ化リン、五フッ化リン、塩化ホスホリル、五酸化二リン、リン酸、アルシン、三フッ化ヒ素、五塩化アンチモン、四塩化炭素、モノシラン、ジシラン、トリシラン、ジクロロシラン、トリクロロシラン、四フッ化ケイ素、四塩化ケイ素、ゲルマン、四塩化スズ、酸素、硫化水素、セレン化水素、テルル化水素、フッ化水素、フロン、フッ素、三フッ化塩素、塩化水素、塩素、臭化水素、臭素、ヨウ化水素、ヨウ素、二塩化カドミウム、二塩化亜鉛、四塩化チタン、六フッ化タングステン又は三塩化鉄が挙げられる。

40

【0098】

本発明の半導体素子の製造方法において、イオンドーピング工程は、イオン不純物領域

50

を形成する元素を含有する化合物を基板に暴露させて加熱することが好ましい。イオンドーピング工程におけるイオンドーピング温度としては、 $10 \sim 1,500$ が一般的であり、 100 以上が好ましく、 200 以上がより好ましい。イオンドーピング温度が上記範囲内であると、イオン不純物領域を形成する元素が基板中に拡散しやすくなる。

【0099】

本発明の半導体素子の製造方法において、イオンドーピング工程のイオンドーピング時間としては、 1 分以上が好ましく、 5 分以上がより好ましく、 10 分以上がさらに好ましく、 30 分以上が特に好ましい。イオンドーピング時間が上記範囲内であると、イオン不純物領域を形成する元素が基板中に拡散しやすくなる。一方、タクトタイムの観点から、イオンドーピング時間は 300 分以下が好ましく、 240 分以下がより好ましく、 180 分以下がさらに好ましく、 120 分以下が特に好ましい。

10

【0100】

本発明の半導体素子の製造方法において、イオン注入工程は、イオンにバイアスを印加して加速させて基板に衝突させることが好ましい。イオン注入工程の、イオンの加速エネルギーとしては、 $1 \sim 10,000$ keV が一般的である。基板中へのイオンの注入深さの観点から、 $1 \sim 5,000$ keV が好ましく、 $5 \sim 10,000$ keV がより好ましく、 $10 \sim 5,000$ keV がさらに好ましい。

【0101】

本発明の半導体素子の製造方法において、イオン注入工程のイオンドーズ量としては、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{22}$ cm⁻² が一般的である。基板の結晶構造へのダメージ抑制及び基板中へのイオンの注入深さの観点から、 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{20}$ cm⁻² が好ましく、 $1 \times 10^{11} \sim 1 \times 10^{19}$ cm⁻² がより好ましい。

20

【0102】

(基板をエッチングする工程)

本発明の樹脂組成物から得られるパターンをマスクとして、パターンが形成された基板をドライエッチングまたはウェットエッチングすることで、基板をパターン状に加工することができる。

【0103】

エッチングガスとしては、例えば、フルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタン、テトラフルオロメタン、クロロフルオロメタン、クロロジフルオロメタン、クロロトリフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、ジクロロジフルオロメタン、トリクロロフルオロメタン、六フッ化硫黄、二フッ化キセノン、酸素、オゾン、アルゴン、フッ素、塩素又は三塩化ホウ素が挙げられる。

30

【0104】

ドライエッチングの方法としては、例えば、本発明の樹脂組成物から樹脂膜パターンを形成した基板に、上記のエッチングガスを暴露させる反応性ガスエッチング、電磁波によってイオン化若しくはラジカル化させたエッチングガスを暴露させるプラズマエッチング、又はポリシロキサンを含有する組成物のパターンを形成した基板に、電磁波によってイオン化若しくはラジカル化させたエッチングガスを、バイアスを印加して加速させて衝突させる反応性イオンエッチングなどが挙げられる。

40

【0105】

本発明の半導体装置の製造方法において、基板のドライエッチング工程におけるエッチング温度は、 $10 \sim 400$ が好ましく、 $20 \sim 350$ がより好ましく、 $30 \sim 300$ がさらに好ましく、 $40 \sim 250$ が特に好ましい。エッチング温度が上記範囲内であると、エッチングレートを向上させることができる。

【0106】

本発明の半導体装置の製造方法において、基板のドライエッチング工程におけるエッチング時間は、 10 秒以上が好ましく、 30 秒以上がより好ましく、 1 分以上がさらに好ましく、 3 分以上が特に好ましく、 5 分以上が最も好ましい。一方、タクトタイムの観点から、エッチング時間は 60 分以下が好ましく、 45 分以下がより好ましく、 30 分以下が

50

さらに好ましく、１５分以下が特に好ましい。

【０１０７】

エッチング液としては、酸性又はアルカリ性の薬液をエッチング液として用いることができる。

【０１０８】

酸性のエッチング液としては、例えば、フッ化水素酸、塩酸、臭化水素酸、ヨウ化水素酸、過塩素酸、塩素酸、亜塩素酸、次亜塩素酸、過臭素酸、臭素酸、亜臭素酸、次亜臭素酸、過ヨウ素酸、ヨウ素酸、亜ヨウ素酸、次亜ヨウ素酸、硫酸、亜硫酸、次亜硫酸、硝酸、亜硝酸、リン酸、亜リン酸、次亜リン酸、ホスホン酸、ホスフィン酸、ヘキサフルオロリン酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、ホウ酸、テトラフルオロホウ酸、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、ブタン酸、トリフルオロ酢酸、シュウ酸、乳酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸又はフルオロスルホン酸などの酸性を示す化合物の溶液が挙げられる。

【０１０９】

アルカリ性のエッチング液としては、有機系のアルカリ溶液又はアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。

【０１１０】

有機系のアルカリ溶液又はアルカリ性を示す化合物としては、例えば、２-アミノエタノール、２-(ジメチルアミノ)エタノール、２-(ジエチルアミノ)エタノール、ジエタノールアミン、メチルアミン、エチルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、酢酸(２-ジメチルアミノ)エチル、(メタ)アクリル酸(２-ジメチルアミノ)エチル、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、アンモニア、水酸化テトラメチルアンモニウム、水酸化テトラエチルアンモニウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、炭酸ナトリウム又は炭酸カリウムが挙げられる。

【０１１１】

エッチング液としては、アルカリ性のエッチング液と、有機溶媒の、両方を含有する混合用液を用いても構わない。

【０１１２】

有機溶媒としては、例えば、前述の溶剤、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸エチル、ピルビン酸エチル、３-メトキシプロピオン酸エチル、３-エトキシプロピオン酸エチル、N-アセチル-２-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルトリアミド、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、トルエン又はキシレンが挙げられる。

【０１１３】

ウェットエッチングの方法としては、例えば、本発明の樹脂膜パターンを形成した基板に、上記のエッチング液をそのまま塗布する若しくは上記のエッチング液を霧状にして放射する、ポリシロキサンを含有する組成物のパターンを形成した基板を、上記のエッチング液中に浸漬する、又はポリシロキサンを含有する組成物のパターンを形成した基板を、上記のエッチング液中に浸漬後に超音波を照射するなどの方法が挙げられる。

【０１１４】

本発明の半導体装置の製造方法において、基板のウェットエッチング工程におけるエッチング温度は、１０～１８０が好ましく、２０～１６０がより好ましく、３０～１４０がさらに好ましく、４０～１２０が特に好ましい。エッチング温度が上記範囲内であると、エッチングレートを向上させることができる。エッチング液中の成分の沸点が１８０に満たない場合、エッチング温度は、エッチング液中の成分の沸点に満たない温度が好ましい。

【０１１５】

本発明の半導体装置の製造方法において、基板のウェットエッチング工程におけるエッチング時間は、１０秒以上が好ましく、３０秒以上がより好ましく、１分以上がさらに好

10

20

30

40

50

ましく、3分以上が特に好ましく、5分以上が最も好ましい。一方、タクトタイムの観点から、エッチング時間は60分以下が好ましく、45分以下がより好ましく、30分以下がさらに好ましく、15分以下が特に好ましい。

【0116】

ウェットエッチング後、ウェットエッチングによってパターン加工した基板を、リンス液で洗浄することが好ましい。

【0117】

リンス液としては、例えば、水、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、酢酸エチル、乳酸エチル、ピルビン酸エチル、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メチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル又は2-ヘプタノンが挙げられる。エッチング液として、酸性のエッチング液又はアルカリ性を示す化合物の水溶液を用いた場合、リンス液としては、水を含有するものが好ましい。

10

【0118】

イオンミリングとは、集束していないブロードなアルゴンイオンビームを基板に照射し、基板原子を弾き飛ばすスパッタリング現象を利用して基板を削り、パターンを形成する工程であり、一種のドライエッチング工程である。

【0119】

イオンミリングについて、本発明の樹脂膜パターンをイオンミリングマスクとして、パターンが形成された基板にイオンミリングすることで、基板にパターンを形成することができる。イオンミリングとは、集束していないブロードなアルゴンイオンビームを基板に照射し、基板原子を弾き飛ばすスパッタリング現象を利用して基板を削り、パターンを形成する工程であり、一種のドライエッチング工程である。アルゴンイオンは、1~20kVで、入射角5~20°で行うことが好ましい。処理時間、温度については、上記のドライエッチングと同様である。

20

【0120】

本発明の半導体素子の製造方法を用いて製造された半導体素子は、半導体製造工程が短縮され、低コスト化のメリットを有する。さらに、本発明の本半導体素子含む半導体装置も同様に、低コスト化のメリットを有することとなる。

【0121】

本発明の半導体装置の製造方法が適用できる半導体装置としては、例えば、ショットキーダイオード、ショットキーバリアダイオード(SBD)、pn接合ダイオード、PINダイオード、サイリスタ、ゲートターンオフサイリスタ(GTO)、バイポーラトランジスタ、金属酸化半導体電界効果トランジスタ(MOSFET)若しくは絶縁ゲートバイポーラトランジスタ(IGBT)、ライトエミティングダイオード(LED)素子などの半導体素子、又は前記半導体素子のいずれか一種以上を有する、太陽光発電パワーコンディショナー、車載パワーコントロールユニット、太陽光発電インバータ、スイッチング電源、インバータ、コンバータ若しくは光学素子、イメージセンサーなどが挙げられるが、これらに限られない。

30

【実施例】

40

【0122】

以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

【0123】

まず、各実施例および比較例における評価方法について説明する。評価には、あらかじめ1μmのポリテトラフルオロエチレン製のフィルター(住友電気工業(株)製)で濾過した樹脂組成物(以下ワニスと呼ぶ)を用いた。

【0124】

(1)感度の評価

ワニスを、8インチのシリコンウェハ上に塗布現像装置ACT-8(東京エレクトロン

50

製)を用いてスピンコート法で塗布および120で3分間プリベークを行なった。露光機i線ステッパーNSR-2005i9C(ニコン製)を用いて露光した。露光後、ACT-8の現像装置を用いて、2.38重量%のテトラメチルアンモニウム水溶液(以下TMAH、多摩化学工業製)を用いてパドル法で現像液の吐出時間10秒、パドル時間40秒の現像を2回繰り返し、その後純水でリンス後、振り切り乾燥し、露光部が完全に溶解している時の最低露光量を感度とした。感度が500mJ/cm²以上であるものを不十分(×)、300mJ/cm²以上500mJ/cm²未満のものを良好(B)、300mJ/cm²未満のものをさらに良好(A)とした。

【0125】

(2) 解像度の評価

ワニスを、8インチのシリコンウェハ上に塗布現像装置ACT-8を用いてスピンコート法で塗布および120で3分間プリベークを行なった。露光機i線ステッパーNSR-2005i9C(ニコン製)にパターンの切られたレチクルをセットし、800mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、ACT-8の現像装置を用いて、2.38重量%のTMAHを用いてパドル法で現像液の吐出時間10秒、パドル時間40秒の現像を2回繰り返し、その後純水でリンス後、振り切り乾燥し、樹脂膜パターンを得た。イナータオープンCLH-21CD-S(光洋サーモシステム製)を用いて、窒素気流下において酸素濃度20ppm以下で毎分3.5の昇温速度で200まで昇温し、200で1時間加熱処理を行なった。温度が50以下になったところでウェハを取り出し、パターンを顕微鏡で観察し、ラインアンドスペースが解像している最小寸法を解像度とした。10μm以上の解像度を不十分(C)、5μm以上10μm未満のものを良好(B)、5μm未満のものをさらに良好(A)とした。

【0126】

また、走査型電子顕微鏡(SEM)による断面観察により、パターンの形状(テーパ角)を観察した。矩形形状(テーパ角90°)が好ましい。70°未満のテーパ角を不十分(C)、70°以上80°未満を良好(B)、80°以上90°以下をさらに良好(A)とした。

【0127】

(3) リワーク性評価

(1)でパターン加工したシリコンウェハをイナータオープンINH-21CDを用いて、窒素気流下において酸素濃度20ppm以下で毎分3.5の昇温速度で200まで昇温し、250で1時間加熱処理を行なった。温度が50以下になったところでウェハを取り出し樹脂被膜を作製した。得られた樹脂被膜を剥離液106(東京応化工業製)中に浸漬し、70で10分間処理した後、水洗した。ウェハ表面を光学顕微鏡で観察し、パターンが全く不溶だったものを不十分(C)、ウェハ表面に残渣が残るがパターンは溶解した場合を良好(B)、ウェハ表面に残渣なくパターンが溶解した場合をさらに良好(A)とした。

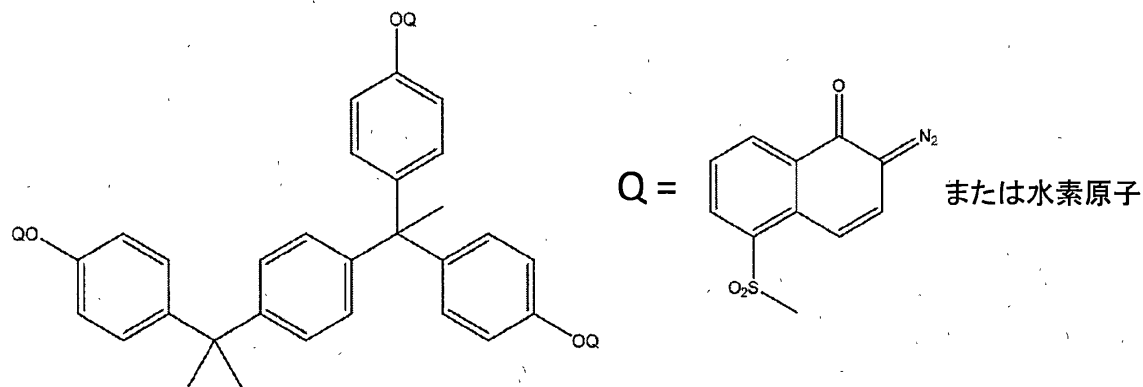
【0128】

合成例1 感光剤の合成

乾燥窒素気流下、TrisP-PA(商品名、本州化学工業(株)製)、21.22g(0.05モル)と5-ナフトキノンジアジドスルホン酸クロリド(東洋合成(株)製、NAC-5)26.8g(0.1モル)を1,4-ジオキササン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキササン50gと混合したトリエチルアミン12.65gを、系内が35以上にならないように滴下した。滴下後40で2時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、濾液を水に投入した。その後、析出した沈殿を濾過で集め、さらに1%塩酸水1Lで洗浄した。その後、さらに水2Lで2回洗浄した。この沈殿を真空乾燥機で乾燥し、下記式で表されるキノンジアジド化合物(感光剤B)を得た。

【0129】

【化 7】



10

【0130】

合成例 2 ポリヒドロキシスチレン樹脂 (A0-1) の合成

テトラヒドロフラン 500 ml、開始剤として sec-ブチルリチウム 0.01 モルを加えた混合溶液に、p-t-ブトキシスチレンとスチレンをモル比 3:1 の割合で合計 20 g を添加し、3 時間撹拌しながら重合させた。重合停止反応は反応溶液にメタノール 0.1 モルを添加して行った。次にポリマーを精製するために反応混合物をメタノール中に注ぎ、沈降した重合体を乾燥させたところ白色重合体を得られた。更に、アセトン 400 ml に溶解し、60 で少量の濃塩酸を加えて 7 時間撹拌後、水に注ぎ、ポリマーを洗滌させ、p-t-ブトキシスチレンを脱保護して p-ヒドロキシスチレンに変換し、洗浄乾燥したところ、精製された p-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体 (以下 (A0-1)) が得られた。また、GPC による分析により重量平均分子量 (Mw) が 3500 (GPC ポリスチレン換算)、分散度は (Mw/Mn) 2.80 であった。

20

【0131】

合成例 3 ポリヒドロキシスチレン樹脂 (A0-2) の合成

前記合成例 2 の p-t-ブトキシスチレンの代わりに、m-t-ブトキシスチレンを使用する以外は同様に行った。得られた m-ヒドロキシスチレンとスチレンの共重合体 (以下 (A0-2)) は、GPC による分析により重量平均分子量 (Mw) が 5000 (GPC ポリスチレン換算)、分散度は (Mw/Mn) 3.20 であった。

30

【0132】

合成例 4 アルカリ可溶性樹脂 (A1-1) の合成

ポリヒドロキシスチレン樹脂 (A0-1) を、水酸化ナトリウム 80 g (2.0 モル) を純水 800 g に溶解させた溶液に溶解させた。完全に溶解させた後、20~25 で 36~38 重量% のホルマリン水溶液 686 g を 2 時間かけて滴下した。その後 20~25 で 17 時間撹拌した。これに硫酸 98 g と水 552 g を加えて中和を行い、そのまま 2 日間放置した。放置後に溶液に生じた白色固体を水 100 mL で洗浄した。この白色固体を 50 で 48 時間真空乾燥した。

【0133】

次に、このようにして得た化合物をメタノール 300 mL に溶解させ、硫酸 2 g を加えて室温で 24 時間撹拌した。この溶液にアニオン型イオン交換樹脂 (Rohm and Haas 社製、アンバーリスト IRA96SB) 15 g を加え 1 時間撹拌し、濾過によりイオン交換樹脂を除いた。その後、ガンマブチロラクトン 500 mL を加え、ロータリーエバポレーターでメタノールを除き、ガンマブチロラクトン溶液にした。この樹脂を NMR (日本電子 (株) 製、GX-270) により分析したところ、芳香族水素の一部がメチロール化したポリヒドロキシスチレン樹脂であるアルカリ可溶性樹脂 (以下 (A1-1)) を得た。GPC による分析により重量平均分子量 (Mw) が 8000 (GPC ポリスチレン換算) であり、メチロール化したヒドロキシスチレンは、ヒドロキシスチレン 1 モルあたり 35 モル% の導入率であった。

40

50

【 0 1 3 4 】

合成例 5 アルカリ可溶性樹脂 (A 1 - 2) の合成

前記合成例 5 の (A 0 - 1) の代わりに (A 0 - 2) を用いる以外は同様の製法において合成を行った。得られたメチロール化したポリヒドロキシスチレン樹脂であるアルカリ可溶性樹脂 (以下 (A 1 - 2)) は、GPC による分析により重量平均分子量 (Mw) が 7 5 0 0 (GPC ポリスチレン換算) であり、メチロール化したヒドロキシスチレンは、ヒドロキシスチレン 1 モルあたり 5 5 モル % の導入率であった。

【 0 1 3 5 】

合成例 6 アルカリ可溶性ポリイミド樹脂 (A 2 - 1) の合成

乾燥室素気流下、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、BAHF) 3 1 . 1 3 g (0 . 0 8 5 モル)、末端封止剤として、3 - アミノフェノール (以下、MAP) 3 . 2 7 g (0 . 0 3 モル) を N - メチルピロリドン (NMP) 8 0 g に溶解させた。ここに 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (以下、ODPA) 3 1 . 2 g (0 . 1 モル) を NMP 2 0 g とともに加えて、2 0 °C で 1 時間反応させ、次いで 5 0 °C で 4 時間反応させた。その後、キシレンを 1 5 g 添加し、水をキシレンとともに共沸しながら、1 5 0 °C で 5 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿をろ過で集めて、水で 3 回洗浄した後、8 0 °C の真空乾燥機で 2 0 時間乾燥し、フェノール性水酸基を有するアルカリ可溶性樹脂であるポリイミド樹脂 (以下、(A 2 - 1)) を得た。樹脂 (A 2 - 1) の重量平均分子量は 2 5 0 0 0、イミド化率は 9 2 % だった。

【 0 1 3 6 】

合成例 7 アルカリ可溶性ポリイミド樹脂 (A 2 - 2) の合成

乾燥室素気流下、BAHF 2 3 . 8 3 g (0 . 0 6 5 モル)、D - 4 0 0 (HUNTS MAN (株) 製) 8 . 0 0 g (0 . 0 2 モル)、末端封止剤として、4 - アミノフェノール (東京化成工業 (株) 製) 3 . 2 7 g (0 . 0 3 モル) を NMP 8 0 g に溶解させた。ここに ODPA 3 1 . 2 g (0 . 1 モル) を NMP 2 0 g とともに加えて、6 0 °C で 1 時間反応させ、次いで 1 8 0 °C で 4 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で 3 回洗浄した後、8 0 °C の真空乾燥機で 2 0 時間乾燥しアルカリ可溶性ポリイミド樹脂 (A 2 - 2) の粉末を得た。樹脂 (A 2 - 2) の重量平均分子量は 2 3 0 0 0、イミド化率は 9 0 % だった。

【 0 1 3 7 】

合成例 8 アルカリ可溶性ポリイミド樹脂 (A 2 - 3) の合成

乾燥室素気流下、BAHF 2 3 . 8 3 g (0 . 0 6 5 モル)、ED - 6 0 0 (HUNTS MAN (株) 製) 1 2 . 0 0 g (0 . 0 2 モル)、末端封止剤として、4 - アミノフェノール (東京化成工業 (株) 製) 3 . 2 7 g (0 . 0 3 モル) を NMP 8 0 g に溶解させた。ここに ODPA 3 1 . 2 g (0 . 1 モル) を NMP 2 0 g とともに加えて、6 0 °C で 1 時間反応させ、次いで 1 8 0 °C で 4 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で 3 回洗浄した後、8 0 °C の真空乾燥機で 2 0 時間乾燥しアルカリ可溶性ポリイミド樹脂 (A 2 - 3) の粉末を得た。樹脂 (A 2 - 3) の重量平均分子量は 2 6 0 0 0、イミド化率は 9 5 % だった。

【 0 1 3 8 】

合成例 9 アルカリ可溶性ポリイミド樹脂 (A 2 - 4) の合成

乾燥室素気流下、BAHF 2 3 . 8 3 g (0 . 0 6 5 モル)、ED - 9 0 0 (HUNTS MAN (株) 製) 1 8 . 0 0 g (0 . 0 2 モル)、末端封止剤として、4 - アミノフェノール (東京化成工業 (株) 製) 3 . 2 7 g (0 . 0 3 モル) を NMP 8 0 g に溶解させた。ここに ODPA 3 1 . 2 g (0 . 1 モル) を NMP 2 0 g とともに加えて、6 0 °C で 1 時間反応させ、次いで 1 8 0 °C で 4 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で 3 回洗浄した後、8 0 °C の真空乾燥機で 2 0 時間乾燥しアルカリ可溶性ポリイミド樹脂 (A 2 - 4) の粉末を得た。樹脂 (A 2 - 4) の重量平均分子量は 2 5 0 0 0、イミド化率は 8 9 % だった。

【0139】

合成例10 アルカリ可溶性ポリイミド樹脂(A2-5)の合成

乾燥室素気流下、BAHF 23.83 g (0.065モル)、ED-900 (HUNTSMAN (株) 製) 18.00 g (0.02モル)、末端封止剤として、4-アミノフェノール (東京化成工業 (株) 製) 3.27 g (0.03モル) をNMP 80 g に溶解させた。ここに4,4'-(ヘキサフルオロイソプロピリデン)ジフタル酸二無水物(6FDA) 17.68 g (0.04モル) とODPA 18.72 g (0.06モル) をNMP 20 g とともに加えて、60 で1時間反応させ、次いで180 で4時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿を濾過で集めて、水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で20時間乾燥しアルカリ可溶性ポリイミド樹脂(A2-5)の粉末を得た。樹脂(A2-5)の重量平均分子量は28000、イミド化率は93%だった。

10

【0140】

合成例11 ポリイミド樹脂(A2-6)の合成

乾燥室素気流下、DAE 18.0 g (0.09モル)、NMP 80 g に溶解させた。ここにODPA 31.2 g (0.1モル) をNMP 20 g とともに加えて、20 で1時間反応させ、次いで50 で4時間反応させた。さらにその後、180 で5時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水3 L に投入して白色沈殿を得た。この沈殿をろ過で集めて、水で3回洗浄した後、80 の真空乾燥機で20時間乾燥し、(A1)の反応性基と反応する置換基を有さないポリイミド樹脂(以下、(A2-6))を得た。

20

【0141】

実施例1~14、比較例1~4

以下の表1に示す重量比で、各成分を混合したのち、溶剤を加え、固形分濃度40%のワニスを調製し、これらの特性を上記評価方法により測定した。得られた結果を表2に示す。

【0142】

実施例15

実施例10のワニスを、8インチのシリコンウェハ上に形成した5 μm厚みのアルミニウム膜に7 μm厚で、塗布現像装置ACT-8を用いてスピンコート法で塗布および120 で3分間プリベークを行なった。露光機i線ステッパーNSR-2005i9C (ニコン製) にパターンの切られたレチクルをセットし、500 mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、ACT-8の現像装置を用いて、2.38重量%のTMAHを用いてパドル法で現像液の吐出時間10秒、パドル時間40秒の現像を2回繰り返し、その後純水でリンス後、振り切り乾燥し、樹脂膜パターンを得た。イナートオープンCLH-21CD-S (光洋サーモシステム製) を用いて、窒素気流下において酸素濃度20 ppm以下で毎分3.5 の昇温速度で200 まで昇温し、200 で1時間加熱処理を行なった。温度が50 以下になったところでウェハを取り出した。その後、RIE-200iP (サムコ社製) 0.5 Pa、400 W、Cl₂/BCl₃ = 10/45 sccmの条件で、ドライエッチングを行い、その後、純水で5分洗浄した。その際、基板温度が210 まで到達したが、樹脂膜に剥がれ、クラック、膨れなどは発生していなかった。その後、重量比でジメチルフルフォキシド/モノエタノールアミン = 3/7の80 の溶液に10分間処理を行い、樹脂膜パターンの溶解剥離を行った。その結果、5 μm厚のアルミニウム膜において、3 μmの微細な解像を確認した。

30

40

実施例16

実施例10のワニスを、4インチのSiCウェハ上に、3 μm厚で、スピンコート法で塗布および120 で3分間プリベークを行なった。露光機i線ステッパーNSR-2005i9C (ニコン製) にパターンの切られたレチクルをセットし、500 mJ/cm²の露光量で露光した。露光後、自動現像装置を用いて、2.38重量%のTMAHを用いてパドル法で現像液の吐出時間10秒、パドル時間40秒の現像を2回繰り返し、その後純水でリンス後、振り切り乾燥し、樹脂膜パターンを得た。イナートオープンCLH-2

50

1 C D - S (光洋サーモシステム製) を用いて、窒素気流下において酸素濃度 2 0 p p m 以下で毎分 3 . 5 の昇温速度で 2 5 0 まで昇温し、2 5 0 で 1 時間加熱処理を行なった。温度が 5 0 以下になったところでウェハを取り出した。その後、イオン注入装置 (日新イオン社製) でイオン注入を行った。イオン注入は、イオン注入温度 : 2 5 0 、イオン注入エネルギー : 3 0 0 k e V 、イオンドーズ量 : $1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ 、イオン種 : アルミ、電流値 : 5 0 0 $\mu \text{ A}$ にて実施した。イオン注入後、樹脂膜に剥がれ、クラック、膨れなどは発生していなかった。その後、重量比でジメチルフルフォキシド / モノエタノールアミン = 3 / 7 の 8 0 の溶液に 1 0 分間処理を行い、樹脂膜パターンの溶解剥離を行った。その結果、2 $\mu \text{ m}$ の解像度で、S i C に A l のイオン注入が形成できたことを確認できた。

10

【 0 1 4 3 】

実施例 1 7

実施例 1 0 のワニスを、4 インチの S i ウェハ上に、3 $\mu \text{ m}$ 厚で、スピンコート法で塗布および 1 2 0 で 3 分間プリベークを行なった。露光機 i 線ステッパー N S R - 2 0 0 5 i 9 C (ニコン製) にパターンの切られたレチクルをセットし、5 0 0 m J / cm^2 の露光量で露光した。露光後、自動現像装置を用いて、2 . 3 8 重量 % の T M A H を用いてパドル法で現像液の吐出時間 1 0 秒、パドル時間 4 0 秒の現像を 2 回繰り返し、その後純水でリンス後、振り切り乾燥し、樹脂膜パターンを得た。イナートオープン C L H - 2 1 C D - S (光洋サーモシステム製) を用いて、窒素気流下において酸素濃度 2 0 p p m 以下で毎分 3 . 5 の昇温速度で 2 5 0 まで昇温し、2 5 0 で 1 時間加熱処理を行な

20

【 0 1 4 4 】

【表 1】

【表1】

	(A1)成分	(A2)成分	(d)成分	(B)成分	溶剤
	添加量		添加量	添加量	
実施例 1	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 400重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 2	(A1-1) 100重量部	(A2-2) 400重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 3	(A1-1) 100重量部	(A2-3) 480重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 4	(A1-1) 100重量部	(A2-4) 400重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 5	(A1-1) 100重量部	(A2-5) 400重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 6	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 350重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 7	(A1-2) 100重量部	(A2-1) 1000重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 8	(A1-2) 100重量部	(A2-1) 2000重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 9	(A1-2) 100重量部	(A2-1) 400重量部	NIKALAC MW-100LM 1重量部	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 10	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 400重量部	NIKALAC MW-100LM 1重量部	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 11	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 1000重量部	NIKALAC MW-100LM 1重量部	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 12	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 2000重量部	NIKALAC MW-100LM 1重量部	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 13	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 310重量部	NIKALAC MW-100LM 1重量部	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
実施例 14	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 350重量部	NIKALAC MW-100LM 1重量部	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
比較例 1	(A1-1) 100重量部	(A2-6) 300重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
比較例 2	(A1-3) 100重量部	(A2-1) 100重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
比較例 3	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 300重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン
比較例 4	(A1-1) 100重量部	(A2-1) 2500重量部	—	(B) 20重量部	γ-ブチロラクトン

10

20

30

【 0 1 4 5 】

【表 2】

【表2】

	感度の評価		解像度の評価		テーパ角の評価		リワーク評価
	感度 (mJ/cm ²)	評価	解像している最 小寸法 (μm)	評価	テーパ角(°)	評価	評価
実施例1	250	A	3	A	90	A	A
実施例2	200	A	3	A	90	A	A
実施例3	200	A	3	A	90	A	A
実施例4	200	A	3	A	90	A	A
実施例5	200	A	3	A	90	A	A
実施例6	250	A	3	A	90	A	A
実施例7	250	A	3	A	85	A	A
実施例8	350	B	3	A	85	A	A
実施例9	150	A	2	A	90	A	A
実施例10	150	A	2	A	90	A	A
実施例11	200	A	2	A	90	A	A
実施例12	300	A	2	A	90	A	A
実施例13	150	A	2	A	90	A	B
実施例14	150	A	2	A	90	A	A
比較例1	750	C	12	C	60	C	A
比較例2	200	A	3	A	90	A	C
比較例3	200	A	3	B	90	A	C
比較例4	1000	C	10	C	75	B	A

10

20

 フロントページの続き

(51)Int.Cl.			F I		
G 0 3 F	7/023	(2006.01)	G 0 3 F	7/023	
G 0 3 F	7/42	(2006.01)	G 0 3 F	7/42	
G 0 3 F	7/20	(2006.01)	G 0 3 F	7/20	5 2 1
			G 0 3 F	7/20	5 0 1
			C 0 8 L	79/08	A
			C 0 8 L	79/08	C

(56)参考文献 特開 2 0 1 4 - 1 3 7 5 2 3 (J P , A)
 特開 2 0 0 7 - 0 5 6 1 0 9 (J P , A)
 国際公開第 2 0 1 0 / 0 8 7 2 3 8 (WO , A 1)
 特開 2 0 0 8 - 3 0 8 5 7 2 (J P , A)
 特開 2 0 0 6 - 3 0 8 7 6 5 (J P , A)
 特開 2 0 0 5 - 3 5 2 0 0 4 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C 0 8 K	3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
C 0 8 L	1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
G 0 3 C	3 / 0 0
G 0 3 F	7 / 0 0 - 9 / 0 2