

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6711273号
(P6711273)

(45) 発行日 令和2年6月17日(2020.6.17)

(24) 登録日 令和2年6月1日(2020.6.1)

(51) Int.Cl.		F I			
G03F	7/022	(2006.01)	G03F	7/022	601
G03F	7/004	(2006.01)	G03F	7/004	501
G03F	7/20	(2006.01)	G03F	7/20	521
C08G	73/10	(2006.01)	G03F	7/20	501
			C08G	73/10	

請求項の数 6 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2016-539337 (P2016-539337)	(73) 特許権者	000003159
(86) (22) 出願日	平成27年11月19日(2015.11.19)		東レ株式会社
(86) 国際出願番号	PCT/JP2015/082523		東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(87) 国際公開番号	W02016/084694	(72) 発明者	増田 有希
(87) 国際公開日	平成28年6月2日(2016.6.2)		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
審査請求日	平成30年10月3日(2018.10.3)	(72) 発明者	木内 洋平
(31) 優先権主張番号	特願2014-239766 (P2014-239766)		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
(32) 優先日	平成26年11月27日(2014.11.27)	(72) 発明者	奥田 良治
(33) 優先権主張国・地域又は機関	日本国(JP)		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	内田 靖恵

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂および感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

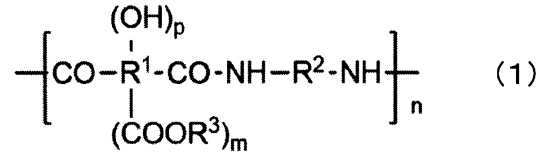
【請求項1】

下記一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂、(b)感光剤、(c)熱架橋剤、および(d)溶剤を含有し、ポジ型の感光性を有する感光性樹脂組成物であって、(c)熱架橋剤が、少なくとも、アルコキシメチル基およびフェノール性水酸基を有する化合物と、アルコキシメチル基および尿素系有機基を有する化合物の2種類を含むことを特徴とする感光性樹脂組成物。

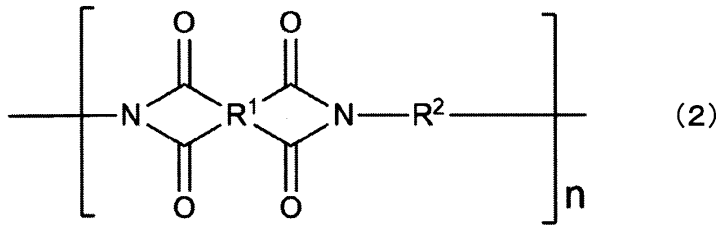
(式中、R¹は炭素数2~30の2価~8価の有機基である。R²は一般式(3)で表される有機基を2種以上、および一般式(4)で表される有機基を、それら有機基のモル比(一般式(3)で表される有機基のモル数:一般式(4)で表される有機基のモル数)が9:1~5:5の比率で含む。R³は同じでも異なってもよく水素原子、または炭素数1~20の有機基のいずれかを示す。一般式(3)は、ビス(アミノ-ヒドロキシ-フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシ-ジアミノ-ピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジン、ビス(アミノ-ヒドロキシフェニル)メチレン、ビス(アミノ-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(アミノ-ヒドロキシ)ピフェニルおよびビス(アミノ-ヒドロキシフェニル)フルオレンからなる群から選ばれるヒドロキシル基含有ジアミンの残基、並びに、これらヒドロキシル基含有ジアミン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、フルオロアルキル基およびハロゲン原子からなる群から選ばれる基または原子で置換した化合物の残基、並びに一般式(8)~(10)のいずれかで示される

構造から選ばれる構造、からなる群から選ばれる残基または構造を示し、 R^6 は炭素数 2 ~ 30 より選ばれる水酸基を有さずスルホ基および芳香族環を有する 2 価 ~ 8 価の有機基を示す。 n は 10 から 100000 の範囲、 m は 0 ~ 2 の整数、 p は 0 ~ 4 の整数を示す。

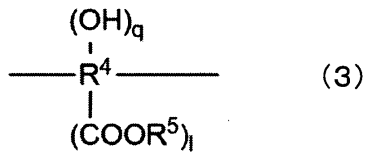
【化 1】



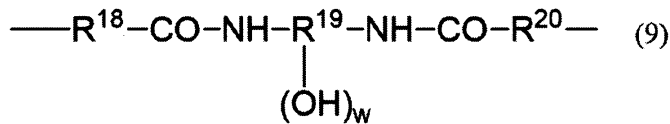
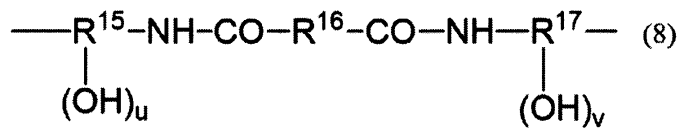
10



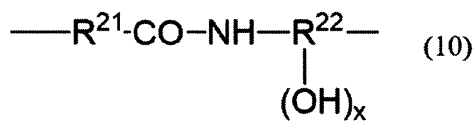
20



30



40



(一般式 (8) の R^{15} および R^{17} は同じでも異なってもよく、炭素数 2 ~ 20 の 3 価 ~ 4 価の有機基を示し、 R^{16} は炭素数 2 ~ 30 の 2 価の有機基を示す。 u および v は 1 または 2 を示す。一般式 (9) の R^{18} および R^{20} は同じでも異なってもよく、炭素数 2 ~ 20 の 2 価の有機基を示し、 R^{19} は、炭素数 3 ~ 20 の 3 価 ~ 6 価の有機

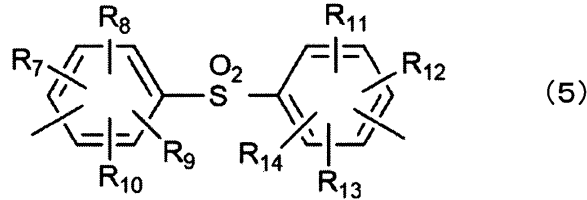
50

基を示す。wは1～4までの整数を示す。一般式(10)の R^{21} は炭素数2～20の2価の有機基を示し、 R^{22} は、炭素数3～20の3価～6価の有機基を示す。xは1～4までの整数を示す。)

【請求項2】

前記一般式(4)における R^6 が、下記一般式(5)で表される有機基を含む請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【化2】



10

($R^7 \sim R^{14}$ は、水酸基を有さず、各々独立に水素原子、スルホン酸、ハロゲン原子または炭素数1～30の1価の有機基を示す。)

【請求項3】

請求項1または2に記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布、乾燥し、感光性樹脂膜を得る工程、前記工程により得られた感光性樹脂膜を露光する工程、前記露光する工程を経た感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像しパターン樹脂膜を得る工程、および前記工程により得られたパターン樹脂膜を加熱処理する工程を含むパターン硬化膜の製造方法。

20

【請求項4】

請求項3に記載のパターン硬化膜の製造方法により得られるパターン硬化膜を用いた層間絶縁膜。

【請求項5】

請求項3に記載のパターン硬化膜の製造方法により得られるパターン硬化膜を用いた表面保護膜。

【請求項6】

請求項4に記載の層間絶縁膜又は請求項5に記載の表面保護膜を有する電子部品。

30

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、特定の構造を含有する樹脂に関する。より詳しくは、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに適した樹脂、およびそれを用いた感光性樹脂組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリイミドやポリベンゾオキサゾール樹脂は優れた耐熱性や電気絶縁性、機械特性を有することから、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに広く用いられている。

40

【0003】

ポリイミドやポリベンゾオキサゾール樹脂を表面保護膜または層間絶縁膜として使用する場合、スルーホール等の形成方法の1つは、ポジ型のフォトレジストを用いるエッチングである。しかし、この方法では工程中にフォトレジストの塗布や剥離が含まれ、煩雑であるという問題がある。そこで作業工程の合理化を目的に、感光性を兼ね備えた耐熱性材料の検討がなされてきた。

【0004】

例えば、アルカリ水溶液で現像できるポジ型感光性耐熱性組成物については、フェノー

50

ル性水酸基を含むポリアミド酸エステルと o -キノンジアジド化合物を含む組成物（特許文献1）や、溶剤に可溶な閉環させたポリイミドとナフトキノンジアジド化合物を含む組成物（特許文献2）、また、ポリベンゾオキサゾール前駆体とナフトキノンジアジド化合物を含む組成物（特許文献3）が報告されている。

【0005】

しかし、近年、ウエハの大型化や素子の微細化、パッケージの高密度化、高速大容量化により、多層配線に適応可能な高感度な層間絶縁膜に対する需要が高まってきた。

【0006】

このような要求に対し、現像液への溶解性や透明性を向上するため、脂環式構造（特許文献4、5）や電子吸引基のヘキサフルオロプロピル基やスルホニル基をもつフェノール性水酸基含有ジアミン（特許文献6、7）を用いることで、高感度化を行ったポリアミド酸樹脂が検討されている。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平4-204945号公報

【特許文献2】特開2007-183388号公報

【特許文献3】特開昭56-027140号公報

【特許文献4】国際公開第2000/73853号

【特許文献5】特開2010-196041号公報

20

【特許文献6】特開2005-352004号公報

【特許文献7】特開2007-94011号公報

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0008】

しかしながら、フェノール性水酸基を多く有するポリアミド酸エステルやポリイミド材料については、硬化後にフェノール性水酸基が残存することで、耐熱性が悪化する問題があった。また、塗膜を熱的に脱水閉環させ、硬化後にはフェノール性水酸基が残らないポリベンゾオキサゾール前駆体については、熱的に脱水閉環させるためには、通常300以上の高温加熱処理が必要となるため、低温での加熱処理では、さらに耐熱性に劣る問題があった。

30

【0009】

そこで、本発明は、上記従来技術の課題に鑑み、感光性樹脂組成物に用いた場合に高い感度および耐熱性を有する樹脂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】

【0010】

上記課題を解決するため鋭意検討を行った結果、本発明を見出すに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂である。

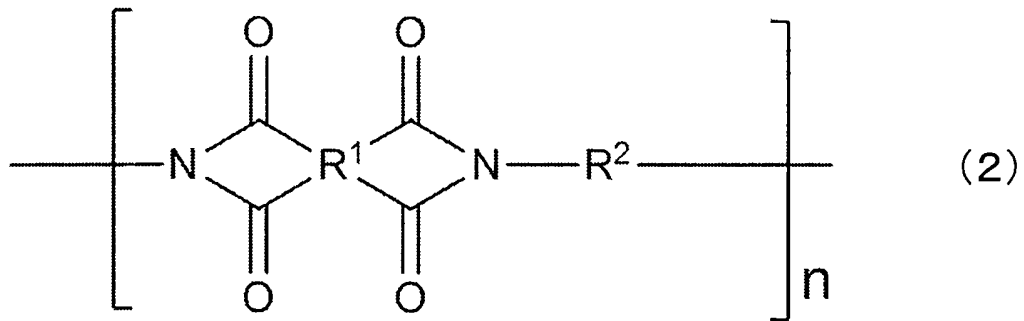
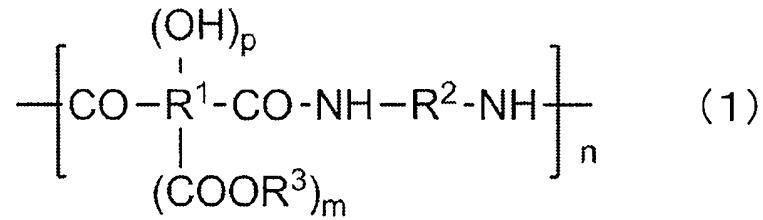
40

【0012】

式中、 R^1 は炭素数2~30の2価~8価の有機基である。 R^2 は水酸基を有さずスルホニル基を有する有機基を含む。 R^3 は同じでも異なってもよく水素原子、または炭素数1~20の有機基のいずれかを示す。 n は10から100000の範囲、 m は0~2の整数、 p は0~4の整数を示す。

【0013】

【化 1】



10

【0014】

また、本発明は、下記一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂であって、 R^2 が一般式(3)で表される有機基および一般式(4)で表される有機基を含む樹脂である。

20

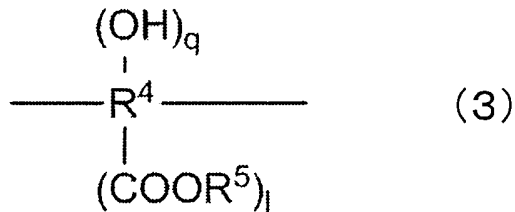
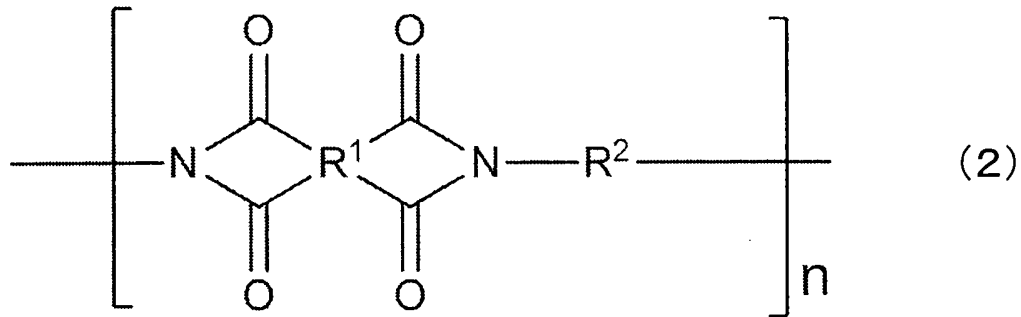
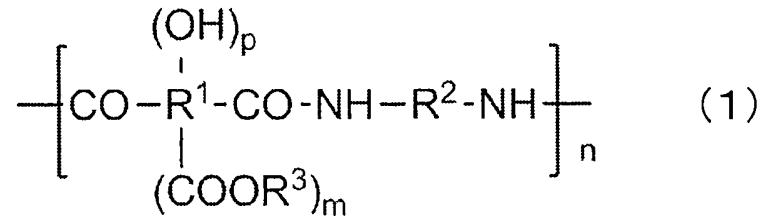
【0015】

式中 R^1 は炭素数2~30の2価~8価の有機基であり、 R^2 は一般式(3)で表される有機基および一般式(4)で表される有機基を含む。 R^3 、 R^5 は同じでも異なってもよく水素原子、または炭素数1~20の有機基のいずれかを示す。 R^4 は炭素数2~20より選ばれる3価~8価の有機基(スルホニル基を有する構造を除く)を示し、 R^6 は炭素数2~30より選ばれる水酸基を有さずスルホニル基および芳香族環を有する2価~8価の有機基を示す。 n は10から100000の範囲、 m 、 l は0~2の整数、 p は0~4の整数、 q は1~4の整数を示す。ただし $p+q > 1$ である。

30

【0016】

【化2】



【0017】

また、本発明は、(a)一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂、(b)光酸発生剤、(c)熱架橋剤、および(d)溶剤を含有し、ポジ型の感光性を有することを特徴とする感光性樹脂組成物である。

【0018】

また、本発明は、本発明の感光性樹脂組成物を用いるパターン硬化膜の製造方法であって、前記感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布、乾燥し、感光性樹脂膜を得る工程、前記工程により得られた感光性樹脂膜を露光する工程、前記露光する工程を経た感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像しパターン樹脂膜を得る工程、および前記工程により得られたパターン樹脂膜を加熱処理する工程、を含むパターン硬化膜の製造方法である。また、本発明は、本発明のパターン硬化膜の製造方法により得られる層間絶縁膜である。また、本発明は、本発明のパターン硬化膜の製造方法により得られる表面保護膜である。また、本発明は、本発明の層間絶縁膜または表面保護膜を有する電子部品である。

【発明の効果】

【0019】

本発明によれば、感光性樹脂組成物に用いた場合に高い感度・耐熱性を有する樹脂を得ることができる。

10

20

30

40

50

【図面の簡単な説明】

【0020】

【図1】本発明の実施例を示す半導体装置のパッド部の断面図である。

【図2】本発明の実施例を示す半導体装置の製造工程断面図である。

【発明を実施するための形態】

【0021】

本発明の(a)一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂とは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものである。好ましくは、ポリイミド前駆体のポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリベンゾオキサゾール前駆体のポリヒドロキシアミドとポリアミドの共重合体が挙げられる。また、本発明の(a)一般式(2)で表される構造を主成分とする樹脂とは、加熱により閉環したポリイミドであるか、樹脂の一部が加熱により閉環しイミド化したポリイミド前駆体であるか、ポリイミドとポリベンゾオキサゾール前駆体またはポリアミドとの共重合体である。ここでいう主成分とは、一般式(1)または(2)で表される構造が、樹脂全体の50モル%以上であることをいう。

10

【0022】

式中 R^1 は炭素数2~30の2価~8価の有機基であり、 R^2 は水酸基を有さずスルホニル基を有する有機基を含む。

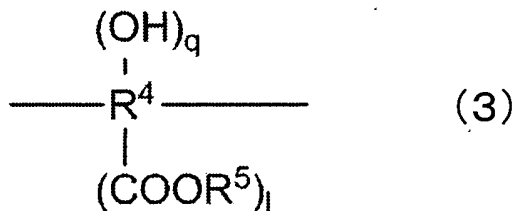
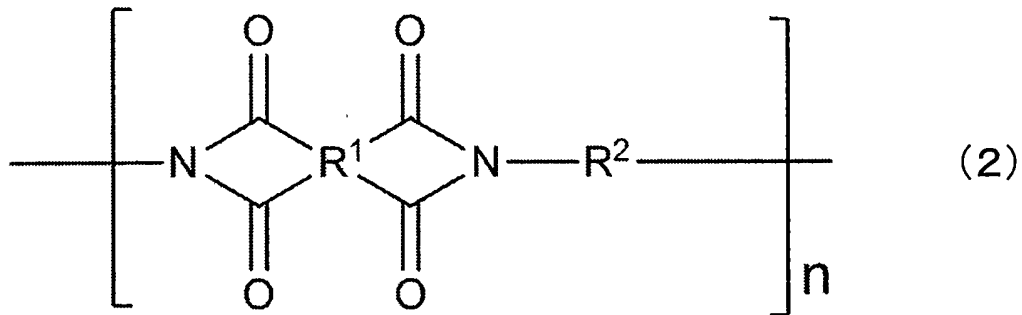
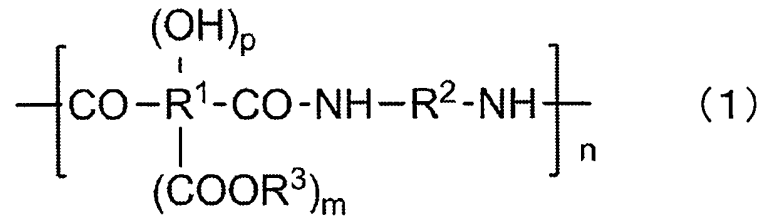
【0023】

また、本発明は一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂であって、 R^2 は一般式(3)で表される有機基および一般式(4)で表される有機基を含む。 R^1 は炭素数2~30の2価~8価の有機基であり、 R^3 、 R^5 は同じでも異なってもよく水素原子、または炭素数1から20の有機基のいずれかを示す。 R^4 は炭素数2~20より選ばれる3価~8価の有機基(スルホニル基を有する構造を除く)を示し、 R^6 は炭素数2~30より選ばれる水酸基を有さずスルホニル基および芳香族環を有する2価~8価の有機基を示す。 n は10から100000の範囲、 m 、 l は0~2の整数、 p は0~4の整数、 q は1~4の整数を示す。ただし $p+q > 1$ である。

20

【0024】

【化3】



【0025】

一般式(1)および(2)において、 R^2 は一般式(3)で表される有機基および一般式(4)で表される有機基を含み、ジアミンの構造成分を表している。

【0026】

一般式(3)で表される有機基は、水酸基を含有し、フェノール性水酸基を含有する。フェノール性水酸基を含有すると、アルカリ現像液への適度な溶解性が得られ、感光剤との相互作用に寄与するため、残膜率の向上、高感度化が可能な樹脂膜を得ることができるため好ましい。

【0027】

ただし、フェノール性水酸基は、耐熱性が劣化する可能性がある。 R^2 が一般式(3)で表される有機基と一般式(4)で表される有機基の両方を含むことにより、樹脂全体としてフェノール性水酸基を減量することが可能となる。これより、一般式(1)または一般式(2)で表される構造を主成分とする樹脂であるポリイミド前駆体やポリイミドは、一般式(3)で表される有機基のフェノール性水酸基と、一般式(4)で表される有機基のスルホニル基を有する。その結果、樹脂組成物の高感度化を得ながら、かつその樹脂組成物により得られた硬化膜の耐熱性を向上させることが可能となる。硬化後にはフェノール性水酸基が残らないポリベンゾオキサゾール前駆体については、熱的に脱水閉環させる

10

20

30

40

50

ためには、通常300以上の高温加熱処理が必要となる。そのため、250の低温での加熱処理を行うだけでは一部未閉環の構造が残り、硬化膜の耐熱性としては不十分である。そこで、フェノール性水酸基を含まないポリアミドと共重合することで、耐熱性の向上が可能となり、高温加熱処理と同様の効果を得られる。

【0028】

前記一般式(4)で表される有機基は、フェノール性水酸基を有さずスルホニル基および芳香族環を有する。前記一般式(4)で表される有機基が、例えばトリフルオロメチル基のような疎水性の有機基や電子吸引性の低い遊離基を含む場合、現像時の溶解性が悪化し、感度の悪化やパターン残渣が発生する。スルホニル基は高い電子吸引性と親水性を持つことから、隣接部にフェノール性水酸基を含有する場合はその酸性度が上がり、溶解性が著しく大きくなるため、現像時に膜が溶出する問題が起きる。しかし、本発明の一般式(4)で表される有機基のような、フェノール性水酸基を持たないスルホニル基の遊離基を導入する場合、適切な溶解性が得られるため残膜率の良好な高感度化を達成できる材料となる。

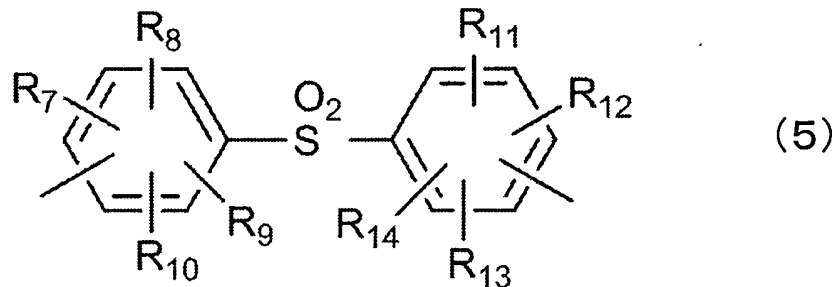
10

【0029】

前記一般式(4)で表されるスルホニル基を含む有機基については、 R^6 が下記一般式(5)で表される有機基を含むことが好ましい。

【0030】

【化4】



20

【0031】

$R^7 \sim R^{14}$ は、水酸基を有さず、各々独立に水素原子、ハロゲン原子または炭素数1~30の1価の有機基を示す。

30

【0032】

また、前記一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂において、 R^2 は一般式(3)で表される有機基と一般式(4)で表される有機基のモル比が9:1~5:5の比率であることが好ましく、8:2~5:5であることがさらに好ましい。この比率の範囲では、フェノール性水酸基と、一般式(4)で表される有機基のスルホニル基が両立できるため、樹脂組成物の高感度化を得ながら、かつその樹脂組成物により得られた硬化膜の耐熱性を向上することが可能となる。

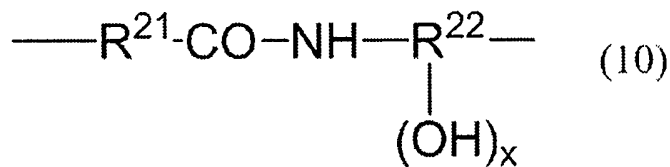
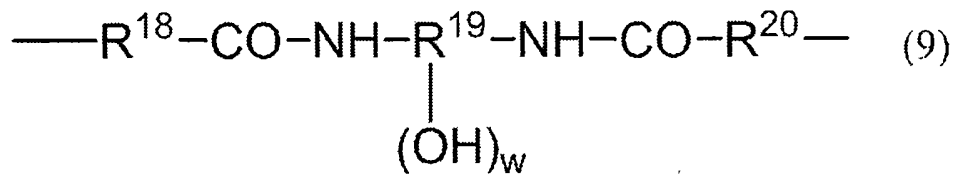
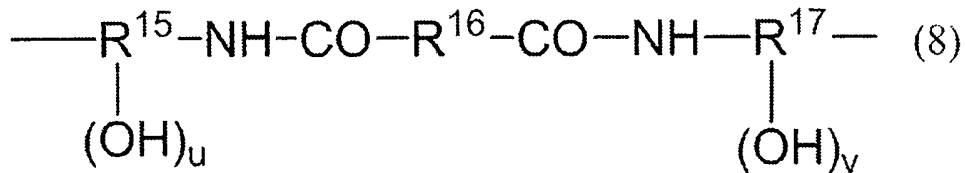
【0033】

一般式(3)の $R^4(COOR^5)_1(OH)_q$ の具体例としては、ビス(アミノ-ヒドロキシ-フェニル)ヘキサフルオロプロパン、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシ-ジアミノ-ピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジン、ジアミノ安息香酸、ジアミノテレフタル酸ビス(アミノ-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(アミノ-ヒドロキシフェニル)メチレン、ビス(アミノ-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(アミノ-ヒドロキシ)ピフェニル、ビス(アミノ-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の残基、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およびハロゲン原子などで置換した化合物の残基、並びに一般式(8)~(10)のいずれかで示される構造を挙げることができる。

40

【0034】

【化5】



【0035】

(一般式(8)の R^{15} および R^{17} は同じでも異なってもよく、炭素数2~20の3価~4価の有機基を示し、 R^{16} は炭素数2~30の2価の有機基を示す。 u および v は1または2を示す。一般式(9)の R^{18} および R^{20} は同じでも異なってもよく、炭素数2~20の2価の有機基を示し、 R^{19} は、炭素数3~20の3価~6価の有機基を示す。 w は1~4までの整数を示す。一般式(10)の R^{21} は炭素数2~20の2価の有機基を示し、 R^{22} は、炭素数3~20の3価~6価の有機基を示す。 x は1~4

までの整数を示す。) 一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂において、 R^2 は一般式(3)で表される有機基を2種類以上有することが好ましい。特に、そのうちの1種類が一般式(8)~(10)のいずれかで示される構造のものを含むことが、感度の向上効果を得られるため、より好ましい。一般式(3)で表される有機基を2種類以上有することで、塗布膜中の表面と内部で溶解性の偏りが生じる。この際に、塗布膜の表面に難溶化層が形成するため、未露光部と露光部の溶解コントラストが向上し、感度が向上する。

【0036】

一般式(8)において、 R^{15} および R^{17} は炭素数2~20の3価~4価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性の点から芳香族環を有したものが好ましい。 $-R^{15}(\text{OH})_u-$ および $-R^{17}(\text{OH})_v-$ の例として、具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などが挙げられる。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。 R^{16} は炭素数2~30より選ばれる2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性の点から芳香族を有した2価の基が好ましい。このような例としては、フェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、などが挙げられるが、これ以外

にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。

【0037】

一般式(9)において、 R^{18} および R^{20} は炭素数2~20の2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性より芳香族を有した2価の基が好ましい。くこのような例としては、フェニル基、ピフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などが挙げられるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。 R^{19} は、炭素数3~20の3価~6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。 $-R^{19}(OH)_w-$ の例として、具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などの基が挙げられる。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

10

【0038】

一般式(10)において R^{21} は炭素数2~20の2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性から芳香族を有した2価の基が好ましい。このような例としてはフェニル基、ピフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、などの基が挙げられる。これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。 R^{22} は炭素数3~20の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。 $-R^{22}(OH)_x-$ の例として、具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などが挙げられる。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

20

【0039】

また一般式(8)の u および v は1または2を示し、一般式(9)の w 、一般式(10)の x は1~4までの整数を示す。

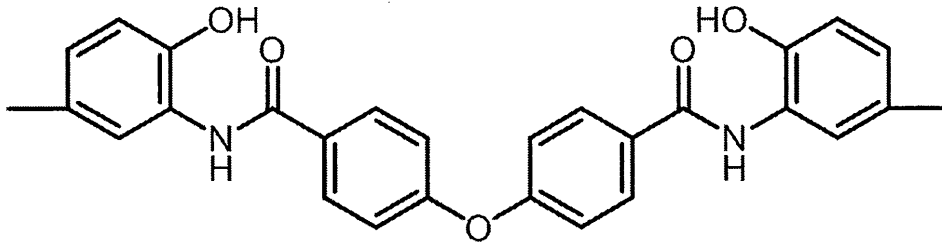
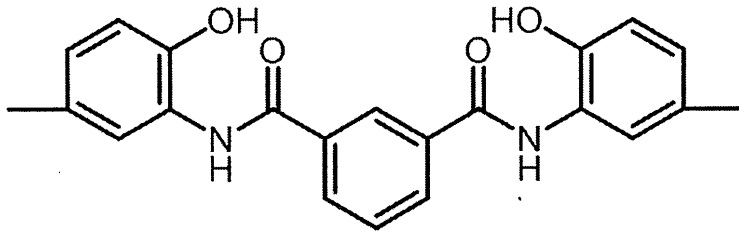
30

【0040】

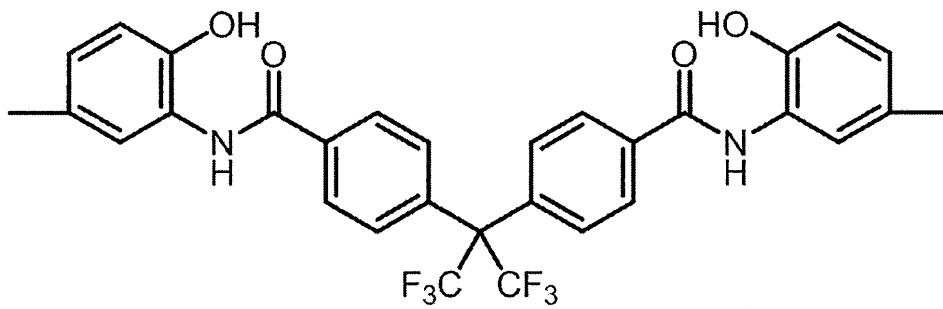
一般式(8)で表される構造の中で、好ましい構造を例示すると下記に示したような構造が挙げられるが、これらに限定されない。

【0041】

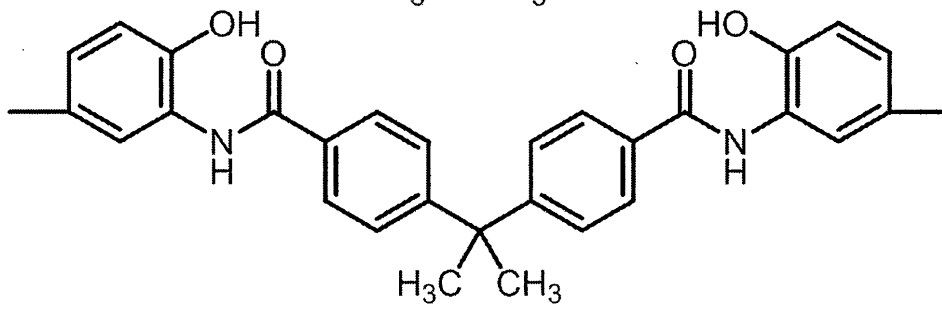
【化6】



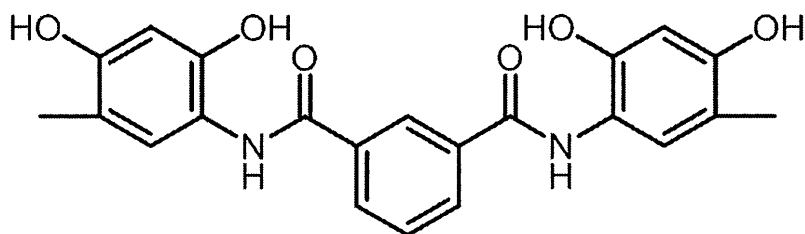
10



20



30



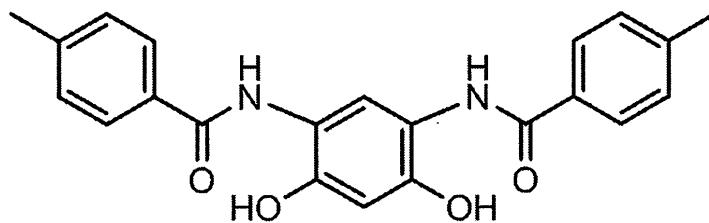
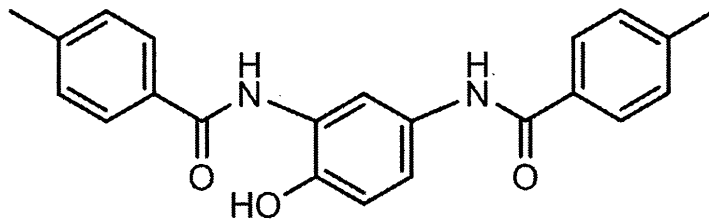
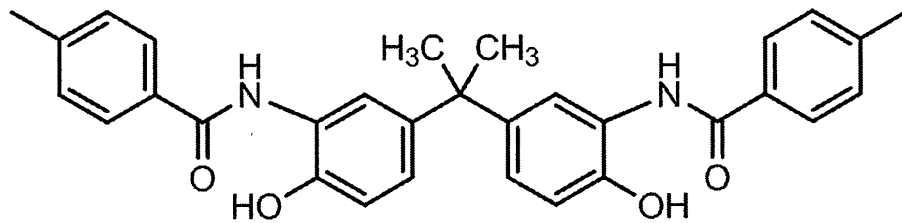
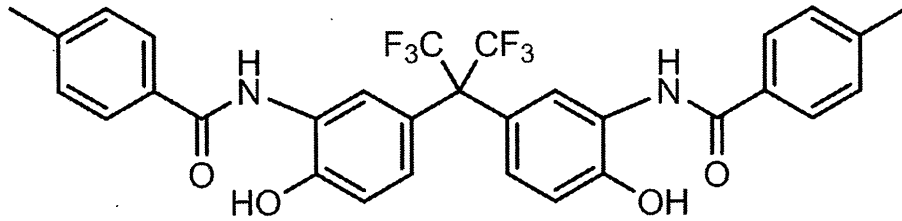
40

【0042】

また、一般式(9)で表される構造の中で、好ましい構造を例示すると下記に示したような構造が挙げられるが、これらに限定されない。

【0043】

【化7】

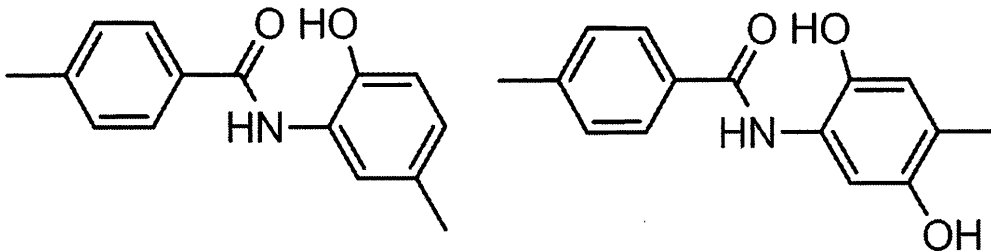


【0044】

一般式(10)で表される構造の中で、好ましい構造を例示すると下記に示したような構造が挙げられるが、これらに限定されない。

【0045】

【化8】



【0046】

一般式(1)中、 R^1 は炭素数2~30の2価~8価の有機基を示し、酸の構造成分を表している。 R^1 が2価となる酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、シクロブタンジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、マロン酸、ジメチルマロン酸、エチルマロン酸、イソプロピルマロン酸、ジ-n-ブチルマロン酸、スクシン酸、テトラフルオロスクシン酸、メチルスクシン酸、2,2-ジメチルスクシン酸、2,3-ジメチル

10

20

30

40

50

スクシン酸、ジメチルメチルスクシン酸、グルタル酸、ヘキサフルオログルタル酸、2-メチルグルタル酸、3-メチルグルタル酸、2,2-ジメチルグルタル酸、3,3-ジメチルグルタル酸、3-エチル-3-メチルグルタル酸、アジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、3-メチルアジピン酸、オクタフルオロアジピン酸、ピメリン酸、2,2,6,6-テトラメチルピメリン酸、スベリン酸、ドデカフルオロスベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ヘキサデカフルオロセバシン酸、1,9-ノナン二酸、ドデカン二酸、トリデカン二酸、テトラデカン二酸、ペンタデカン二酸、ヘキサデカン二酸、ヘプタデカン二酸、オクタデカン二酸、ノナデカン二酸、エイコサン二酸、ヘンエイコサン二酸、ドコサン二酸、トリコサン二酸、テトラコサン二酸、ペンタコサン二酸、ヘキサコサン二酸、ヘプタコサン二酸、オクタコサン二酸、ノナコサン二酸、トリアコンタン二酸、ヘントリアコンタン二酸、ドトリアコンタン二酸、ジグリコール酸などの脂肪族ジカルボン酸が挙げられる。さらに、トリメリット酸、トリメシン酸などのトリカルボン酸、およびこれらの芳香族環や炭化水素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されているものや、S、SO、SO₂、NH、NCH₃、N(CH₂CH₃)、N(CH₂CH₂CH₃)、N(CH(CH₃)₂)、COO、CONH、OCNH、またはNHCONHなどの結合を含んでいるものを由来とする構造である。

【0047】

R¹が3価となる酸としては、トリメリット酸、トリメシン酸などのトリカルボン酸が挙げられる。

【0048】

R¹が4価となる酸としてはピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-テトラメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,4,5-シクロヘキサントテトラカルボン酸、3,4-ジカルボキシ-1,2,3,4-テトラヒドロ-1-ナフタレンコハク酸、5-(2,5-ジオキソテトラヒドロフリル)-3-メチル-3-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシ-2-シクロペンタン酢酸、ピシクロ[2.2.2]オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸、2,3,4,5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸、3,5,6-トリカルボキシ-2-ノルボルナン酢酸、1,3,3a,4,5,9b-ヘキサヒドロ-5(テトラヒドロ-2,5-ジオキソ-3-フラニル)ナフト[1,2-c]フラン-1,3-ジオン、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸、2,3,5,6-ピリジントテトラカルボン酸、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸や、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンあるいはこれらの化合物の芳香族環をアルキル基や水酸基、ハロゲン原子で置換した化合物、およびアミド基を有するテトラカルボン酸を挙げることができる。

【0049】

また、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシトリメリット酸などの水酸基を有する酸も用いることができる。またこれら酸成分は単独または2種以上混合しても構わない。

【0050】

一般式(2)中、R¹は炭素数2~30の4価~8価の有機基を示し、酸の構造成分を表している。R¹が4価となる酸としてはピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ピフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、1,2-ジメチル-1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボ

10

20

30

40

50

ン酸、1, 2, 3, 4 - テトラメチル - 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロ - 1 - ナフタレンコハク酸、5 - (2, 5 - ジオキソテトラヒドロフリル) - 3 - メチル - 3 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、2, 3, 5 - トリカルボキシ - 2 - シクロペンタン酢酸、ビスクロ[2.2.2] オクト - 7 - エン - 2, 3, 5, 6 - テトラカルボン酸、2, 3, 4, 5 - テトラヒドロフランテトラカルボン酸、3, 5, 6 - トリカルボキシ - 2 - ノルボルナン酢酸、1, 3, 3a, 4, 5, 9b - ヘキサヒドロ - 5 (テトラヒドロ - 2, 5 - ジオキソ - 3 - フラニル) ナフト[1, 2 - c] フラン - 1, 3 - ジオン、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) プロパン、2, 2 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル) プロパン、1, 1 - ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル) エタン、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) メタン、ビス(2, 3 - ジカルボキシフェニル) メタン、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸、2, 3, 5, 6 - ピリジントテトラカルボン酸、3, 4, 9, 10 - ペリレンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸や、ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) エーテル、2, 2 - ビス(3, 4 - ジカルボキシフェニル) ヘキサフルオロプロパンあるいはこれらの化合物の芳香族環をアルキル基や水酸基、ハロゲン原子で置換した化合物、およびアミド基を有するテトラカルボン酸を挙げることができる。また、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシトリメリット酸などの水酸基を有する酸も用いることができる。またこれら酸成分は単独または2種以上混合しても構わない。

10

20

【0051】

一般式(1)および(3)の R^3 および R^5 は同じでも異なっていてもよく、水素原子、炭素数1~20の有機基のいずれかを示している。得られる感光性樹脂溶液の溶液安定性からは R^3 および R^5 は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液への溶解性の点からは水素原子が好ましい。本発明においては、水素原子とアルキル基を混在させることができる。この R^3 、 R^5 の水素原子と有機基の量を調整することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度を変化させることができるので、この調整により適度な溶解速度を有した感光性樹脂組成物を得ることができる。好ましい範囲は、 R^3 、 R^5 の各々10%~90%が水素原子である。また、 R^3 、 R^5 の炭素数が20を超えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる傾向がある。以上より R^3 、 R^5 は、炭素数1~16までの炭化水素基を少なくとも1

30

【0052】

また一般式(1)の m および一般式(3)の l はカルボキシル基の数を示しており、0~2の整数を示している。より好ましくは1または2である。一般式(1)の p は0~4の整数を示し、 q は1~4の整数を示し、 $p+q>1$ である。一般式(1)および(2)の n は本発明のポリマーの構造単位の繰り返し数を示しており、10~100000の範囲である。 n が10未満であると、ポリマーのアルカリ現像液への溶解性が大きくなり過ぎ、露光部と未露光部のコントラストが得られず所望のパターンが形成できない場合がある。

40

【0053】

一方、 n が100000より大きいと、ポリマーのアルカリ現像液への溶解性が小さくなり過ぎ、露光部が溶解せず、所望のパターンが形成できない。このように、ポリマーのアルカリ現像液への溶解性の面、伸度向上の面から、 n は10~100000の範囲が好ましいが、より好ましくは20~1000の範囲、最も好ましくは20~100の範囲である。

【0054】

一般式(1)および(2)の n はゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)や光散乱法、X線小角散乱法などで重量平均分子量(M_w)を測定することで容易に算出できる。繰り返し単位の分子量を M 、ポリマーの重量平均分子量を M_w とすると、 $n = M_w / M$ である。

50

【 0 0 5 5 】

また、一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂は、モノアミン、酸無水物、酸クロリド、モノカルボン酸などの末端封止剤により末端を封止してもよい。樹脂の末端を水酸基、カルボキシル基、スルホン酸基、チオール基、ビニル基、エチニル基またはアリル基を有する末端封止剤により封止することで、樹脂のアルカリ水溶液に対する溶解速度を好ましい範囲に容易に調整することができる。末端封止剤は、樹脂の全アミン成分に対して0.1モル%~60モル%使用することが好ましく、より好ましくは5モル%~50モル%である。

【 0 0 5 6 】

ポリマー中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ポリマーを酸性溶液に溶解し、ポリマーの構成単位であるアミン成分と酸無水成分に分解し、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、末端封止剤を容易に検出できる。その他に、末端封止剤が導入されたポリマー成分を直接、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スペクトル測定でも、容易に検出可能である。

【 0 0 5 7 】

また、本発明の一般式(1)または(2)で表される構造を主成分とする樹脂は、耐熱性を低下させない範囲で、脂肪族の基を含む構造と共重合してもよい。

【 0 0 5 8 】

脂肪族ジアミンとしては、エチレンジアミン、1,3-ジアミノプロパン、2-メチル-1,3-プロパンジアミン、1,4-ジアミノブタン、1,5-ジアミノペンタン、2-メチル-1,5-ジアミノペンタン、1,6-ジアミノヘキサン、1,7-ジアミノヘプタン、1,8-ジアミノオクタン、1,9-ジアミノノン、1,10-ジアミノデカン、1,11-ジアミノウンデカン、1,12-ジアミノドデカン、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,3-シクロヘキサンジアミン、1,4-シクロヘキサンジアミン、1,2-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1,4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2-メチルシクロヘキシルアミン)、1,2-ビス(2-アミノエトキシ)エタン、THF-100、THF-140、THF-170、RE-600、RE-900、RE-2000、RP-405、RP-409、RP-2005、RP-2009、RT-1000、HE-1000、HT-1100、HT-1700-KH-511、ジェファーミンED-600、ジェファーミンED-900、ジェファーミンED-2003、ジェファーミンEDR-148、ジェファーミンEDR-176、ポリオキシプロピレンジアミンのD-200、D-400、D-2000、D-4000(以上商品名、HUNTSMAN(株)製)などを挙げるができる。中でも、直鎖脂肪族アルキルジアミンを用いた場合は、柔軟性が付与されるため破断点伸度が向上し、また弾性率が低下することでウエハの反りが抑制されるため好ましい。これらの特性は、多層や厚膜において有効な特性である。導入する際は、全ジアミン残基中脂肪族アルキルジアミンに由来する残基が10モル%以上であることが好ましく、耐熱性の観点からは50モル%以下であることが好ましい。

【 0 0 5 9 】

さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で一般式(1)または(2)で表される構造と、シロキサン構造を有する脂肪族の基を含む構造と共重合してもよい。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1~10モル%共重合したものなどがあげられる。

【 0 0 6 0 】

一般式(1)で表される構造を主成分とする樹脂は、次のいずれかの方法により合成される。ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルの場合、例えば、低温中でテトラカルボン酸二無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸二無水物とアルコー

10

20

30

40

50

ルとによりジエステルを得、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸 2 無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などがある。

【 0 0 6 1 】

ポリアミド酸と類似の耐熱性高分子前駆体としてポリヒドロキシアミドをポリアミド酸の代わりに使用することも出来る。ポリヒドロキシアミドの場合、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させる製造方法によって得ることが出来る。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド (D C C) のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法やピリジンなどの 3 級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下する方法などがある。

10

【 0 0 6 2 】

一般式 (2) で表される構造を主成分とする樹脂は、閉環したポリイミド構造を含むため、上記のポリイミド前駆体を得た後に、公知のイミド化反応させる方法を利用して合成することができる。

一般式 (1) または (2) で表される構造を主成分とする樹脂は、上記の方法で重合させた後、多量の水やメタノール / 水の混合液などに投入し、沈殿させて濾別乾燥し、単離する事が望ましい。この沈殿操作によって未反応のモノマーや、2 量体や 3 量体などのオリゴマー成分が除去され、熱硬化後の膜特性が向上する。

【 0 0 6 3 】

本発明の感光性樹脂組成物は、一般式 (1) または (2) で表される構造を主成分とする樹脂以外の他のアルカリ可溶性樹脂を含有してもよい。具体的には、ポリアミド、アクリル酸を共重合したアクリルポリマー、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、シロキサン樹脂、ポリヒドロキシスチレン樹脂、またそれらにメチロール基、アルコキシメチル基やエポキシ基、アクリル基などの架橋基を導入した樹脂、それらの共重合ポリマーなどが挙げられる。このような樹脂は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、コリン、トリエチルアミン、ジメチルアミノピリジン、モノエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウムなどのアルカリの水溶液に溶解するものである。これらのアルカリ可溶性樹脂を含有することにより、硬化膜の密着性や優れた感度を保ちながら、各アルカリ可溶性樹脂の特性を付与することができる。本発明の感光性樹脂組成物に含まれる樹脂のうち、一般式 (1) または (2) で表される構造を主成分とする樹脂が 3 0 重量 % 以上であることが好ましい。

20

30

【 0 0 6 4 】

本発明の感光性樹脂組成物は、(b) 感光剤としてキノンジアジド化合物を用いる。キノンジアジド化合物は、ポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドの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や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、官能基全体の 5 0 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。5 0 モル % 未満であるとアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり過ぎ、未露光部とのコントラストが得られず、所望のパターンを得られない可能性がある。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 (3 6 5 n m)、h 線 (4 0 5 n m)、g 線 (4 3 6 n m) 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。

40

【 0 0 6 5 】

ポリヒドロキシ化合物は、B i s - Z、B i s P - E Z、T e k P - 4 H B P A、T r i s P - H A P、T r i s P - P A、T r i s P - S A、T r i s O C R - P A、B i s O C H P - Z、B i s P - M Z、B i s P - P Z、B i s P - I P Z、B i s O C P - I P Z、B i s P - C P、B i s R S - 2 P、B i s R S - 3 P、B i s P - O C H P、メ

50

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 (以上、商品名、本州化学工業(株)製)、BIR - OC、BIP - PC、BIR - PC、BIR - PTBP、BIR - PCHP、BIP - BIOCF、4PC、BIR - BIPC - F、TEP - BIP - A、46DMOC、46DMOEP、TM - BIP - A (以上、商品名、旭有機材工業(株)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(株)製)などが挙げられるが、これらに限定されない。

10

【0066】

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。

【0067】

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。

20

【0068】

本発明においてキノンジアジドは、5 - ナフトキノンジアジドスルホニル基、4 - ナフトキノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。4 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を持っており、i線露光に適している。5 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収を持っており、g線露光に適している。本発明においては、露光する波長によって4 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、5 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に4 - ナフトキノンジアジドスルホニル基、5 - ナフトキノンジアジドスルホニル基を併用した、ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を得ることもできるし、4 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を混合して使用することもできる。

30

【0069】

また、キノンジアジド化合物の分子量は300 ~ 1500が好ましい。分子量が1500以下であれば、パターン形成後の熱処理においてキノンジアジド化合物が十分に熱分解し、耐熱性、機械特性、接着性に優れた硬化膜を得ることができる。さらに好ましくは、350 ~ 1200である。

40

【0070】

また、(b)キノンジアジド化合物の含有量は、(a)成分の樹脂100重量部に対して、好ましくは1重量部以上80重量部以下であり、さらに好ましくは3重量部以上60重量部以下の範囲である。

【0071】

本発明で用いるキノンジアジド化合物は特定のフェノール化合物から、次の方法により合成される。例えば5 - ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドとフェノール化合物をトリエチルアミン存在下で反応させる方法などがある。フェノール化合物の合成方法は、酸触媒下で、(ヒドロキシフェニル)スチレン誘導体を多価フェノール化合物と反応させる方法などがある。

50

【 0 0 7 2 】

本発明の感光性樹脂組成物は、(c)熱架橋剤を含有する。本発明においては、(c)成分としてアルコキシメチル基含有化合物を使用することが好ましい。このような化合物を含有することで、キュア時の残膜率が向上し、良好なパターン形状が得られる。また、(c)成分のような熱架橋性を奏する化合物を含有することで得られる感光性樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解する。そのために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像ができ、加えて、キュア後の収縮率が少なくなる。

【 0 0 7 3 】

さらに、本発明における(c)成分のアルコキシメチル基含有化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物とN(C=O)Nで表される尿素系有機基を含有する化合物の両方を有することが好ましい。フェノール性水酸基を有する化合物により、アルコキシメチル基の架橋性が向上し、低温での加熱硬化が可能となる。また、尿素系有機基を含有する化合物は加熱処理後にフェノール性水酸基が存在しないため、高い耐熱性を有することが可能となる。これらの両方の化合物を含有することで、低温硬化後にも、高い耐熱性をもつ感光性樹脂組成物となる。

10

【 0 0 7 4 】

また、アルコキシメチル基含有化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と尿素系有機基を含有する化合物の両方を有する場合、塗布膜中の表面と内部で溶解性の偏りが生じる。この際に、塗布膜に表面難溶化層が形成するため、未露光部と露光部の溶解コントラストが向上し、感度が向上する。

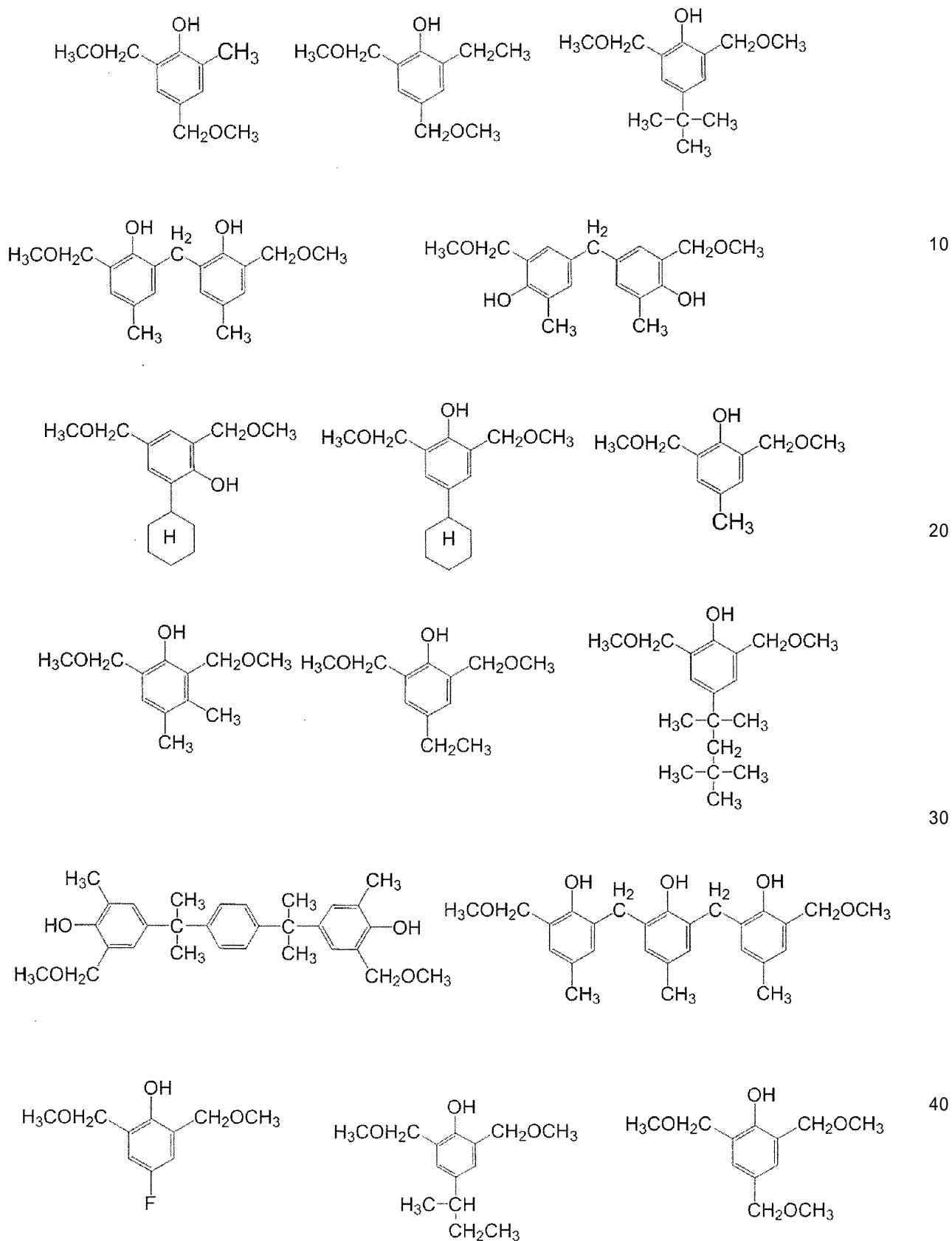
20

【 0 0 7 5 】

フェノール性水酸基を含有するアルコキシメチル基含有化合物としては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

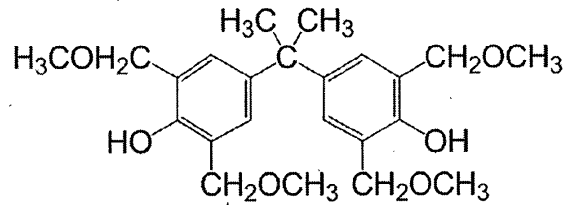
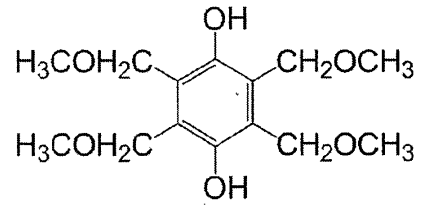
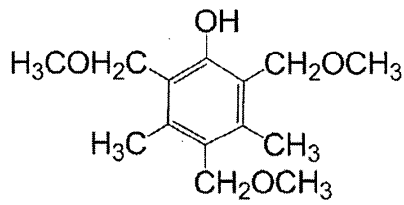
【 0 0 7 6 】

【化9】

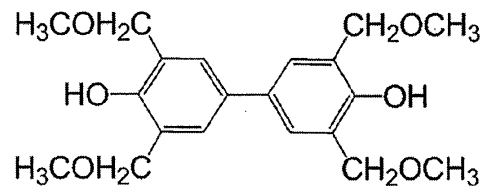
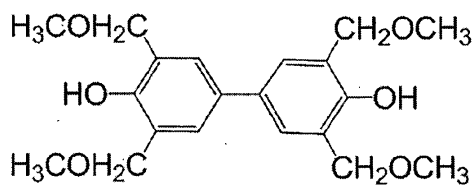


【0077】

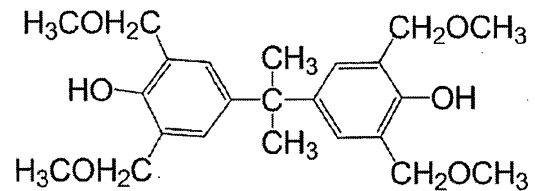
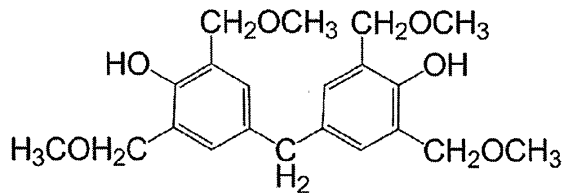
【化10】



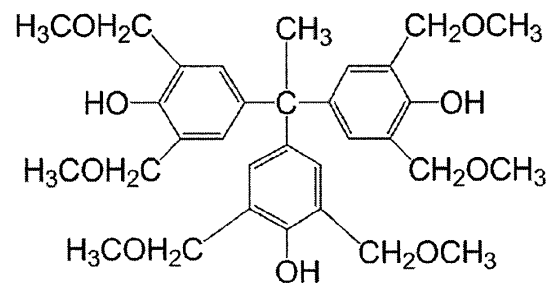
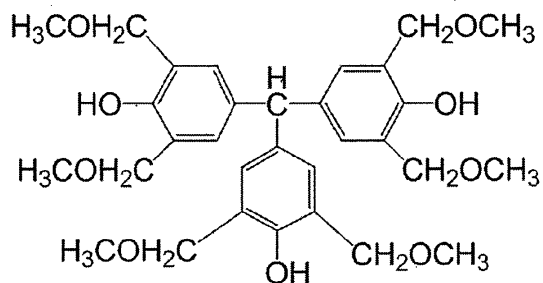
10



20



30



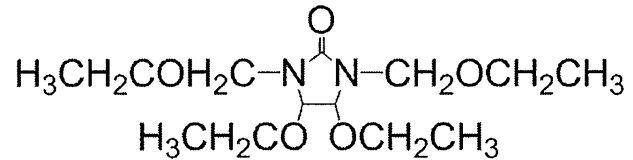
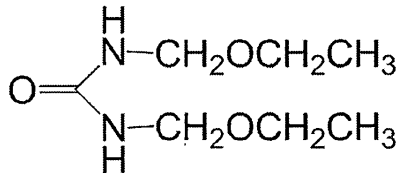
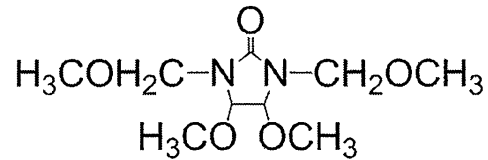
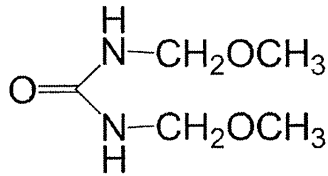
40

【0078】

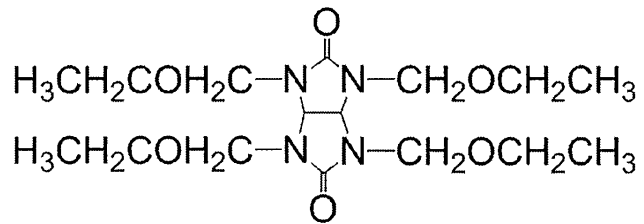
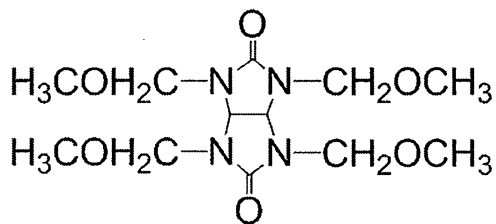
尿素系有機基を含有するアルコキシメチル基含有化合物の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

【0079】

【化 1 1】



10



20

【0080】

アルコキシメチル基含有化合物の含有量は、(a)成分の樹脂100重量部に対して、好ましくは0.5重量部以上100重量部以下であり、さらに好ましくは1重量部以上70重量部以下の範囲である。この範囲で用いた場合、樹脂との十分な架橋が起こり、露光部と未露光部の溶解コントラストが得られるため、高い耐熱性と感度を得ることが可能である。

【0081】

本発明の(d)成分として用いられる溶剤は、N-メチル-2-ピロリドン、γ-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性の非プロトン性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、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。本発明で用いられる溶媒の含有量は、(a)成分の樹脂100重量部に対して、50重量部~2000重量部が好ましく、特に100重量部~1500重量部が好ましい。

30

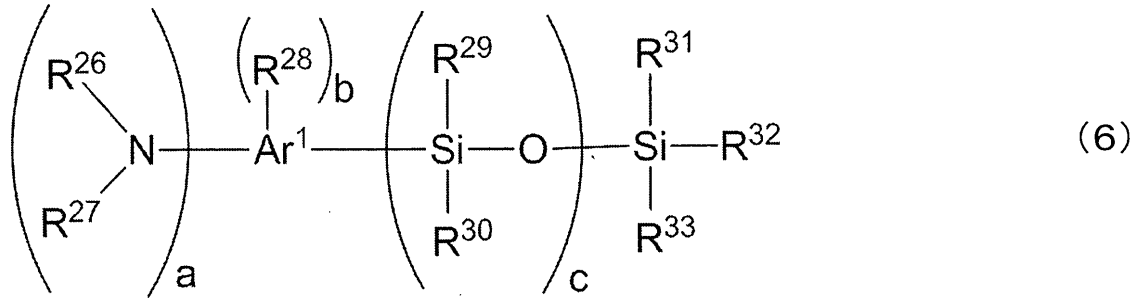
【0082】

本発明は、(a)~(d)成分以外に、下記一般式(6)または(7)で表される化合物、ビニルシラン化合物から選ばれる化合物を使用することもできる。これは基板との密着改良成分となりうる。

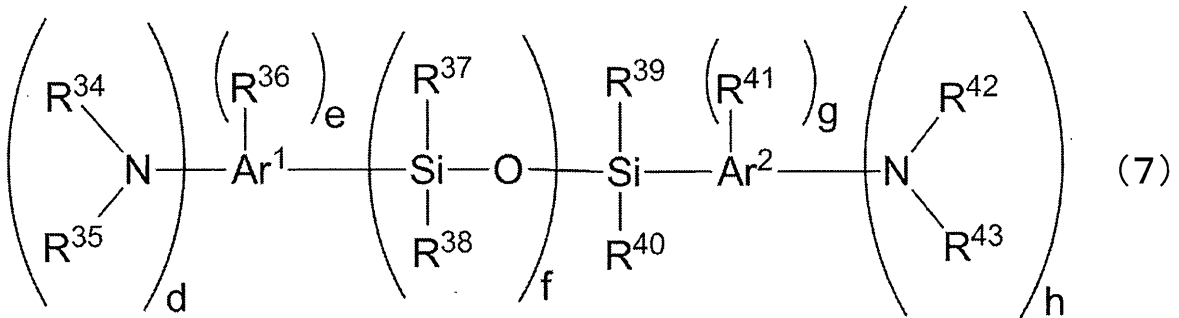
40

【0083】

【化12】



10



20

【0084】

一般式(6)および(7)の Ar^1 および Ar^2 は6個以上の炭素原子を有する芳香族環、または2個以上の炭素原子を有する芳香族複素環構造を表す。具体例としてはフェニル基、ナフタレン基、ピフェニル基、トリアジン基、ピリジン基などが挙げられるが、これらに限定されない。

一般式(6)および(7)の R^{26} 、 R^{27} 、 R^{34} 、 R^{35} 、 R^{42} 、 R^{43} はそれぞれ同じでも異なってもよく、水素原子、または炭素数1~4の有機基を表す。炭素数1~4の有機基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基などの炭化水素、アセチル基などのカルボニル基などが挙げられる。炭素数5以上になると、キュア時の膜収縮が大きくなってしまふので注意を要する。 R^{28} 、 R^{36} 、 R^{41} はそれぞれ同じでも異なってもよく炭素数1~6の有機基を表し、 R^{29} ~ R^{33} 、 R^{37} ~ R^{40} はそれぞれ同じでも異なってもよく、炭素数1~6の炭化水素基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。さらに、 R^{29} ~ R^{33} および R^{37} ~ R^{40} のうち少なくとも1つが炭素数1~6のアルコキシ基を有する。 a 、 d 、 f 、 h は1以上の整数、 b 、 c 、 e 、 g は0以上の整数を表す。 $1 \leq a+b \leq 4$ 、 $1 \leq d+e \leq 4$ 、 $1 \leq g+h \leq 4$ である。炭化水素基の具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられるがこれらに限定されない。

30

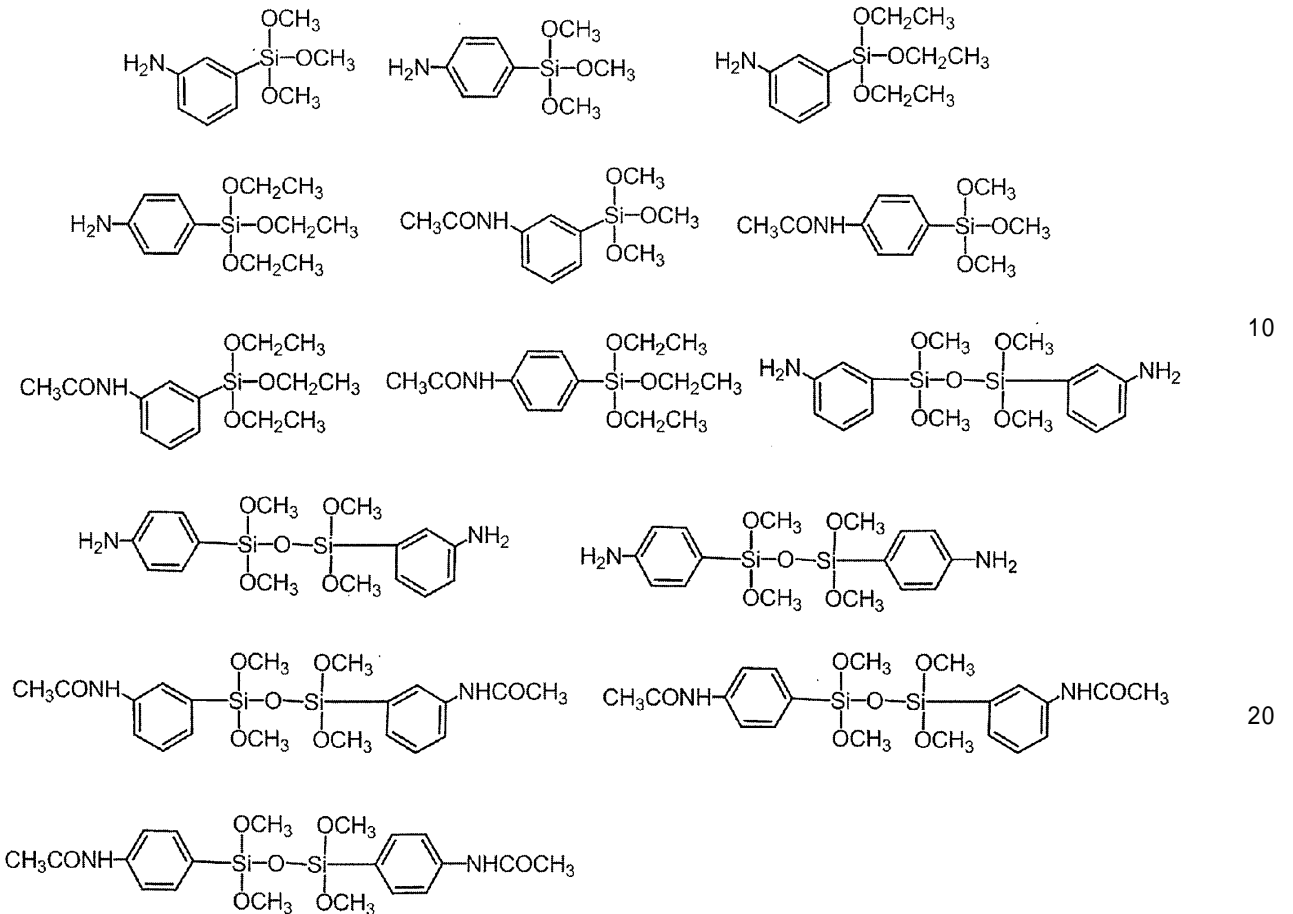
【0085】

アルコキシ基の具体例はメトキシ基、エトキシ基、 n -プロポキシ基、イソプロポキシ基、 n -ブトキシ基、イソブトキシ基などが挙げられるがこれらに限定されない。炭化水素基やアルコキシ基の炭素数が7以上になると、キュア時の膜収縮が大きくなってしまふので注意を要する。一般式(6)または(7)で表される化合物の好ましい具体例として下記の構造が挙げられるが、これらに限定されない。

40

【0086】

【化13】

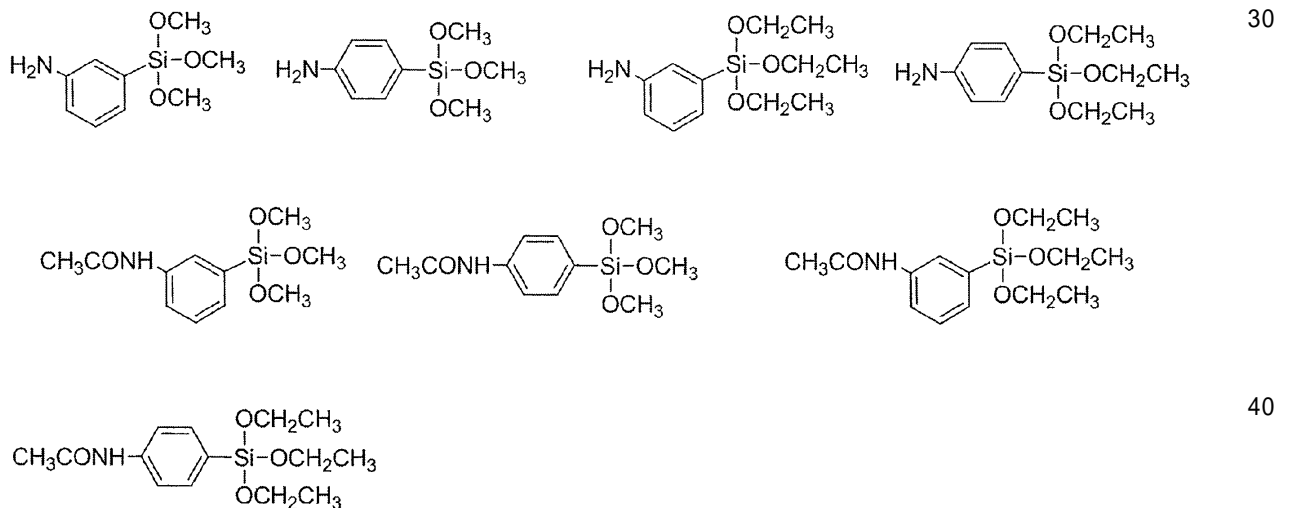


【0087】

なかでも最も好ましくは下記に示された構造である。

【0088】

【化14】



【0089】

また、ビニルシラン化合物は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリス(メトキシエトキシ)シラン等が挙げられるが、この他にも、3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p-スチリルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の炭素-炭素不飽和結合含有シラン化合物を用いることもできる。好ましくはビニルトリ

メトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられる。

【0090】

上記の一般式(6)または(7)で表される化合物、ビニルシラン化合物はそれぞれ単独で用いても併用してもよく、いずれの場合でも各種基板に対して良好な密着性を発現する。

【0091】

上記の一般式(6)または(7)で表される化合物、ビニルシラン化合物は(a)成分の樹脂100重量部に対してそれぞれ0.001重量部以上30重量部以下含有することが好ましい。この範囲内であれば、組成物の耐熱性を保ったまま十分な接着改良効果を得ることができる。より好ましくは0.005重量部以上20重量部以下、さらに好ましくは0.01重量部以上15重量部以下である。

10

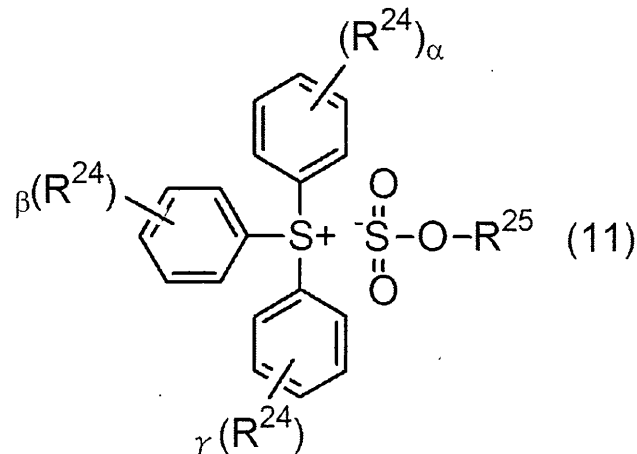
【0092】

本発明の感光性樹脂組成物には、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩から選ばれる光酸発生剤を含有することもできる。該光酸発生剤を含有させることで、露光後放置による感度低下が低減できる。本発明の感光性樹脂組成物から得られる樹脂組成物は永久膜として使用するため、リン等が残存することは環境上好ましくない。また膜の色調も考慮する必要があることから、これらの中ではスルホニウム塩が好ましく用いられる。スルホニウム塩のうち、特に好ましいものとして、一般式(11)で表されるトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。

【0093】

【化15】

20



30

【0094】

式中 R^{24} は各々同一であっても異なってもよく、水素原子または炭素数1から20までの有機基を示す。 R^{25} は炭素数1から20までの有機基を示す。、はそれぞれ0から5までの整数を示す。

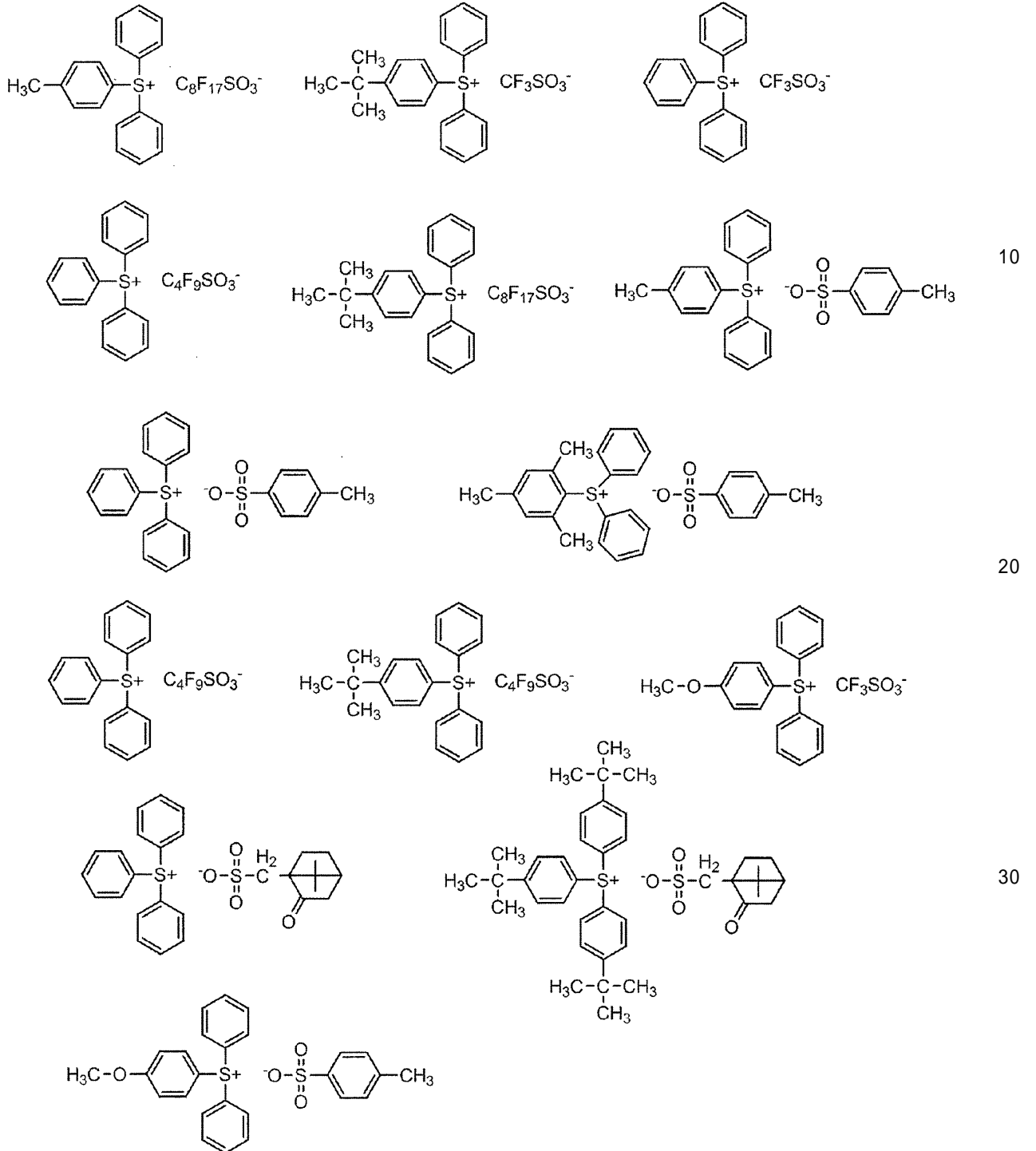
【0095】

一般式(11)で表されるトリアリールスルホニウム塩の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

40

【0096】

【化16】



【0097】

本発明において、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩から選ばれる光酸発生剤の含有量は、(a)成分の樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01重量部以上50重量部以下である。さらに好ましくは0.05重量部以上10重量部以下の範囲である。

【0098】

また、必要に応じて上記、感光性樹脂組成物の感度を向上させる目的で、フェノール性水酸基を有する化合物を添加することができる。

【0099】

このフェノール性水酸基を有する化合物は、たとえば、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTBP-Z、BisO

10

20

30

40

50

CHP - Z、BisOCR - CP、BisP - MZ、BisP - EZ、Bis26X - CP、BisP - PZ、BisP - IPZ、BisCR - IPZ、BisOCP - IPZ、BisOIPP - CP、Bis26X - IPZ、BisOTBP - CP、TekP - 4HBPA (テトラキスP - DO - BPA)、TrisP - HAP、TrisP - PA、TrisP - SA、TrisOCR - PA、BisOFP - Z、BisRS - 2P、BisPG - 26X、BisRS - 3P、BisOC - OCHP、BisPC - OCHP、Bis25X - OCHP、Bis26X - OCHP、BisOCHP - OC、Bis236T - OCHP、メチレントリス - FR - CR、BisRS - 26X、BisRS - OCHP、(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、BIR - OC、BIP - PC、BIR - PC、BIR - PTBP、BIR - PCHP、BIP - BIOC - F、4PC、BIR - BIPC - F、TEP - BIP - A (以上、商品名、旭有機材工業(株)製)が挙げられる。

10

【0100】

これらのうち、本発明で用いる好ましいフェノール性水酸基を有する化合物は、たとえば、Bis - Z、BisP - EZ、TekP - 4HBPA、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、BIP - PC、BIR - PC、BIR - PTBP、BIR - BIPC - F等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいフェノール性水酸基を有する化合物は、たとえば、Bis - Z、TekP - 4HBPA、TrisP - HAP、TrisP - PA、BisRS - 2P、BisRS - 3P、BIR - PC、BIR - PTBP、BIR - BIPC - Fである。このフェノール性水酸基を有する化合物を添加することで、得られる樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。

20

【0101】

このようなフェノール性水酸基を有する化合物の添加量は、(a)成分の樹脂100重量部に対して、好ましくは1重量部以上50重量部以下であり、さらに好ましくは3重量部以上40重量部以下の範囲である。

【0102】

また、必要に応じて上記、感光性組成物と基板との塗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、ジオキサンのエーテル類を含有しても良い。また、二酸化ケイ素、二酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを含有することもできる。

30

【0103】

さらにシリコンウエハーなどの下地基板との接着性を高めるために、下地基板を本発明で使用する密着改良成分で前処理したりすることもできる。この場合、上記で述べた密着改良成分をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、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メチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5重量%~20重量%溶解させた溶液をスピコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50~300まで加熱することで、基板と上記密着改良成分との反応を進行させる。

40

【0104】

次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いてパターン硬化膜を形成する方法について説明する。

【0105】

感光性樹脂組成物を基板上に塗布する。基板はシリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素、金属、ガラス、金属酸化絶縁膜、窒化ケイ素、ITOなどが用いられるが、

50

これらに限定されない。塗布方法はスピナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スリットダイコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、 $0.1\ \mu\text{m}$ ~ $150\ \mu\text{m}$ になるように塗布される。

【0106】

次に感光性樹脂組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性樹脂膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、 50 から 150 の範囲で1分から数時間行うのが好ましい。

【0107】

次に、この感光性樹脂膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X線などがあるが、本発明では水銀灯のi線($365\ \text{nm}$)、h線($405\ \text{nm}$)、g線($436\ \text{nm}$)を用いるのが好ましい。

【0108】

感光性樹脂膜からパターン樹脂膜を形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液は、テトラメチルアンモニウム水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリレート、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などのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によっては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-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、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリンス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリンス処理をしても良い。

【0109】

現像後、得られたパターン樹脂膜を 200 ~ 500 の温度で加熱してパターン硬化膜に変換する。この加熱処理は、段階的に昇温するか、ある温度範囲で連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、 130 、 200 、 350 で30分ずつ熱処理する方法、あるいは室温より 400 まで2時間かけて直線的に昇温する方法などが挙げられる。また、高温の加熱やその繰り返しにより、素子の電気特性が変化する恐れや、基板の反りが大きくなる恐れがあるため、加熱処理は 250 以下で行われることが好ましい。

【0110】

本発明の感光性樹脂組成物により形成したパターン硬化膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などの用途に用いられる。

【0111】

次に、本発明の感光性樹脂組成物を用いた、バンプを有する半導体装置への応用例について図面を用いて説明する。図1は、本発明のバンプを有する半導体装置のパッド部分の拡大断面図である。図1に示すように、シリコンウエハ1には入出力用のA1パッド2上にパッシベーション膜3が形成され、そのパッシベーション膜3にビアホールが形成されている。更に、この上に本発明の感光性樹脂組成物によるパターン(絶縁膜)4が形成され、更に、金属(Cr、Ti等)膜5がA1パッド2と接続されるように形成される。その金属膜5は、ハンダバンプ10の周辺をエッチングすることにより、各パッド間を絶縁

10

20

30

40

50

する。絶縁されたパッドにはバリアメタル 8 とハンダバンプ 10 が形成されている。感光性樹脂組成物に柔軟成分を導入した場合は、ウエハの反りが小さいため、露光やウエハの運搬を高精度に行うことができる。また、ポリイミド樹脂は機械特性にも優れるため、実装時も封止樹脂からの応力を緩和することができるため、low-k 層のダメージを防ぎ、高信頼性の半導体装置を提供できる。

【0112】

次に、半導体装置の詳細な作成方法について記す。図 2 の 2c に示すように、金属配線 6 をメッキ法で成膜する。次に、本発明の感光性樹脂組成物を塗布し、フォトリソ工程を経て図 2 2d に示すようなパターン（絶縁膜 7）を形成する。3 層以上の多層配線構造を形成する場合は、上記の工程を繰り返して行き各層を形成することができる。

10

【0113】

次いで、図 2 2e および 2f に示すように、バリアメタル 8、半田バンプ 10 を形成する。そして、最後のスクライプライン 9 に沿ってダイシングしてチップ毎に切り分ける。

【実施例】

【0114】

以下、実施例等をあ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。なお、実施例中の樹脂および感光性樹脂組成物の評価は以下の方法により行った。

【0115】

<膜厚の測定方法>

大日本スクリーン製造（株）製 “ラムダエース” STM-602 を使用し、プリベーク後、現像後、キュア後の膜厚を、屈折率 1.629 として測定した。

20

【0116】

<現像膜 A の作製>

8 インチシリコンウエハ上にワニス回転塗布し、次いで、120 のホットプレート（東京エレクトロン（株）製の塗布現像装置 Act-8 使用）で 3 分間ベークし、厚さ 9 μm のプリベーク膜を作製した。この膜を、i 線ステッパー（Nikon NSR i9）を用いて 0 ~ 1000 mJ/cm² の露光量にて 10 mJ/cm² ステップで露光した。露光後、2.38 重量% のテトラメチルアンモニウム（TMAH）水溶液（三菱ガス化学（株）製、ELM-D）で 90 秒間現像し、ついで純水でリンスして、50 μm の孤立パターンを有する現像膜を得た。

30

【0117】

（1）感度評価

現像膜にて、露光および現像後、露光部分が完全に溶出してなくなった露光量（最小露光量 E_{th} という）を感度とした。E_{th} が 400 mJ/cm² 以下であれば高感度であると判断できる。300 mJ/cm² 以下がより好ましい。

【0118】

（2）残膜率評価

プリベーク膜に対する現像膜の膜厚の割合を残膜率とし（残膜率 = （現像膜の膜厚） / （プリベーク膜の膜厚） × 100）、80% 以上を合格とした。

40

【0119】

（3）耐熱性評価

<耐熱性樹脂被膜の作製>

6 インチシリコンウエハ上に、ワニスをプリベーク後の膜厚が 10 μm となるように塗布し、ついでホットプレート（東京エレクトロン（株）製の塗布現像装置 Mark-7）を用いて、120 で 3 分プリベークすることにより、感光性樹脂膜を得た。その後前記の方法で現像し、作製された感光性樹脂膜を、光洋サーモシステム（株）製イナートオープン INH-21CD を用いて、窒素気流下（酸素濃度 20 ppm 以下）、140 で 30 分、その後 350 まで 1 時間で昇温して 250 で 1 時間熱処理をし、耐熱性樹脂被

50

膜（キュア膜）を作製した。

【0120】

<測定サンプルの作製>

シリコンウエハー上に作製した耐熱性樹脂被膜（キュア膜）を47%フッ化水素酸に室温で7分間浸漬した後、水洗し、慎重にシリコンウエハーから剥離した。

【0121】

<熱重量減少測定>

(3) - 1. 熱減少温度測定

得られたキュア膜をTGA測定用のAlセルに入れ、熱重量分析装置（TGA）を用いて、下記の条件で測定し、初期重量からの5%重量減少温度を測定した。

【0122】

装置：TGA-50（（株）島津製作所製）

昇温プロファイル：30 ~ 450 を[20 /min]で昇温

条件：フローガス 窒素（測定前フロー 10min）。

【0123】

5%重量減少温度が400 以上のものを良好（○）、370 以上400 未満のものを不足（△）、370 未満のものを不合格（×）とした。

(3) - 2. ガラス転移点測定

(3)で得られたキュア膜を15×30mmにカットし、1mmの長さ方向に約3mmの円筒状を熱機械分析装置（TMA）を用いて、下記の条件で測定し、ガラス転移温度を求めた。

【0124】

装置：TMASS-6100（セイコー電子工業製）

昇温プロファイル：30 ~ 300 を[20 /min]で昇温

条件：フローガス 窒素（測定前フロー 10min）。

【0125】

Tgが280 以上のものを非常に良好（◎）、260 以上280 未満のものを良好（○）、260 未満のものを不合格（×）とした。

【0126】

以下の実施例、比較例に示す酸二無水物、ジアミンの略記号の名称は下記の通りである。

6FDA：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

ODPA：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

SiDA：1,1,3,3-テトラメチル-1,3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン

BAHF：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

ABPS：ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン

DAE：4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

DDS：3,3'-ジアミノジフェニルスルホン

NMP：N-メチル-2-ピロリドン

KBM-403：3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン。

【0127】

合成例1 ヒドロキシル基含有ジアミン(a)の合成

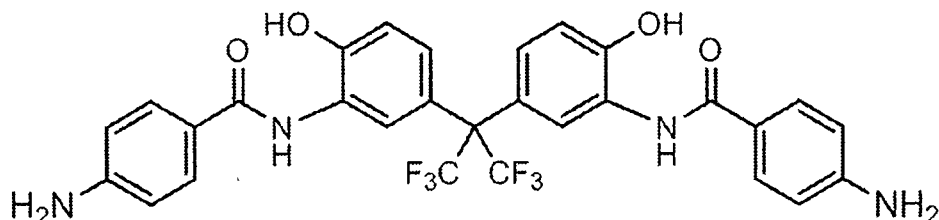
BAHF 18.3g(0.05モル)をアセトン100mL、プロピレンオキシド17.4g(0.3モル)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4g(0.11モル)をアセトン100mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、50℃で真空乾燥した。

【0128】

固体30gを300mLのステンレスオートクレーブに入れ、メチルセルソルブ250mLに分散させ、5%パラジウム-炭素を2g加えた。ここに水素ガスを風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しぼまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ヒドロキシル基含有ジアミン化合物(a)を得た。得られた固体をそのまま反応に使用した。

【0129】

【化17】



ヒドロキシル基含有ジアミン (a)

【0130】

合成例2 ヒドロキシル基含有ジアミン(b)の合成

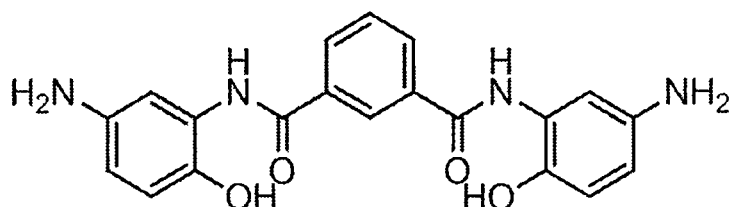
2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4g(0.1モル)をアセトン50mL、プロピレンオキシド30g(0.34モル)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド11.2g(0.055モル)をアセトン60mLに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

【0131】

この沈殿をGBL200mLに溶解させて、5%パラジウム-炭素3gを加えて、激しく攪拌した。ここに水素ガスを入れた風船を取り付け、室温で水素ガスの風船がこれ以上縮まない状態になるまで攪拌を続け、さらに2時間水素ガスの風船を取り付けた状態で攪拌した。攪拌終了後、ろ過でパラジウム化合物を除き、溶液をロータリーエバポレーターで半量になるまで濃縮した。ここにエタノールを加えて、再結晶を行い、目的の化合物の結晶を得た。

【0132】

【化18】



ヒドロキシル基含有ジアミン (b)

【0133】

合成例3 ヒドロキシル基含有ジアミン(c)の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4g(0.1モル)をアセトン100mL、プロピレンオキシド17.4g(0.3モル)に溶解させ、-15℃に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4g(0.11モル)をアセトン100mLに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15℃で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。この後、合成例2と同様にして目的の化合物の結晶を得た。

10

20

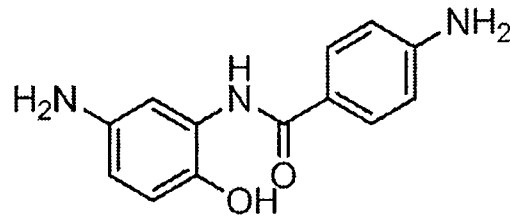
30

40

50

【 0 1 3 4 】

【 化 1 9 】



ヒドロキシル基含有ジアミン (c)

10

【 0 1 3 5 】

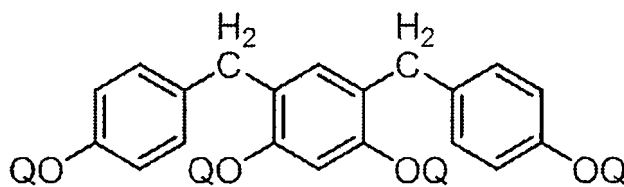
合成例 4 キノンジアジド化合物 (d) の合成

乾燥窒素気流下、Bis P-RS (商品名、本州化学工業 (株) 製) 16.10 g (0.05 モル) と 5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド 26.86 g (0.1 モル) を 1,4-ジオキササン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキササン 50 g と混合させたトリエチルアミン 10.12 g を系内が 35 以上にならないように滴下した。滴下後 30 で 2 時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入させた。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、キノンジアジド化合物 (d) を得た。

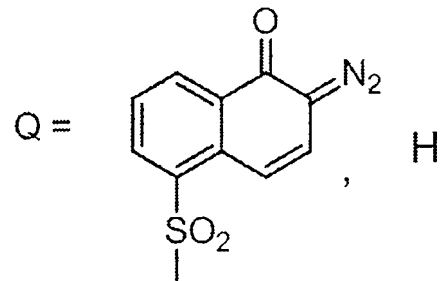
【 0 1 3 6 】

20

【 化 2 0 】



キノンジアジド化合物 (d)



1 : 1

30

【 0 1 3 7 】

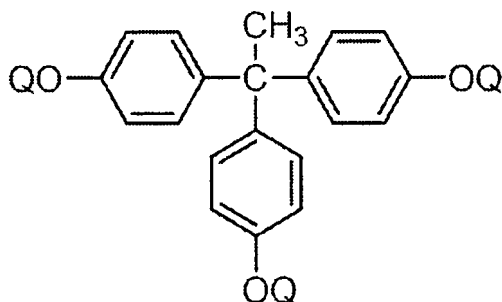
合成例 5 キノンジアジド化合物 (e) の合成

乾燥窒素気流下、Tris P-HAP (商品名、本州化学工業 (株) 製)、15.31 g (0.05 モル) と 5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド 40.28 g (0.15 モル) を 1,4-ジオキササン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキササン 50 g と混合させたトリエチルアミン 15.18 g を使い、合成例 4 と同様にしてキノンジアジド化合物 (e) を得た。

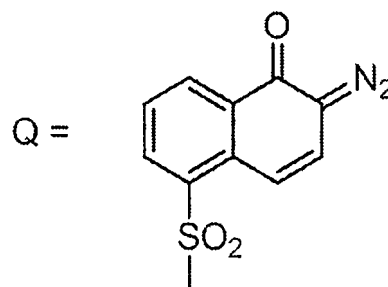
【 0 1 3 8 】

【 化 2 1 】

40



キノンジアジド化合物 (e)



50

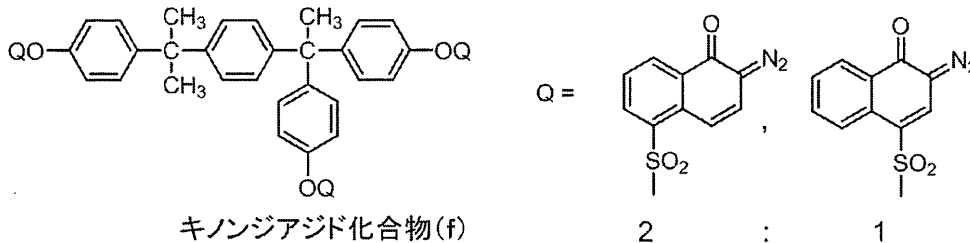
【0139】

合成例6 キノンジアジド化合物(f)の合成

乾燥窒素気流下、Tris P-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ニル酸クロリド26.86g(0.10モル)、4-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド13.43g(0.05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と混合させたトリエチルアミン12.65gを用い、合成例4と同様にしてキノンジアジド化合物(f)を得た。

【0140】

【化22】



10

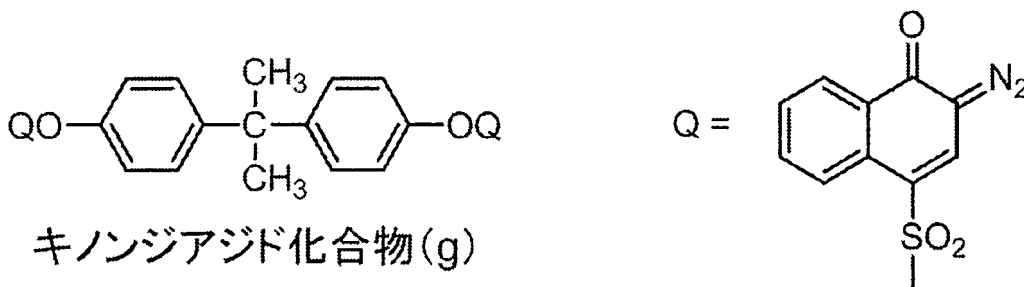
【0141】

合成例7 キノンジアジド化合物(g)の合成

乾燥窒素気流下、11.41g(0.05モル)のビスフェノールAと4-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド26.86g(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と混合させたトリエチルアミン10.12gを用い、合成例4と同様にしてキノンジアジド化合物(g)を得た。

【0142】

【化23】



30

【0143】

合成例8 アクリル樹脂(h)の合成

500mlのフラスコに2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)を5g、t-ドデカンチオールを5g、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(以下、PGMEAと略する)を150g仕込んだ。その後、メタクリル酸を30g、ベンジルメタクリレート(以下、BMAと略する)を35g、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イルメタクリレートを35g仕込み、室温でしばらく攪拌し、フラスコ内を窒素置換した後、70℃で5時間加熱攪拌した。次に、得られた溶液にメタクリル酸グリシジルを15g、ジメチルベンジルアミンを1g、p-メトキシフェノールを0.2g添加し、90℃で4時間加熱攪拌し、アルカリ可溶性のアクリル樹脂(h)溶液を得た。アクリル樹脂溶液(h)の固形分濃度は43重量%であった。

40

【0144】

合成例9 ノボラック樹脂(i)の合成

乾燥窒素気流下、m-クレゾール70.2g(0.65モル)、p-クレゾール37.8g(0.35モル)、37重量%ホルムアルデヒド水溶液75.5g(ホルムアルデヒ

50

ド 0.93 モル)、シュウ酸二水和物 0.63 g (0.005 モル)、メチルイソブチルケトン 264 g を仕込んだ後、油浴中に浸し、反応液を還流させながら 4 時間重縮合反応を行った。

その後、油浴の温度を 3 時間かけて昇温し、その後に、フラスコ内の圧力を 40 ~ 67 hPa まで減圧し、揮発分を除去し、溶解している樹脂を室温まで冷却して、アルカリ可溶性のノボラック樹脂 (i) のポリマー固体を得た。GPC から Mw は 3,500 であった。

得られたノボラック樹脂 (i) に γ -ブチロラクトン (GBL) を加え、固形分濃度 43 重量%のノボラック樹脂 (i) 溶液を得た。

【0145】

合成例 10 ポリヒドロキシスチレン (j) 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 時間攪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 °C で少量の濃塩酸を加えて 7 時間攪拌後、水に注ぎ、ポリマーを沈澱させ、p-t-ブトキシスチレンを脱保護して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 (j) が得られた。

【0146】

参考例 1

乾燥窒素気流下、BAHF 10.99 g (0.03 モル)、DDS 2.48 g (0.01 モル)、SiDA 0.62 g (0.003 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに ODP A 15.51 g (0.05 モル) を NMP 10 g とともに加えて、60 °C で 1 時間反応させ、次いで 180 °C で 4 時間攪拌した。攪拌終了後、溶液を水 2 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、50 °C の真空乾燥機で 72 時間乾燥し既閉環ポリイミド樹脂 (A) の粉末を得た。

【0147】

得られた樹脂 (A) 17.5 g、合成例 4 で得られたキノンジアジド化合物 (d) 2.3 g、合成例 8 で得られたアクリル樹脂 (h) 16 g、架橋剤ニカラック (登録商標) MX-270 4.0 g、KBM-403 1.0 g を GBL 50 g に加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。樹脂組成物の組成を表 1 に、評価結果を表 2 に示す。

【0148】

参考例 2

乾燥窒素気流下、BAHF 5.49 g (0.015 モル)、合成例 1 で得られた化合物 (a) 9.06 g (0.015 モル)、DDS 3.72 g (0.015 モル)、SiDA 0.62 g (0.003 モル) を NMP 100 g に溶解させた。ここに ODP A 15.51 g (0.05 モル) を NMP 10 g とともに加えて、40 °C で 1 時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール 13.10 g (0.11 モル) を NMP 15 g で希釈した溶液を 10 分かけて滴下した。滴下後、40 °C で 1 時間攪拌した。反応終了後、溶液を水 2 L に投入して、固体の沈殿をろ過で集めた。樹脂固体を 50 °C の真空乾燥機で 72 時間乾燥しポリイミド前駆体の樹脂 (B) の粉末を得た。

【0149】

得られた樹脂 (B) 17.5 g、合成例 5 で得られたキノンジアジド化合物 (e) 2.3 g、合成例 9 で得られたノボラック樹脂 (i) 16 g、架橋剤ニカラック MX-290

10

20

30

40

50

4.0 g、KBM403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0150】

参考例3

乾燥窒素気流下、BAHF 5.49 g (0.015モル)、合成例2で得られた化合物(b) 5.67 g (0.04モル)、DDS 3.72 g (0.015モル)、SiDA 0.62 g (0.003モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに6FDA 11.11 g (0.025モル)、ODPA 7.76 g (0.025モル)をNMP 10 gとともに加えて、40 で1時間反応させた。その後、N、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール13.10 g (0.11モル)をNMP 15 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40 で1時間撹拌した。反応終了後、溶液を水2 Lに投入して、固体の沈殿をろ過で集めた。樹脂固体を50 の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体の樹脂(C)を得た。

10

【0151】

得られた樹脂(C) 17.5 g、合成例6で得られたキノンジアジド化合物(f) 2.3 g、合成例10で得られたポリヒドロキシスチレン樹脂(j) 16 g、DMOM-PC 4.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

20

【0152】

参考例4

乾燥窒素気流下、BAHF 5.49 g (0.015モル)、合成例3で得られた化合物(c) 3.65 g (0.015モル)、DDS 2.48 g (0.01モル)、SiDA 0.62 g (0.003モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに6FDA 11.11 g (0.025モル)、ODPA 7.76 g (0.025モル)をNMP 10 gとともに加えて、40 で1時間反応させた。その後、N、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール13.10 g (0.11モル)をNMP 15 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40 で1時間撹拌した。反応終了後、溶液を水2 Lに投入して、固体の沈殿をろ過で集めた。樹脂固体を50 の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体の樹脂(D)の粉末を得た。

30

【0153】

得られた樹脂(D) 17.5 g、合成例7で得られたキノンジアジド化合物(g) 2.3 g、合成例8で得られたアクリル樹脂(h) 16 g、架橋剤DMOM-PTBP 4.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0154】

参考例5

乾燥窒素気流下、BAHF 1.83 g (0.005モル)、合成例1で得られた化合物(a) 9.06 g (0.015モル)、DDS 4.96 g (0.02モル)、SiDA 0.62 g (0.003モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここにODPA 15.51 g (0.05モル)をNMP 10 gとともに加えて、40 で1時間反応させた。その後、N、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール13.10 g (0.11モル)をNMP 15 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40 で1時間撹拌した。反応終了後、溶液を水2 Lに投入して、固体の沈殿をろ過で集めた。樹脂固体を50 の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体の樹脂(E)を得た。

40

50

【0155】

得られた樹脂(E) 17.5 g、合成例4で得られたキノンジアジド化合物(d) 2.3 g、合成例9で得られたノボラック樹脂(i) 16 g、架橋剤HMOM-TPHAP 4.0 g、KBM-403 1.0 gをGB 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0156】

参考例6

乾燥窒素気流下、BAHF 9.16 g (0.025モル)、合成例3で得られた化合物(c) 2.43 g (0.01モル)、DDS 1.24 g (0.005モル)、SiDA 0.62 g (0.003モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに6FDA 11.11 g (0.025モル)、ODPA 7.76 g (0.025モル)をNMP 10 gとともに加えて、40℃で1時間反応させた。その後、N、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール13.10 g (0.11モル)をNMP 15 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40℃で1時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2 Lに投入して、固体の沈殿をろ過で集めた。樹脂固体を50℃の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体の樹脂(F)を得た。

10

【0157】

得られた樹脂(F) 17.5 g、合成例5で得られたキノンジアジド化合物(e) 2.3 g、合成例10で得られたポリヒドロキシスチレン樹脂(j) 16 g、架橋剤ニカラックMX-270 4.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスFを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

20

【0158】

実施例7

参考例5で得られた樹脂(E) 17.5 g、合成例6で得られたキノンジアジド化合物(f) 2.3 g、合成例9で得られたノボラック樹脂(i) 16 g、架橋剤ニカラックMX-270 2.0 g、架橋剤DMOM-PTBP 2.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

30

【0159】

実施例8

参考例4で得られた樹脂(D) 17.5 g、合成例7で得られたキノンジアジド化合物(g) 2.3 g、合成例9で得られたノボラック樹脂(i) 16 g、架橋剤ニカラックMX-290 2.0 g、架橋剤HMOM-TPHAP 2.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

40

【0160】

実施例9

参考例6で得られた樹脂(F) 17.5 g、合成例5で得られたキノンジアジド化合物(e) 2.3 g、合成例10で得られポリヒドロキシスチレン樹脂(j) 16 g、架橋剤ニカラックMX-290 2.0 g、架橋剤DMOM-PC 2.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

50

【0161】

比較例1

乾燥窒素気流下、BAHF 14.65 g (0.04モル)、SiDA 0.62 g (0.003モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここにODPA 15.51 g (0.05モル)をNMP 10 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2 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、50 の真空乾燥機で72時間乾燥し既閉環ポリイミド樹脂(G)の粉末を得た。

【0162】

得られた樹脂(G) 17.5 g、合成例4で得られたキノンジアジド化合物(d) 2.3 g、合成例8で得られたアクリル樹脂(h) 16 g、架橋剤ニカラックMX-290 4.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0163】

比較例2

乾燥窒素気流下、DAE 8.01 g (0.04モル)、SiDA 0.62 g (0.003モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここにODPA 15.51 g (0.05モル)をNMP 10 gとともに加えて、40 で1時間反応させた。その後、N、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール13.10 g (0.11モル)をNMP 15 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40 で1時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2 Lに投入して、固体の沈殿をろ過で集めた。樹脂固体を50 の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体の樹脂(H)の粉末を得た。

【0164】

得られた樹脂(H) 17.5 g、合成例4で得られたキノンジアジド化合物(d) 2.3 g、合成例9で得られたノボラック樹脂(i) 16 g、架橋剤DMOM-PC 4.0 g、KBM403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0165】

比較例3

乾燥窒素気流下、合成例3で得られた化合物(c) 2.43 g (0.01モル)、D S 9.73 g (0.04モル)、SiDA 0.62 g (0.003モル)をNMP 100 gに溶解させた。ここに6FDA 11.11 g (0.025モル)、ODPA 7.76 g (0.025モル)をNMP 10 gとともに加えて、40 で1時間反応させた。その後、N、N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール13.10 g (0.11モル)をNMP 15 gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、40 で1時間攪拌した。反応終了後、溶液を水2 Lに投入して、固体の沈殿をろ過で集めた。樹脂固体を50 の真空乾燥機で72時間乾燥しポリイミド前駆体の樹脂(I)を得た。

【0166】

得られた樹脂(I) 17.5 g、合成例4で得られたキノンジアジド化合物(d) 2.3 g、合成例10で得られたポリヒドキシスチレン樹脂(j) 16 g、架橋剤ニカラックMX-290 4.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスFを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0167】

比較例4

乾燥窒素気流下、BAHF 8.42 g (0.023モル)、ABPS 9.73 g (0.023モル)、SiDA 0.62 g (0.003モル)をNMP 100 gに溶解

10

20

30

40

50

させた。ここにODPA 15.51 g (0.05モル)をNMP 10 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2 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、50 の真空乾燥機で72時間乾燥し既閉環ポリイミド樹脂(J)の粉末を得た。

【0168】

得られた樹脂(J) 17.5 g、合成例4で得られたキノンジアジド化合物(d) 2.3 g、合成例8で得られたアクリル樹脂(h) 16 g、架橋剤DMOM-PTBP 4.0 g、KBM-403 1.0 gをGBL 50 gに加えてポジ型感光性樹脂組成物のワニスを得た。得られたワニスを用いて前記のように、感度評価、残膜率評価、耐熱性評価を行った。評価結果を表2に示す。

【0169】

【表 1】

	樹脂											感光剤	他樹脂	架橋剤
	樹脂	酸成分(モル比)					ジアミン成分(モル比)							
		6FDA	ODPA	BAHF	(a)	(b)	(c)	ABPS	DAE	DDS	SiDA			
参考例1		100	60							20	5	(d)	(h)	ニカラックMX-270
参考例2		100	30	30						30	5	(e)	(i)	ニカラックMX-290
参考例3	50	50	30		30					30	5	(f)	(j)	DMOM-PC
参考例4	50	50	30			30				20	5	(g)	(h)	DMOM-PTBP
参考例5		100	10	30						40	5	(d)	(i)	HMOM-TPHAP
参考例6	50	50	50			20				10	5	(e)	(j)	ニカラックMX-270
実施例7		100	10	30						40	5	(f)	(i)	ニカラックMX-270 DMOM-PTBP
実施例8	50	50	30			30				20	5	(g)	(i)	ニカラックMX-290 HMOM-TPHAP
実施例9	50	50	50			20				10	5	(e)	(j)	ニカラックMX-290 DMOM-PC
比較例1		100	80								5	(d)	(h)	ニカラックMX-290
比較例2		100						80			5	(d)	(i)	DMOM-PC
比較例3	50	50				80					5	(d)	(j)	ニカラックMX-290
比較例4		100	45						45		5	(d)	(h)	DMOM-PTBP

【 0 1 7 0 】

10

20

30

40

【表 2】

【表2】

	樹脂	感度 Eth (mJ/cm ²)	残膜率 評価	耐熱性評価	
				5%熱重量 減少	Tg
参考例1	A	350	85%	○	○
参考例2	B	250	93%	○	○
参考例3	C	270	90%	○	○
参考例4	D	280	91%	○	○
参考例5	E	240	90%	○	○
参考例6	F	280	88%	○	○
実施例7	E	220	89%	○	◎
実施例8	D	260	88%	○	◎
実施例9	F	260	86%	○	◎
比較例1	G	450	79%	△	○
比較例2	H	>1000	98%	○	○
比較例3	I	300	94%	×	×
比較例4	J	320	65%	△	○

10

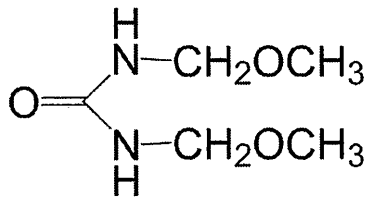
20

【 0 1 7 1 】

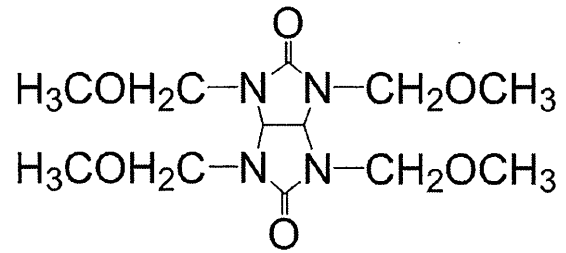
各実施例、比較例、参考例に使用したフェノール性水酸基を有する化合物、光酸発生剤、熱架橋剤を下記に示した。

【 0 1 7 2 】

【化24】

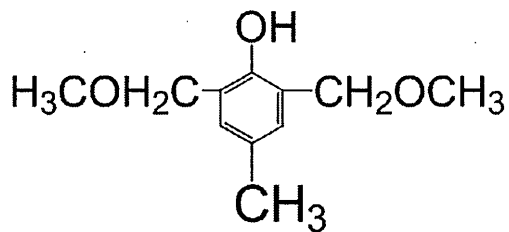


ニカラックMX-290

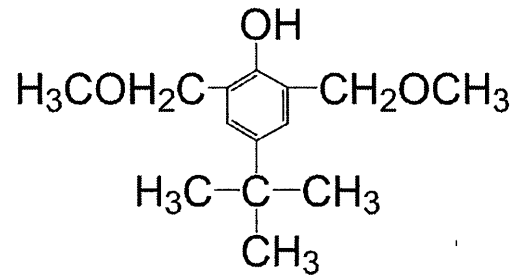


ニカラックMX-270

10

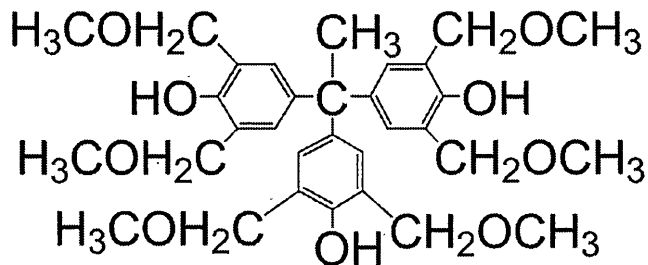


DMOM-PC



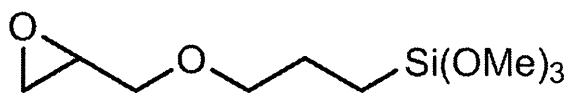
DMOM-PTBP

20



HMOM-TPHAP

30



KBM-403

40

【符号の説明】

【0173】

- 1 シリコンウエハー
- 2 Alパッド
- 3 パッシベーション膜
- 4 絶縁膜
- 5 金属(Cr、Ti等)膜
- 6 配線(Al、Cu等)
- 7 絶縁膜
- 8 バリアメタル

50

フロントページの続き

(56)参考文献 国際公開第2010/004849(WO, A1)

特開2008-007744(JP, A)

特開2007-016214(JP, A)

特開2012-068413(JP, A)

特開2000-034346(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G03F 7/022 - 7/023

C08G 73/06 - 73/22

G03F 7/004

H01L 21/027

CPlus/REGISTRY(STN)