

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4088910号
(P4088910)

(45) 発行日 平成20年5月21日 (2008. 5. 21)

(24) 登録日 平成20年3月7日 (2008. 3. 7)

(51) Int. Cl.

F I

G O 3 F 7/075 (2006. 01)
 C O 8 K 5/00 (2006. 01)
 C O 8 K 5/3432 (2006. 01)
 C O 8 K 5/41 (2006. 01)
 C O 8 K 5/5415 (2006. 01)

G O 3 F 7/075 5 O 1
 C O 8 K 5/00
 C O 8 K 5/3432
 C O 8 K 5/41
 C O 8 K 5/5415

請求項の数 22 (全 26 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-572721 (P2000-572721)
 (86) (22) 出願日 平成11年9月29日 (1999. 9. 29)
 (65) 公表番号 特表2002-526794 (P2002-526794A)
 (43) 公表日 平成14年8月20日 (2002. 8. 20)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1999/022618
 (87) 国際公開番号 W02000/019275
 (87) 国際公開日 平成12年4月6日 (2000. 4. 6)
 審査請求日 平成16年6月18日 (2004. 6. 18)
 (31) 優先権主張番号 60/102, 694
 (32) 優先日 平成10年10月1日 (1998. 10. 1)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)
 (31) 優先権主張番号 09/406, 007
 (32) 優先日 平成11年9月24日 (1999. 9. 24)
 (33) 優先権主張国 米国 (US)

(73) 特許権者 305037086
 フジフィルム・エレクトロニック・マテリ
 アルズ・ユーエスエイ・インコーポレイテ
 ッド
 アメリカ合衆国ロードアイランド州〇28
 52, ノースキングスタウン, サーキット
 ドライブ8〇
 (74) 代理人 100127926
 弁理士 結田 純次
 (74) 代理人 100105290
 弁理士 三輪 昭次
 (74) 代理人 100091731
 弁理士 高木 千嘉
 (74) 代理人 100080355
 弁理士 西村 公佑

最終頁に続く

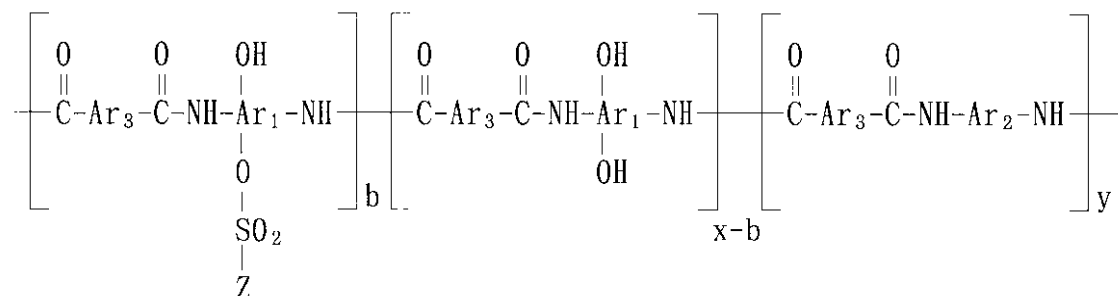
(54) 【発明の名称】 新規な感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) シランジオール、
 (b) 下記構造

【化 1】



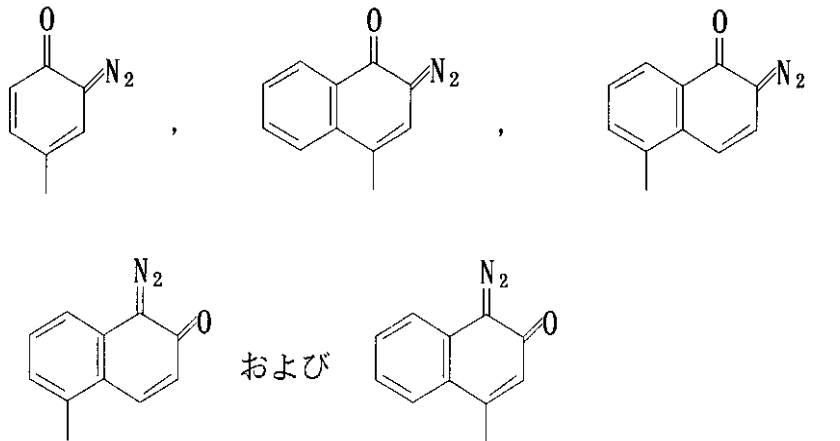
10

(式中、 Ar_1 は4価の芳香族基、脂肪族基、複素環式基またはそれらの混合物であり、 Ar_2 は2価の芳香族、複素環式、脂環式または脂肪族基であり、これらは場合により珪素を含んでいてもよい、 Ar_3 は2価の芳香族基、脂肪族基、複素環式基またはそれらの混合物であり、

Zは下記の基のうちの1つであり、

20

【化 2】



10

x は 10 ~ 1000 であり、y は 0 ~ 900 であり、そして b は 0.10 ~ 350 である) を有する 1 つ以上のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体、

(c) 感光剤および

(d) 溶剤

を含有する、ポジ感光性樹脂組成物。

20

【請求項 2】

シランジオールが組成物の全重量の 0.1 重量% ~ 10.0 重量% である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 3】

シランジオールがジアリールシランジオール、ジアルキルシランジオールおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 4】

シランジオールがジフェニルシランジオールである請求項 3 記載の組成物。

【請求項 5】

キャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体が 10 重量% ~ 50 重量% である請求項 1 記載の組成物。

30

【請求項 6】

キャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体が 10 ~ 1000 の重合度を有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 7】

Ar_1 がヘキサフルオロプロパン - 2, 2 - (ビフェニル) 基であり、そして

Ar_3 がフタロイルまたは 1, 4 - オキシジベンゾイルおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれる基である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 8】

感光剤が組成物の全重量の 1 重量% ~ 20 重量% である請求項 1 記載の組成物。

【請求項 9】

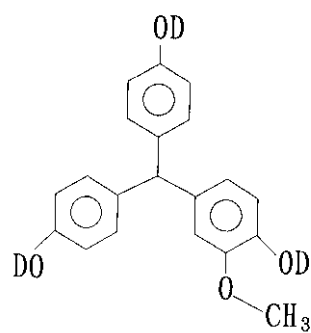
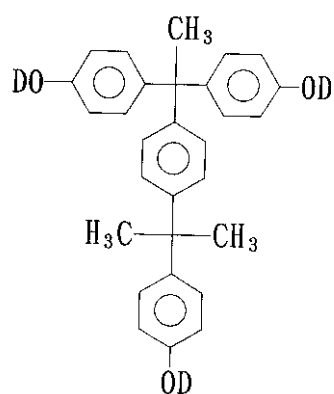
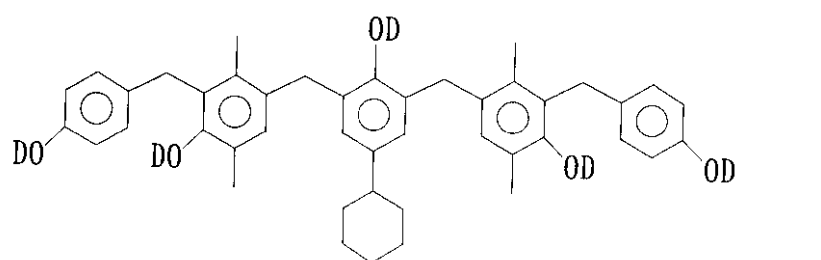
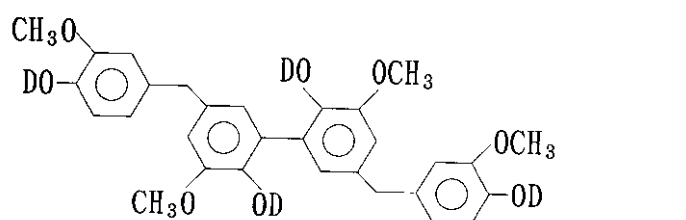
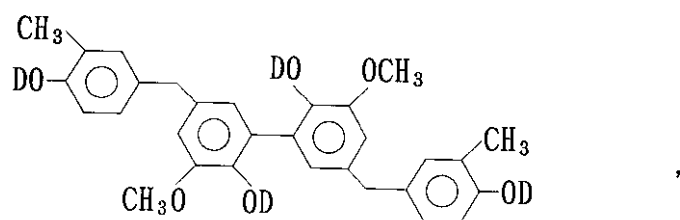
40

感光剤がジアゾキノン化合物、ジヒドロピリジン化合物およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 10】

感光剤が下記よりなる群から選ばれる構造をもつジアゾキノン化合物である請求項 9 記載の組成物。

【化 3】

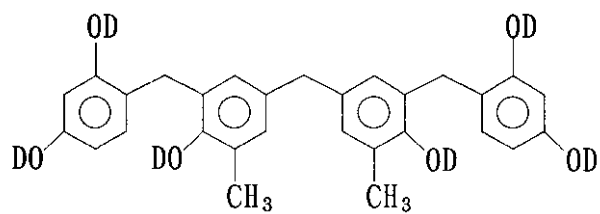


10

20

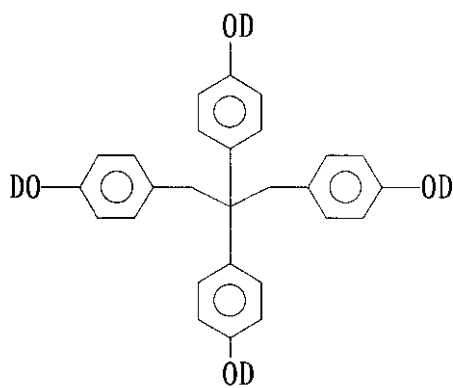
30

【化 4】



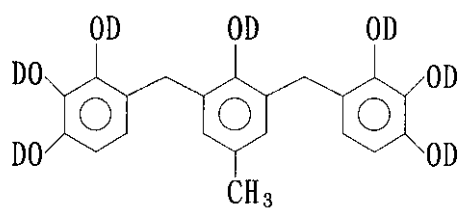
,

10



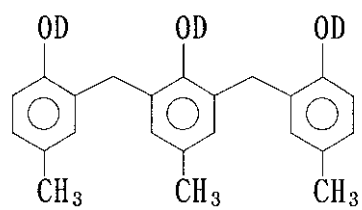
,

20



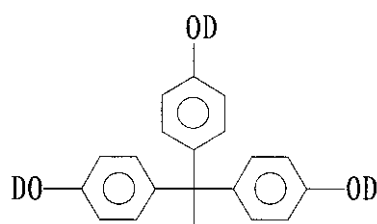
,

30



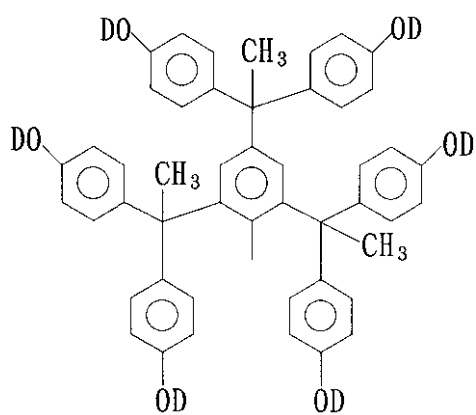
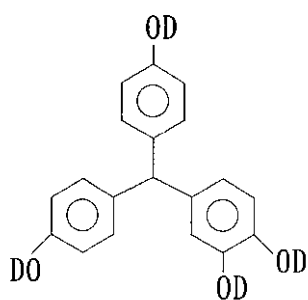
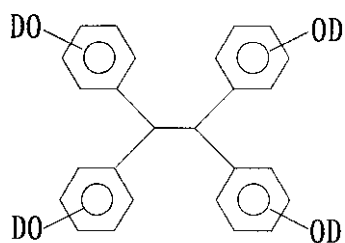
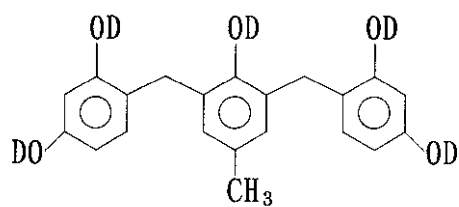
,

40



,

【化 5】



上記式中、Dは独立してHまたは下記部分

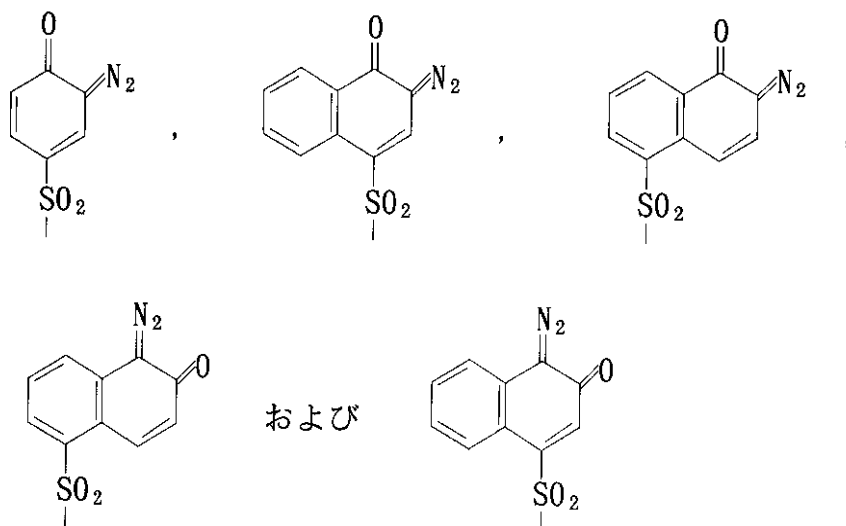
10

20

30

40

【化 6】



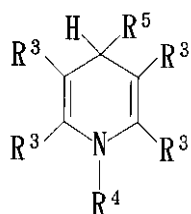
10

のうちの 1 つであるが、各化合物において少なくとも 1 つの D は H ではない。

【請求項 11】

感光剤が下記構造をもつジヒドロピリジン化合物である請求項 9 記載の組成物。

【化 7】



20

式中、 R^3 の基は同じかあるいは異なっており、そして下記構造を有し： H 、 OH 、 $COO-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $(CH_2)_n-CH_3$ 、 $O-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $CO-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $(CF_2)_n-CF_3$ 、 C_6H_5 、 $COOH$ 、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH_3$ 、 $(CH_2)_n-OH$ 、 F 、 Cl 、 Br 、または I ；

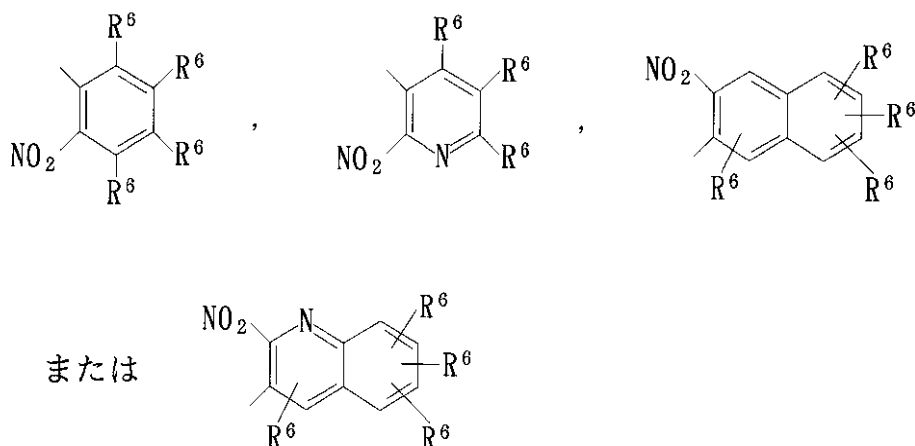
30

$m = 0 \sim 10$ 、 $n = 0 \sim 10$ ；

R^4 は H 、 $C_1 \sim C_7$ アルキル、シクロアルキルまたはフェニルおよび一置換フェニル；

R^5 は下記の基である。

【化 8】



40

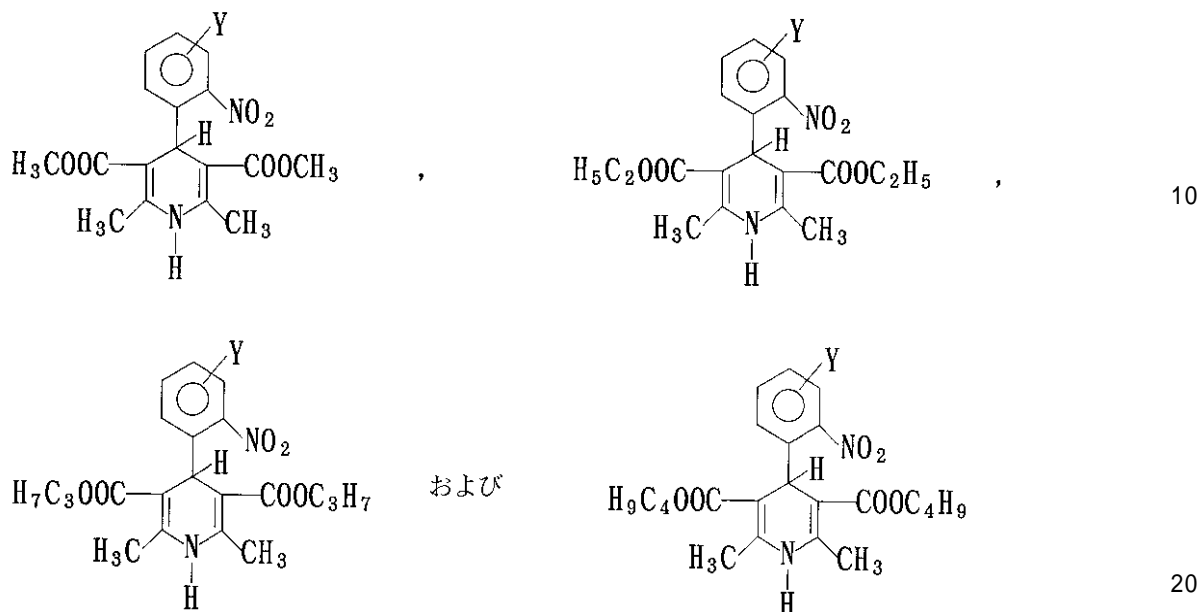
上記式中、 R^6 は R^3 と同じ定義であり、そして NO_2 基はジヒドロピリジン環に対してオルトの位置にある。

50

【請求項 12】

感光剤が下記よりなる群から選ばれた構造をもつジヒドロピリジン化合物である請求項 11 記載の組成物。

【化 9】



上記式中、Y は $-OR^2$ であり、 R^2 は一価の置換または非置換芳香族あるいは脂肪族基、CN、Cl、Br あるいは I である。

【請求項 13】

溶剤が N - メチルピロリドン、 γ - ブチロラクトン、N,N - ジメチルアセトアミド、ジメチル - 2 - ピペリドン、N,N - ジメチルホルムアミドおよびそれらの混合物よりなる群から選ばれる請求項 1 記載の組成物。

【請求項 14】

溶剤が γ - ブチロラクトンである請求項 13 記載の組成物。

30

【請求項 15】

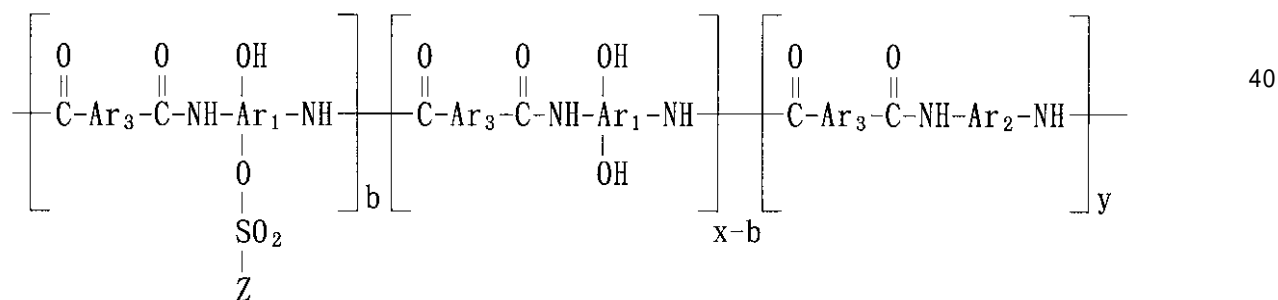
接着促進剤、レベリング剤およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる 1 つ以上の添加剤をさらに含有する請求項 1 記載の組成物。

【請求項 16】

0.1 重量% ~ 10.0 重量% のシランジオール、

10 重量% ~ 50 重量% の下記構造

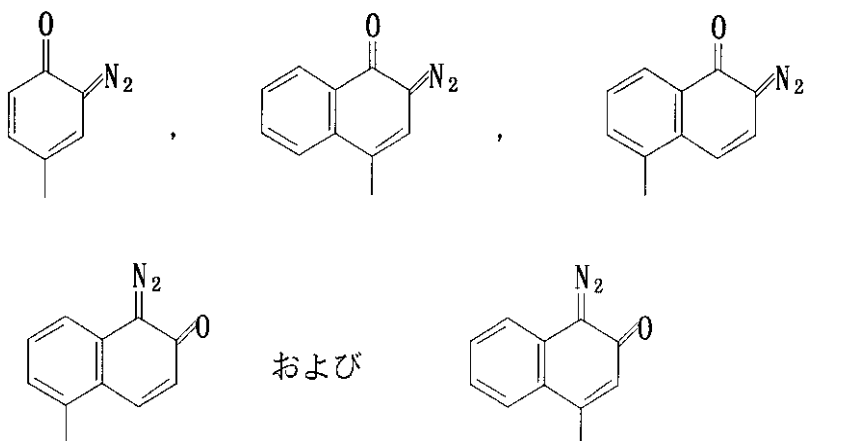
【化 10】



(式中、 Ar_1 は 4 価の芳香族基、脂肪族基、複素環式基またはそれらの混合物であり、 Ar_2 は珪素を含んでいてもいなくてもよい 2 価の芳香族、複素環式、脂環式または脂肪族基であり、 Ar_3 は 2 価の芳香族基、脂肪族基、複素環式基またはそれらの混合物であり、

50

Zは下記の基のうちの1つであり、
【化11】



10

xは10～1000であり、yは0～900であり、そしてbは0.10～350である)を有する1つ以上のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体、

1重量%～20重量%の感光剤および

溶剤

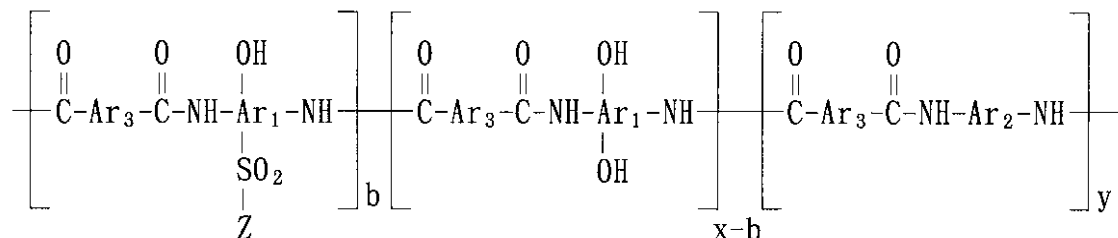
を含有する、ポジ感光性樹脂組成物。

20

【請求項17】

a) 基板上に、シランジオール、下記構造

【化12】

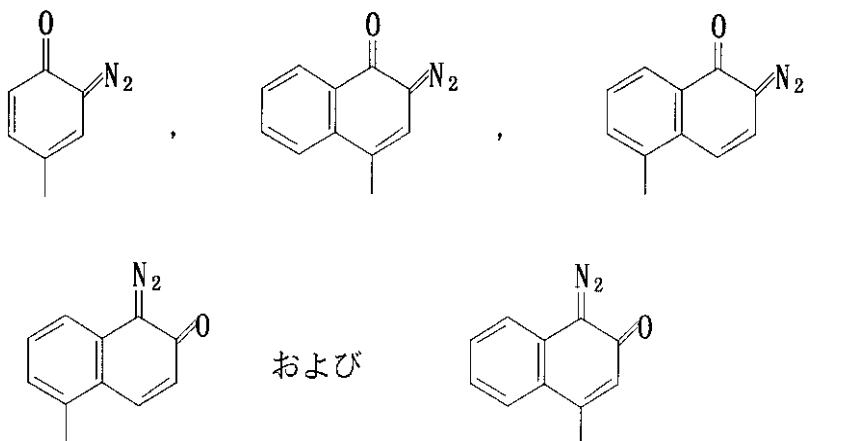


30

(式中、 Ar_1 は4価の芳香族基、脂肪族基、複素環式基またはそれらの混合物であり、 Ar_2 は珪素を含んでいるかあるいは含んでいなくてもよい2価の芳香族、複素環式、脂環式または脂肪族基であり、 Ar_3 は2価の芳香族基、脂肪族基、複素環式基またはそれらの混合物であり、

Zは下記の基のうちの1つであり、

【化13】



40

50

xは10～1000であり、yは0～900であり、そしてbは0.10～350である)を有する1つ以上のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体、感光剤、および溶剤を含有するポジ感光性樹脂組成物を塗布して塗被基板を形成する工程、

b)塗被基板を化学線に露光する工程、

c)塗被基板を高められた温度で後露光ベーキングする工程、

d)塗被基板を水性現像剤で現像して、現像された基板を形成する工程、

e)現像された基板をすすぐ工程、および

f)すすいだ基板を高められた温度で硬化してレリーフパターンを形成する工程を含む、レリーフパターンを形成する方法。

【請求項18】

10

塗被基板を形成させた後かつ塗被基板を露光する前に塗被基板をプレベーキングする工程をさらに含む請求項17記載の方法。

【請求項19】

化学線がX線、電子ビーム線、紫外線および可視光線よりなる群から選ばれる請求項17記載の方法。

【請求項20】

化学線が436nmおよび365nmの波長をもつ請求項17記載の方法。

【請求項21】

水性現像剤がアルカリ類、第一アミン、第二アミン、第三アミン、アルコールアミン、第四アンモニウム塩およびそれらの混合物よりなる群から選ばれる溶液である請求項17記載の方法。

20

【請求項22】

シランジオールがジフェニルシランジオールである請求項17記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はポジ感光性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、本発明はマイクロエレクトロニクスの分野での用途に適した、ポジ型、水性ベース現像可能な感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)前駆体組成物に関する。

【0002】

30

【発明の背景】

マイクロエレクトロニクスの用途では、耐高温性を示す重合体は一般によく知られている。ポリイミドやポリベンゾオキサゾールのような重合体の前駆体は、適切な添加剤を用いて光反応性にすることができる。この前駆体は高温への露出のような既知の技術により所望の重合体へ変換される。重合体前駆体は耐熱性の高い重合体の保護層、絶縁層およびレリーフ構造を作製するのに使用される。

【0003】

慣用のポジ型、感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)は、アルカリ可溶性PBO前駆体と米国特許第4,371,685号に示されているようなジアゾキノン光活性化化合物を含有する。ジアゾキノン化合物は水性ベース中のPBO前駆体の溶解性を抑制する。露光後、ジアゾキノン化合物は光分解を受け、インデンカルボン酸へ変換し、PBO前駆体の水性ベース溶解性を促進する。

40

【0004】

【発明の概要】

本発明はジアリールシランジオールまたはジアルキルシランジオールのようなシランジオール、1つ以上のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体、感光剤(例えば、ジアゾキノン化合物、ジヒドロピリジン、またはそれらの混合物)および溶剤を含有するポジ感光性樹脂組成物を提供する。

【0005】

本発明において、シランジオール化合物はポジ型光活性樹脂組成物の必須成分である。本

50

発明において、シランジオールは溶解抑制剤として作用することは意外である。この挙動は、米国特許第5,856,065号に記載されたもののような他の系ではシランジオールは溶解増強剤として作用するので、予想に反することである。

【0006】

本発明はシランジオール、1つ以上のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体、感光剤および溶剤を含有するポジ感光性樹脂組成物を提供する。本発明の組成物は従来の組成物より幾つかの改良を発揮する。例えば、溶解抑制と亀裂抵抗が顕著に改善される。さらに、水性現像剤に曝している間の膨潤とスキニングが、同様な抑制レベルにおいて他の組成物と比較して、減少する。これらの改善により、現像時間がより長くなり、より制御される結果、現像過程の許容範囲が増大される。

10

【0007】

【発明の詳述】

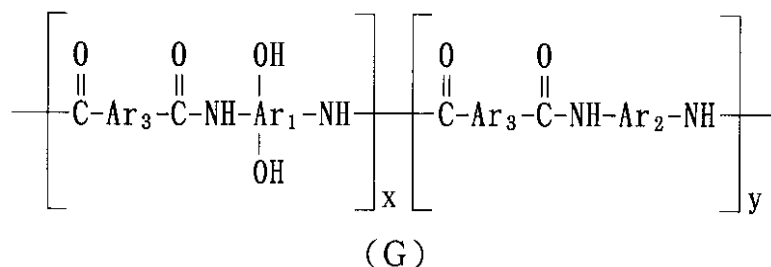
シランジオール化合物は、例えば、ジアリールシランジオールまたはジアルキルシランジオールであってもよい。ジフェニルシランジオールが最も好ましい。シランジオールは、組成物に約0.1重量%～10.0重量%、好ましくは約0.5重量%～7.5重量%、最も好ましくは約1重量%～5重量%で含有される。

【0008】

1つ以上のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体重合体は、ポリベンゾオキサゾール前駆体(G)とジアゾキノン化合物との反応により生成される。

【化14】

20

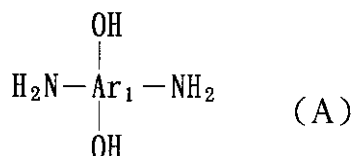


【0009】

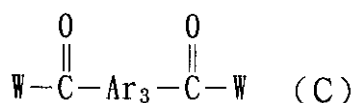
ポリベンゾオキサゾール前駆体は10～1000の重合度を有し、塩基の存在下、単量体(A)、(B)および(C)の反応により合成される。

30

【化15】



40



式中、xは10～1000であり、yは0～900であり、Ar₁は4価の芳香族、脂肪族、複素環式基またはそれらの混合物であり、Ar₂は2価の芳香族、複素環式、脂環式、脂肪族基であり、Ar₃は2価の芳香族、脂肪族、複素環式基またはそれらの混合物であり、そしてWはCl、ORおよびHであり、Rは-CH₃、-C₂H₅、n-C₃H₇、i-C₃H₇、n-C₄H₉、t-C₄H₉、シクロヘキシルなどである。

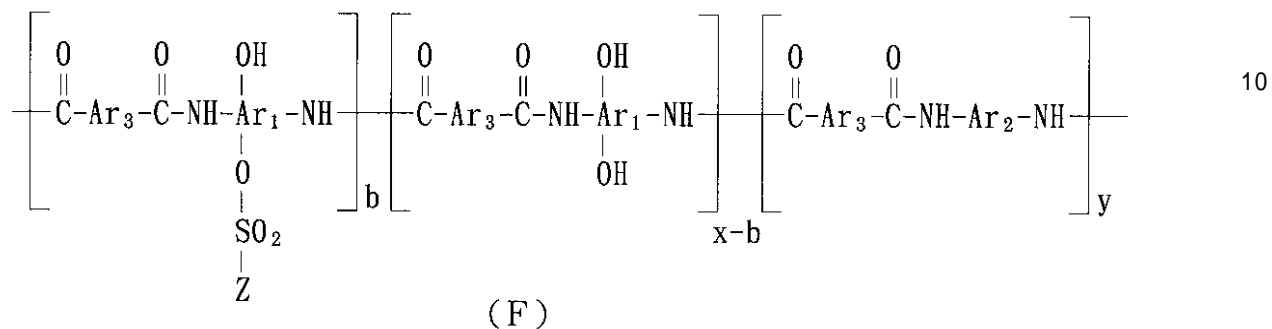
50

【0010】

[(A)+(B)]/(C)の比は、通常約0.9~1.1である。単量体(A)は[(A)+(B)]の約10~100モル%であり、単量体(B)は[(A)+(B)]の約0~90モル%である。次に、得られた重合体(G)を約1~35モル%のジアゾキノンと反応させてキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体(F)を製造する。

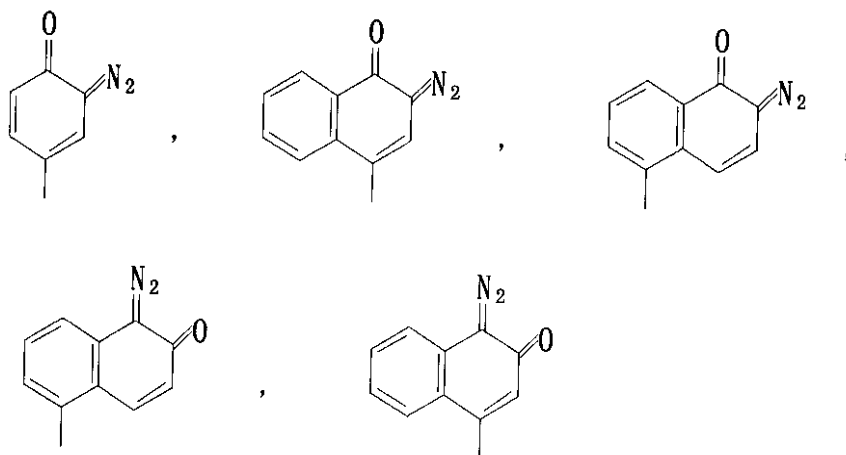
【0011】

【化16】



式中、Zは下記の基のうちの1つであり、

【化17】

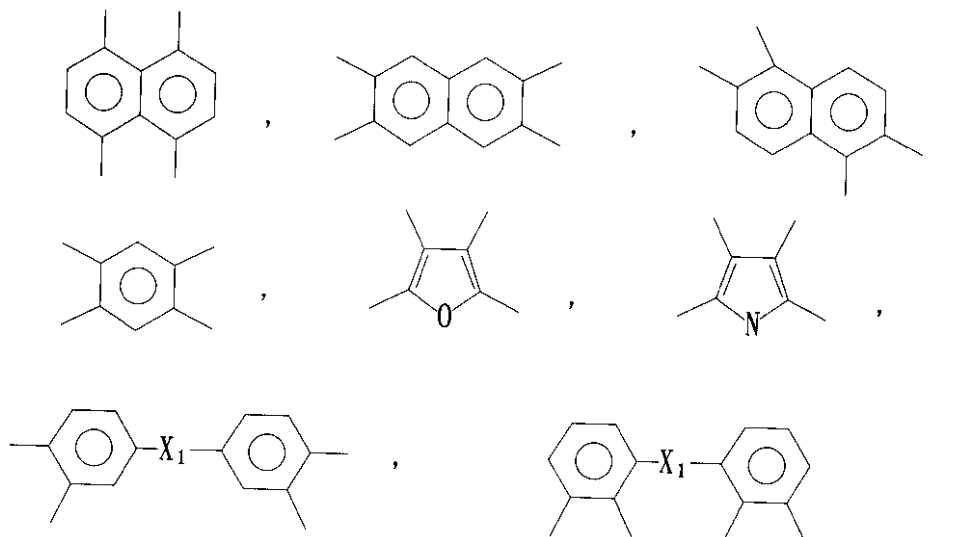


そしてxは10~1000であり、yは0~900であり、そしてbは0.10~350である。

【0012】

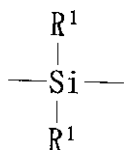
重合体(G)および(F)の構成成分である単量体(A)において、Ar₁は4価の芳香族、脂肪族または複素環式基であり、そして下記の部分を包含することができる。

【化18】



10

X_1 は - O - 、 - S - 、 - C(CF₃)₂ - 、 - CH₂ - 、 - SO₂ - 、 - NHCO - または
【化19】



20

であり、

R^1 は - CH₃、 - C₂H₅、*n* - C₃H₇、*i* - C₃H₇、*n* - C₄H₉、*t* - C₄H₉、シクロヘキシルなどのようなアルキルまたはシクロアルキルである。しかしながら、 Ar_1 はこれらの基に限定されない。さらに、単量体(A)は2つ以上の単量体の混合物であってもよい。

【0013】

前駆体(G)およびキャップされた前駆体(F)の構成成分である単量体(B)において、 Ar_2 は珪素を含有していてもあるいは含有していなくてもよい2価の芳香族、複素環式、脂環式または脂肪族基である。単量体(B)を含有する Ar_2 は、例えば5(6) - ジアミノ - 1 - (4 - アミノフェニル) - 1,3,3 - トリメチルインダン(DAPI)、*m* - フェニレンジアミン、*p* - フェニレンジアミン、2,2 - ビス(トリフルオロメチル) - 4,4 - ジアミノ - 1,1 - ビフェニル、3,4 - ジアミノジフェニルエーテル、4,4 - ジアミノジフェニルエーテル、3,3 - ジアミノジフェニルエーテル、2,4 - トリレンジアミン、3,3 - ジアミノジフェニルスルホン、3,4 - ジアミノジフェニルスルホン、4,4 - ジアミノジフェニルスルホン、3,3 - ジアミノジフェニルメタン、4,4 - ジアミノジフェニルメタン、3,4 - ジアミノジフェニルメタン、4,4 - ジアミノジフェニルケトン、3,3 - ジアミノジフェニルケトン、3,4 - ジアミノジフェニルケトン、1,3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1,3 - ビス(3 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1,4 - ビス(- アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、2,3,5,6 - テトラメチル - *p* - フェニレンジアミン、*m* - キシリレンジアミン、*p* - キシリレンジアミン、メチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2,5 - ジメチルヘキサメチレンジアミン、3 - メトキシヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレンジアミン、2,5 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、3 - メチルヘプタメチレンジアミン、4,4 - ジメチルヘプタメチレンジアミン、

30

40

【0014】

オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、2,5 - ジメチルノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、2,2 - ジメチル

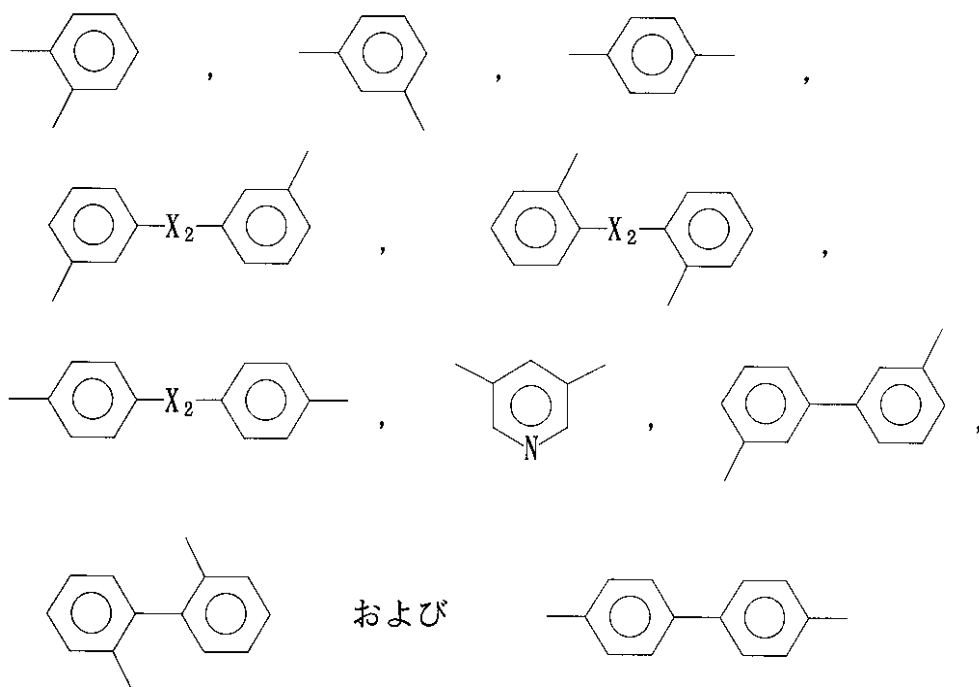
50

プロピレンジアミン、1,10 - ジアミノ - 1,10 - ジメチルデカン、2,11 - ジアミノドデカン、1,12 - ジアミノオクタデカン、2,17 - ジアミノエイコサン、3,3 - ジメチル - 4,4 - ジアミノジフェニルメタン、ビス(4 - アミノシクロヘキシル)メタン、3,3 - ジアミノジフェニルエタン、4,4 - ジアミノジフェニルエタン、4,4 - ジアミノジフェニルスルフィド、2,6 - ジアミノピリジン、2,5 - ジアミノピリジン、2,6 - ジアミノ - 4 - トリフルオロメチルピリジン、2,5 - ジアミノ - 1,3,4 - オキサジアゾール、1,4 - ジアミノシクロヘキサン、ピペラジン、4,4 - メチレンジアニリン、4,4 - メチレン - ビス(o - クロロアニリン)、4,4 - メチレン - ビス(3 - メチルアニリン)、4,4 - メチレン - ビス(2 - エチルアニリン)、4,4 - メチレン - ビス(2 - メトキシアニリン)、4,4 - オキシ - ジアニリン、4,4 - オキシ - 10
ビス - (2 - メトキシアニリン)、4,4 - オキシ - ビス - (2 - クロロアニリン)、4,4 - チオ - ジアニリン、4,4 - チオ - ビス - (2 - メチルアニリン)、4,4 - チオ - ビス - (2 - メチルオキシアニリン)、4,4 - チオ - ビス - (2 - クロロアニリン)、3,3 - スルホニル - ジアニリンおよびそれらの混合物を包含する。しかしながら、単量体(B)はこれらの化合物に限定されないと解すべきである。

【0015】

ポリベンゾオキサゾール前駆体(G)またはキャップされた前駆体(F)の構成成分である単量体(C)において、Ar₃は2価の芳香族または複素環式基であり、そして例えば下記の基を包含する。

【化20】



上記式中、X₂は - O - 、 - S - 、 - C(CF₃)₂ - 、 - CH₂ - 、 - SO₂ - または - NHCO - である。しかしながら、Ar₃はこれらの基に限定されない。さらに、単量体(C)は2つ以上の単量体の混合物である。

【0016】

PBO前駆体(G)と組み合わせられるジアゾキノン化合物は下記の化合物のうちの1つまたはそれらの混合物であってもよい。

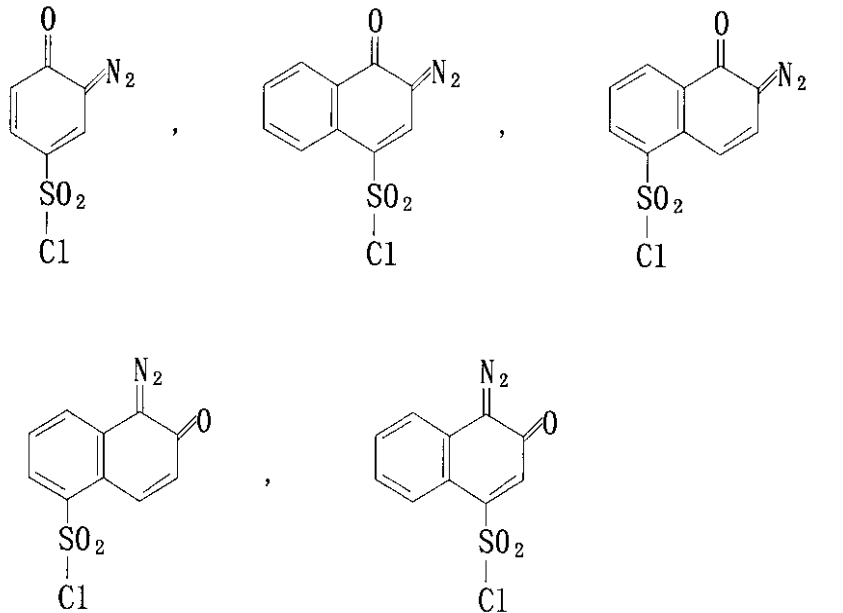
【化21】

10

20

30

40



10

【 0 0 1 7 】

好ましい反応溶媒は、N - メチル - 2 - ピロリドン(NMP)、 γ - ブチロラクトン(GBL)、N,N - ジメチルホルムアミド(DMF)、N,N - ジメチルアセトアミド(DMAC)、ジメチル - 2 - ピペリドン、ジメチルスルホキシド(DMSO)、スルホランおよびジグリメである。N - メチル - 2 - ピロリドン(NMP)および γ - ブチロラクトン(GBL)が最も好ましい。

20

【 0 0 1 8 】

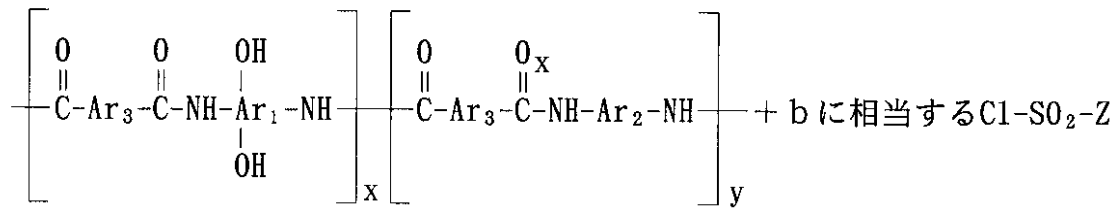
そのようなジカルボン酸またはそのジクロリドまたはジエステルを少なくとも1つの芳香族および/または複素環式ジヒドロキシジアミン、場合により少なくとも1つのジアミンと反応させる任意の適切な反応を使用してもよい。通常、反応は約10 ~ 約50 で約6 ~ 48時間行われる。二酸と(ジアミン + ジヒドロキシジアミン)とのモル比は約0.9 ~ 1.1 : 1 でなければならない。

【 0 0 1 9 】

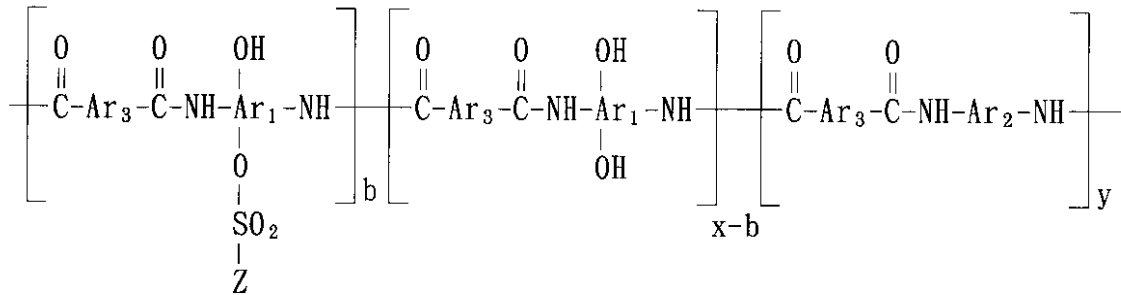
キャップされたPBO前駆体は下記の反応により製造することができる。

30

【 化 2 2 】



↓
塩基



式中、Z は先に定義した通りである。

【0020】

ポリベンゾオキサゾールと光活性な部分 Cl-SO₂-Z とを反応させる任意の適切な反応を使用してもよい。通常、反応は、ピリジン、トリアルキルアミン、メチルピリジン、ルチジン、n-メチルモルホリンなどのような塩基の存在下、約 10 ～ 約 30 で約 3 ～ 24 時間行われる。最も好ましい塩基はトリエチルアミンである。b/x の比は 0.01 ～ 0.35 である。より好ましい b/x の比は 0.02 ～ 0.20 であり、そして最も好ましくは 0.03 ～ 0.05 である。反応混合物は化学線から保護されるべきである。

【0021】

ポジ感光性樹脂組成物は 1 つ以上のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体を約 10 重量% ～ 50 重量% で含有する。好ましくは、約 20 重量% ～ 45 重量%、最も好ましくは約 30 重量% ～ 40 重量% のキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体を加える。

【0022】

感光剤はジアゾキノン化合物(H)、ジヒドロピリジン化合物(I)またはそれらの混合物よりなる。適切なジアゾキノン化合物は、下記構造のうちの 1 つであるが、これに限定されるものではない。

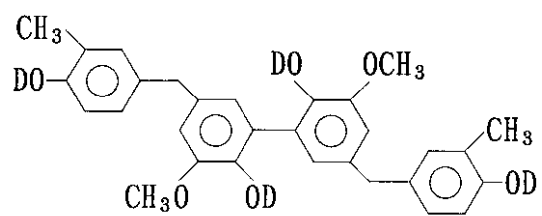
【0023】

【化23】

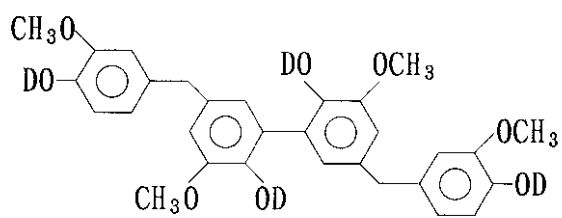
10

20

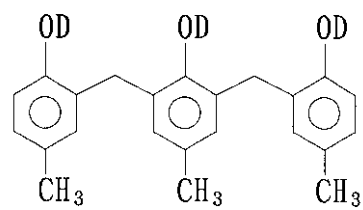
30



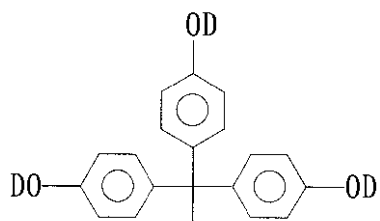
,



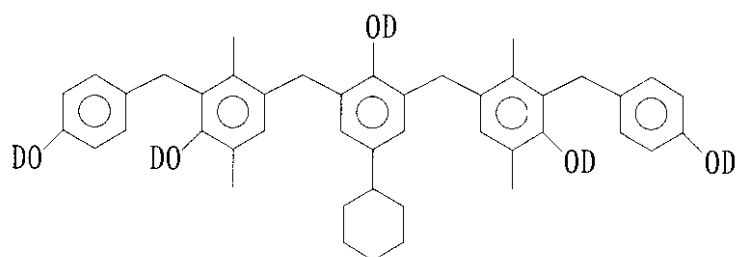
,



,



,



,

【 0 0 2 4 】

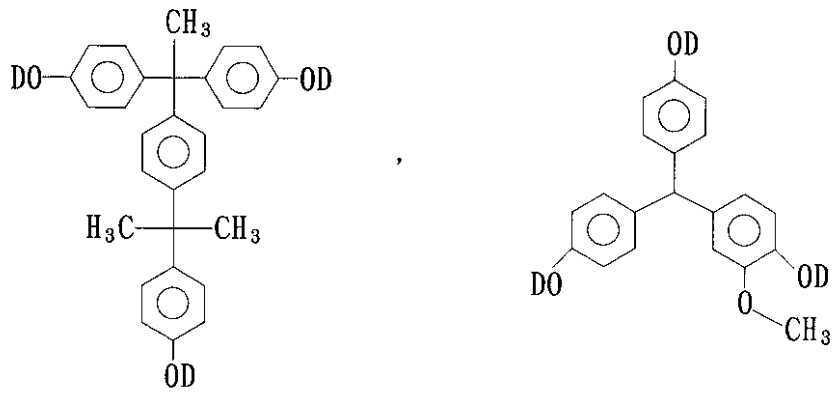
【 化 2 4 】

10

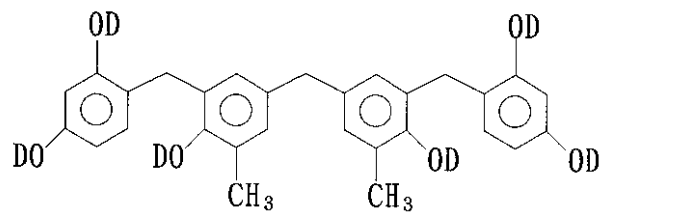
20

30

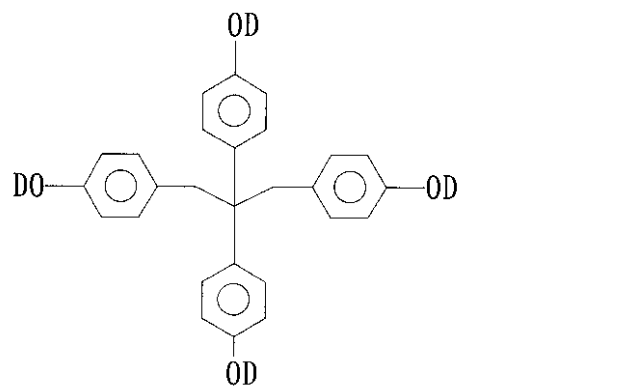
40



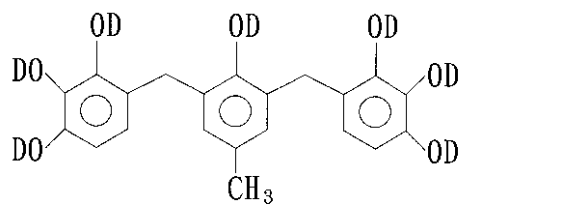
10



20



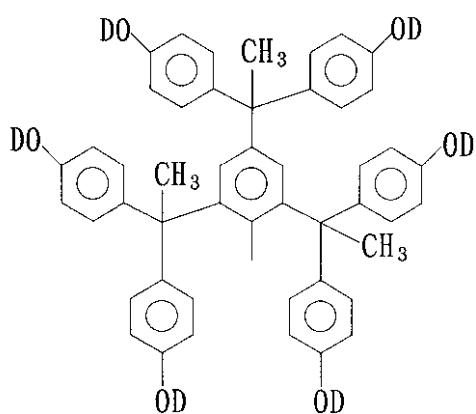
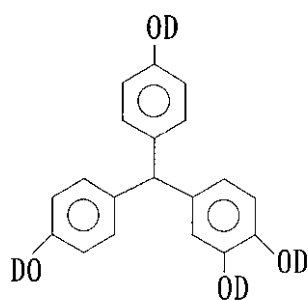
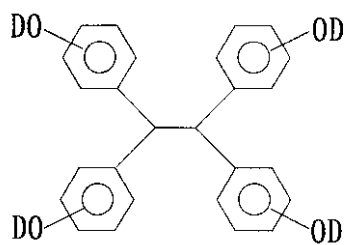
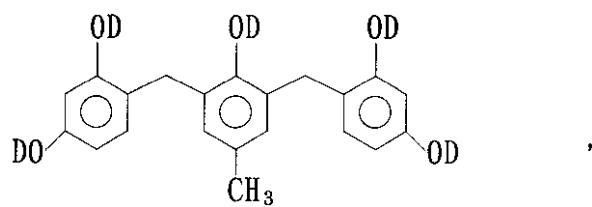
30



40

【 0 0 2 5 】

【 化 2 5 】



上記式中、Dは独立してHまたは下記部分のうちの1つであるが、各化合物において少なくとも1つのDはHではない。

【 0 0 2 6 】

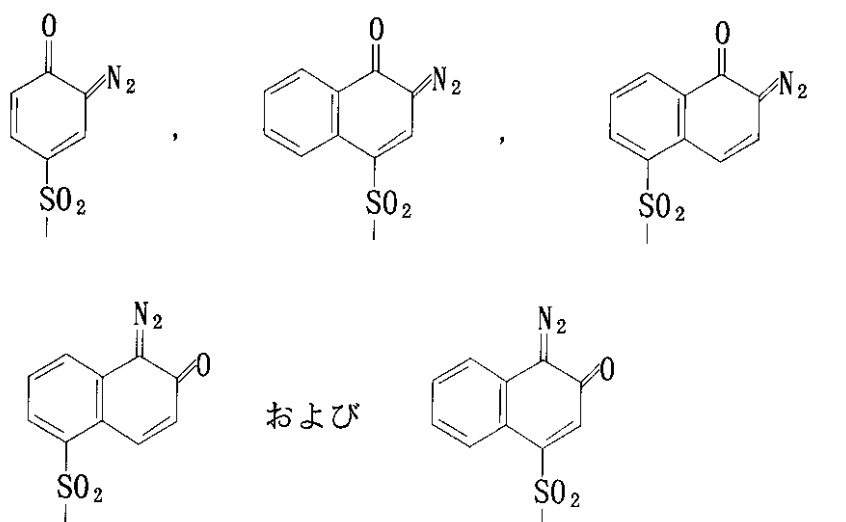
【 化 2 6 】

10

20

30

40

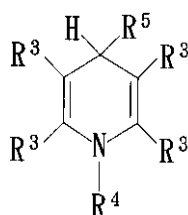


10

【 0 0 2 7 】

ジヒドロピリジン(Ⅰ)は、例えば、下記構造を有する化合物であり得る。

【 化 2 7 】



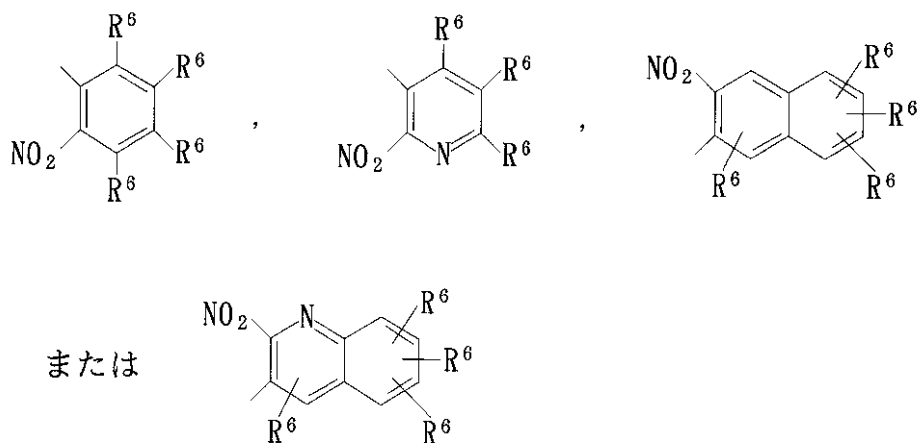
20

式中、 R^3 の基は同じかあるいは異なっており、そして下記構造を有し： H 、 OH 、 $COO-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $(CH_2)_n-CH_3$ 、 $O-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $CO-(CH_2)_n-CH_3$ 、 $(CF_2)_n-CF_3$ 、 C_6H_5 、 $COOH$ 、 $(CH_2)_n-O-(CH_2)_m-CH_3$ 、 $(CH_2)_n-OH$ 、 $CH_2=CH-(CH_2)_p-CO-CH_2$ 、 F 、 Cl 、 Br 、または I ； $m=0\sim10$ 、 $n=0\sim10$ 、および $p=0\sim4$ ； R^4 は H 、 $C_1\sim C_7$ アルキル、シクロアルキルまたはフェニルおよびモノ置換フェニル； R^5 は下記である。

30

【 0 0 2 8 】

【 化 2 8 】



40

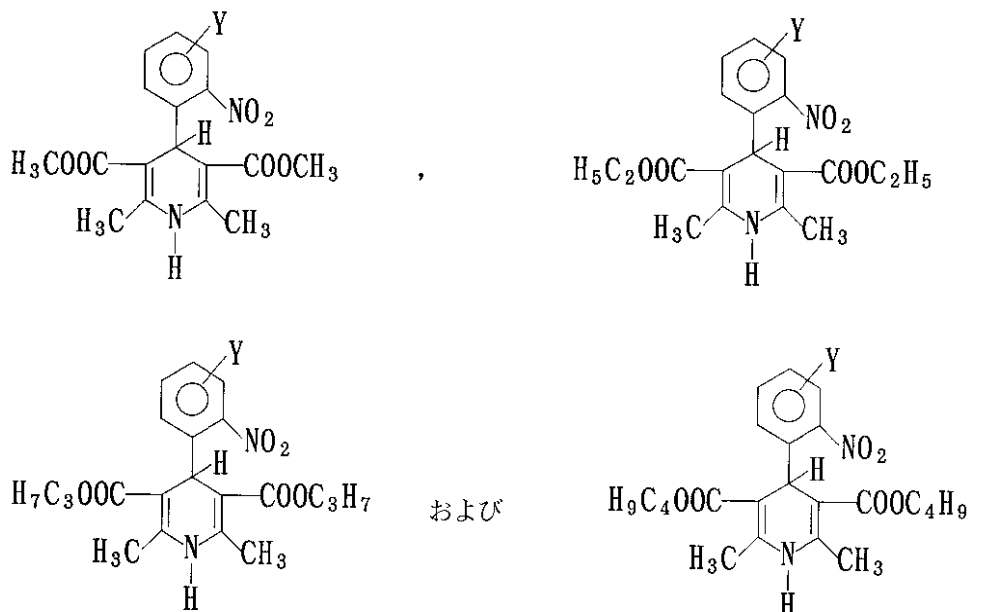
上記式中、 R^6 は R^3 と同じ定義であり、そして NO_2 基はジヒドロピリジン環に対してオルトの位置にある。

【 0 0 2 9 】

例えば、ジヒドロピリジンは下記のものであってもよい。

50

【化 29】



10

上記式中、Yは $-\text{OR}^2$ であり、 R^2 は一価の置換または非置換芳香族基あるいは脂肪族基、CN、Cl、BrあるいはIである。

20

【0030】

キャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体(F)は、1つ以上のジアゾキノン化合物(H)、1つ以上のジヒドロピリジン(I)またはそれらの混合物と処方することができる。この組成物に使用されるジアゾキノン化合物(H)は、組成物の全重量の約1重量%~20重量%、好ましくは約2重量%~10重量%、最も好ましくは約3重量%~5重量%である。この組成物に使用されるジヒドロピリジン化合物(I)の量は、組成物の全重量の約1重量%~20重量%、好ましくは約2重量%~10重量%、最も好ましくは約3重量%~5重量%である。ジアゾキノン化合物(H)とジヒドロピリジン化合物(I)の両方を使用するならば、この組成物における(H)+(I)の量は組成物の全重量の約1重量%~20重量%、好ましくは約2重量%~10重量%、最も好ましくは約3重量%~5重量%である。

30

【0031】

本発明のポジ型光活性樹脂は溶媒中に溶解される溶液で使用される。適切な溶媒は、N-メチルピロリドン(NMP)、 γ -ブチロラクトン(GBL)、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)、ジメチル-2-ピペリドン、N,N-ジメチルホルムアミド(DMF)およびこれらの混合物のような有機溶媒を包含するが、これに限定されない。好ましい溶媒は γ -ブチロラクトンおよびN-メチルピロリドンであり、 γ -ブチロラクトンが最も好ましい。

本発明はさらに添加剤を含有していてもよい。適切な添加剤は、例えば、アミノシランのような接着促進剤、レベリング剤、それらの混合物などである。

【0032】

40

さらに、本発明はレリーフパターンを形成する方法を包含する。この方法は、(a)適切な基板上に、シランジオール、構造(F)を有するキャップされたポリベンゾオキサゾール前駆体、感光剤および溶媒を含有するポジ型感光性樹脂組成物を塗布して塗被基板を形成する工程、(b)塗被基板を化学線に露光する工程、(c)塗被基板を高められた温度で後露光ベーキングする工程、(d)塗被基板を水性現像剤で現像して、現像された基板を形成する工程、(e)この現像された基板をすすぐ工程、および(f)すすいだ基板を高められた温度でベーキングして、レリーフパターンを硬化させる工程を含む。

【0033】

本発明のポジ型光活性樹脂は、シリコンウエファー、セラミック基板などのような適切な基板に塗布される。塗布方法には、スプレーコーティング、スピンコーティング、オフセ

50

ット印刷、ローラーコーティング、スクリーンコーティング、押し出しコーティング、メニスカスコーティング、カーテンコーティングおよび浸漬コーティングがあるが、これらに限定されない。得られる被膜は、場合により、方法に応じて約70～120 の高められた温度で数分から30分間プレベーキングして残留溶媒を蒸発させてもよい。次いで、得られる乾燥被膜はマスクを介して好ましいパターンで化学線に露光させる。化学線としては、X線、電子ビーム、紫外線、可視光などを使用することができる。最も好ましい化学線は、436nm(g-ライン)および365nm(i-ライン)の波長をもつものである。

【0034】

化学線への露光後、塗被基板を約70 と120 の間の温度に加熱することが有利である。塗被基板は、この温度範囲において短時間、概して数秒から数分間加熱される。この処理工程は当業界で普通、後露光ベーキングと称される。

10

【0035】

被膜は水性現像剤で現像され、レリーフパターンが得られる。水性現像剤には、無機アルカリ(例えば、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、アンモニア水)、第一アミン(例えば、エチルアミン、n-プロピルアミン)、第二アミン(例えば、ジエチルアミン、ジ-n-プロピルアミン)、第三アミン(例えば、トリエチルアミン)、アルコールアミン(例えば、トリエタノールアミン)、第四アンモニウム塩(例えば、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)およびそれらの混合物のようなアルカリの溶液がある。最も好ましい現像剤は水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)を含むものである。適切な量の界面活性剤を現像剤に添加することができる。現像は浸漬、スプレー、ブディングまたはその他の同様な現像方法によって行うことができる。

20

【0036】

次に、脱イオン水を使用してレリーフパターンをすすぐ。次いで、レリーフパターンの硬化によりオキサゾール環が形成されて耐熱性の高い重合体の最終パターンが得られる。耐熱性の高い最終パターンを形成するオキサゾール環を得るために硬化は現像済基板を重合体のガラス転移温度T_gでベーキングすることによって行われる。

【0037】

【実施例】

本発明を例示するために、下記の実施例を挙げる。本発明は記載の実施例に限定されないことを理解すべきである。

30

【0038】

合成例A

機械式攪拌機、窒素注入口および添加漏斗を備えた2Lの3つ口、丸底フラスコに、155.9g(426.0ミリモル)のヘキサフルオロ-2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、64.3g(794.9ミリモル)のピリジンおよび637.5gのN-メチルピロリドン(NMP)を添加した。すべての固形分が溶解するまで溶液を室温で攪拌し、次に0～5 の氷水浴で冷却した。この溶液に、427.5gのNMPに溶解した、39.3g(194ミリモル)のイソフタルクロライドおよび56.9g(194ミリモル)の1,4-オキシジベンゾイルクロライドを滴加した。添加終了後、得られる混合物を室温で18時間攪拌した。粘稠な溶液が10リットルの激しく攪拌した脱イオン水中に沈殿した。重合体を濾取し、脱イオン水および水/メタノール(50/50)の混合物で洗浄した。重合体を真空条件下、105 で24時間乾燥させた。収率は殆ど定量的であり、そして重合体の固有粘度はNMP中、0.5g/dLの濃度、25 で測定して0.24dL/gであつた。

40

【0039】

合成例B

機械式攪拌機を備えた2Lの3つ口、丸底フラスコに、合成例Aから得られた200g(370ミリモル)の重合体および1000mLのテトラヒドロフラン(THF)を添加した。混合物を30分間攪拌し、固体を完全に溶解させた。次いで、3.0g(11.3ミリモル)の2,1 ナフトキノンジアジド-5 スルホン酸クロライドを添加し、混合物をさら

50

に30分間撹拌した。次に、1.36g(13.6ミリモル)のトリエチルアミンを45分かけて徐々に添加し、反応混合物を5時間撹拌した。この反応混合物を10Lの激しく撹拌した脱イオン水に徐々に添加した。沈殿物を濾別し、2Lの脱イオン水で洗浄した。これに別の10Lの脱イオン水を添加し、混合物を30分間激しく撹拌した。濾過後、生成物を2Lの脱イオン水で洗浄した。単離した生成物を40℃で一夜乾燥させた。この反応の収率は91%であった。

【0040】

実施例1

次の組成の処方物を、28.1重量%の合成例BのPBO前駆体、3.34重量%の光活性化化合物(PAC)、0.28重量%の接着促進剤および65.47重量%のGBL溶媒に溶解した2.81重量%のジフェニルシランジオールを一緒にすることによつて調製し、感光性樹脂組成物を得た。

10

【0041】

次に、この組成物をシリコンウエファー上にスピンコートし、ホットプレート上で120℃で3分間ベーキングして厚さ約10μmの膜を得た。この膜をi-ラインステッパーで露光し、0.262NのTMAH水溶液を使用して50秒間現像し次いで脱イオン水ですすいだ。780mJ/cm²において2μmの解像度が得られ、膜保持率は83.4%であった(未露光膜の溶出速度、 $R_{min} = 1.82 \mu\text{m}/\text{分}$)。亀裂、剥離あるいはスキニングは認められなかった。

【0042】

20

実施例2

次の組成の処方物を、28.1重量%の合成例BのPBO前駆体、3.34重量%のPAC、0.28重量%の接着促進剤および65.47重量%のGBL溶媒に溶解した2.81重量%のジフェニルシランジオールを一緒にすることによつて調製し、感光性樹脂組成物を得た。

【0043】

次に、この組成物をシリコンウエファー上にスピンコートし、ホットプレート上で120℃で3分間ベーキングして厚さ約10.5μmの膜を得た。この膜をi-ラインステッパーで露光し、0.262NのTMAH水溶液を使用して70秒間現像し次いで脱イオン水ですすいだ。620mJ/cm²において2μmの解像度が得られ、膜の保持率は79%であった(未露光膜の溶出速度、 $R_{min} = 1.9 \mu\text{m}/\text{分}$)。亀裂、剥離あるいはスキニングは認められなかった。

30

【0044】

実施例3

次の組成の処方物を、28.1重量%の合成例BのPBO前駆体、3.34重量%のPAC、0.28重量%の接着促進剤および65.47重量%のGBL溶媒に溶解した2.81重量%のジフェニルシランジオールを一緒にすることによって調製し、感光性樹脂組成物を得た。

【0045】

次に、この組成物をシリコンウエファー上にスピンコートし、ホットプレート上で120℃で3分間ベーキングして厚さ約10.5μmの膜を得た。この膜をi-ラインステッパーで露光し、0.28NのTMAH水溶液を使用して70秒間現像し次いで脱イオン水ですすいだ。560mJ/cm²において2μmの解像度が得られ、膜保持率は75.2%であつた。亀裂、剥離あるいはスキニングは認められなかった。

40

【0046】

実施例4

次の組成の処方物を、28.1重量%の合成例BのPBO前駆体、3.34重量%のPAC、0.28重量%の接着促進剤および65.47重量%のGBL溶媒に溶解した2.81重量%のジフェニルシランジオールを一緒にすることによって調製し、感光性樹脂組成物を得た。

50

【0047】

次に、この組成物をシリコンウエファー上にスピンコートし、ホットプレート上で120で3分間ベーキングして厚さ約10.5 μm の膜を得た。この膜をi-ラインステッパーで露光し、0.33 NのTMAH水溶液を使用して60秒間現像し次いで脱イオン水ですすいだ。460 mJ/cm^2 において2 μm の解像度が得られ、膜保持率は71%であった。亀裂、剥離あるいはスキニングは認められなかった。

【0048】

比較例1

次の組成の処方物を、28.91重量%の合成例BのPBO前駆体、3.44重量%のPACおよび67.36重量%のGBL溶媒に溶解した、0.29重量%の接着促進剤と一緒にすることによって調製し、感光性樹脂組成物を得た。

10

【0049】

次に、この組成物をシリコンウエファー上にスピンコートし、ホットプレート上で120で3分間ベーキングして厚さ約9.8 μm の膜を得た。この膜をi-ラインステッパーで露光し、0.262 NのTMAH水溶液を使用して60秒間現像し次いで脱イオン水ですすいだ。清浄エネルギーは260 mJ/cm^2 であり、膜保持率は54.8%であった。同様に合成例Aおよび合成例Bからのフィルムであるが未露光のものを現像剤に曝らしたところ、ひどく侵食された。

【0050】

比較例2

次の組成の処方物を、28.91重量%の合成例BのPBO前駆体、3.44重量%のPACおよび67.36重量%のGBL溶媒に溶解した、0.29重量%の接着促進剤と一緒にすることによって調製し、感光性樹脂組成物を得た。

20

【0051】

次に、この組成物をシリコンウエファー上にスピンコートし、ホットプレート上で120で3分間ベーキングして厚さ約9.9 μm の膜を得た。この膜をi-ラインステッパーで露光し、0.262 NのTMAH水溶液を使用して30秒間現像し次いで脱イオン水ですすいだ。清浄エネルギーは820 mJ/cm^2 であり、膜保持率は78.6%であった。亀裂、剥離あるいはスキニングは認められなかった。

【0052】

比較例3

次の組成の処方物を、28.91重量%の合成例BのPBO前駆体、3.44重量%のPACおよび67.36重量%のGBL溶媒に溶解した0.29重量%の接着促進剤と一緒にすることによって調製し、感光性樹脂組成物を得た。

30

【0053】

次に、この組成物をシリコンウエファー上にスピンコートし、ホットプレート上で120で3分間ベーキングして厚さ約9.7 μm の膜を得た。この膜をi-ラインステッパーで露光し、0.262 NのTMAH水溶液を使用して40秒間現像し次いで脱イオン水ですすいだ。清浄エネルギーは480 mJ/cm^2 であり、膜保持率は71.6%であった。現像時間の10秒の差はエネルギーと膜保持率を徹底的に変化させ、これは極めて鋭敏な現像処理を意味する。

40

【0054】

比較例4

次の組成の処方物を、0.5% w/wのDNQが結合した分子量が僅かに高い28.9重量%のPBO前駆体、3.47重量%のPACおよび67.34重量%のGBL溶媒に溶解した0.29重量%の接着促進剤と一緒にすることによって、感光性樹脂組成物を得た。

【0055】

次に、この組成物をシリコンウエファー上にスピンコートし、ホットプレート上で120で3分間ベーキングして厚さ約8.3 μm の膜を得た。この膜をi-ラインステッパーで露光し、0.262 NのTMAH水溶液を使用して40秒間現像し次いで脱イオン水です

50

すいだ。清浄エネルギーは 540 mJ/cm^2 であり、膜保持率は 76% ($R_{\min} = 2.99 \mu\text{m}$ / 分) であった。亀裂、剥離およびスキニングは認められなかった。この組成物の抑制レベルは実施例 1 および 2 (同じ現像剤を使用) におけるように高くはないが、これらの実施例と違って、この膜は現像処理で起こる過度の膨潤とストレスの形跡を示した。

【0056】

本発明を特にその好ましい形態について説明してきた。特許請求の範囲により定義された本発明の精神と範囲に反することなしに変更と修正を行ってもよいことは当業者にとって明白であろう。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 8 L	79/04	(2006.01)	C 0 8 L 79/04 B
G 0 3 F	7/022	(2006.01)	G 0 3 F 7/022 6 0 1
G 0 3 F	7/023	(2006.01)	G 0 3 F 7/023 5 0 1
H 0 1 L	21/027	(2006.01)	H 0 1 L 21/30 5 0 2 R

(74)代理人 100110593

弁理士 杉本 博司

(72)発明者 パメラ・ジェイ・ウォータースン

アメリカ合衆国マサチューセッツ州01534・ノースブリッジ・スクールストリート504

(72)発明者 アーマド・ナイイニ

アメリカ合衆国ロードアイランド州02886・ウォリック・ラヴレーン115

(72)発明者 ウィリアム・ディー・ウェーバー

アメリカ合衆国ロードアイランド州02905・克蘭ストン・ナラガンセットブルバード1147

審査官 菅野 芳男

(56)参考文献 特開平11-249306(JP,A)
 特開平11-258795(JP,A)
 特開平11-338137(JP,A)
 特開平04-031862(JP,A)
 特開平05-011452(JP,A)
 特開平04-070659(JP,A)
 特開平08-211616(JP,A)
 特開平02-298947(JP,A)
 特開平05-048063(JP,A)
 特開平10-055065(JP,A)
 特開平08-245463(JP,A)
 特開平04-029242(JP,A)
 特開平04-293050(JP,A)
 特開平08-295716(JP,A)
 特開平03-144454(JP,A)
 特開平09-127690(JP,A)
 特開平08-095240(JP,A)
 特開平05-265211(JP,A)
 特開平07-168355(JP,A)
 特開平06-202319(JP,A)
 特開昭62-115441(JP,A)
 特開2000-019724(JP,A)
 特表平07-500932(JP,A)
 特表平04-502519(JP,A)
 特開平04-251849(JP,A)
 特開平09-015853(JP,A)
 特開平04-301850(JP,A)
 特開平11-263768(JP,A)
 特開平09-258437(JP,A)
 特開昭57-202536(JP,A)

特開平 0 8 - 3 2 0 5 5 8 (J P , A)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

G03F 7/075

G03F 7/022

G03F 7/023

G03F 7/037

H01L 21/027

CAplus(STN)

REGISTRY(STN)