

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2005-321466

(P2005-321466A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005.11.17)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/039	G03F 7/039 501	2H025
C08G 73/22	C08G 73/22	2H096
G03F 7/037	G03F 7/037	4J043
G03F 7/40	G03F 7/40 501	
H01L 21/027	H01L 21/30 502R	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 16 頁)

(21) 出願番号 特願2004-137583 (P2004-137583)

(22) 出願日 平成16年5月6日(2004.5.6)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社  
東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(71) 出願人 899000013

財団法人理工学振興会  
東京都目黒区大岡山2-12-1

(74) 代理人 100089118

弁理士 酒井 宏明

(72) 発明者 峯岸 知典

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立  
化成工業株式会社総合研究所内

(72) 発明者 岩下 健一

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立  
化成工業株式会社総合研究所内

最終頁に続く

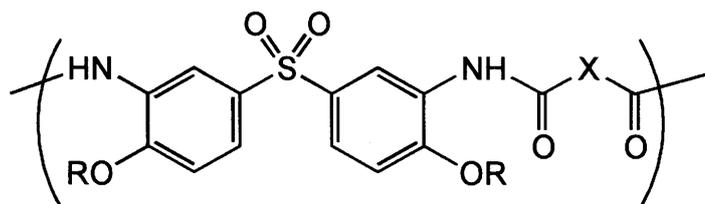
(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物、パターンの製造法及びこれを用いた電子部品

## (57) 【要約】

【課題】水銀灯の i 線領域における光線透過性に優れ、感度が良好であるとともにアルカリ現像が可能であり、現像性が優れ、解像度も良好であるポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】すくなくとも、下記一般式(1)

【化1】



(1)

(式中、Xは二価の有機基であり、2つのRは各々独立に水素原子または1価の有機基である。)で表される構造単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体および放射線照射により酸を発生する化合物を含有させてポジ型感光性樹脂組成物を得る。

【選択図】 なし

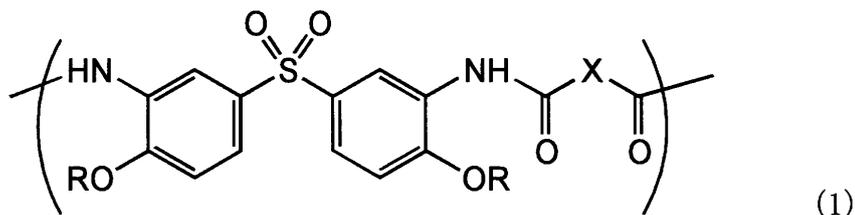
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

少なくともポリベンゾオキサゾール前駆体および放射線照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物であって、

前記ポリベンゾオキサゾール前駆体が、下記一般式(1)

## 【化 1】



10

(式中、Xは二価の有機基であり、2つのRは各々独立に水素原子または1価の有機基である。)で表される構造単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体であるポジ型感光性樹脂組成物。

## 【請求項 2】

前記一般式(1)におけるXが、結合基の存在する芳香環に非プロトン性の電子供与基が結合した化学構造を有する二価の基である請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

## 【請求項 3】

請求項1又は2に記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する被膜形成工程と、

前記被膜形成工程で得られた被膜を露光後、アルカリ水溶液を用いて現像するパターン形成工程と、

前記パターン形成工程で得られたパターン中のポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環させてポリベンゾオキサゾールに変化させる閉環工程と、  
を含むパターン製造法。

## 【請求項 4】

前記閉環工程が、加熱処理により行なわれる請求項3に記載のパターン製造法。

30

## 【請求項 5】

請求項3または4に記載の製造法により得られるパターンの層を有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターンの層が層間絶縁膜層及び/又は表面保護膜層として設けられたものである電子部品。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、リソグラフィ用活性光線として用いる水銀灯のi線に対する透過性に優れるとともに、現像性、硬化膜特性に優れたポジ感光性樹脂組成物、これを用いたパターンの製造法及び該製造法により得たパターンを有する電子部品に関する。

40

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、半導体工業にあっては、従来無機材料を用いて行われていた層間絶縁材料として、ポリイミド樹脂等のような耐熱性に優れた有機物が、その特性を活かして使用されている。

## 【0003】

しかし、半導体集積回路やプリント基板上の回路パターン形成は、基材表面へのレジスト材の造膜、所定箇所への露光、エッチング等により不要箇所の除去、基板表面の洗浄作業等の煩雑で多岐にわたる工程を経てパターン形成が行われることから、露光、現像によるパターン形成後も必要な部分のレジストを絶縁材料としてそのまま残して用いることが

50

できる耐熱感光材料の開発が望まれている。

【0004】

このような特性を有する材料としては、例えば、感光性ポリイミド、環化ポリブタジエン等をベースポリマとした耐熱感光材料が提案されており、中でも特に感光性ポリイミドは、その耐熱性が優れていることや不純物の排除が容易であること等の点から特に注目されている。

【0005】

このような感光性ポリイミドとしては、ポリイミド前駆体と重クロム酸塩からなる系の感光性ポリイミド（例えば、特許文献1参照）が最初に提案されたものであるが、これらの材料は、実用的な光感度を有するとともに膜形成能が高い等の長所を有する反面、保存安定性に欠け、ポリイミド中にクロムイオンが残存する等の欠点があり、実用には至らなかった。

10

【0006】

このような問題を回避するために、例えば、ポリイミド前駆体に感光基を有する化合物を混合する方法（例えば、特許文献2参照）、ポリイミド前駆体中の官能基と感光基を有する化合物の官能基とを反応させて感光基を付与させる方法（例えば、特許文献3、4参照）などが提案されている。加えて最近では、アルカリ水溶液で現像ができるポジ型の感光性樹脂の提案がなされている。このようなポジ型の感光性樹脂としては、ポリイミド前駆体にエステル結合を介してo-ニトロベンジル基を導入する方法（例えば、非特許文献1参照）、可溶性ヒドロキシイミドまたはポリオキサゾール前駆体にナフトキノンジアジド化合物を混合する方法（例えば、特許文献5、6参照）、可溶性ポリイミドにエステル結合を介してナフトキノンジアジドを導入する方法（例えば、非特許文献2参照）、ポリイミド前駆体にナフトキノンジアジドを混合する方法（例えば、特許文献7参照）で得られるものなどがある。

20

【0007】

また、ポリベンゾオキサゾール前駆体にジアゾナフトキノロン化合物を混合したもの（例えば、特許文献8参照）や、ポリアミド酸にエステル結合を介してフェノール部位を導入したもの（例えば、特許文献9参照）などカルボン酸の代わりにフェノール性水酸基を導入したものがある。これらのポジ型の感光性樹脂は、現像性が不十分であり、未露光部の膜減りや樹脂の基材からの剥離が起こる。また、こうした現像性や接着の改良を目的に、シロキサン部位をポリマー骨格中に有するポリアミド酸を混合したもの（例えば、特許文献10、11参照）が提案されているが、前述のごとくポリアミド酸を用いるため保存安定性が悪化する。加えて保存安定性や接着の改良を目的に、アミン末端基を重合性基で封止したもの（例えば、特許文献12～14参照）も提案されている。

30

【0008】

しかし、これらの感光性ポリイミド前駆体は、耐熱性、機械特性に優れる芳香族系モノマーを基本骨格に用いており、そのポリイミド前駆体自体が上記基本骨格による光吸収を有するため、紫外領域での透光性が低く、露光部における光化学反応を充分効果的に行うことができず、低感度であったり、パターンの形状が悪化したりするという問題があった。

40

また、最近では、半導体の高集積化に伴って加工ルールが益々微細となり、より高い解像度が求められる傾向にある。

【0009】

このような傾向において、従来平行光線を用いるコンタクト/プロキシミティ露光機から、ミラープロジェクションと呼ばれる1:1投影露光機、さらにステッパと呼ばれる縮小投影露光機が用いられるようになってきている。このステッパは、水銀灯の高出力発振線、エキシマレーザのような単色光を利用するものである。従来、ステッパとしては、水銀灯のg-lineと呼ばれる可視光（波長：436nm）を使ったg線ステッパが主流であったが、さらに加工ルール微細化の要求に対応するため、使用するステッパの波長を短くすることが要求されている。

50

## 【0010】

そのため、使用する露光機は、g線ステッパ（波長：436nm）から水銀灯のi線を使ったi線ステッパ（波長：365nm）に移行しつつある。しかし、コンタクト/プロキシミティ露光機、ミラプロジェクション投影露光機、およびg線ステッパ用に設計された従来の感光性ポリイミドのベースポリマでは、先に述べた理由により透明性が低く、特にi線（波長：365nm）での透過率はほとんど認められないため、i線ステッパを用いた露光では、十分なパターンが得られない。

## 【0011】

また、半導体素子の高密度実装方式であるLOC（リードオンチップ）に対応して表面保護用ポリイミド膜は、さらに厚膜のものが求められているが、厚膜の場合には、透過性が低い問題はさらに深刻になる。このため、i線透過率が高く、i線ステッパにより良好なパターン形状を有する耐熱性樹脂のパターンが得られる感光性樹脂組成物が強く求められている。

10

## 【0012】

そこで、例えば、剛直構造を有し、i線透過性を高めたものが提案されている（例えば、特許文献14）。しかしながら、この提案されている組成物においては、水酸基を化学修飾する必要があり、製造工程が煩雑となることや、キュア時の脱離成分が増え、残膜率が低くなるなどの問題があった。従って、未だ実用化レベルで上記課題を解決するポジ型感光性樹脂組成物はないのが実状である。

## 【0013】

20

【特許文献1】特公昭49-17374号公報

【特許文献2】特開昭54-109828号公報

【特許文献3】特開昭56-24343号公報

【特許文献4】特開昭60-100143号公報

【特許文献5】特公昭64-60630号公報

【特許文献6】米国特許4395482号明細書

【特許文献7】特開昭52-13315号公報

【特許文献8】特開平1-46862号公報

【特許文献9】特開平10-307393号公報

【特許文献10】特開平4-31861号公報

30

【特許文献11】特開平4-46345号公報

【特許文献12】特開平5-197153号公報

【特許文献13】特開平9-183846号公報

【特許文献14】特開2001-183835号公報

【非特許文献1】J. Macromol. Sci. Chem., A24, 10, 1407, 1987

【非特許文献2】Macromolecules, 23, 1990

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

## 【0014】

40

本発明は、i線領域における光線透過性に優れたポリベンゾオキサゾール前駆体を用いることで、アルカリ現像が可能であり、また、感度や解像度も良好な耐熱性のポジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。

また本発明は上記組成物の使用により、感度、解像度および機械特性に優れるパターンの製造法を提供するものである。

また、本発明は、良好な形状と特性のパターンを有することにより、信頼性の高い電子部品を提供するものである。

【課題を解決するための手段】

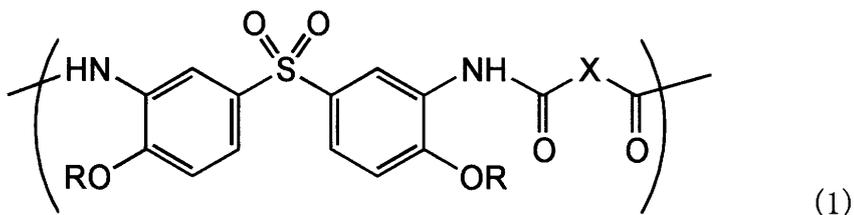
## 【0015】

本発明は次のものに関する。

50

〔 1 〕 少なくともポリベンゾオキサゾール前駆体および放射線照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物であって、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体が、下記一般式（ 1 ）

【化 1】



10

（式中、Xは二価の有機基であり、2つのRは各々独立に水素原子または1価の有機基である。）で表される構造単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体であるポジ型感光性樹脂組成物。

〔 2 〕 上記一般式（ 1 ）におけるXが、結合基の存在する芳香環に非プロトン性の電子供与基が結合した化学構造を有する二価の基である上記〔 1 〕に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

〔 3 〕 上記〔 1 〕又は〔 2 〕に記載のポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥してポジ型感光性樹脂膜を得る被膜形成工程と、

20

上記被膜形成工程で得られたポジ型感光性樹脂膜を露光後、アルカリ水溶液を用いて現像するパターン形成工程と、

上記パターン形成工程で得られたパターン中のポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環させてポリベンゾオキサゾールに変化させる閉環工程と、を含むパターン製造法。

〔 4 〕 上記閉環工程が、加熱処理により行なわれる上記〔 3 〕に記載のパターン製造法。

〔 5 〕 上記〔 3 〕または〔 4 〕に記載のパターン製造法により得られるパターンの層を有してなる電子デバイスを有する電子部品であって、前記電子デバイス中に前記パターンの層が層間絶縁膜層及び/又は表面保護膜層として設けられたものである電子部品。

30

【発明の効果】

【 0 0 1 6 】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、i線領域における光線透過性に優れ、感度が良好である。また、アルカリ現像が可能であり、現像性が優れ、解像度も良好である。

また、本発明のパターン製造法によれば、感度、解像度および硬化膜の機械特性に優れ、良好な形状のパターンが得られる。

また、本発明の電子部品は、良好な形状と特性のパターンの層を有してなる電子デバイスを有することにより、信頼性の高いものである。

【発明を実施するための最良の形態】

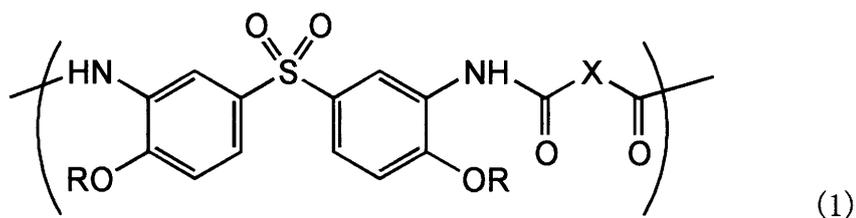
【 0 0 1 7 】

40

以下に、本発明の実施形態について説明する。

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、少なくともポリベンゾオキサゾール前駆体および放射線照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型感光性樹脂組成物であって、上記ポリベンゾオキサゾール前駆体が、下記一般式（ 1 ）

## 【化 2】



(1)

(式中、Xは二価の有機基であり、2つのRは各々独立に水素原子または1価の有機基である。)で表される構造単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体である。

10

## 【0018】

本発明に用いられるポリベンゾオキサゾール前駆体は、上記一般式(1)で示される構造単位を含む。これにより、厚膜時においても十分なi線領域における光線透過性を得ることができる。加えて、アルカリ性現像液への溶解性に優れることから、現像時のスカムの低減が図れる他、ポリマーを高分子量化することができることから、硬化後の機械特性に優れたポリベンゾオキサゾールを得ることができる。

## 【0019】

上記一般式(1)にて示される構造単位中のXで示される二価の有機基とは、ジカルボン酸のカルボキシル基を除いた残基であり、芳香環(ベンゼン環、ナフタレン環など)や脂環式骨格を有する有機基であって、炭素数が6~25のものが好ましい。特にi線領域

20

## 【0020】

における光線透過性を向上させるものとして、結合基の存在する芳香環に非プロトン性の電子供与基が結合した化学構造を有する二価の芳香族基が好ましい。

このような二価の芳香族基としては、例えば、アルキル置換ベンゼン、アルコキシ置換ベンゼン、アルキルシリル置換ベンゼン、チオエーテル置換ベンゼン、ジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、ジフェノキシベンゼン、ジフェニルメタン、ジメチルジフェニルシラン、ジメチルジフェノキシシラン、ジフェノキシビフェニル、ジフェノキシジフェニルスルホン、ジフェノキシベンゾフェノンなどの非プロトン性の電子供与基によって置換された二価の有機基を挙げることができる。また、電子供与基とは、ここではHamm

20

30

## 【0021】

上記のような二価の芳香族基を与える具体的なジカルボン酸の例としては、5-メトキシイソフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシジフェニルチオエーテル、4,4'-ジカルボキシジフェニルメタン、ビス(4-カルボキシフェニル)ジメチルシラン、1,3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1,4-ビス(4-カルボキシフェノキシ)ベンゼン等が挙げられる。その他、イソフタル酸、テレフタル酸、2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、4,4'-ジカルボキシビフェニル、4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、2,2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-プロモイソフタル酸、5-フルオロイソフタル酸、5-クロロイソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族系ジカルボン酸、1,2-シクロブタンジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸、シュウ酸、マロン酸、コハク酸等の脂肪族系ジカルボン酸などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物を、単独で又は2種以上を組み合わせる使用することができる。中でも、i線領域における高光線透過性の点で、4,4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、5-tert-ブチルイソフタル酸、1,3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼン、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-アダマンタンジカルボン酸が好ましく、さらに高耐熱

40

50

性の点で 4, 4'-ジカルボキシジフェニルエーテル、5-tert-ブチルイソフタル酸、1, 3-ビス(3-カルボキシフェノキシ)ベンゼンが好ましい。

#### 【0022】

上記一般式(1)にて示される構造単位中の R は、それぞれ独立に水素原子または 1 価の有機基である。この 1 価の有機基としては、アルキル基、アリール基、アルコキシアリル基、アルキルシリル基、アセタールあるいはケタールを構成する基、エステルを構成する基などを挙げることができる。中でも水素原子、炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、アリール基がワニスの保存安定性に優れ、好ましい。

#### 【0023】

さらに、本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、i 線透過率、現像性、及び硬化膜性を低下させない程度に、一般式(1)の構造単位に該当しない構造を形成するビスアミノフェノールあるいはジアミンも併せて用いることができる。これらには特に制限はなく、例えば、4, 4'- (又は 3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'- (又は 3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルメタン、4, 4'- (又は 3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'- (又は 3, 4'-、3, 3'-、2, 4'-、2, 2'-) ジアミノジフェニルスルフィド、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、p-キシリレンジアミン、m-キシリレンジアミン、o-トリジン、o-トリジンスルホン、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジエチルアニリン)、4, 4'-メチレン-ビス-(2, 6-ジイソプロピルアニリン)、2, 4-ジアミノメシチレン、1, 5-ジアミノナフタレン、4, 4'-ベンゾフェノンジアミン、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3', 5, 5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン等が挙げられ、これらは単独で又は 2 種類以上を組み合わせで使用される。また、これら一般式(1)の構造に該当しないビスアミノフェノールあるいはジアミンの含有量は、i 線透過率、現像性及び硬化膜特性等を低下させないために全ジアミンの 50% 以下であることが好ましい。また、ジアミノポリシロキサン等の脂肪族ジアミンも同様に使用することができる。

#### 【0024】

本発明において、上記一般式(1)で表される構造単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体は、ジカルボン酸、ビスアミノフェノールを原料の少なくとも一部として用いることにより製造される。例えば以下の方法で得ることができる。

#### 【0025】

ポリベンゾオキサゾール前駆体の製造は、ジカルボン酸を N-メチルピロリドン、ブチロラクトン、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有機溶媒中にて塩化チオニルなどのハロゲン化剤を用いてハロゲン化した後に、ビスアミノフェノールとピリジンなどの適当な触媒の存在下で、上記と同様の有機溶媒中で反応させることにより行うことができる。

#### 【0026】

上記方法にて得られた反応生成物を、水、メタノール、エタノール、プロピルアルコール、アセトンなどの貧溶媒中で再沈殿させ、ろ別、乾燥することで、精製された上記一般式(1)で示される構造単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体を得ることができる。

#### 【0027】

上記一般式(1)で表される構造単位を含むポリオキサゾール前駆体の分子量に特に制限はないが、一般に平均分子量で 10,000 ~ 200,000 であることが好ましい。なお、分子量は、GPC (ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー) で測定し、ポリスチレン換算で算出することができる。

## 【0028】

本発明の組成物において、上記一般式(1)で表される構造単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体とともに、放射線照射により酸を発生する化合物(以下、酸発生剤とする)を用いる。酸発生剤の量は、感光時の感度、解像度を良好とするために、上記一般式(1)で表される構造単位を含むポリベンゾオキサゾール前駆体100重量部に対して、0.01~50重量部とすることが好ましく、5~15重量部とすることがより好ましい。

## 【0029】

本発明に使用される放射線照射により酸を発生する化合物は、感光剤であり、酸を発生させ、光の照射部のアルカリ水溶液への可溶性を増大させる機能を有するものである。その種類としては、o-キノンジアジド化合物、アリールジアゾニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩などが挙げられ、特に制限はないが、o-キノンジアジド化合物が、感度が高く、好ましいものとして挙げられる。

10

## 【0030】

上記o-キノンジアジド化合物は、例えば、o-キノンジアジドスルホニルクロリド類と、ヒドロキシ化合物、アミノ化合物などと脱塩酸剤の存在下で縮合反応させることで得られる。上記o-キノンジアジドスルホニルクロリド類としては、例えば、ベンゾキノロン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノロン-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノロン-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。

## 【0031】

上記ヒドロキシ化合物としては、例えば、ヒドロキノン、レゾルシノール、ピロガロール、ビスフェノールA、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,2',4,4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,2',3'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、2,3,4,3',4',5'-ヘキサヒドロキシベンゾフェノン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)メタン、ビス(2,3,4-トリヒドロキシフェニル)プロパン、4b,5,9b,10-テトラヒドロ-1,3,6,8-テトラヒドロキシ-5,10-ジメチルインデノ[2,1-a]インデン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタンなどが使用できる。

20

30

## 【0032】

上記アミノ化合物としては、例えば、p-フェニレンジアミン、m-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、o-アミノフェノール、m-アミノフェノール、p-アミノフェノール、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-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)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンなどが使用できる。

40

## 【0033】

o-キノンジアジドスルホニルクロリドと、ヒドロキシ化合物及び/又はアミノ化合物とは、o-キノンジアジドスルホニルクロリド1モルに対して、ヒドロキシ基とアミノ基の合計が0.5~1当量になるように配合されることが好ましい。脱塩酸剤とo-キノンジアジドスルホニルクロリドとの好ましい割合は、0.95/1~1/0.95の範囲である。好ましい反応温度は0~40、好ましい反応時間は1~10時間である。

## 【0034】

反応溶媒としては、ジオキサン、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、N-メチルピロリドン等の溶媒が用いられる。脱塩酸剤としては、

50

炭酸ナトリウム，水酸化ナトリウム，炭酸水素ナトリウム，炭酸カリウム，水酸化カリウム，トリメチルアミン，トリエチルアミン，ピリジンなどがあげられる。

【0035】

本発明におけるポジ型感光性樹脂組成物には、必要により密着性付与のための有機ケイ素化合物、シランカップリング剤、レベリング剤等の密着性付与剤を添加してもよい。これらの例としては、例えば、アミノプロピルトリメトキシシラン、アミノプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、尿素プロピルトリエトキシシラン、トリス（アセチルアセトネート）アルミニウム、アセチルアセトネートアルミニウムジソプロピレートなどが挙げられる。密着性付与剤を用いる場合は、ポリベンゾオキサゾール前駆体100重量部に対して、0.1～20重量部が好ましく、0.5～10重量部がより好ましい。

10

【0036】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、塗布性、例えばストリーション（膜厚のムラ）を防いだり、現像性を向上させたりするために、適当な界面活性剤あるいはレベリング剤を添加することができる。このような界面活性剤あるいはレベリング剤としては、例えば、ポリオキシエチレンウラリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル等があり、市販品としては、メガファックスF171、F173、R-08（大日本インキ化学工業株式会社製商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム株式会社商品名）、オルガノシロキサンポリマーKP341、KBM303、KBM403、KBM803（信越化学工業株式会社製商品名）等が挙げられる。

20

【0037】

本発明においてはこれらの成分を溶剤に溶解し、ワニス状にして使用する。溶剤としては、Nメチル2ピロリドン、ブチロラクトン、N,Nジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、2メトキシエタノール、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル1,3ブチレングリコールアセテート、1,3ブチレングリコールアセテート、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、テトラヒドロフランなどがあり、単独でも混合して用いても良い。これら溶剤の量に特に制限はないが、一般に組成物中溶剤の割合が40～75重量%となるように用いられる。

30

【0038】

本発明のパターン製造法は、上記ポジ型感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し乾燥する被膜形成工程と、上記被膜形成工程で得られた被膜を露光後、アルカリ水溶液を用いて現像するパターン形成工程と、上記パターン形成工程で得られたパターン中のポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環させてポリベンゾオキサゾールに変化させる閉環工程とを含む。

【0039】

上記支持基板上に塗布し乾燥する被膜形成工程では、ガラス基板、半導体、金属酸化物絶縁体（例えばTiO<sub>2</sub>、SiO<sub>2</sub>等）、窒化ケイ素などの支持基板上に、上記感光性樹脂組成物をスピンナーなどを用いて回転塗布後、ホットプレート、オープンなどを用いて乾燥して被膜を形成する。

40

【0040】

次いで、パターン形成工程では、上記被膜に、マスクを介して紫外線、可視光線、放射線などの活性光線を照射後、露光部を現像液で除去することによりパターンを得る。活性光線としては、i線が好ましい。微細な加工が可能であるためである。上記現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム，水酸化カリウム，ケイ酸ナトリウム，アンモニア，エチルアミン，ジエチルアミン，トリエチルアミン，トリエタノールアミン，テトラメチルア

50

ンモニウムヒドロキシドなどのアルカリ水溶液が好ましいものとして挙げられる。これらの水溶液の塩基濃度は、0.1～10重量%とすることが好ましい。さらに上記現像液にアルコール類や界面活性剤を添加して使用することもできる。これらはそれぞれ、現像液100重量部に対して、好ましくは0.01～10重量部、より好ましくは0.1～5重量部の範囲で配合することができる。

#### 【0041】

ついで、閉環工程が行なわれる。閉環工程としては、ポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環することができればいかなる処理でも構わないが、具体的には、例えば加熱処理が挙げられる。加熱処理の場合、上記パターン形成工程で得られたパターンに好ましくは150～450、より好ましくは150～350の加熱処理を行なう。この閉環工程により、ポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環させてオキサゾール環とし、耐熱性のポリベンゾオキサゾールのパターンを得ることができる。

10

#### 【0042】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、半導体装置や多層配線板等の電子部品に使用することができ、具体的には、半導体装置の表面保護膜や層間絶縁膜、多層配線板の層間絶縁膜等の形成に使用することができる。本発明の半導体装置は、上記組成物を用いて形成される表面保護膜や層間絶縁膜を有すること以外は特に制限されず、様々な構造をとることができる。

#### 【0043】

本発明の半導体装置の製造工程の一例を以下に説明する。図1は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。上から下に向かって、第1の工程から第5の工程へと一連の工程を表している。図1において、回路素子を有するSi基板等の半導体基板1は、回路素子の所定部分を除いてシリコン酸化膜等の保護膜2で被覆され、露出した回路素子上に第1導体層3が形成されている。上記半導体基板上にスピコート法等でポリイミド樹脂等の層間絶縁膜層4が形成される(第1の工程)。

20

#### 【0044】

次に塩化ゴム系またはフェノールノボラック系の感光樹脂層5が上記層間絶縁膜4上にスピコート法で形成され、公知の写真食刻技術によって所定部分の層間絶縁膜4が露出するように窓6Aが設けられている(第2の工程)。上記窓6Aの層間絶縁膜4は、酸素、四フッ化炭素等のガスを用いるドライエッチング手段によって選択的にエッチングされ、窓6Bが設けられている。ついで窓6Bから露出した第1導体層3を腐食することなく、感光樹脂層5のみを腐食するようなエッチング溶液を用いて感光樹脂層5が完全に除去される(第3の工程)。

30

#### 【0045】

さらに公知の写真食刻技術を用いて、第2導体層7を形成させ、第1導体層3との電気的接続が完全に行われる(第4の工程)。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い各層を形成することができる。

#### 【0046】

次に表面保護膜層8が形成される。この図の例では、この表面保護膜層8に、上記感光性樹脂組成物をスピコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓6Cを形成するパターンを描いたマスク上から光を照射した後アルカリ水溶液にて現像してパターンを形成し、加熱して表面保護膜層(ポリベンゾオキサゾール膜)8とする(第5の工程)。この表面保護膜層(ポリベンゾオキサゾール膜)8は、導体層を外部からの応力、線などから保護するものであり、得られる半導体装置は信頼性に優れる。なお、上記例において、層間絶縁膜層を本発明のポジ型感光性樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

40

#### 【実施例】

#### 【0047】

以下、実施例に基づき、本発明についてさらに詳細に説明する。なお、本発明は下記実施例に限定されるものではない。

#### 【0048】

50

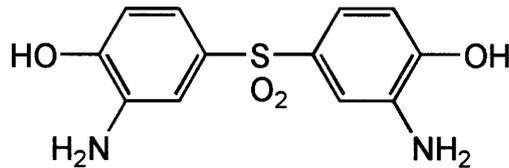
## 合成例 1 bis-APSの合成

硝酸ナトリウム 6.4 g (75 mmol) を蒸留水 30 ml に溶解させ、濃硫酸 8 g (120 mmol) を加える。そこに 4, 4'-スルホニルジフェニル 10 g (40 mmol) を加え、80 で 3 時間攪拌した。反応終了後、1 N の NaOH 水溶液 200 ml を加えて生成物を溶解させる。その溶液に 1 N の塩酸を加えて酸析を生じさせ、沈殿物を濾別、乾燥した。その後、得られた乾燥物をアセトンにて再結晶化し、ニトロ置換体をオレンジ色の結晶として 10.8 g 得た (収率 80%)。このようにして得られたニトロ置換体 3 g (88 mmol) にメタノール 20 ml と、10% Pd/C 300 ml とを加え、水素雰囲気下で 20 時間攪拌した。その後、濾別して活性炭素を除き、メタノールを除去して粗生成物を得た。その後、窒素雰囲気下で水から再結晶 (精製) し、下記化学式で表される bis-APS を 2.6 g 得た (収率 92%)。

10

【0049】

【化3】



bis-APS

20

【0050】

得られたニトロ置換体、bis-APSの物理データを以下に示す。

ニトロ置換体

<sup>1</sup>HNMR (DMSO) 8.43 (d, 2H) 8.06 (dd, 2H) 7.38 (d, 2H)IR (KBr) 3278 (-OH) 1619 (-NO<sub>2</sub>) 1330, 1157 (-SO<sub>2</sub>-)

bis-APS

<sup>1</sup>HNMR (DMSO) 7.03 (d, 2H) 6.90 (dd, 2H) 6.43 (d, 2H)IR (KBr) 3363, 3286 (-NH<sub>2</sub>) 3432 (-OH) 1288, 1141 (-SO<sub>2</sub>-)

【0051】

30

合成例 2 ポリベンゾオキサゾール前駆体 (ポリ(ヒドロキシアミド)) の合成 1

攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、上記合成例 1 に記載の手順に従って得られた bis-APS 16.8 g (60 mmol) と、LiCl 5.85 g (138 mmol) とを NMP 300 ml に溶解させ、0 にて 4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸二塩化物 17.7 g 加えて、室温で 24 時間攪拌した。反応溶液をメタノールに投入し、再沈殿することで粗生成物を得た。この組成物をメタノールで洗浄 (精製) し、目的のポリ(ヒドロキシアミド)を得た。この得られたポリマー (ポリベンゾオキサゾール前駆体) をポリマー I (収率 92%, Mn = 28,000, Mw/Mn = 2.4) とした。

【0052】

40

合成例 3 ポリベンゾオキサゾール前駆体 (ポリ(ヒドロキシアミド)) の合成 2

合成例 2 の 4, 4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの代わりに、5-tert-ブチルイソフタル酸二塩化物を用いた以外は合成例 2 と同様に行った。得られたポリマー (ポリベンゾオキサゾール前駆体) をポリマー II (収率 90%, Mn = 34,000, Mw/Mn = 1.9) とした。

【0053】

〔実施例 1 ~ 4〕

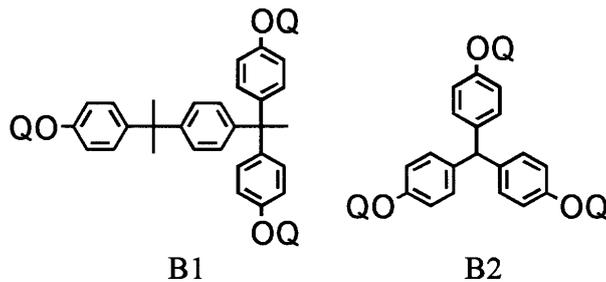
感光特性評価

上記ポリベンゾオキサゾール前駆体 100 重量部に対し、表 1 に示した配合表に従い、酸発生剤 (B1、B2) を配合し、2-メトキシエタノールに溶解した。

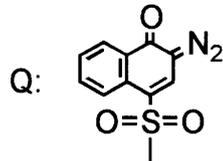
50

【 0 0 5 4 】

【 化 4 】



10



【 0 0 5 5 】

【 表 1 】

表1

20

	ポリマー(配合量 / 重量部)	酸発生剤(配合量 / 重量部)
実施例1	ポリマーI(100)	B1(15)
実施例2	ポリマーI(100)	B2(15)
実施例3	ポリマー II (100)	B1(15)
実施例4	ポリマー II (100)	B2(15)
比較例1	ポリマー III (100)	B1(15)
比較例2	ポリマー III (100)	B2(15)
比較例3	ポリマー IV (100)	B1(15)

30

【 0 0 5 6 】

この溶液をシリコンウエハ上にスピンコートして、乾燥膜厚3～10 $\mu$ mの塗膜を形成し、そのうち干渉フィルターを介して、水銀灯のi線(365nm)を用いて露光を行った。露光後、120 $^{\circ}$ で3分間加熱し、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%水溶液にて露光部のシリコンウエハが露出するまで現像した後、水でリンスし、パターン形成に必要な最小露光量と解像度を求めた。その結果、表2に示すように、感度は、300～370mJ $\cdot$ cm $^{-2}$ と高感度であり、解像度は全て3 $\mu$ mと高解像度であった。

40

【 0 0 5 7 】

機械特性評価

上記、乾燥塗膜を400 $^{\circ}$ で1時間加熱し、完全にベンゾオキサゾール環へと環化させた。この硬化膜の機械特性をひっぱり試験により評価した。ひっぱり試験は、フッ酸水溶液を用い、硬化膜をシリコンウエハより剥離し、乾燥した後、オートグラフを用い伸び率を測定することにより行なった。この結果、表2に示すように伸び率および破断強度ともに実用上十分なものであった。

【 0 0 5 8 】

透過率測定

各実施例、比較例にて用いたポリベンゾオキサゾール前駆体のみをNMPあるいは2-

50

メトキシエタノールに溶解させた溶液をガラス基板にスピンコートして、乾燥膜厚10 $\mu$ mの塗膜を形成し、分光光度計にて365nmにおける吸光度を測定した。その結果、表2に示すように各実施例は、i線(365nm)に対する透過率が高かった。

【0059】

【表2】

表2

	感度/ $\text{mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$	解像度/ $\mu\text{m}$	破断伸び/ $\%$	破断強度/ $\text{MPa}$	透過率(365nm,膜厚10 $\mu\text{m}$ )
実施例1	300	3	41	131	66%
実施例2	360	3	35	124	66%
実施例3	340	3	28	121	54%
実施例4	370	3	31	119	54%
比較例1	620	10	40	127	51%
比較例2	680	10	32	121	51%
比較例3	280	3	8	78	50%

【0060】

〔比較例1～3〕

10

20

30

40

50

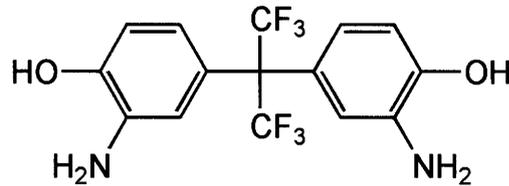
合成例 3 ポリベンゾオキサゾール前駆体（ポリ(ヒドロキシアミド)）の合成 3

上記合成例 2 の bis - APS の代わりに、下記化学式で示される 6 F A P を用いた以外は合成例 2 と同様に行った。得られたポリマーをポリマー III（収率 93%、 $M_n = 25,000$ 、 $M_w / M_n = 1.6$ ）とした。

また、モノマーの仕込み比率をジカルボン酸塩化物 90 mol に対し、6 F A P を 100 mol とすることで得たポリマー（収率 91%、 $M_n = 13,000$ 、 $M_w / M_n = 1.4$ ）をポリマー IV とする。得られたポリマー III、IV をそれぞれ用い、感光特性、機械特性評価を上記実施例と同様に行った。配合表を上記表 1 に、得られた評価結果を上記表 2 にまとめて示す。

【0061】

【化 5】



6FAP

【0062】

その結果、上記表 2 に示すように、ポリマー III を用いた比較例 1 および 2 においては、感度が低く、解像度も低かった。ポリマー IV を用いた比較例 3 においては、感度および解像度は高かったが、破断伸び率および破断強度が低かった。

【産業上の利用可能性】

【0063】

以上のように、本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、透明性が高く高感度であるのに加えて、高分子量化しても溶解性が良好のため高解像である。また、高い機械特性を有す。従って、電子部品の製造におけるパターン形成に適している。

【図面の簡単な説明】

【0064】

【図 1】多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

【符号の説明】

【0065】

- 1 半導体基板
- 2 保護膜
- 3 第 1 導体層
- 4 層間絶縁膜層
- 5 感光樹脂層
- 6 A、6 B、6 C 窓
- 7 第 2 導体層
- 8 表面保護膜層

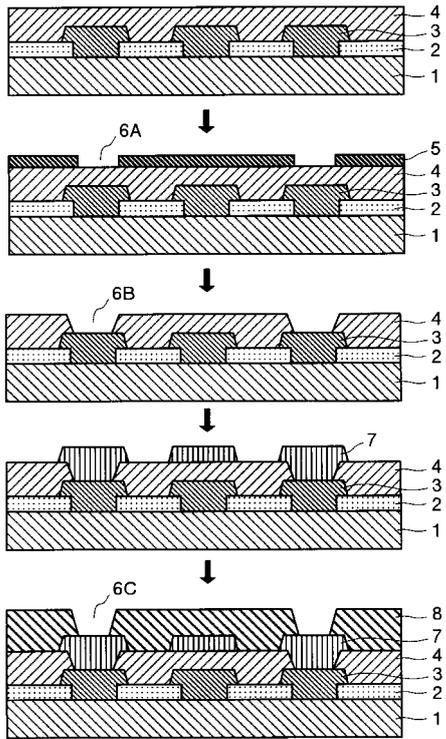
10

20

30

40

【 図 1 】



## フロントページの続き

(72)発明者 上田 充

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

(72)発明者 豊川 郁宏

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

(72)発明者 安藤 慎治

東京都目黒区大岡山 2 - 1 2 - 1

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA04 AA10 AB15 AB16 AD03 BE00 BE01 BG00  
CB26 FA03 FA12 FA17 FA29  
2H096 AA25 AA26 BA09 BA10 BA20 EA02 FA01 GA08 HA01 JA03  
JA04  
4J043 PA01 PA19 PC015 PC016 PC145 PC146 QB15 QB34 RA52 SA05  
SA06 SA43 SA54 SA71 SB01 SB02 TA06 TA12 TA26 TA42  
TA45 TA47 TA67 TA71 TB01 TB02 UA022 UA032 UA042 UA121  
UA122 UA131 UA132 UA142 UA261 UA262 UB011 UB012 UB021 UB022  
UB061 UB062 UB121 UB122 UB132 UB151 UB281 UB301 UB312 UB331  
VA011 VA012 VA021 VA022 VA041 VA042 VA051 VA052 VA061 VA062  
VA081 VA082 VA091 VA101 XA16 XB20 XB33 YA23 ZA12 ZA46  
ZB22 ZB50

【要約の続き】