

(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2005-321467

(P2005-321467A)

(43) 公開日 平成17年11月17日(2005. 11. 17)

(51) Int.Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

G 0 3 F 7/037

G 0 3 F 7/037

2 H 0 2 5

G 0 3 F 7/039

G 0 3 F 7/039 5 O 1

2 H 0 9 6

G 0 3 F 7/40

G 0 3 F 7/40 5 O 1

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30 5 O 2 R

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 20 頁)

(21) 出願番号 特願2004-137584 (P2004-137584)

(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】少なくとも、ポリベンゾオキサゾール前駆体を閉環してオキサゾール環を形成する開環構造のうちの一部が分子内水素結合抑止構造を有しているポリベンゾオキサゾール前駆体と、放射線照射により酸を発生する化合物とを含有させてポジ型感光性樹脂組成物を得る。また、上記ポジ型感光性樹脂組成物を用いてパターンを製造する。

【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と、放射線照射により酸を発生する化合物と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の閉環してオキサゾール環を形成する開環構造のうちの一部が分子内水素結合抑止構造を有していることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記分子内水素結合抑止構造が、前記閉環してオキサゾール環を形成する開環構造のフェノール性水酸基を他の官能基に置換した構造であることを特徴とする請求項 1 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

10

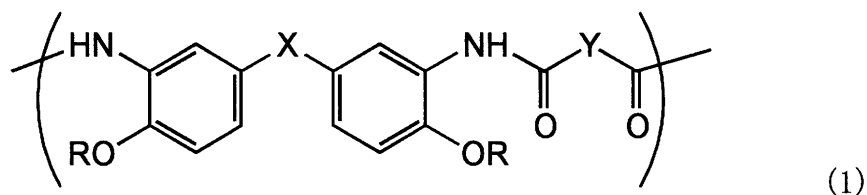
【請求項 3】

前記分子内水素結合抑止構造が、前記閉環してオキサゾール環を形成する開環構造の近傍に立体障害となる官能基を有する構造であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 4】

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】



20

(式中、R はそれぞれ独立に水素原子又は一価の有機基であり、少なくとも一方は一価の有機基を表し、X は単結合又は二価の基であり、Y は二価の有機基である。)

で表される構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項 5】

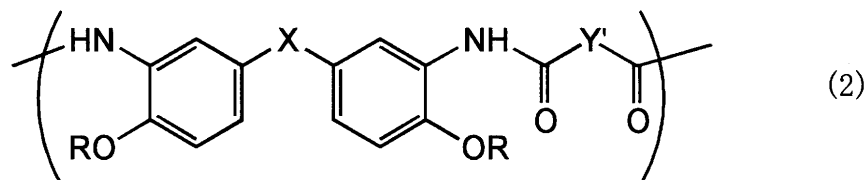
前記ポリベンゾオキサゾール前駆体が、カルボニル基の結合する芳香環のオルト位に置換基を有することを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

30

【請求項 6】

前記ポリベンゾオキサゾール前駆体が、下記一般式 (2)

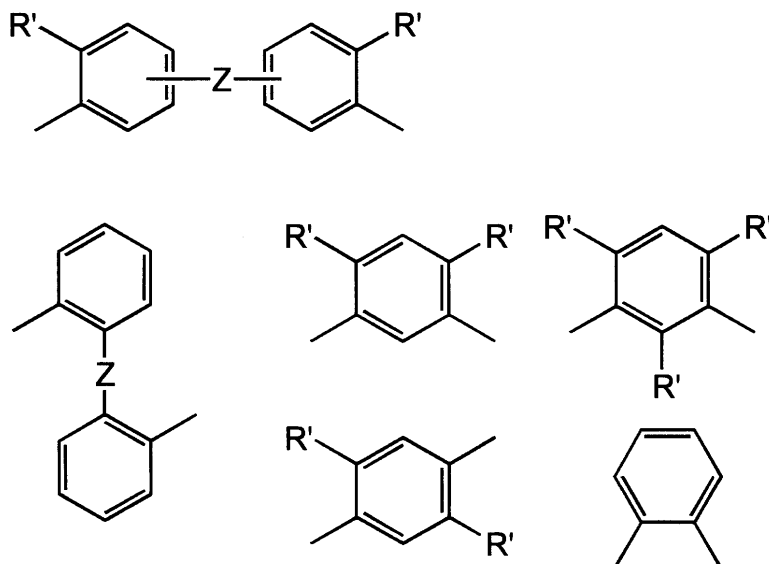
【化 2】



40

(式中、R はそれぞれ独立に水素原子または 1 価の有機基であり、X は、単結合又は二価の有機基を表す。Y' は、下記一般式

【化 3】



10

のいずれかを表し、これら一般式中の R' はそれぞれ独立に一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子で、同一分子内に複数存在する場合は、そのうち少なくとも一つが有機基又はハロゲン原子でその他は水素原子でもよく、 Z は単結合又は二価の有機基を表す。芳香環上の水素原子は、他の有機基やハロゲン原子により置換されていても良い。) で表される構造単位を含むことを特徴とする請求項 1 ~ 4 のいずれか 1 項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか 1 項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の開環構造を開環させてポリベンゾオキサゾールに変化させる開環工程と、

30

を含むことを特徴とするパターン製造法。

【請求項 8】

前記開環工程が、加熱処理により行なわれることを特徴とする請求項 7 に記載のパターン製造法。

【請求項 9】

請求項 7 または 8 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ことを特徴とする電子部品。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、リソグラフィー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。

【背景技術】

【0002】

近年、半導体工業にあつては、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】

50

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。

10

【0005】

また、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。

【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）、可溶性ヒドロキシリ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、従来の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、

50

水銀灯の g - l i n e 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。

【0010】

そのため、使用する露光機は、g 線ステッパ（波長：436nm）から 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。

10

【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。しかし未だ実用化レベルで上記課題を解決するものはないのが実状である。

【0012】

【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

20

【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

【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

30

【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】

【0013】

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。

40

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】

【0014】

本発明は次のものに関する。

〔1〕 少なくともポリベンゾオキサゾール前駆体と、放射線照射により酸を発生する化合物と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の閉環してオキサゾール環を形成する開環構造のう

50

ちの一部が分子内水素結合抑止構造を有していることを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

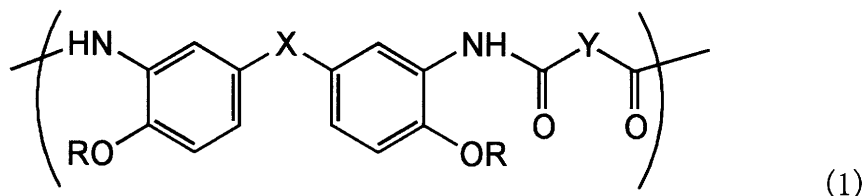
〔２〕 上記分子内水素結合抑止構造が、上記閉環してオキサゾール環を形成する開環構造のフェノール性水酸基を他の官能基に置換した構造であることを特徴とする上記〔１〕に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

〔３〕 上記分子内水素結合抑止構造が、上記閉環してオキサゾール環を形成する開環構造の近傍に立体障害となる官能基を有する構造であることを特徴とする上記〔１〕または〔２〕に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

〔４〕 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、Rはそれぞれ独立に水素原子又は一価の有機基であり、少なくとも一方は一価の有機基を表し、Xは単結合又は二価の基であり、Yは二価の有機基である。）

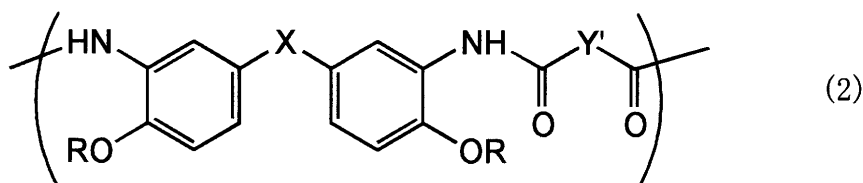
で表される構造単位を含むことを特徴とする上記〔１〕または〔２〕に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

〔５〕 上記ポリベンゾオキサゾール前駆体が、カルボニル基の結合する芳香環のオルト位に置換基を有することを特徴とする上記〔１〕～〔４〕のいずれか１項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

〔６〕 上記ポリベンゾオキサゾール前駆体が、下記一般式（２）

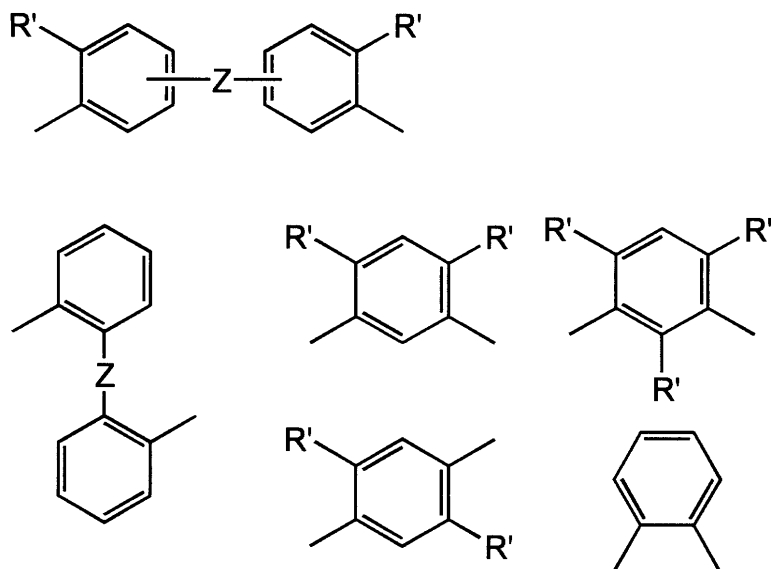
【化２】



30

（式中、Rはそれぞれ独立に水素原子または１価の有機基であり、Xは、単結合又は二価の有機基を表す。Y'は、下記一般式

【化 3】



10

のいずれかを表し、これら一般式中の R' はそれぞれ独立に一価の有機基、ハロゲン原子又は水素原子で、同一分子内に複数存在する場合は、そのうち少なくとも一つが有機基又はハロゲン原子でその他は水素原子でもよく、Z は単結合又は二価の有機基を表す。芳香環上の水素原子は、他の有機基やハロゲン原子により置換されていても良い。) で表される構造単位を含むことを特徴とする上記〔1〕～〔4〕のいずれか1項に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

〔7〕 上記〔1〕～〔6〕のいずれか1つ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、

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の開環構造を開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、を含むことを特徴とするパターン製造法。

30

〔8〕 上記閉環工程が、加熱処理により行なわれることを特徴とする上記〔7〕に記載のパターン製造法。

〔9〕 上記〔7〕または〔8〕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、上記電子デバイス中に上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ことを特徴とする電子部品。

【発明の効果】

【0015】

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。

40

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】

【0016】

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と、放射線照射により酸を発生する化合物と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の閉環してオキサゾール環を形成する開環構造のうち

50

の一部が分子内水素結合抑止構造を有していることを特徴とする。

【 0 0 1 7 】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物に用いられるポリベンゾオキサゾール前駆体は、閉環してオキサゾール環を形成する開環構造のうちの一部が分子内水素結合抑止構造を有している。本発明に用いられるポリベンゾオキサゾール前駆体は、上記分子内水素結合抑止構造を有することで、得られる塗布膜の i 線領域における光線透過性を向上させている点に特徴がある。

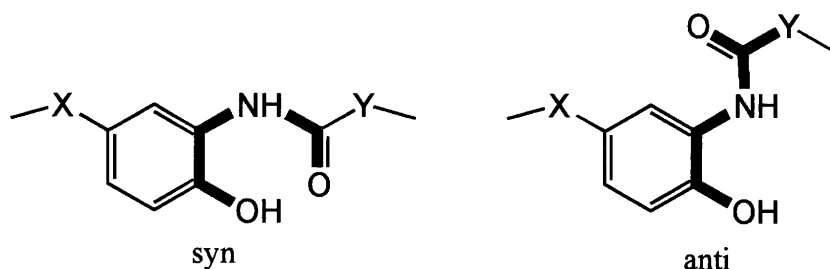
【 0 0 1 8 】

ここで、分子内水素結合抑止構造とは、(i) 上記フェノール性水酸基を他の官能基に置換した構造や (i i) ジカルボン酸由来の芳香環とアミド基が共平面にならないように (共鳴が弱められるように) 立体障害を設けた構造により、下記一般式に示すように、フェノール性水酸基とカルボニル基が水素結合に有利なコンフォメーション (s y n 体) を取りにくくするよう、開環構造に立体障害を設けてエネルギー的に s y n 体形成が不利になるようにした構造をいう。

10

【 0 0 1 9 】

【 化 4 】



20

【 0 0 2 0 】

上記一般式に示すフェノール性水酸基は、一般に原料となるアミノフェノール由来のフェノール性水酸基であり、上記カルボニル基は、一般に原料となるジカルボン酸由来のカルボニル基である。

【 0 0 2 1 】

まず、上記 (i) の分子内水素結合抑止構造について説明する。上記 (i) の分子内水素結合抑止構造としては、例えば上記一般式 (1) で示される構造単位を含むものが挙げられる。なお、ここで「構造単位を含む」とは、本発明に用いられるポリベンゾオキサゾール前駆体の少なくとも一部を上記一般式 (1) で示される構造単位が構成し、その他に、一般式 (1) 以外の構造単位を有していてもよいことを意味する。上記一般式 (1) で示される構造単位は、使用するモノマーの構造に制限がなく、感光特性と高い硬化膜特性とを両立する材料設計が可能であること、開環部位の水素結合を直接的に抑止することで大幅な光線透過性の向上が見込める点で好ましい。

30

【 0 0 2 2 】

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、アルコキシアルキル基、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、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。

40

【 0 0 2 3 】

本発明に用いられるポリベンゾオキサゾール前駆体が、上記一般式 (1) で表される構造単位を含み、その側鎖の R が 1 価の有機基である場合、上記一般式 (1) で表される構造単位は、分子内水素結合抑止構造を形成し、i 線に対する透明性の向上に寄与する。

【 0 0 2 4 】

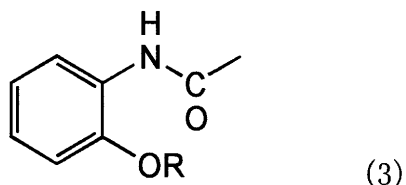
また、上記一般式 (1) で示される構造単位を含むと共に、その他の構造単位を含んでおり、その他の構造単位が、下記一般式 (3) で示される構造部分を有し、その R が 1 価

50

の有機基である場合も、下記一般式(3)で示される構造部分は、分子内水素結合抑止構造を形成し、i線に対する透明性の向上に寄与する。

【0025】

【化5】



10

(Rは水素原子又は一価の有機基である。)

【0026】

従って、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は、その全ての構造単位中に存在する-O Rのうちの、Rが一価の有機基のものの置換率で、そのi線透過率やその他の特性を調整することができる。この置換率は、10～80%とすることが好ましく、20～60%とすることが特に好ましい。置換率が80%よりも高い場合には、基材との密着性や現像液への樹脂の溶解性に低下が認められ、一方置換率が10%よりも低い場合には、分子内水素結合の抑止効果が薄れ、光線透明性が低下する傾向がある。

20

【0027】

上記一般式(1)において、Xで表される2価の基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成するビスアミノフェノール由来の残基であり、単結合、アルキレン基、アリレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、スルホン基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピル基、カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で又は2種以上を組み合わせ用いることができる。炭素数1～20のアルキレン基、スルホン基、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピレン基が光線透明性の点で好ましいものとして挙げることができる。上記アルキレン基には脂環式構造や芳香環を持つものを含んでも良い。

【0028】

上記一般式(1)にて示される構造単位中のYで表される2価の有機基とは、ジアミンと反応してポリアミド構造を形成する、ジカルボン酸由来の残基であり、炭素原子数としては6～40のものが好ましく、炭素原子数6～40の2価の芳香族基がより好ましい。2価の芳香族基としては、2個の結合部位がいずれも芳香環上に存在するものが好ましい。

30

【0029】

このようなジカルボン酸としては、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'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、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、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使用することができる。

40

【0030】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、i線透過率を低下させない程度に、一般式(1)の構造単位を形成しない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

50

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。

10

20

【0031】

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。

【0032】

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の製造は、ジカルボン酸を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。

30

【0033】

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。

【0034】

上記ポリベンゾオキサゾール前駆体の水酸基を他の官能基に置換する典型的な方法は、上記にて合成したポリマーを有機溶剤に再溶解させ、対応するアルキル化剤やシリル化剤、酸あるいは塩基性触媒の存在下で対応するビニルアルコールなどの保護化剤を作用させる方法が挙げられる。

【0035】

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。

40

【0036】

次に、上記(i i)の分子内水素結合抑止構造について説明する。

上述した水素結合に有利なコンフォメーション(syn体)を取りにくくするための、立体障害を設ける例として、立体障害となる置換基を、カルボニル基が結合している芳香環のオルト位に導入するものや、アミド結合の窒素原子上に導入するものなどが挙げられる。中でも、置換基をカルボニル基の結合する芳香環のオルト位に導入したものは、ポリマー合成の簡便性、製造コストの面で好ましい。さらに、上記一般式(2)で示される構

50

造単位を含むもの（Ｙ'で示される構造に特徴を有する）は、感光特性と高い硬化膜特性との両立が可能であること、水素結合の抑止効果に加え、光線透過性を向上させるのに有効な置換基を導入することが容易な点で特に好ましいものとして挙げることができる。

【 0 0 3 7 】

上記一般式（２）において、Ｚで表される２価の基とは、一般に、ジカルボン酸と反応してポリアミド構造を形成するビスアミノフェノール由来の残基であり、単結合、アルキレン基、フェニレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、スルホン基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基、カルボニル基などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの化合物は、単独で又は２種以上を組み合わせることができる。炭素数１～２０のアルキレン基、スルホン基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピレン基が光線透明性の点で好ましいものとして挙げることができる。上記アルキレン基には脂環式構造や芳香環を持つものを含んでも良い。

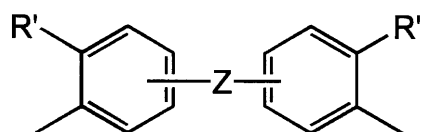
10

【 0 0 3 8 】

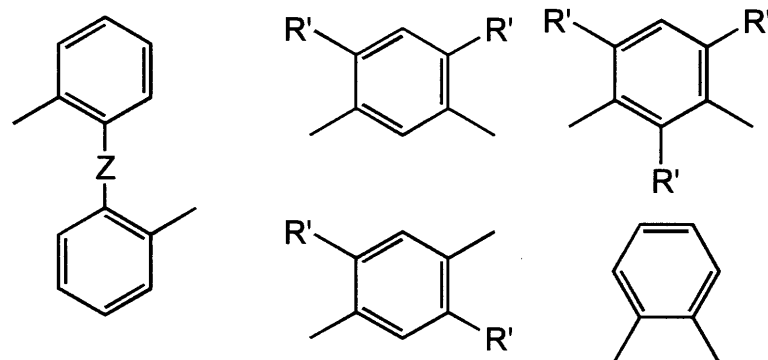
一般式（２）にて示される構造単位中のＹ'であらわされる有機基としては、下記一般式で表されるものが挙げられる。

【 0 0 3 9 】

【化６】



20



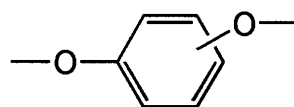
30

【 0 0 4 0 】

ここで、Ｚは単結合または二価の有機基で、例えばアルキレン基、酸素原子、硫黄原子、スルホキシド基、スルホン基、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基、カルボニル基、下記構造などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。好ましいものとして酸素原子、１，１，１，３，３，３－ヘキサフルオロイソプロピル基が挙げられる。

【 0 0 4 1 】

【化７】



40

【 0 0 4 2 】

上記Ｒ'で表される一価の有機基は、アルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、アルキルシリル基などを挙げることができる。中でも、炭素数１～１０のアルキル基が好ましい。ハロゲン原子としては、最終的に得られる硬化膜の膜特性の点でフッ素原子が

50

好ましい。また芳香環上の水素原子が他の有機基やハロゲン原子により置換されていても良い。

【0043】

本発明に用いられるポリオキサゾール前駆体が、一般式(2)で表される構造単位を含むことにより分子内水素結合抑止構造を形成しているものである場合、この割合によって、ポリベンゾオキサゾール前駆体のi線に対する透明性が制御することができる。この構造単位の割合は、50%以上とすることが好ましく、70%以上とすることが特に好ましい。

【0044】

なお、上記一般式(2)で表される構造単位は、上記一般式(2)中のY'の構造により分子内水素結合が抑止されるので、その構造単位中に含まれる-O Rが一価の有機基である必要はない。従って、一般式(2)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、その他の構造単位を含めた全ての構造単位中に存在する-O Rのうちの、Rが一価の有機基のものの置換率は0%であってもよい。無論Rは一価の有機基であってもよいが、置換率が高すぎると、基材との密着性や現像液への樹脂の溶解性が低下する傾向があるため、置換率は、0~80%とすることが好ましく、0~60%とすることがより好ましい。

【0045】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物は、i線透過率を低下させない程度に上記以外に一般式(2)の構造を形成しない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'-(又は3,3'-(又は2,4'-(又は2,2'-(ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-(又は3,4'-(又は3,3'-(又は2,4'-(又は2,2'-(ジアミノジフェニルメタン、4,4'-(又は3,4'-(又は3,3'-(又は2,4'-(又は2,2'-(ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-(又は3,4'-(又は3,3'-(又は2,4'-(又は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て使用される。またこれら一般式(1)の構造に該当しないジアミンの含有量は、i線透過率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。

【0046】

また、本発明のポジ型感光性樹脂組成物には、同様にi線透過率を低下させない程度に上記以外に一般式(2)の構造を形成しないジカルボン酸を併せて用いることもできる。これらには特に制限はなく、例えば、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'-ジカルボキシジフェニルエーテル、4,4'-ジカルボキシテトラフェニルシラン、ビス(4-カルボキシフェニル)スルホン、2,2-ビス(p-カルボキシフェニル)プロパン、5-tert-ブチルイソフタル酸、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-シクロヘキサジカルボン酸、1,3-シクロペ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、これらは単独で又は2種類

10

20

30

40

50

以上を組み合わせて使用される。またこれら一般式(2)の構造に該当しないジカルボン酸の含有量は、i線透過率を低下させないために全ジカルボン酸の50%以下であることが好ましい。

【0047】

本発明において、上記一般式(2)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。

【0048】

上記一般式(2)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の製造は、ジカルボン酸を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。

【0049】

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(2)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。

【0050】

上記一般式(2)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。

【0051】

本発明で使用するポリベンゾオキサゾール前駆体は、ポリベンゾオキサゾール前駆体をフィルム化した場合の波長365nmにおける透過率が膜厚10 μ mあたり20%以上であることが、高透明性で、感光性樹脂組成物とした際の、感度や解像度も良好となるので好ましい。

【0052】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物において、分子内水素結合抑止構造を有する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。この量は、感光時の感度、解像度を良好とするために、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。

【0053】

本発明に使用される放射線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。

【0054】

上記o-キノンジアジド化合物としては、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を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-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド、ナフトキノ-1,2-ジアジド-5-スルホニルクロリド、ナフトキノ-1,2-ジアジド-4-スルホニルクロリド等が使用できる。

【0055】

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

10

20

30

40

50

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。

【0056】

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。

【0057】

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時間とされる。

【0058】

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、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。

【0059】

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、γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、γ - 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、γ - グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γ - 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、アセチルアセテートアルミニウムジイ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。

【0060】

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。

【0061】

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、 γ - 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。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。

10

【0062】

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の開環構造を開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。

【0063】

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_2 、 SiO_2 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。

20

【0064】

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。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。

30

【0065】

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、例えば加熱処理等が挙げられる。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。なお、通常分子内水素結合抑止構造部分も露光および現像後に行なわれる閉環工程により閉環し、オキサゾール環となる。

【0066】

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。

40

【0067】

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

50

1 導体層 3 が形成されている。上記半導体基板上にスピン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）。

【0068】

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 上にスピン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 6 A が設けられている（第 2 の工程）。上記窓 6 A 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 6 B があけられている。ついで窓 6 B 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）。

10

【0069】

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 との電氣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。

【0070】

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ンコート法にて塗布、乾燥し、所定部分に窓 6 C 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、 α 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。

20

【実施例】

【0071】

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。

【0072】

〔合成例 1〕ポリベンゾオキサゾール前駆体の合成

攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸 15.48 g、N - メチルピロリドン 90 g を仕込み、フラスコを 5 に冷却した後、塩化チオニル 12.64 g を滴下し、30 分間反応させて、4, 4' - ジフェニルエーテルテトラカルボン酸クロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、N - メチルピロリドン 87.5 g を仕込み、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 18.30 g を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン 8.53 g を添加し、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、4, 4' - ジフェニルエーテルジカルボン酸クロリドの溶液を 30 分間で滴下した後、30 分間攪拌を続けた。この溶液を 3 リットルの水に投入して、析出物を回収し、純水で 3 回洗浄した後、減圧乾燥してポリヒドロキシアミドを得た（以下、ポリマー I とする）。ポリマー I の標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は 14580、分散度は 1.6 であった。次に、攪拌機及び温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に、ポリマー I を 20 g と N - メチルピロリドン 100 g を仕込み、攪拌溶解させた後、温度を 0 ~ 5 に保ちながら、ポリマー中の水酸基の 50 % 当量に当たるジアゾメタンをエーテル溶液として加えた後、30 分間攪拌を続けた。この溶液を 2 リットルの水に投入して、析出物を回収し、純水で 3 回洗浄した後、減圧乾燥して水酸基を部分メチル化したポリヒドロキシアミドを得た（以下、ポリマー II とする）。

30

40

【0073】

〔合成例 2〕

合成例 1 において得られたポリマー I、20 g を、攪拌機及び温度計を備えた 0.5 リットルのフラスコ中に仕込み、NMP 100 g に攪拌溶解させた後、ポリマー中の水酸基の 50 % 当量に当たる二炭酸ジ - t - ブチルを触媒量の N, N - ジメチルアミノピリジン

50

とともに加え、1時間室温下で攪拌した。この溶液を2リットルの水に投入して、析出物を回収し、純水で3回洗浄した後、減圧乾燥して水酸基を部分メチル化したポリヒドロキシアミドを得た(以下、ポリマーIIIとする)。

【0074】

〔合成例3〕

合成例1において、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸の代わりに3,3'-ジメチル-4,4'-ジカルボキシルジフェニルエーテルを用い、あとは合成例1と同様にしてポリヒドロキシアミドを得た。このポリヒドロキシアミドにおいては水酸基のメチル化は行わなかった(以下、ポリマーIVとする)。ポリマーIVの標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は12100、分散度は1.9であった。

10

【0075】

〔合成例4〕

合成例1において、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸の代わりに2,5'-ジメチル-テレフタル酸を用い、あとは合成例1と同様にしてポリヒドロキシアミドを得た。このポリヒドロキシアミドにおいては水酸基のメチル化は行わなかった(以下、ポリマーVとする)。ポリマーVの標準ポリスチレン換算により求めた重量平均分子量は15400、分散度は1.8であった。

【0076】

〔実施例1～5〕

感光特性評価

得られたポリベンゾオキサゾール前駆体(ポリマーII～V)100重量部に対し、表1に示した配合量に従い、下記酸発生剤(B1、B2)を配合し、NMPあるいは2-メトキシエタノール溶液とした。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10μmの塗膜を形成し、そののち干渉フィルターを介して、水銀灯を用いてi線(365nm)露光を行った。露光後、120℃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。

20

【0077】

【表1】

表1

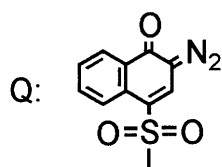
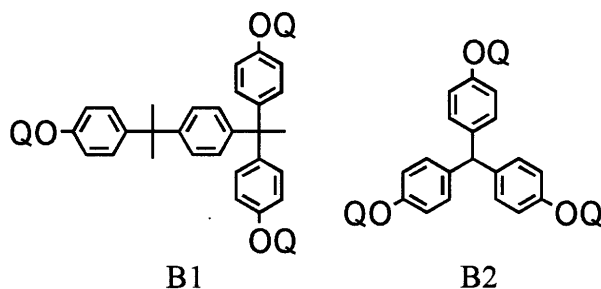
30

	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II(100)	B1(15)
実施例2	ポリマーII(100)	B2(15)
実施例3	ポリマーIII(100)	B2(15)
実施例4	ポリマーIV(100)	B2(15)
実施例5	ポリマーV(100)	B2(15)
比較例1	ポリマーI(100)	B1(15)
比較例2	ポリマーI(100)	B2(15)

40

【0078】

【化 8】



10

【 0 0 7 9 】

その結果、表 2 に示すように、フェノール性水酸基を他の官能基に置換した実施例 1 ~ 3 においては、透明性が高いため厚膜でも高感度、高解像度が得られた。また、立体障害を設けた実施例 3 および 2 においても透明性が高いため厚膜でも高感度、高解像度が得られた。

20

【 0 0 8 0 】

透過率測定

それぞれの実施例にて用いたポリベンゾオキサゾール前駆体のみを N M P あるいは 2 - 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 1 0 μ m の塗膜を形成し、分光光度計にて 3 6 5 n m における吸光度を測定した。その結果、表 2 に示すように i 線 (3 6 5 n m) に対する透過率は高かった。

【 0 0 8 1 】

【表 2】

表2

30

	感度 / $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$	解像度 / μm	透過率 (365nm、膜厚 10 μm) / %
実施例 1	340	3	66
実施例 2	350	3	
実施例 3	370	3	78
実施例 4	390	3	57
実施例 5	370	3	51
比較例 1	460	5	38
比較例 2	520	5	

40

【 0 0 8 2 】

〔比較例 1 ~ 2〕

水酸基を置換していないポリマー I に対して、実施例と同様にして感光特性および透過率測定を行った。配合表は上記表 1 に記す。

【 0 0 8 3 】

50

その結果、表 2 に示すようにフェノール性水酸基の置換や立体障害により水素結合を抑止しなかった比較例では感度が低かった。また、i 線 (3 6 5 n m) に対する透過率も低かった。

【産業上の利用可能性】

【0084】

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】

【0085】

10

【図 1】多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。

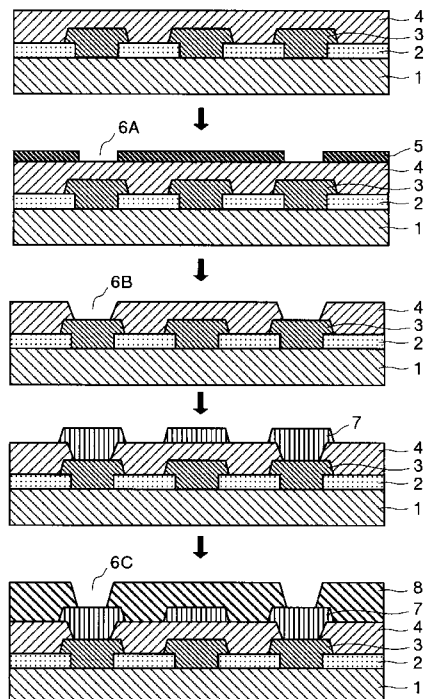
【符号の説明】

【0086】

- 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

20

【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 AC01 AD03 BE00 BE01

CB26 FA03 FA17 FA29

2H096 AA25 AA26 BA09 BA20 EA02 GA08 HA01 JA04