

(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2008-33157
(P2008-33157A)

(43) 公開日 平成20年2月14日(2008.2.14)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
G03F 7/023 (2006.01)	G03F 7/023	2H025
G03F 7/40 (2006.01)	G03F 7/40 501	2H096
H01L 21/027 (2006.01)	H01L 21/30 502R	4J002
C08L 101/12 (2006.01)	C08L 101/12	4J043
C08L 79/08 (2006.01)	C08L 79/08 Z	

審査請求 未請求 請求項の数 6 OL (全 28 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2006-208715 (P2006-208715)
(22) 出願日 平成18年7月31日 (2006.7.31)

(71) 出願人 398008295
日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社
東京都文京区小石川一丁目4番1号
(74) 代理人 100089118
弁理士 酒井 宏明
(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電子材料研究所内
(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電子材料研究所内

最終頁に続く

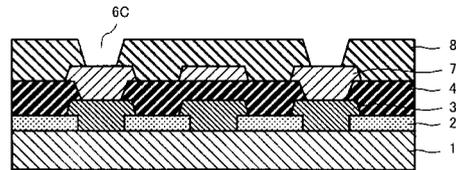
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物、硬化膜、パターン硬化膜の製造方法および電子部品

(57) 【要約】

【課題】耐熱性、耐薬品性、耐水接着性を兼ね備え、かつ低い線熱膨張係数を有する硬化膜を形成することができ、感度、解像度に優れるばかりでなく、従来からのフォトリソグラフィが有する前記問題点を解決し、しかも接着性、耐熱性に富んだ樹脂組成物を提供する。

【解決手段】アルカリ可溶性樹脂(A)、ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)、溶剤(C)および感光剤(D)を含有し、前記ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)は、その硬化膜の100 から200 における線熱膨張係数が25 ppm/ 以下となる特性を有し、前記アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して、前記ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)が200~25重量部配合されている樹脂組成物を用いる。

【選択図】 図5



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

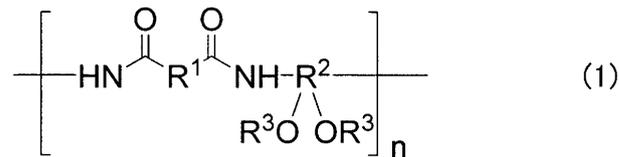
アルカリ可溶性樹脂（A）、ポリイミドまたはポリイミド前駆体（B）、溶剤（C）および感光剤（D）を含有する感光性樹脂組成物であって、前記ポリイミドまたはポリイミド前駆体（B）は、その硬化膜の100 から200 の硬化膜の線熱膨張係数が25 ppm/以下となる特性を有し、前記アルカリ可溶性樹脂（A）100重量部に対して200～250重量部配合されていることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【請求項 2】

前記アルカリ可溶性樹脂（A）が少なくとも下記一般式（1）～（4）で示される構造単位のいずれかの構造単位を含んでいることを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

10

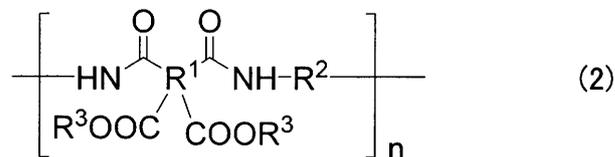
【化 1】



（一般式（1）中、 R^1 は二価の有機基、 R^2 は四価の有機基、 R^3 は水素原子または一価の有機基であり、 n は繰り返し数を示す整数である。）

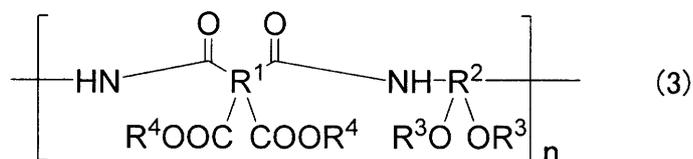
20

【化 2】



（一般式（2）中、 R^1 は四価の有機基、 R^2 は二価の有機基、 R^3 は水素原子または一価の有機基であり、 n は繰り返し数を示す整数である。）

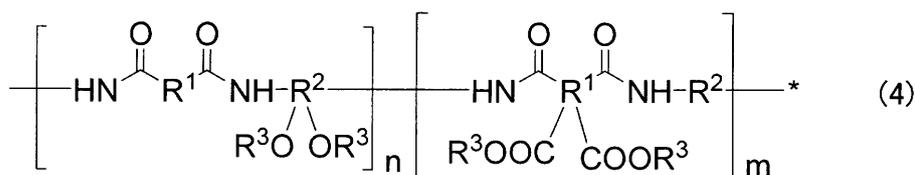
【化 3】



（一般式（3）中、 R^1 は四価の有機基、 R^2 は二価の有機基、 R^3 と R^4 は水素原子または一価の有機基で同一であっても異なっていてもよく、 n は繰り返し数を示す整数である。）

30

【化 4】



（式（4）中、 R^1 は二価または四価の有機基、 R^2 は二価または四価の有機基、 R^3 は水素原子または一価の有機基であり、これらは同一であっても異なっていてもよく、 n は繰り返し数を示す整数である。）

40

【請求項 3】

50

前記(D)成分が、光により酸又はラジカルを発生するものである請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項4】

請求項1～3のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜。

【請求項5】

請求項1～3のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し、得られた塗膜を乾燥して感光性樹脂膜を得る感光性樹脂膜形成工程と、前記感光性樹脂膜を所定のパターンに露光する露光工程と、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液により現像してパターン化樹脂膜を得る現像工程と、前記パターン化樹脂膜を加熱処理してパターン硬化膜を得る加熱硬化工程と、を含むことを特徴とするパターン硬化膜の製造方法。

10

【請求項6】

請求項5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の層を、層間絶縁膜層または/および表面保護膜層として有してな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】

【0001】

本発明は、感光性樹脂組成物、該組成物から得た硬化膜、前記組成物を用いたパターン硬化膜の製造方法、および前記パターン硬化膜を有してなる電子部品に関するものである。

【背景技術】

20

【0002】

従来、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜には優れた耐熱性と電気特性、機械特性等を併せ持つポリイミド樹脂が用いられている。しかし、近年、半導体素子の高集積化、大型化が進む中、封止樹脂パッケージの薄型化、小型化の要求があり、LOC(リード・オン・チップ)や半田リフローによる表面実装などの方式が取られてきており、これまでに上に機械特性、耐熱性等に優れたポリイミド樹脂が必要とされるようになってきた。

【0003】

さらに、ポリイミド樹脂自身に感光特性を付与した感光性ポリイミドが用いられてきており、これを用いるとパターン作成工程が簡略化でき、煩雑な製造工程の短縮が行えるという特徴を有する。従来の感光性ポリイミドまたはその前駆体を用いてなる耐熱性フォトレジストおよびその用途については良く知られている。

30

【0004】

ネガ型では、ポリイミド前駆体にエステル結合またはイオン結合を介してメタクリロイル基を導入する方法(例えば、特許文献1～4参照)、光重合性オレフィンを有する可溶性ポリイミド(例えば、特許文献5～10参照)、ベンゾフェノン骨格を有し、かつ窒素原子が結合する芳香環のオルソ位にアルキル基を有する自己増感型ポリイミド(例えば、特許文献11、12参照)などがある。

【0005】

上記のネガ型では、現像の際にN-メチルピロリドン等の有機溶剤を必要とするため、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。このポジ型では、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13、14参照)、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もの(例えば、特許文献15参照)などがある。

40

【0006】

しかしながら、上記のネガ型ではその機能上、解像度に問題があったり、用途によっては製造時の歩留まり低下を招くなどの問題がある。また、上記のものでは用いるポリマーの構造が限定されるために、最終的に得られる被膜の物性が限定されてしまい多目的用途

50

には不向きなものである。一方、ポジ型においても感光剤の吸収波長域が限定的であることに伴う問題から感度や解像度が低かったり、構造が限定されるため、同様の問題を有する。

【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16参照）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17参照）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が、これらのもの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18、19参照）が提案されているが、前述のごとくポリアミド酸を用いており、そのために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20～22参照）も提案されているが、これらのものは、酸発生剤として芳香環を多数含むジアゾキノン化合物を用いるため、感度が低く、ジアゾキノン化合物の添加量を増やす必要があり、そのため、熱硬化後の機械物性を著しく低下させるという問題があり、実用レベルの材料とは言い難いものである。

10

【0008】

前記ジアゾキノン化合物の問題点の解決する目的で種々の化学増幅システムを適用したものも提案されている。そのようなものとしては、化学増幅型のポリイミド（例えば、特許文献23参照）、化学増幅型のポリイミドあるいはポリベンゾオキサゾール前駆体（例えば、特許文献24～30参照）が挙げられる。しかしながら、これらにおいては、高感度とするためには、低分子量成分を用いることになり、その場合、低分子量が招く膜特性の低下が見られ、逆に膜特性に優れるものを得るためには、高分子量成分を用いることになり、かかる高分子量成分が招く溶解性不十分による感度の低下が見られ、いずれも実用レベルの材料とは言い難いものである。従って、いずれも未だ実用化レベルで十分なものは無いのが実状である。

20

【0009】

他方、基板であるシリコンウエハの径は、年々大きくなり、ポリイミドまたはポリベンゾオキサゾール前駆体とシリコンの熱膨張係数差により、表面保護膜を形成後のシリコンウエハの反りが以前より大きくなるという問題が発生している。そのため、従来のポリイミドまたはポリベンゾオキサゾール前駆体よりもさらにシリコンウエハの反りを低減する感光性ポリイミドまたはポリベンゾオキサゾール前駆体が強く求められている。一般に分子構造を剛直にすることにより低熱膨張性は達成できるが、剛直な分子構造を有する材料では、露光に用いられるi線がほとんど透過しないため、感光性特性が低下するという問題がある。

30

【0010】

- 【特許文献1】特開昭49-11541号公報
- 【特許文献2】特開昭50-40922号公報
- 【特許文献3】特開昭54-145794号公報
- 【特許文献4】特開昭56-38038号公報
- 【特許文献5】特開昭59-108031号公報
- 【特許文献6】特開昭59-220730号公報
- 【特許文献7】特開昭59-232122号公報
- 【特許文献8】特開昭60-6729号公報
- 【特許文献9】特開昭60-72925号公報
- 【特許文献10】特開昭61-57620号公報
- 【特許文献11】特開昭59-219330号公報
- 【特許文献12】特開昭59-231533号公報
- 【特許文献13】特公昭64-60630号公報
- 【特許文献14】米国特許第4395482号明細書

40

50

- 【特許文献 15】特開昭 52 - 13315 号公報
- 【特許文献 16】特開平 1 - 46862 号公報
- 【特許文献 17】特開平 10 - 307393 号公報
- 【特許文献 18】特開平 4 - 31861 号公報
- 【特許文献 19】特開平 4 - 46345 号公報
- 【特許文献 20】特開平 5 - 197153 号公報
- 【特許文献 21】特開平 9 - 183846 号公報
- 【特許文献 22】特開 2001 - 183835 号公報
- 【特許文献 23】特開平 3 - 763 号公報
- 【特許文献 24】特開平 7 - 219228 号公報
- 【特許文献 25】特開平 10 - 186664 号公報
- 【特許文献 26】特開平 11 - 202489 号公報
- 【特許文献 27】特開 2000 - 56559 号公報
- 【特許文献 28】特開 2001 - 194791 号公報
- 【特許文献 29】特表 2002 - 526793 号公報
- 【特許文献 30】米国特許第 6143467 号明細書

【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】

【0011】

本発明は、上記従来の問題点に鑑みてなされたもので、その課題は、耐熱性、耐薬品性、耐水接着性を兼ね備え、かつ低い線熱膨張係数を有する硬化膜を形成することができ、感度、解像度に優れるばかりでなく、従来からのフォトレジストが有する前記問題点を解決し、しかも密着性、耐熱性に富んだ樹脂組成物を提供することにある。

【0012】

また、本発明は、前記組成物の使用により、アルカリ水溶液で現像可能であり、感度、解像度および耐熱性に優れ、良好な形状のパターン硬化膜が得られるパターン硬化膜の製造法を提供するものである。さらに、本発明は、線熱膨張係数の小さな表面保護膜または層間絶縁膜として前記パターン硬化膜を有する、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】

【0013】

本発明は、次のものに関する。

[1] アルカリ可溶性樹脂(A)、ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)、溶剤(C)および感光剤(D)を含有する感光性樹脂組成物であって、前記ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)は、その硬化膜の100 から200 の硬化膜の線熱膨張係数が25 ppm/ 以下となる特性を有し、前記アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して200~25重量部配合されていることを特徴とする感光性樹脂組成物。

【0014】

[2] 前記アルカリ可溶性樹脂(A)が少なくとも下記一般式(1)~(4)で示される構造単位のいずれかの構造単位を含んでいることを特徴とする[1]に記載の感光性樹脂組成物。

【0015】

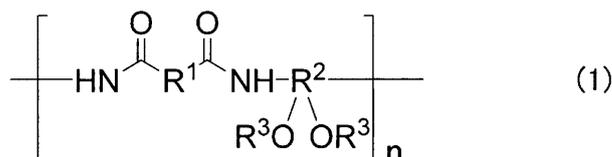
10

20

30

40

【化 1】

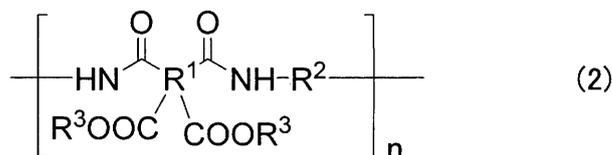


(一般式(1)中、 R^1 は二価の有機基、 R^2 は四価の有機基、 R^3 は水素原子または一価の有機基であり、 n は繰り返し数を示す整数である。)

【0016】

10

【化 2】

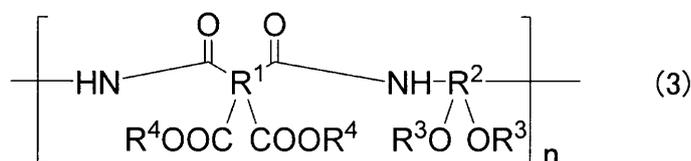


(一般式(2)中、 R^1 は四価の有機基、 R^2 は二価の有機基、 R^3 は水素原子または一価の有機基であり、 n は繰り返し数を示す整数である。)

【0017】

20

【化 3】

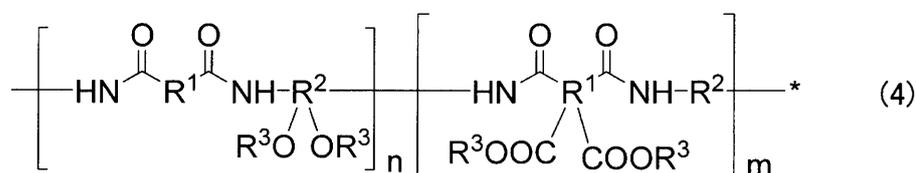


(一般式(3)中、 R^1 は四価の有機基、 R^2 は二価の有機基、 R^3 と R^4 は水素原子または一価の有機基で同一であっても異なってもよく、 n は繰り返し数を示す整数である。)

【0018】

30

【化 4】



(式(4)中、 R^1 は二価または四価の有機基、 R^2 は二価または四価の有機基、 R^3 は水素原子または一価の有機基であり、これらは同一であっても異なってもよく、 n は繰り返し数を示す整数である。)

40

【0019】

[3] 前記、(D)成分が、光により酸又はラジカルを発生するものである[1]に記載の感光性樹脂組成物。

【0020】

[4] [1] ~ [3] のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物を用いて形成される硬化膜。

【0021】

[5] [1] ~ [3] のいずれか一つに記載の感光性樹脂組成物を支持基板上に塗布し、得られた塗膜を乾燥して感光性樹脂膜を得る感光性樹脂膜形成工程と、前記感光性樹脂

50

膜を所定のパターンに露光する露光工程と、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液により現像してパターン化樹脂膜を得る現像工程と、前記パターン化樹脂膜を加熱処理してパターン硬化膜を得る加熱硬化工程と、を含むことを特徴とするパターン硬化膜の製造方法。

【0022】

[6] [5]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の層を、層間絶縁膜層または/および表面保護膜層として有してなることを特徴とする電子部品。

【発明の効果】

【0023】

本発明の感光性樹脂組成物は、アルカリ可溶性樹脂(A)と、線熱膨張係数が25ppm/以下であるポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)とを含有することにより、アルカリ可溶性を維持したまま、その硬化後の膜は低線熱膨張係数を有するとともに、高い硬化膜物性を持つ材料設計が可能であることを特徴としている。

【0024】

従って、本発明の電子部品は、耐熱性に優れており、デバイスへのダメージが避けられ、信頼性の高いものである。また、デバイスへのダメージが少ないことから、歩留まりも高い。感光剤との組み合わせることで露光部と未露光部の現像液に対する溶解速度差(溶解コントラスト)が現れ、アルカリ現像により所望のパターン硬化膜の層を形成できる。

【0025】

また、本発明のパターン硬化膜の製造方法によれば、前記組成物の使用により、耐熱性に優れ、吸水率の低い、良好な形状のパターン硬化膜を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0026】

以下に、本発明の実施形態について説明する。

【0027】

(アルカリ可溶性樹脂(A))

本発明におけるアルカリ可溶性樹脂(A)は、現像液として用いられるアルカリ水溶液に可溶であることが必要であり、そのような樹脂としては、これまでに用いられてきた一般的なアルカリ可溶性ポリマーを使用することができる。これらポリマーは分子中にアルカリ可溶性基を有することが望ましく、アルカリ可溶性基としては、カルボキシル基、フェノール性水酸基、スルホン酸基、チオール基等が挙げられる。かかるアルカリ可溶性ポリマーとしては、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するポリマーが好ましく、ノボラック樹脂、レゾール樹脂、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体などが挙げられる。

【0028】

一般式(1)~(4)で表される構造単位を有するポリアミド樹脂は、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、ポリイミド前駆体、ポリベンゾオキサゾール前駆体などである。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上するため、選択するアルカリ可溶性樹脂として好ましい。

【0029】

なお、アルカリ水溶液とは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液、金属水酸化物水溶液、有機アミン水溶液等のアルカリ性の溶液である。一般には、濃度が2.38重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液が用いられるので、アルカリ可溶性樹脂(A)は少なくとも、この水溶液に対して可溶性であることが好ましい。

【0030】

なお、本発明のアルカリ可溶性樹脂(A)がアルカリ水溶液で可溶であることの1つの基準を、以下に説明する。

10

20

30

40

50

【0031】

アルカリ可溶性樹脂(A)単独、あるいは以下に順を追って説明する溶剤(C)とともに任意の溶剤に溶解して得られたワニス(樹脂溶液)を、シリコンウエハなどの基板にスピン塗布して膜厚5 μ m程度の塗膜を形成する。これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、金属水酸化物水溶液、有機アミン水溶液のいずれか一つに20~25において、浸漬する。この結果、均一な溶液として溶解し得るとき、このアルカリ可溶性樹脂(A)はアルカリ水溶液で可溶であると判断することができる。

【0032】

前記アルカリ可溶性樹脂(A)を構成する一般式(1)~(4)で表される構造単位を有するポリアミド樹脂について、以下に、各一般式を再掲しつつ説明する。

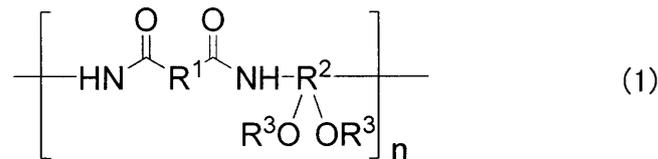
10

【0033】

一般式(1)で表される構造単位を有するポリアミド樹脂について：

【0034】

【化5】



20

(一般式(1)中、 R^1 は二価の有機基、 R^2 は四価の有機基、 R^3 は水素原子または一価の有機基であり、 n は繰り返し数を示す整数である。)

【0035】

かかるポリアミド樹脂において、上記一般式(1)にて示される構造中の R^1 は、具体的には、ベンゼン、ナフタレン、ペリレン、ピフェニル、ジメチルピフェニル、ジトリフルオロメチルピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、ジフェニルスルホン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ベンゾフェノンなどの骨格を有する二価の芳香族炭化水素残基、またはブタン、シクロブタン、シクロヘキサン、アダマンタンなどの骨格を有する二価の脂肪族炭化水素残基が典型的な例として例示されるが、これらに限定されるものではない。

30

【0036】

前記 R^1 の炭素原子数としては、4~30が好ましい。好ましい基としては、フェニル、ピフェニル、ジメチルピフェニル、ジトリフルオロメチルピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、シクロヘキサン、アダマンタンである。なお、必要に応じて二種類以上を含有させることもできる。

【0037】

また、一般式(1)に示される構造中の R^2 は、具体的には、ジフェニル、ジメチルピフェニル、ジトリフルオロメチルピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、ベンゾフェノン、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホン、ピフェニル、ベンゼンなどの骨格を有する四価の芳香族炭化水素残基が典型例として例示されるが、これらに限定されるものではない。この R^2 の炭素原子数としては、6~30が好ましい。好ましい基としては、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジフェニルイソプロピリデン、ジフェニルエーテル、ピフェニル、ジフェニルスルホンである。なお、必要に応じて R^2 として上記に例示した基の二種類以上を含有させることもできる。

40

【0038】

また、一般式(1)に示される構造中の R^3 は、水素原子または一価の有機基であるが、これらは、本発明の樹脂組成物のアルカリ溶解性を低下させない程度に含有させることができる。一価の有機基の水素原子に対する置換率は、0~80%とすることが好ましく、0~60%とすることが特に好ましい。これよりも置換率が高い場合には、本発明の樹

50

脂組成物により基材上に形成する樹脂膜と基材との密着性や、現像液への樹脂の溶解性に低下が見られる。かかるR³としては、具体的には、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、アクリロイル基、メタクリロイ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、アリール基が、樹脂溶液の保存安定性を優れたものにするため、好ましい。

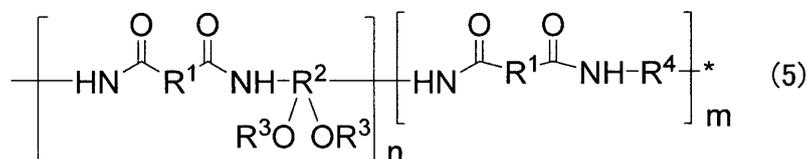
【0039】

アルカリ溶解性を低下させない程度で、上記以外に下記一般式(5)の構造に相当するジアミンも併せて用いることができる。これらジアミンには特に制限はなく、例えば、4, 4' - (または3, 4' -、3, 3' -、2, 4' -、2, 2' -) ジアミノジフェニルエーテル、4, 4' - (または3, 4' -、3, 3' -、2, 4' -、2, 2' -) ジアミノジフェニルメタン、4, 4' - (または3, 4' -、3, 3' -、2, 4' -、2, 2' -) ジアミノジフェニルスルホン、4, 4' - (または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、2, 2' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2' - ビストリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、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、これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用される。また、前記一般式(1)の構造に該当しない、これら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。

なお、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。

【0040】

【化6】



【0041】

前記一般式(1)で示されるポリアミド樹脂は、例えば、以下の方法で得ることができる。

【0042】

すなわち、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、前記と同様の有機溶媒中で反応させることによって、得ることができる。

【0043】

前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結晶化させ、濾別、乾燥することで、精製された前記一般式(1)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂を得ることができる。また、得られ

10

20

30

40

50

たポリアミド樹脂を、テトラヒドロフラン、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アプロテックな有機溶媒中にて、R³を有する水酸基の保護化剤と必要に応じて反応触媒とを加えて保護化反応させて、一般式(1)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂を得ることができる。

【0044】

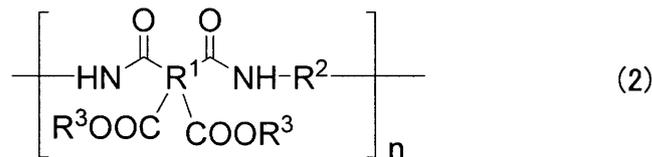
アルカリ可溶性樹脂(A)を構成する一般式(1)で示されるポリアミド樹脂の分子量に特に制限はないが、一般に重量平均分子量で10,000~200,000であることが好ましい。なお、分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)で測定し、ポリスチレン換算で算出することができる。

【0045】

一般式(2)で表される構造単位を有するポリアミド樹脂について：

【0046】

【化7】



(一般式(2)中、R¹は四価の有機基、R²は二価の有機基、R³は水素原子または一価の有機基であり、nは繰り返し数を示す整数である。)

【0047】

上記一般式(2)にて示される構造単位中のR¹は、具体的には、ベンゼン、ナフタレン、ペリレン、ピフェニル、ジメチルピフェニル、ジトリフルオロメチルピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、ジフェニルスルホン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ベンゾフェノンなどの骨格を有する四価の芳香族炭化水素残基、または、ブタン、シクロブタン、シクロヘキサン、アダマンタンなどの骨格を有する四価の脂肪族炭化水素残基が典型的な例として例示されるが、これらに限定されるものではない。

【0048】

このR¹の炭素原子数としては、4~30が好ましい。好ましい基としては、フェニル、ピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、シクロヘキサン、アダマンタンである。なお、必要に応じて二種類以上を含有させることもできる。

【0049】

上記一般式(2)に示される構造単位中のR²は、具体的には、ジフェニル、ジメチルピフェニル、ジトリフルオロピフェニル、ジフェニルエーテル、ジフェニルチオエーテル、ベンゾフェノン、ジフェニルメタン、ジフェニルプロパン、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジフェニルスルホキシド、ジフェニルスルホン、ピフェニル、ベンゼンなどの骨格を有する二価の芳香族炭化水素残基が典型例として例示されるが、これらに限定されるものではない。このR²の炭素原子数としては、6~30が好ましい。好ましい基としては、ジフェニルヘキサフルオロプロパン、ジフェニルイソプロピリデン、ジフェニルエーテル、ピフェニル、ジメチルピフェニル、ジトリフルオロメチルピフェニル、ジフェニルスルホンである。なお、必要に応じてR²として、上記に例示した基の二種類以上を含有させることもできる。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。

【0050】

上記一般式(2)で示される構造単位中のR³は、先に説明した一般式(1)で示した構造単位中のR³と同一のものである。これらR³で示される保護基の水素原子に対する置換率は0~80%とすることが好ましく、0~60%とすることが特に好ましい。これよりも置換率が高い場合には、本発明の感光性樹脂組成物を用いて基材上に形成した樹脂膜

10

20

30

40

50

と基材との密着性や、現像液への樹脂の溶解性に低下が見られる。

【0051】

上記一般式(2)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂は、例えば、次の方法で得ることができる。すなわち、テトラカルボン酸二無水物を、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、ジアミンと反応させることにより、得ることができる。

【0052】

前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結晶化させ、濾別、乾燥することで、精製された前記一般式(2)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂を得ることができる。また、得られたポリアミド樹脂を、テトラヒドロフラン、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アプロティックな有機溶媒中にて、R³を有する水酸基の保護化剤と必要に応じて反応触媒とを加えて保護化反応させて、一般式(2)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂を得ることができる。

10

【0053】

アルカリ可溶性樹脂(A)を構成する一般式(2)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂の分子量に特に制限はないが、一般に重量平均分子量で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。

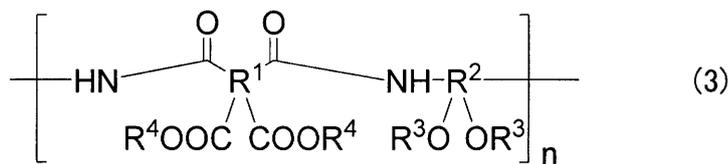
【0054】

一般式(3)で表される構造単位を有するポリアミド樹脂について

20

【0055】

【化8】



(一般式(3)中、R¹は四価の有機基、R²は二価の有機基、R³とR⁴は水素原子または一価の有機基で同一であっても異なってもよく、nは繰り返し数を示す整数である。)

30

【0056】

この一般式(3)にて示される構造単位中のR¹は、先に説明した一般式(2)で示される構造単位中のR¹と同一であり、R²は一般式(1)のR²と同一である。また、同様に、R³、R⁴は一般式(2)のR³と同一であり、水素原子または一価の有機基である。

【0057】

上記一般式(3)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂は、例えば、次の方法で得ることができる。すなわち、テトラカルボン酸二無水物またはテトラカルボン酸ジエステルのハロゲン化物を、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、ビスアミノフェノールと必要に応じて反応触媒とを加えて、反応させることにより、得ることができる。

40

【0058】

テトラカルボン酸ジエステル化合物を合成する方法としては、例えば、前記テトラカルボン酸二無水物と前記アルコール化合物とを、有機溶剤中、塩基の存在下で混合することにより、得ることができる。

【0059】

前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結晶化させ、濾別、乾燥することで、精製された前記一般式(3)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂を得ることができる。また、得られ

50

たポリアミド樹脂を、テトラヒドロフラン、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アプロティックな有機溶媒中にて、R³を有する水酸基の保護化剤と、必要に応じて反応触媒とを加えて保護化反応させて、一般式(3)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂を得ることができる【0060】

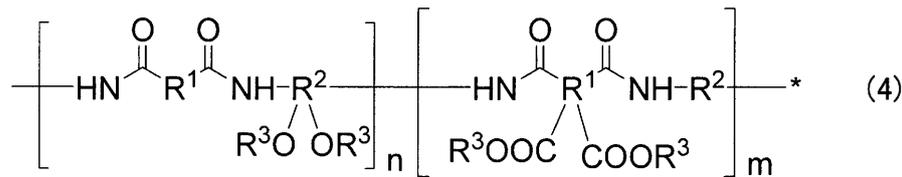
アルカリ可溶性樹脂(A)を構成する一般式(3)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂の分子量に特に制限はないが、一般に重量平均分子量で10,000~200,000であることが好ましい。なお、分子量は、GPC(ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー)で測定し、ポリスチレン換算で算出することができる。

【0061】

一般式(4)で表される構造単位を有するポリアミド樹脂について：

【0062】

【化9】



(一般式(4)中、R¹は二価または四価の有機基、R²は二価または四価の有機基、R³は水素原子または一価の有機基であり、これらは同一であっても異なってもよく、nは繰り返し数を示す整数である。)

【0063】

上記一般式(4)にて示される構造単位を有するアミド樹脂は、前記一般式(1)で示される構造中において、その一部に前記一般式(2)で示される構造を有しているものである。この場合、一般式(2)で示される構造の割合は全繰り返し単位中50%以下であることが好ましい。アルカリ可溶性樹脂(A)を構成する一般式(4)で示される構造単位を有するポリアミド樹脂の分子量に特に制限はないが、一般に重量平均分子量で10,000~200,000,000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。

【0064】

本発明において、前記アルカリ可溶性樹脂(A)として用いることのできるノボラック樹脂およびレゾール樹脂は、種々のフェノール類の単独あるいはそれらの複数種の混合物をホルマリンなどのアルデヒド類で公知の方法で重縮合することにより、得ることができる。

【0065】

上記ノボラック樹脂およびレゾール樹脂を構成するフェノール類としては、フェノール、p-クレゾール、m-クレゾール、o-クレゾール、2,3-ジメチルフェノール、2,4-ジメチルフェノール、2,5-ジメチルフェノール、2,6-ジメチルフェノール、3,4-ジメチルフェノール、3,5-ジメチルフェノール、2,3,4-トリメチルフェノール、2,3,5-トリメチルフェノール、3,4,5-トリメチルフェノール、メチレンビスフェノール、メチレンビスp-クレゾール、レゾルシン、カテコール、2-メチルレゾルシン、4-メチルレゾルシン、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール、2,3-ジクロロフェノール、m-メトキシフェノール、p-メトキシフェノール、p-ブトキシフェノール、o-エチルフェノール、m-エチルフェノール、p-エチルフェノール、2,3-ジエチルフェノール、2,5-ジエチルフェノール、p-イソプロピルフェノール、-ナフトール、-ナフトールなどが挙げられ、これらは単独で、または複数の混合物より得られたポリマーが望ましい。

10

20

30

40

50

【 0 0 6 6 】

上記ノボラック樹脂およびレゾール樹脂を構成するアルデヒド類としては、ホルマリンの他、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、ヒドロキシベンズアルデヒド、クロロアセトアルデヒドなどが挙げられ、これらは単独でまたは複数の混合物より得られたポリマーが望ましい。

【 0 0 6 7 】

本発明において、アルカリ可溶性樹脂（A）として用いることのできるフェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するポリマーは、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとラジカル重合開始剤を用い、公知の方法で重合することにより得られる。

10

【 0 0 6 8 】

上記フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するラジカル重合性モノマーとしては、*o*-ヒドロキシスチレン、*m*-ヒドロキシスチレンおよび*p*-ヒドロキシスチレン、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル、カルボキシ置換体；ビニルヒドロキノン、5-ビニルピロガロール、6-ビニルピロガロール、1-ビニルフロログリシノール等のポリヒドロキシビニルフェノール類；*o*-ビニル安息香酸、*m*-ビニル安息香酸、および*p*-ビニル安息香酸、ならびにこれらのアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体、メタクリル酸およびアクリル酸、ならびにこれらの - 位のハロアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ニトロ、シアノ置換体；マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、無水フマル酸、シトラコン酸、メサコン酸、イタコン酸および1,4-シクロヘキセンジカルボン酸等の二価の不飽和カルボン酸、ならびにこれらのメチル、エチル、プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、フェニル、*o*-、*m*-、*p*-トルイルハーフエステルおよびハーフアミドを、好ましいものとして、挙げるができる。これらは1種または2種以上を用いて得られたポリマーが望ましい。

20

【 0 0 6 9 】

また、上記ラジカル重合性モノマーのその他のものとして、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を持たないラジカル重合性モノマーも、アルカリ可溶性を損なわない程度で、共重合成分として用いることができる。例えば、スチレン、およびスチレンの - 位、*o*-位、*m*-位、または*p*-位のアルキル、アルコキシ、ハロゲン、ハロアルキル、ニトロ、シアノ、アミド、エステル置換体；ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等のジオレフィン類；メタクリル酸またはアクリル酸のメチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*sec*-ブチル、*ter*-ブチル、ペンチル、ネオペンチル、イソアミルヘキシル、シクロヘキシル、アダマンチル、アリル、プロパギル、フェニル、ナフチル、アントラセニル、アントラキノニル、ピペロニル、サリチル、シクロヘキシル、ベンジル、フェネシル、クレシル、グリシジル、1,1,1,-トリフルオロエチル、パーフルオロエチル、パーフルオロ-*n*-プロピル、パーフルオロ-*i*-プロピル、トリフェニルメチル、トリシクロ[5.2.1.0^{2,6}]デカン-8-イル)、クミル、3-(N,N-ジメチルアミノ)プロピル、3-(N,N-ジメチルアミノ)エチル、フリル、フルフリルの各エステル化物、メタクリル酸またはアクリル酸のアニリド、アミド、またはN,N-ジメチル、N,N-ジエチル、N,N-ジプロピル、N,N-ジイソプロピル、アントラニルアミド、アクリロニトリル、アクロレイン、メタクリロニトリル、塩化ビニル、塩化ビニリデン、弗化ビニル、弗化ビニリデン、N-ビニルピロリドン、ビニルピリジン、酢酸ビニル、N-フェニルマレインイミド、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレインイミド、N-メタクリロイルフタルイミド、N-アクリロイルフタルイミド等を用いることができる。これらは1種または2種以上併用することができる。

30

40

【 0 0 7 0 】

本発明のアルカリ可溶性樹脂（A）としては、前記ポリアミド樹脂およびノボラック樹脂、レゾール樹脂、フェノール性水酸基またはカルボキシル基を有するポリマーを二種類以上混合して使用しても良い。

50

【0071】

(ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B))

本発明の感光性樹脂組成物を構成するポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)は、例えばテトラカルボン酸二無水物またはテトラカルボン酸ジエステルハロゲン化物とジアミンとから得られる。本発明に用いられるポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)としては、本発明の感光性樹脂組成物から形成される硬化膜の膜物性(膜の機械的強度、耐熱性等の物理的強度、耐薬品性等の化学的強度など)の面から、その硬化膜が所定範囲の線熱膨張係数を有することが必要である。即ち、本発明に用いられるポリイミドまたはその前駆体を、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塗布溶媒を用いて、シリコンウエハなどの下地基板に塗布し、例えば、300以上で脱水閉環して硬化膜を得た場合、この硬化膜の100から200の線熱膨張係数が25ppm/以下である必要がある。なお、100から200の線熱膨張係数は、熱機械試験機(TMA)での測定によって得ることができる。

10

【0072】

ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)のうちポリイミド前駆体としては、加熱等により閉環してイミド環を形成できるものであり、ポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリイソイミドが挙げられる。

【0073】

前記テトラカルボン酸二無水物としては、例えば、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、2,2',3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プロパン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、1,2,3,4-シクロペンタントテトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)プロパン、1,2,5,6-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,5,6-ピリジンテトラカルボン酸二無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、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二無水物、シクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物等のテトラカルボン酸二無水物を用いることができ、これらは単独で用いても良く、2種以上を組み合わせ用いても良い。

20

30

【0074】

その中でも、剛直なポリマー構造をつくり、高耐熱性、低熱膨張性には有利であるピロメリット酸二無水物、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4,4'-オキシジフタル酸二無水物、シクロブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物がより好ましい。

40

【0075】

前記ジアミンとしては、例えば、4,4'-(または3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-(または3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルメタン、4,4'-(または3,4'-、3,3'-、2,4'-、2,2'-)ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-(または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、2,2'-ジメチル-

50

4, 4' - ジアミノビフェニル、2, 2' - ビストリフルオロメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、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、1, 4' - ジアミノシクロヘキサン等のジアミン化合物等が挙げられ、これらは単独で用いても良いし、2種以上を組み合わせて用いても良い。

10

【0076】

これらの中でもフェニレンジアミン、ビフェニルジアミン、ジメチルビフェニルジアミン、ビストリフルオロメチルジアミン、ナフタレンジアミンなどは剛直なポリマー構造をつくり、高耐熱性、低熱膨張性には有利でより好ましい。

【0077】

本発明の感光性樹脂組成物を構成するポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)として用いる「100 から200 の硬化膜の線熱膨張係数が25 ppm/以下であるポリイミドまたはポリイミド前駆体の分子量に特に制限はないが、一般に重量平均分子量で10,000~200,000であることが好ましい。アルカリ可溶性樹脂(A)の分子量に比べ、ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)の分子量の方が大きいことがより好ましい。

20

【0078】

これらポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)の配合量は、感光特性と膜物性の両立ができる範囲としてアルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して200~250重量部であり、150~500重量部が好ましい。前記好ましい範囲で配合すると、アルカリ可溶性樹脂(A)とポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)から作成した硬化膜の靱性が向上し、破断伸び、破断強度が高くなる点でより好ましい。

【0079】

本発明においては、アルカリ可溶性樹脂(A)とポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)とが、別々の樹脂ではあるが、両方の樹脂が同時に、アルカリ可溶性のポリイミドまたはポリイミド前駆体であり、しかも、それらの硬化膜の100 から200 の線熱膨張係数が25 ppm/以下である組み合わせが可能である。その場合、線熱膨張係数がより小さいポリイミドまたはその前駆体が、ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)に相当する成分とし、もう一方をアルカリ可溶性樹脂(A)とする。

30

【0080】

これらの中でアルカリ可溶性樹脂(A)の硬化膜の100 から200 の線熱膨張係数が25~100 ppm/、ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)の硬化膜の100 から200 の線熱膨張係数が20 ppm/以下の組み合わせが好ましく、さらにこのポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)がアルカリ水溶液に対して不溶性であることが感度・解像度の面でより好ましい。

40

【0081】

(溶剤(C))

本発明に使用される溶剤(C)としては、-ブチロラクトン、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、酢酸ベンジル、n-ブチルアセテート、エトキシエチルプロピオネート、3-メチルメトキシプロピオネート、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、ヘキサメチルホスホリルアミド、テトラメチレンスルホン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、メチルアミルケトン等が挙げられる。

50

【0082】

これらの溶剤は、単独でまたは2種以上併用して用いることができる。また、使用する溶剤の量は、特に制限はないが、一般に組成物中溶剤の割合が20～90重量%となるように調整される。

【0083】

(感光剤(D))

本発明の樹脂組成物は、さらに感光剤(D)を含む。感光剤とは、光に反応して、この感光剤を含有する樹脂組成物から形成された膜の現像液に対する溶解性を変化させるものである。感光剤に特に制限はないが、光により酸またはラジカルを発生するものであることが好ましい。

10

【0084】

本発明の樹脂組成物をポジ型の感光性樹脂組成物に調製する場合に用いる感光剤としては、光により酸を発生するもの(光酸発生剤)であることがより好ましい。光酸発生剤は、光の照射により酸を発生し、樹脂膜の光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。そのような光酸発生剤としては、*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る。

【0085】

また、一般式(1)～(4)中の R^3 、 R^4 の構造において、アクリロイル基、メタクリロイル基のような光架橋性基を有する基がある場合は、感光剤(D)として、ラジカルを発生するもの、すなわち、光重合開始剤を用いることで、本発明の樹脂組成物をネガ型感光性樹脂組成物として用いることができる。これは光の照射による架橋反応によって光の照射部のアルカリ水溶液への可溶性を低下させる機能を有するものである。

20

【0086】

本発明の樹脂組成物において、感光剤(D)の配合量は、露光部と未露光部の溶解速度差と、感度の許容幅の点から、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して5～100重量部が好ましく、8～40重量部がより好ましい。

【0087】

(その他の成分：溶解促進剤)

本発明においては、さらにアルカリ可溶性樹脂(A)のアルカリ水溶液に対する溶解性を促進させるフェノール性水酸基を有する化合物(溶解促進剤)を含有させることができる。フェノール性水酸基を有する化合物を加えることで、露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液を用いて現像する際に樹脂膜の露光部の溶解速度が増加して感度が上がり、また、パターン形成後、換言すれば、現像後の膜の硬化時に、膜の溶融を防ぐことができる。本発明に使用することのできるフェノール性水酸基を有する化合物に特に制限はないが、分子量が大きくなると、露光部の溶解促進効果が小さくなるので、一般に分子量が1,500以下の化合物が好ましい。

30

【0088】

前記フェノール性水酸基を有する化合物(溶解促進剤)の配合量は、現像時間と、未露光部残膜率の許容幅の点から、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して1～30重量部が好ましく、3～25重量部がより好ましい。

40

【0089】

(その他の成分：溶解阻害剤)

本発明においては、さらにアルカリ可溶性樹脂(A)のアルカリ水溶液に対する溶解性を阻害する化合物(溶解阻害剤)を含有させることができる。具体的には、ジフェニルヨードニウムニトラート、ビス(*p*-*tert*-ブチルフェニル)ヨードニウムニトラート、ジフェニルヨードニウムプロマイド、ジフェニルヨードニウムクロリド、ジフェニルヨードニウムヨードイト等である。これらは、露光後の樹脂膜の溶解阻害を効果的に起こし、残膜厚や現像時間をコントロールするのに役立つ。上記成分の配合量は、感度と現像時間の許容幅の点から、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して0.01～50重

50

量部が好ましく、0.01~30重量部がより好ましく、0.1~20重量部がさらに好ましい。

【0090】

(その他の成分：密着性付与剤)

本発明の樹脂組成物は、硬化膜の基板との密着性を高めるために、有機シラン化合物、アルミキレート化合物等を含むことができる。有機シラン化合物としては、例えば、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、メチルフェニルシランジオール、エチルフェニルシランジオール、*n*-プロピルフェニルシランジオール、イソプロピルフェニルシランジオール、*n*-ブチルフェニルシランジオール、イソブチルフェニルシランジオール、*tert*-ブチルフェニルシランジオール、ジフェニルシランジオール、エチルメチルフェニルシラノール、*n*-プロピルメチルフェニルシラノール、イソプロピルメチルフェニルシラノール、*n*-ブチルメチルフェニルシラノール、イソブチルメチルフェニルシラノール、*tert*-ブチルメチルフェニルシラノール、エチル*n*-プロピルフェニルシラノール、エチルイソプロピルフェニルシラノール、*n*-ブチルエチルフェニルシラノール、イソブチルエチルフェニルシラノール、*tert*-ブチルエチルフェニルシラノール、メチルジフェニルシラノール、エチルジフェニルシラノール、*n*-プロピルジフェニルシラノール、イソプロピルジフェニルシラノール、*n*-ブチルジフェニルシラノール、イソブチルジフェニルシラノール、*tert*-ブチルジフェニルシラノール、フェニルシラントリオール、1,4-ビス(トリヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(メチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(エチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(プロピルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ブチルジヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジメチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジエチルヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジプロピルヒドロキシシリル)ベンゼン、1,4-ビス(ジブチルヒドロキシシリル)ベンゼン等が挙げられる。上記アルミキレート化合物としては、例えば、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イソプロピレート等が挙げられる。これらの密着性付与剤を用いる場合は、アルカリ可溶性樹脂(A)100重量部に対して、0.1~30重量部が好ましく、0.5~20重量部がより好ましい。

10

20

30

【0091】

(その他の成分：界面活性剤またはレベリング剤)

また、本発明の樹脂組成物は、塗布性、例えばストリエーション(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、適当な界面活性剤また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また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製、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。

40

【0092】

(パターン硬化膜の製造方法)

本発明の樹脂組成物は、支持基板上に塗布し、得られた塗膜を乾燥して感光性樹脂膜を得る感光性樹脂膜形成工程、前記感光性樹脂膜を所定のパターンに露光する露光工程、前記露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液により現像してパターン化樹脂膜を得る現像工程、および前記パターン化樹脂膜を加熱処理してパターン硬化膜を得る加熱硬化工程を経て、パターン硬化膜とすることができる。前記感光性樹脂膜形成工程では、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、この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する。

50

【0093】

次いで、前記露光工程では、支持基板上の感光性樹脂膜に、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する。次の現像工程では、前記樹脂膜の露光部を現像液で除去することによりパターン化された樹脂膜が得られる。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（TMAH）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%とされることが好ましい。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。これらの添加物は、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。

10

【0094】

次いで、加熱硬化工程では、得られたパターン化樹脂膜に好ましくは120～300の加熱処理をすることにより、パターン化樹脂膜が、イミド環、オキサゾール環や他の官能基を有する耐熱性のパターン硬化膜になる。

【0095】

（電子部品）

本発明の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る。より具体的には、本発明の樹脂組成物は、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（電子部品）は、前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。

20

【0096】

以下に、本発明にかかる電子部品である半導体装置の製造工程の一例を図を参照しつつ説明する。

【0097】

図1～図5は多層配線構造の半導体装置の製造工程図である。図1から図5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。前記半導体基板上にスピンコート法等で層間絶縁膜層4としてのポリイミド樹脂等の膜が形成される（第1の工程）。

30

【0098】

次に、図2に示すように、塩化ゴム系、フェノールノボラック系等の感光性樹脂層5が前記層間絶縁膜層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層4が露出するように窓6Aが設けられている（第2の工程）。

【0099】

次に、図3に示すように、前記窓6Aに露出している層間絶縁膜層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があげられている。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）。

40

【0100】

さらに、図4に示すように、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き各層を形成することができる。

【0101】

次に、図5に示すように、表面保護膜8が形成される。この図の例では、この表面保護膜8として前記樹脂組成物をスピンコート法にて塗布、乾燥して感光性樹脂膜を形成する。続いて、得られた感光性樹脂膜に対して、該感光性樹脂膜の所定部分に窓6Cを形成す

50

るパターンを描いたマスクを介して光を照射（露光）する。露光後の感光性樹脂膜をアルカリ水溶液にて現像してパターン化樹脂膜を得る。そして、得られたパターン化樹脂膜を加熱してパターン化された表面保護膜層（パターン硬化膜）8とする（第5の工程）。この表面保護膜層8は、導体層7や3を外部からの応力や線などから保護するものであり、この表面保護膜8によって、得られる半導体装置は信頼性に優れるものとなる。

【0102】

なお、上記例において、層間絶縁膜層4を本発明の樹脂組成物を用いて形成することも可能である。

【実施例】

【0103】

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。

【0104】

(合成例1) アルカリ可溶性樹脂(A)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15.48g、N-メチルピロリドン90gを仕込み、フラスコを5℃に冷却した後、塩化チオニル12.64gを滴下し、30分間反応させて、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87.5gを仕込み、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18.31gを添加し、攪拌溶解した後、ピリジン8.53g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。溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、減圧してポリヒドロキサミド(以下、ポリマーIとする)を得た。

【0105】

(合成例2) アルカリ可溶性樹脂(A)の合成

攪拌機、温度計を備えた0.2リットルのフラスコ中に、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物-10gとイソプロピルアルコール3.87gとをN,N-ジメチルアセトアミド45gに溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、60℃にて2時間加熱を行い、つづいて室温下で15時間攪拌し、エステル化を行った。その後、氷冷下で塩化チオニルを7.1g加え、室温に戻し2時間反応を行った後にDMAc45gに溶かした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10.6gとピリジン4.67gを氷冷下で加え、さらに室温下で30分攪拌した。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物を濾別して集め、減圧乾燥することによってポリアミド酸エステル(以下、ポリマーIIとする)を得た。

【0106】

(合成例3) ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)の合成

攪拌機、温度計を備えた0.2リットルのフラスコ中に2,2'-ビストリフルオロメチル-4,4'-ジアミノピフェニル19.21g、N-メチルピロリドン125gを仕込み、1時間室温で攪拌した。そこにピロメリット酸二無水物12.43gを徐々に加え、室温で4時間攪拌した。溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で3回洗浄した後、減圧してポリアミド酸(以下、ポリマーIIIとする)を得た。

【0107】

(合成例4) ポリイミドまたはポリイミド前駆体(B)の合成

攪拌機、温度計を備えた0.2リットルのフラスコ中に、ピロメリット酸二無水物8.29gとメチルアルコール2.43gとをN-メチルピロリドン33gに溶解し、1,8-ジアザビシクロウンデセンを触媒量添加の後に、60℃にて2時間加熱を行い、続いて、室温下で15時間攪拌し、エステル化を行った。その後、氷冷下で塩化チオニルを9.49g加え、室温に戻し2時間反応を行った後に、N-メチルピロリドン25gに溶かした2,2'-ビストリフルオロメチル-4,4'-ジアミノピフェニル12.81gとピ

10

20

30

40

50

リジン 6.31 g を氷冷下に加え、さらに室温下で 30 分撪拌した。この反応液を蒸留水に滴下し、沈殿物を濾別して集め、減圧乾燥することによってポリアミド酸エステル（以下、ポリマー I V とする）を得た。

【0108】

（合成例 5）ポリイミドまたはポリイミド前駆体（B）の合成

合成例 4 で使用したメチルアルコールに置き換えた以外は、合成例 1 と同様の条件にて合成を行った。得られたポリアミド酸エステルを以下、ポリマー V とする。

【0109】

（合成例 6）ポリイミドまたはポリイミド前駆体（B）の合成

撪拌機、温度計を備えた 0.2 リットルのフラスコ中に 2, 2'-ジメチル-4, 4'-ジアミノピフェニル 5.90 g、N-メチルピロリドン 32.4 g を仕込み、1 時間室温で撪拌した。そこにシクロブタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物 4.90 g を徐々に加え、室温で 3 時間撪拌した。溶液を 3 リットルの水に投入し、析出物を回収、純水で 3 回洗浄した後、減圧してポリアミド酸（以下、ポリマー VI とする）を得た。

【0110】

（GPC 法による重量平均分子量の測定条件）

測定装置：検出器 株式会社日立製作所製 L-2400 UV

ポンプ：株式会社日立製作所製 L-2130

株式会社日立製作所製 D-2520 Chromatopac

測定条件：カラム Gel pack GL-S300MDT-5 x 2 本

溶離液：THF / DMF = 1 / 1（容積比）

LiBr (0.03 mol / L)、H₃PO₄ (0.06 mol / L)

流速：1.0 mL / min、検出器：UV 270 nm

ポリマー 0.5 mg に対して溶媒 [THF / DMF = 1 / 1（容積比）] 1 mL の溶液を用いて測定した。重量平均分子量は標準ポリスチレン換算により求めた。

【0111】

（アルカリ溶解性の評価）

合成例 1 ~ 6 で得られた各アルカリ可溶性樹脂（A）およびポリイミドまたはポリイミド前駆体（B）10.0 g を N-メチルピロリドン（溶剤（C））15 g に溶解した。得られた樹脂溶液をシリコンウエハ上にスピンコートして、120 で 3 分間加熱し、膜厚 15 μm の樹脂膜を形成した。得られた各樹脂膜の一部をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）の 2.38% 水溶液に浸し、溶解性を調べた。

【0112】

（硬化膜の作成方法）

合成例 1 ~ 6 で得られた各アルカリ可溶性樹脂（A）およびポリイミドまたはポリイミド前駆体（B）10.0 g を N-メチルピロリドン（溶剤（C））15 g に溶解した。得られた樹脂溶液をシリコンウエハ上にスピンコートして、120 で 3 分間加熱し、膜厚 15 μm の樹脂膜を形成した。得られた樹脂膜をイナートガスオープン中、窒素雰囲気下、150 で 30 分加熱した後、さらに 320 で 1 時間加熱して硬化膜を得た。次に、フッ酸水溶液を用いて、この硬化膜を剥離し、水洗、乾燥した。

【0113】

（熱機械試験機（TMA）による線熱膨張係数測定条件）

測定装置：セイコーインスツルメンツ TMA / SS6600

サンプル幅：2 mm サンプル長さ：20 mm

チャック間距離：10 mm 荷重：10 g

昇温速度：5 / min 引っぱり速度：5 mm / min

測定温度範囲：18 - 420

100 から 200 の線熱膨張係数を求めた。

【0114】

10

20

30

40

50

(合成例 1 ~ 6 で得られた各アルカリ可溶性樹脂 (A) とポリイミドまたはポリイミド前駆体 (B) の分子量、アルカリ溶解性および線熱膨張係数)

下記 (表 1) に合成例 1 ~ 6 で得られた各アルカリ可溶性樹脂 (A) とポリイミド及びそのポリイミド前駆体 (B) の分子量、アルカリ溶解性および線熱膨張係数の評価結果をした。

【 0 1 1 5 】

【表 1】

(表1)

	重量平均分子量	アルカリ溶解性	線熱膨張係数*1 (ppm/°C)
ポリマーI	17,900	可溶	60
ポリマーII	24,000	可溶	53
ポリマーIII	47,800	不溶	11
ポリマーIV	29,100	不溶	15
ポリマーV	26,200	不溶	14
ポリマーVI	84,600	可溶	13

*1 100~200°Cの測定結果

10

20

30

【 0 1 1 6 】

(実施例 1 ~ 11 および比較例 1 ~ 11)

合成例 1 ~ 6 で得られた各アルカリ可溶性樹脂 (A) とポリイミド及びそのポリイミド前駆体 (B) とを下記 (表 2) の割合にて配合し、その 10.0 g を N - メチルピロリドン (溶剤 (C)) 15 g に溶解した。得られた樹脂溶液をシリコンウエハ上にスピンコートして、120 で 3 分間加熱し、膜厚 15 μm の樹脂膜を形成した。得られた各樹脂膜の一部をテトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) の 2.38% 水溶液に浸し、溶解性を調べた。その後、前記各感光性樹脂膜をイナートガスオープン中、窒素雰囲気下、150 で 30 分加熱した後、さらに 320 で 1 時間加熱して硬化膜を得た。次に、フッ酸水溶液を用いて、この硬化膜を剥離し、水洗、乾燥した後、ガラス転移点 (Tg)、伸び (引っ張り試験機で測定)、および線膨張係数を評価した。ガラス転移点 (Tg) および線熱膨張係数は熱機械試験機 (TMA) によって測定した。これら膜物性の測定結果を下記 (表 3) に示した。

【 0 1 1 7 】

【表 2】

(表2)

項目	(A)成分	(B)成分
実施例 1	ポリマーⅠ(100)	ポリマーⅢ(180)
実施例 2	ポリマーⅠ(100)	ポリマーⅢ(150)
実施例 3	ポリマーⅠ(100)	ポリマーⅢ(100)
実施例 4	ポリマーⅠ(100)	ポリマーⅢ(50)
実施例 5	ポリマーⅠ(100)	ポリマーⅢ(30)
実施例 6	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅢ(100)
実施例 7	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅣ(100)
実施例 8	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅣ(50)
実施例 9	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅣ(25)
実施例 10	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅤ(100)
実施例 11	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅥ(100)
比較例 1	ポリマーⅠ(100)	
比較例 2	ポリマーⅡ(100)	
比較例 3		ポリマーⅢ(100)
比較例 4		ポリマーⅣ(100)
比較例 5		ポリマーⅤ(100)
比較例 6		ポリマーⅥ(100)
比較例 7	ポリマーⅠ(100)	ポリマーⅢ(210)
比較例 8	ポリマーⅠ(100)	ポリマーⅢ(15)
比較例 9	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅣ(215)
比較例 10	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅣ(10)
比較例 11	ポリマーⅡ(100)	ポリマーⅤ(10)

10

20

30

【 0 1 1 8 】

【表 3】

(表3)

	アルカリ 溶解性	Tg(°C)	破断伸び(%)	線熱膨張係数*1 (ppm/°C)
実施例 1	可溶	326	11	19
実施例 2	可溶	319	16	23
実施例 3	可溶	315	14	26
実施例 4	可溶	311	16	38
実施例 5	可溶	309	14	39
実施例 6	可溶	315	23	23
実施例 7	可溶	305	23	27
実施例 8	可溶	252	13	36
実施例 9	可溶	250	15	39
実施例 10	可溶	305	14	27
実施例 11	可溶	307	12	21
比較例 1	可溶	302	5	60
比較例 2	可溶	240	3	53
比較例 3	不溶	339	9	11
比較例 4	不溶	343	9	15
比較例 5	不溶	346	9	14
比較例 6	可溶	344	6	13
比較例 7	不溶	329	7	17
比較例 8	可溶	硬化膜が脆く、測定できず		
比較例 9	不溶	321	7	23
比較例 10	可溶	硬化膜が脆く、測定できず		
比較例 11	可溶	硬化膜が脆く、測定できず		

*1 100~200°Cの測定結果

【0119】

以上のように、(A)成分(アルカリ可溶性樹脂)と(B)成分(ポリイミドまたはポリイミド前駆体)とを配合した実施例1~10は、(B)成分単独樹脂(比較例3~5)がTMAHに対して不溶であるのに対し、可溶となった。また(A)成分(アルカリ可溶性樹脂)と(B)成分(ポリイミド及びそのポリイミド前駆体)とを配合した実施例1~11は(B)成分単独樹脂(比較例1~6)に比べて破断伸びが向上した。(A)成分100重量部に対して(B)成分の配合量が200重量部を超える又は25重量部未満の比較例7~11に比べて、25~200重量部の(B)成分を含有する実施例1~11は低い線熱膨張係数を有したまま、アルカリ可溶でありかつ高破断伸びと膜物性に優れた。

【0120】

(感光特性評価)

前記実施例1~11の樹脂組成物の組成に、さらに感光剤(D)、その他の添加剤を下記(表4)のように配合したN-メチルピロリドンあるいはブチロラクトン溶液(感光性樹脂組成物)を、シリコンウエハ上にスピコートして、乾燥膜厚10µmの塗膜を

形成し、その後、干渉フィルターを介して、超高圧水銀灯を用いて i 線 (365 nm) 露光を行った。露光後、120 で3分間加熱し、TMAH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。その結果を下記(表5)に示す。

【0121】

【表4】

(表4)

	(A)成分	(B)成分	(D)成分	添加成分
実施例1	ポリマーI (100)	ポリマーIII (180)	D1 (30.8)	E1 (28)
実施例2	ポリマーI (100)	ポリマーIII (150)	D1 (27.5)	E1 (25)
実施例3	ポリマーI (100)	ポリマーIII (100)	D1 (22)	E1 (20)
実施例4	ポリマーI (100)	ポリマーIII (50)	D1 (16.5)	E1 (15)
実施例5	ポリマーI (100)	ポリマーIII (30)	D1 (14.3)	E1 (13)
実施例6	ポリマーII (100)	ポリマーIII (100)	D1 (22)	E1 (20)
実施例7	ポリマーII (100)	ポリマーIV (100)	D1 (22)	E1 (20)
実施例8	ポリマーII (100)	ポリマーIV (50)	D1 (30.8)	E1 (15)
実施例9	ポリマーII (100)	ポリマーIV (25)	D1 (13.75)	E1 (12.5)
実施例10	ポリマーII (100)	ポリマーV (100)	D1 (22)	E1 (20)
実施例11	ポリマーII (100)	ポリマーVI (100)	D1 (22)	E1 (20)

10

20

30

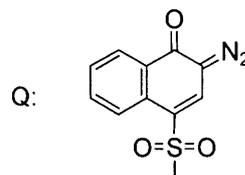
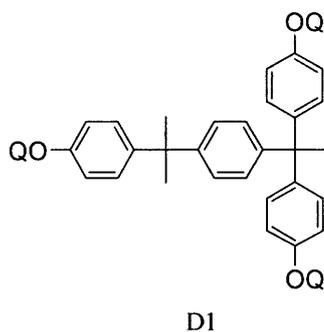
【0122】

上記(表4)中、(D)成分として用いたD1は下記[化10]に示す化学構造の化合物であり、添加成分として用いたE1は、下記の[化11]に化学構造を示す化合物である。

【0123】

【化10】

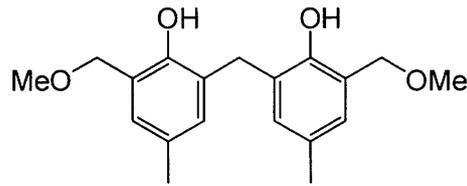
40



50

【 0 1 2 4 】

【 化 1 1 】



E1

10

【 0 1 2 5 】

【 表 5 】

(表5)

	感度 / $\text{mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$	解像度 / μm
実施例 1	620	15
実施例 2	560	10
実施例 3	510	7
実施例 4	490	5
実施例 5	460	5
実施例 6	470	7
実施例 7	480	7
実施例 8	450	5
実施例 9	430	5
実施例 10	480	7
実施例 11	480	20

20

30

【 0 1 2 6 】

以上のように、本発明にかかる感光性樹脂組成物は、さらに感光剤を配合することで高感度、高解像度のパターン硬化膜が得られることが確認された。

【 産業上の利用可能性 】

【 0 1 2 7 】

以上のように、本発明の感光性樹脂組成物は、感度、解像度に優れ、さらに破断伸びが高く、線熱膨張係数が小さいことから、表面保護膜または層間絶縁膜として信頼性の高い電子部品の製造に適している。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 1 2 8 】

【 図 1 】 本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【 図 2 】 本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【 図 3 】 本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【 図 4 】 本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

【 図 5 】 本発明の実施の形態における多層配線構造を有する半導体装置の製造工程を説明する概略断面図である。

40

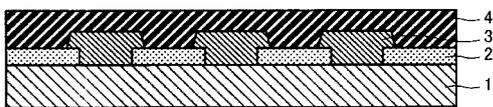
50

【符号の説明】

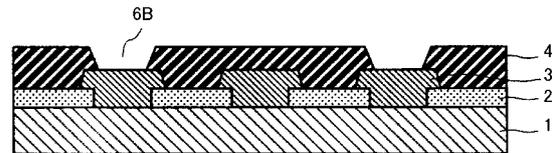
【0129】

- 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

【図1】



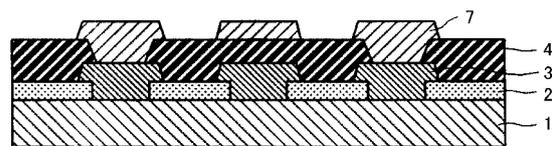
【図3】



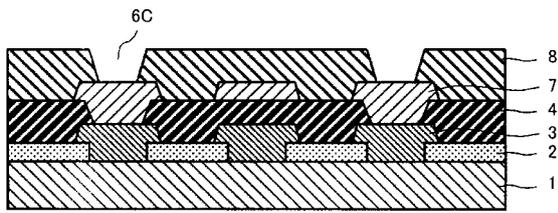
【図2】



【図4】



【 図 5 】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. F I テーマコード(参考)
C 0 8 G 73/06 (2006.01) C 0 8 G 73/06

(72)発明者 小松 博

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成デュポンマイクロシステムズ株式会社山崎開発セン
タ内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA02 AA07 AA08 AA10 AB16 AC01 AD03 BE00 BE01
CB25 CB26 CB52 FA17 FA29
2H096 AA25 BA10 BA20 EA02 GA08 GA17 HA01 JA04
4J002 CC04W CC05W CM02W CM04W CM04X EQ016 EQ036 EV296 FD206 GP03
GQ01 HA05
4J043 PA02 PA04 PA15 PA19 PC065 PC066 PC075 PC076 PC115 PC116
QB33 QB34 RA34 RA52 SA06 SA71 SA72 TA12 TA14 TA32
ZA23 ZA46 ZB47