

(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2006-285037

(P2006-285037A)

(43) 公開日 平成18年10月19日(2006.10.19)

(51) Int. Cl.	F I	テーマコード (参考)
<b>G03F 7/023 (2006.01)</b>	G03F 7/023	2H025
<b>G03F 7/004 (2006.01)</b>	G03F 7/004 5O1	
<b>G03F 7/075 (2006.01)</b>	G03F 7/075 521	
<b>H01L 21/027 (2006.01)</b>	H01L 21/30 5O2R	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 26 頁)

(21) 出願番号	特願2005-106609 (P2005-106609)	(71) 出願人	390022415 京セラケミカル株式会社
(22) 出願日	平成17年4月1日(2005.4.1)		埼玉県川口市領家五丁目14番25号
		(74) 代理人	100078732 弁理士 大谷 保
		(74) 代理人	100081765 弁理士 東平 正道
		(74) 代理人	100092934 弁理士 塚脇 正博
		(74) 代理人	100089185 弁理士 片岡 誠
		(74) 代理人	100119666 弁理士 平澤 賢一

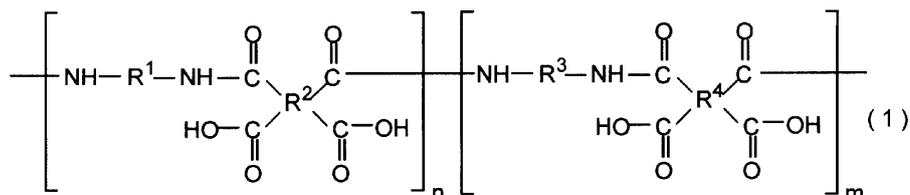
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポジ型感光性樹脂組成物

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】紫外線などの活性光線の露光によりパターンングが可能で、基材となるウエーハやガラス基材、有機基板等への接着力が、従来の電子・電気絶縁材料よりも高く、かつ撥液性にも優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】(A) アルカリ可溶性フェノール系樹脂、(B) 下記一般式(1)で表されるアミド酸重合体、ナフトキノンジアジド系化合物、(D) 多官能メチロール化合物、及び(E) 上記(A)~(D)成分を溶解する溶媒を含み、かつ(B)成分及び/又は(D)成分がフッ素原子を含むポジ型感光性樹脂組成物である。



【選択図】 なし

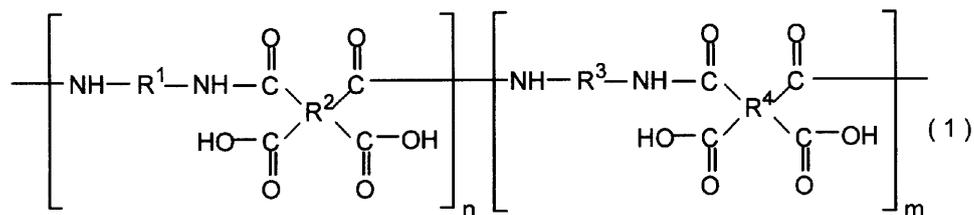
## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

(A) アルカリ可溶性フェノール系樹脂、

(B) 下記一般式(1)

## 【化 1】



10

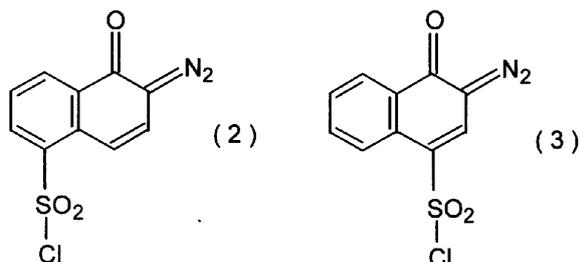
[式中、 $\text{R}^1$ は2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $\text{R}^2$ は4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された4価の有機基を示し、 $\text{R}^3$ はフッ素原子を有する2価の有機基であって、2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $\text{R}^4$ はフッ素原子を有する4価の有機基であって、4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された4価の有機基を示す。 $n$ は0~100の整数、 $m$ は0~100の整数であり、 $n+m > 1$ である。]

20

で表されるアミド酸重合体、

(C) フェノール性水酸基を有する化合物と、下記式(2)又は(3)

## 【化 2】

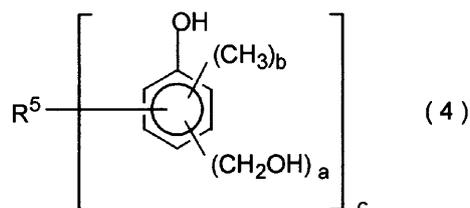


30

で表されるナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドがエステル化反応して得られたナフトキノンジアジド系化合物、

(D) 下記一般式(4)

## 【化 3】



40

[式中、 $\text{R}^5$ は脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された1~6価の有機基を示す。 $a$ は1~4の整数、 $b$ は0~3の整数であって、 $a+b \leq 4$ であり、 $c$ は1~6の整数である。]

50

で表される多官能メチロール化合物、及び

(E) 上記(A)～(D)成分を溶解する溶媒

を含み、かつ(B)成分及び/又は(D)成分が、分子内に1つ以上のフッ素原子を有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項2】

(A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂が、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂である請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項3】

(A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂が、アルカリ可溶性レゾール型樹脂である請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

10

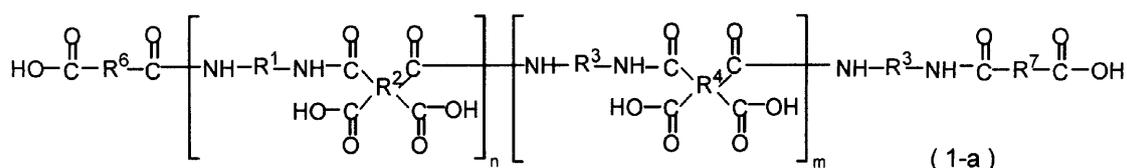
【請求項4】

アルカリ可溶性ノボラック型樹脂が、アルカリ可溶性クレゾールノボラック型樹脂である請求項2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項5】

(B)成分の一般式(1)で表されるアミド酸重合物が、下記一般式(1-a)

【化4】



20

[式中、 $R^1$ は2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $R^2$ は4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された4価の有機基を示し、 $R^3$ はフッ素原子を有する2価の有機基であって、2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $R^4$ はフッ素原子を有する4価の有機基であって、4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された4価の有機基を示し、 $R^6$ 及び $R^7$ はそれぞれ独立に、2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された2価の有機基を示す。 $n$ は0～100の整数、 $m$ は0～100の整数であり、 $n+m>1$ である。]

30

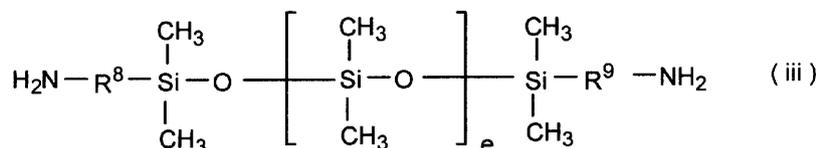
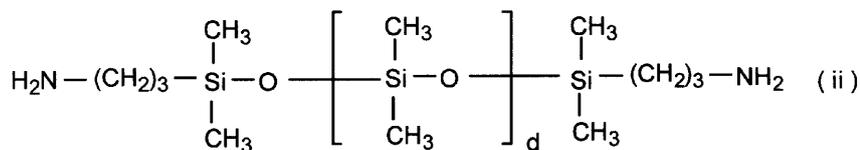
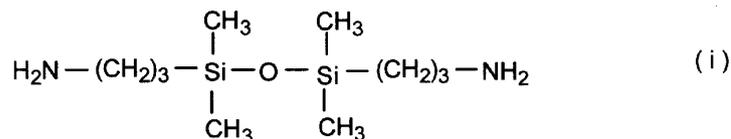
で表されるアミド酸重合物である請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項6】

一般式(1)で表されるアミド酸重合物において、 $R^1$ を含むジアミン残基を形成するジアミン成分の5～100mol%が、下記式(i)、下記一般式(ii)又は(iii)

40

## 【化5】



10

(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に、2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を示す。  
d及びeは1～16の整数である。)

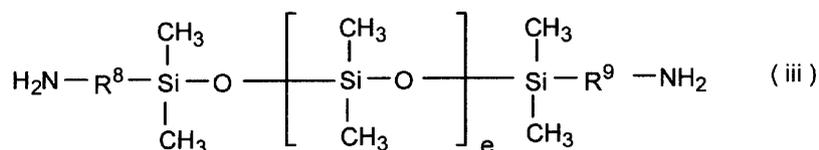
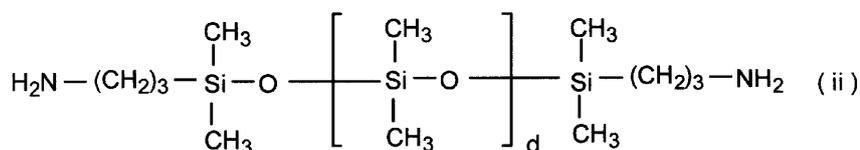
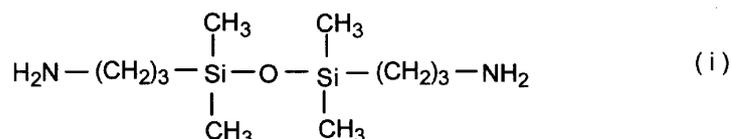
で表されるシロキサン基含有ジアミンである請求項1～4のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

20

## 【請求項7】

一般式(1-a)で表されるアミド酸重合体において、 $\text{R}^1$ を含むジアミン残基を形成するジアミン成分の5～100mol%が、下記式(i)、下記一般式(ii)又は(iii)

## 【化6】



30

40

(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に、2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を示す。  
d及びeは1～16の整数である。)

で表されるシロキサン基含有ジアミンである請求項5に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、パターンングが可能な電子・電気絶縁材料として好適で、主として電子デバイス製品の製造に用いられ、かつ微細パターンの加工が必要とされる分野への利用が期待されるポジ型感光性樹脂組成物に関する。

## 【背景技術】

50

## 【0002】

従来から、IC（集積回路）やLSI（大規模集積回路）等の半導体素子を保護するため、これらの製造には、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性等に優れたポリイミド系樹脂が使用されている。感光性機能を付与したポリイミド系樹脂を使用することにより、半導体ウエーハの製造においては工程短縮、工程合理化、有害物質の使用量削減などの効果が得られている。

これらのポリイミド系樹脂は、溶剤に対する溶解性が低いため、ポリアミド酸やポリヒドロキシアミドのようなポリイミド樹脂前駆体を溶剤に溶解させた形で基材にコーティングされ、露光・現像処理後に、ポリイミド樹脂、ポリベンゾオキサゾール樹脂等へと熱閉環反応を行う。この反応には、300 以上の高温加熱処理が必要であるため、高温処理を嫌う半導体素子等への利用が難しいという問題がある。

10

## 【0003】

一方、半導体素子の回路形成等で用いられるノボラック型樹脂系レジストに架橋剤等を導入して耐熱性を向上させ、半導体素子の保護膜としての利用も検討されているが、200 以上の高温では樹脂の劣化が激しく実用に耐えない。

これらを解決する技術として、出願人は、先に特願2003-290998号及び特願2003-296388号に記載のポジ型感光性樹脂組成物を開発したが、ポリイミド系樹脂では必須となる300 付近での処理を必要としない樹脂が求められている。また、近年では半導体素子の保護膜だけではなく、パターンニング可能な電子・電気絶縁材料や、耐薬品性に優れた樹脂としての応用も期待され、有機絶縁薄膜として使用するために更なる電気特性が向上し、膜の表面自由エネルギーをコントロールして、撥液性のように液体の流れを制御し得る特性を有する樹脂が求められており、この場合も、高温処理を避けるためにポリイミド系樹脂では必須となる300 付近での処理を必要としない樹脂が求められている。

20

## 【発明の開示】

## 【発明が解決しようとする課題】

## 【0004】

本発明は、このような状況下で、300 以上の高温環境でも、300 未満の低温環境でも硬化し、紫外線などの活性光線の露光によりパターンニングが可能で、基材となるウエーハやガラス基材、有機基板等への接着力が、従来の電子・電気絶縁材料よりも高く、かつ撥液性にも優れたポジ型感光性樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

30

## 【課題を解決するための手段】

## 【0005】

本発明者は、上記の好ましい性質を有するポジ型感光性樹脂組成物を開発すべく鋭意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性フェノール系樹脂と、特定構造のアミド酸重合体と、ナフトキノンジアジド系化合物と、特定構造の多官能メチロール化合物を含み、かつ上記のアミド酸重合体及び/又は多官能メチロール化合物が、分子内に1つ以上のフッ素原子を有するものである樹脂組成物により、その目的を達成し得ることを見出した。本発明はかかる知見に基づいて完成したものである。

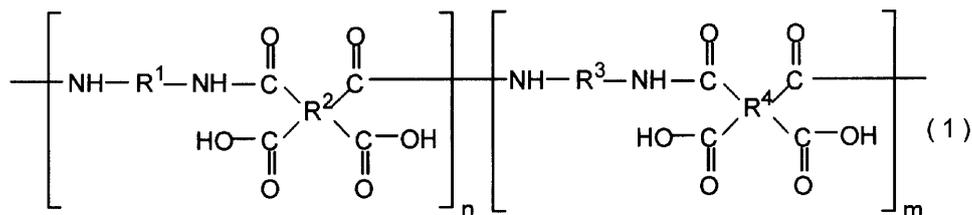
すなわち、本発明は、以下のポジ型感光性樹脂組成物を提供するものである。

40

1. (A) アルカリ可溶性フェノール系樹脂、  
(B) 下記一般式(1)

## 【0006】

## 【化1】



## 【0007】

[式中、 $\text{R}^1$ は2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $\text{R}^2$ は4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された4価の有機基を示し、 $\text{R}^3$ はフッ素原子を有する2価の有機基であって、2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $\text{R}^4$ はフッ素原子を有する4価の有機基であって、4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された4価の有機基を示す。 $n$ は0~100の整数、 $m$ は0~100の整数であり、 $n+m>1$ である。]

10

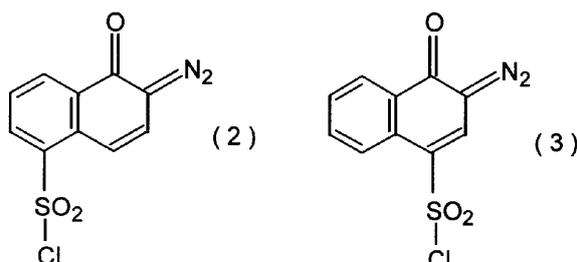
20

で表されるアミド酸重合体、

(C) フェノール性水酸基を有する化合物と、下記式(2)又は(3)

## 【0008】

## 【化2】



30

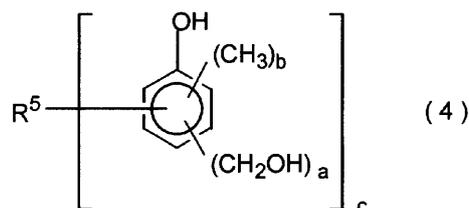
## 【0009】

で表されるナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドがエステル化反応して得られたナフトキノンジアジド系化合物、

(D) 下記一般式(4)

## 【0010】

## 【化3】



40

## 【0011】

[式中、 $\text{R}^5$ は脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された1~6価の有機基を示す。 $a$ は1~4の整数、 $b$ は0~3の整数

50

であって、 $a + b = 4$  であり、 $c$  は 1 ~ 6 の整数である。]

で表される多官能メチロール化合物、及び

(E) 上記(A) ~ (D)成分を溶解する溶媒

を含み、かつ(B)成分及び/又は(D)成分が、分子内に1つ以上のフッ素原子を有することを特徴とするポジ型感光性樹脂組成物。

2. (A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂が、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂である上記1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

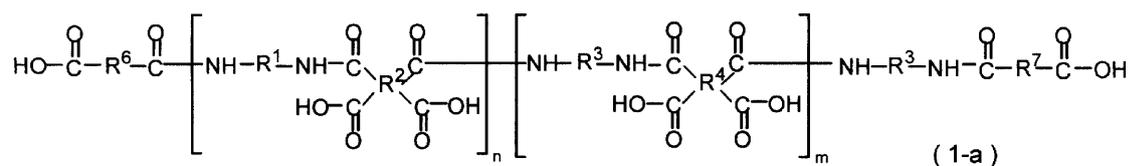
3. (A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂が、アルカリ可溶性レゾール型樹脂である上記1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

4. アルカリ可溶性ノボラック型樹脂が、アルカリ可溶性クレゾールノボラック型樹脂である上記2に記載のポジ型感光性樹脂組成物。 10

5. (B)成分の一般式(1)で表されるアミド酸重合物が、下記一般式(1-a)

【0012】

【化4】



20

【0013】

[式中、 $R^1$ は2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $R^2$ は4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された4価の有機基を示し、 $R^3$ はフッ素原子を有する2価の有機基であって、2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $R^4$ はフッ素原子を有する4価の有機基であって、4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された4価の有機基を示し、 $R^6$ 及び $R^7$ はそれぞれ独立に、2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された2価の有機基を示す。 $n$ は0~100の整数、 $m$ は0~100の整数であり、 $n + m > 1$ である。] 30

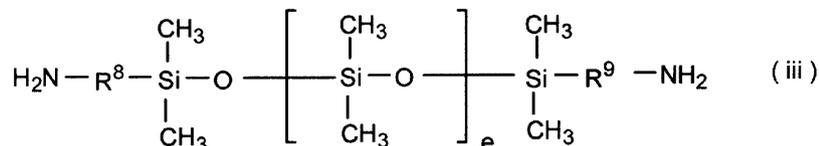
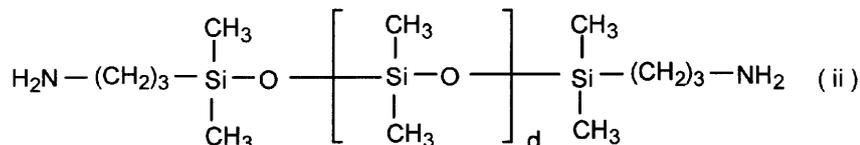
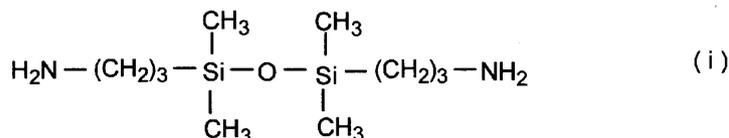
で表されるアミド酸重合物である請求項1~4のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。

6. 一般式(1)で表されるアミド酸重合物において、 $R^1$ を含むジアミン残基を形成するジアミン成分の5~100mol%が、下記式(i)、下記一般式(ii)又は(iii)

40

【0014】

## 【化5】



10

## 【0015】

(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に、2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を示す。 $d$ 及び $e$ は1~16の整数である。)

で表されるシロキサン基含有ジアミンである請求項1~4のいずれかに記載のポジ型感光性樹脂組成物。 20

7. 一般式(1-a)で表されるアミド酸重合体において、 $\text{R}^1$ を含むジアミン残基を形成するジアミン成分の5~100mol%が、上記式(i)、下記一般式(ii)又は(iii)で表されるシロキサン基含有ジアミンである請求項5に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

## 【発明の効果】

## 【0016】

本発明によれば、300以上の高温環境でも、300未満の低温環境でも硬化し、紫外線などの活性光線の露光によりパターンングが可能で、基材となるウエーハやガラス基材、有機基板等への接着力が、従来の電子・電気絶縁材料よりも高く、かつ撥液性にも優れたポジ型感光性樹脂組成物を得ることができる。 30

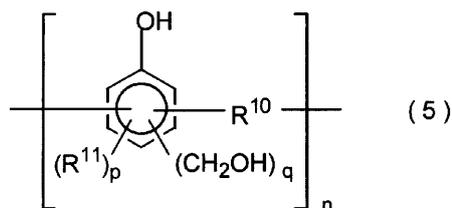
## 【発明を実施するための最良の形態】

## 【0017】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物で用いる(A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂としては、例えば下記一般式(5)

## 【0018】

## 【化6】



40

## 【0019】

(式中、 $\text{R}^{10}$ は単結合、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、または単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ によって結合された2価の芳香族基を示し、 $\text{R}^{11}$ は $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $-\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $-\text{C}_4\text{H}_9$ 又は他の脂肪族基を示す。 $p$ は0~3の整数であり、 $q$ は0~3の整数であり、 $p+q=0\sim3$ である。 $n$ は1以上の整数である。)

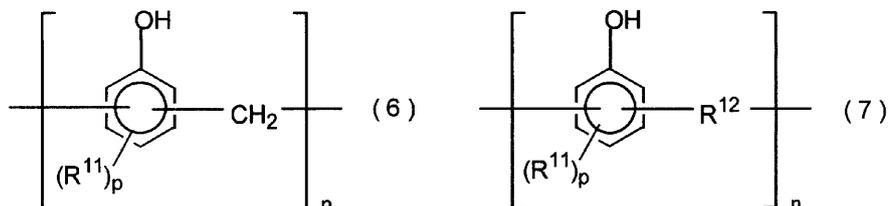
50

で表される化合物が挙げられる。

上記一般式(5)で表されるアルカリ可溶性フェノール系樹脂としては、アルカリ可溶性ノボラック型樹脂及びアルカリ可溶性レゾール型樹脂が挙げられる。アルカリ可溶性ノボラック型樹脂としては、下記一般式(6)又は(7)

【0020】

【化7】



10

【0021】

(式中、 $R^{12}$ は芳香族基であって、単結合、 $-O-$ 、 $-CH_2-$ 又は $-CH_2-O-CH_2-$ によって結合された2価の芳香族基を示し、 $R^{11}$ 及び $p$ は上記と同じである。 $n$ は1以上の整数である。)

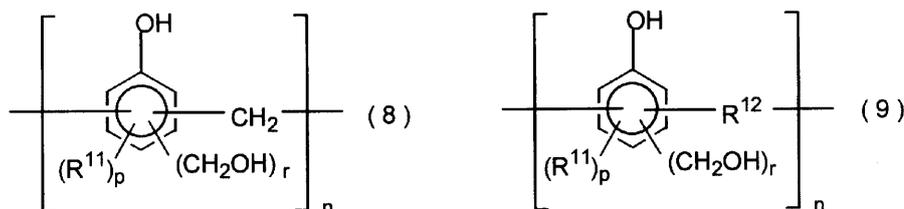
で表される化合物が挙げられる。このアルカリ可溶性ノボラック型樹脂としては、通常、重量平均分子量1000~20000程度のものが用いられ、重量平均分子量2000~10000のものが好ましい。アルカリ可溶性ノボラック型樹脂としては、特にアルカリ可溶性クレゾールノボラック型樹脂が好ましい。

20

上記アルカリ可溶性レゾール型樹脂としては下記一般式(8)又は(9)

【0022】

【化8】



30

【0023】

(式中、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ 、 $p$ 及び $n$ は上記と同じである。 $r$ は0~2の整数であるが、分子内に少なくとも1つの $CH_2OH$ を有する。)

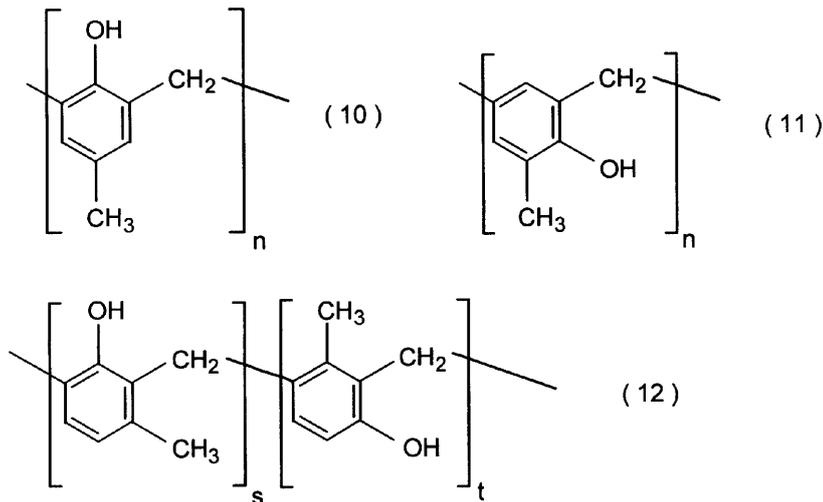
で表される化合物が挙げられる。このアルカリ可溶性レゾール型樹脂としては、通常、重量平均分子量500~10000程度のものが用いられ、重量平均分子量800~5000のものが好ましい。

上記アルカリ可溶性クレゾールノボラック型樹脂としては、下記一般式(10)、(11)又は(12)

【0024】

40

## 【化9】



10

## 【0025】

(式中、 $n$ 、 $s$ 及び $t$ は1以上の整数である。)

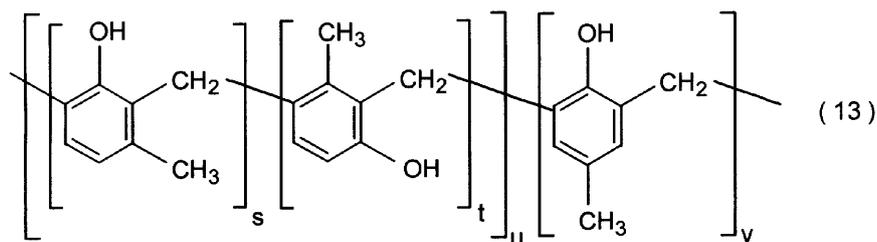
で表される、 $p$ -クレゾールノボラック型樹脂、 $o$ -クレゾールノボラック型樹脂、 $m$ -クレゾールノボラック型樹脂が挙げられる。このアルカリ可溶性クレゾールノボラック型樹脂としては、通常、重量平均分子量1000~3000程度のものが用いられ、重量平均分子量3000~15000のものが好ましい。

20

これらのアルカリ可溶性フェノール系樹脂は、一種を単独で又は二種以上を組み合わせで使用することができる。二種以上の組み合わせとしては、下記一般式(13)

## 【0026】

## 【化10】



30

## 【0027】

(式中、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 及び $v$ は1以上の整数であり、 $s$ 、 $t$ 、 $u$ 及び $v$ はそれぞれ任意に割合を変更することができる。)

で表される、 $p$ -クレゾールノボラック型樹脂と $m$ -クレゾールノボラック型樹脂の共重合体が特に好ましい。この共重合体としては、通常、重量平均分子量1000~3000程度のものが用いられ、重量平均分子量3000~15000のものが好ましい。

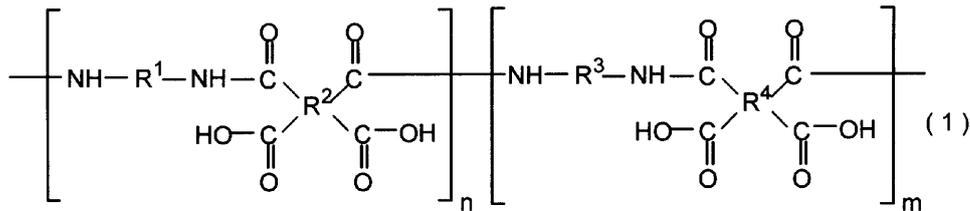
40

また、 $p$ -クレゾールノボラック型樹脂と $m$ -クレゾールノボラック型樹脂の比率として、 $u+v=100$ とした場合、通常、 $u$ が10~90、 $v$ が90~10の範囲であり、 $u$ が40~60、 $v$ が60~40の範囲であることが好ましい。

本発明で用いる(B)成分のアミド酸重合物は、下記一般式(1)

## 【0028】

## 【化 1 1】



## 【0029】

で表される構造を有するものである。上記一般式(1)において、 $\text{R}^1$ は2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $\text{R}^2$ は4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ もしくは $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ で結合された4価の有機基を示し、 $\text{R}^3$ はフッ素原子を有する2価の有機基であって、2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された2価の有機基を示し、 $\text{R}^4$ はフッ素原子を有する4価の有機基であって、4価の芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{CO}-$ 、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ 、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ もしくは $-\text{CF}_2-$ で結合された4価の有機基を示す。 $n$ は0~100の整数、 $m$ は0~100の整数であり、 $n+m>1$ である。

## 【0030】

上記一般式(1)で表されるアミド酸重合体において、 $\text{R}^1$ を含むジアミン残基を形成するジアミン成分としては、例えば、メタフェニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、2,4-ジアミノトルエン、2,5-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノトルエン、3,5-ジアミノトルエン、1-メトキシ-2,4-ジアミノベンゼン、1,4-ジアミノ-2-メトキシ-5-メチルベンゼン、1,3-ジアミノ-4,6-ジメチルベンゼン、3,5-ジアミノ安息香酸、2,5-ジアミノ安息香酸、1,2-ジアミノナフタレン、1,4-ジアミノナフタレン、1,5-ジアミノナフタレン、1,6-ジアミノナフタレン、1,7-ジアミノナフタレン、1,8-ジアミノナフタレン、2,3-ジアミノナフタレン、2,6-ジアミノナフタレン、1,4-ジアミノ-2-メチルナフタレン、1,5-ジアミノ-2-メチルナフタレン、1,3-ジアミノ-2-フェニルナフタレン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-アミノフェニル)エタン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、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、3,3'-ジメチル-5,5'-ジエチル-4,4'-ジフェニルメタン、3,3',5,5'-テトラエチル-4,4'-ジフェニルメタン、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(3,3'-ジメチル-シクロヘキシルアミン)、2,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3'-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、4,4'-ジアミノベンズアニリド、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、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、ビス(4-アミノフェニル)ジエチルシラン、ビス(4-アミノフェニル)ジフェニルシラン、ビス(4-アミノフェニル)-N-メチルアミン、ビス(4-アミノフェニル)-N-フェニルアミン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、2,6-ジアミノピリジン、3,5-ジアミノピリジン、4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノピフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノピフェニル、o-トルイジンスルホン、4,4'-ビス(4-ア

10

20

30

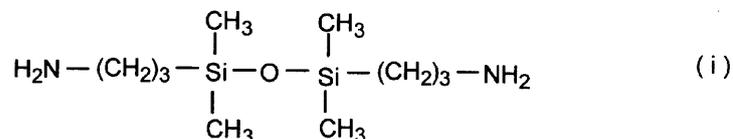
40

50

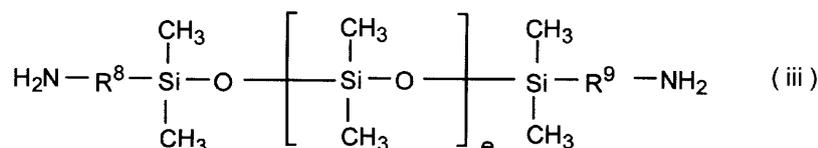
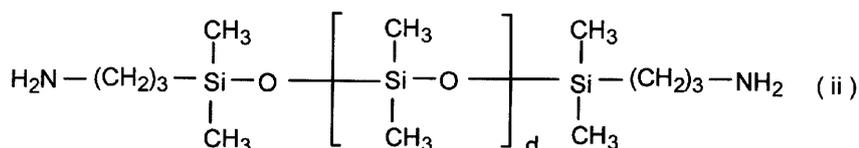
ミノフェノキシ)ピフェニル、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]プロパン、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]エーテル、ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、ビス[4 - (3 - アミノフェノキシ)フェニル]スルホン、1, 4 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3 - ビス(4 - アミノフェノキシ)ベンゼン、9, 10 - ビス(4 - アミノフェニル)アントラセン、2, 7 - ジアミノフルオレン、下記式 (i)、下記一般式 (ii) 又は (iii)

【0031】

【化12】



10



20

【0032】

(式中、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ はそれぞれ独立に、2価の脂肪族基、脂環式基又は芳香族基を示す。 $d$ 及び $e$ は1~16の整数である。)

で表されるシロキサン基含有ジアミン成分等が挙げられる。これらは一種を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。本発明においては、 $\text{R}^1$ を含むジアミン残基を形成スルジアミン成分の5~100mol%が、上記式(i)、上記一般式(ii)又は(iii)で表されるシロキサン基含有ジアミンであることが好ましく、より好ましくは10~100mol%である。上記ジアミン成分の5~100mol%がシロキサン基含有ジアミンであることにより、本発明の感光性樹脂組成物と、例えば基材となるウエーハとの密着性が向上し、10mol%以上であると、この密着性がより向上する。

30

【0033】

また、上記一般式(1)で表されるアミド酸重合体において、 $\text{R}^3$ を含むジアミン残基を形成スルジアミン成分としては、例えば、2, 2 - ビス(4 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス(3 - アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 1 - ビス(4 - アミノフェニル) - 1 - フェニル - 2, 2, 2 - トリフルオロエタン、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、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - メチルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2 - ビス[4 - (4 - アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン等が挙げられる。これらは一種を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

40

上記ジアミン成分がフッ素原子含有ジアミンであると、本発明の感光性樹脂組成物において、電気絶縁性や撥液性の目安となる表面自由エネルギーを低下させることができる。本発明においては、このジアミン成分の5~100mol%がフッ素原子含有ジアミンであることが好ましく、より好ましくは20~100mol%である。このジアミン成分の20mol%以上がフッ素原子含有ジアミンであると、電気絶縁性の向上や撥液性の目安となる表面自由エネルギーの低下が、より効果的に行われる。

【0034】

上記一般式(1)で表されるアミド酸重合体において、 $\text{R}^2$ を含むカルボン酸残基を形

50

成する酸成分としては、例えば、ピロメリット酸、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸、4, 4' - オキシジフタル酸、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 5, 6 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸、1, 2, 3, 4 - ブタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 2, 4, 5 - シクロヘキサントテトラカルボン酸、3, 3', 4, 4' - ビシクロヘキシルテトラカルボン酸、2, 3, 5 - トリカルボキシシクロペンチル酢酸、3, 4 - ジカルボキシ - 1, 2, 3, 4 - テトラヒドロナフタレン - 1 - コハク酸など、及びその無水物が挙げられる。これらは一種を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

10

## 【0035】

また、上記一般式(1)で表されるアミド酸重合体において、R<sup>4</sup>を含む酸成分としては、2, 2' - ビス(3, 4 - ジカルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパンなど、及びその無水物が挙げられる。これらは一種を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

R<sup>4</sup>を含む酸成分がフッ素原子含有ジアミン成分であると、本発明の感光性樹脂組成物において、電気絶縁性や撥液性の目安となる表面自由エネルギーを低下させることができる。本発明においては、R<sup>4</sup>を含む酸成分の5 ~ 100 mol%がフッ素原子含有ジアミン成分であることが好ましく、より好ましくは20 ~ 100 mol%である。R<sup>4</sup>を含む酸成分の20 mol%以上がフッ素原子含有ジアミン成分であると、電気絶縁性の向上や撥液性の目安となる表面自由エネルギーの低下が、より効果的に行われる。

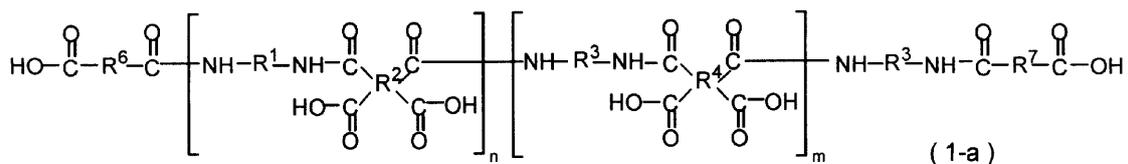
20

## 【0036】

上記一般式(1)で表されるアミド酸重合体としては、下記一般式(1-a)

## 【0037】

## 【化13】



30

## 【0038】

で表されるアミド酸重合体が挙げられる。上記一般式(1-a)において、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、n及びmは上記一般式(1)と同じである。R<sup>6</sup>及びR<sup>7</sup>はそれぞれ独立に、2価の脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族基が単結合、-O-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、-CH=CH-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-もしくは-CF<sub>2</sub>-で結合された2価の有機基を示す。

この一般式(1-a)で表されるアミド酸重合体は、上記一般式(1)で表されるアミド酸重合体において、分子量制御するために、すなわち一般式(1)における「n」と「m」の数を制御するために、R<sup>6</sup>を有する2価の酸成分及びR<sup>7</sup>を有する2価の酸成分を導入したものである。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>としては、上記一般式(1)と同様のものが例示され、同様のものが好ましい。

40

## 【0039】

上記一般式(1-a)で表されるアミド酸重合体において、R<sup>6</sup>又はR<sup>7</sup>を有する2価の酸成分としては、例えば、コハク酸、マレイン酸、フタル酸、メチルナジック酸、4 - ペンテン - 1, 2 - ジカルボン酸、4 - ヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、シス - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、1 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、3 - メチル - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、4 - メチル - 4 - シクロヘキセン - 1, 2 - ジカルボン酸、メチル - 5 - ノルボルネン - 2, 3 - ジカルボン酸、4 - メチ

50

ル - 4 - ペンテン - 1 , 2 - ジカルボン酸、4 , 9 - デカジエン - 1 , 2 - ジカルボン酸など、及びその酸無水物が挙げられる。これらは一種を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 0 】

( B ) 成分のアミド酸重合物の製造方法としては、溶媒にジアミン成分を加え、十分に攪拌して溶解させ、次に、酸成分となる酸無水物を加えて縮合反応させる方法が挙げられる。また、2 価の酸成分となる酸無水物及び4 価の酸成分となる酸無水物の添加量を調整することにより、「 n 」、「 m 」の数、すなわちアミド酸重合物の分子量を制御することができる。

上記溶媒としては、例えば N - メチル - 2 - ピロリドン、N , N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、 $\gamma$  - ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、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、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、乳酸ブチル等が挙げられる。これらは一種を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

【 0 0 4 1 】

上記酸成分となる酸無水物は、一般式 ( 1 ) で表されるアミド酸重合物を製造する場合は4 価の酸成分となる酸二無水物であり、一般式 ( 1 - a ) で表されるアミド酸重合物を製造する場合は、4 価の酸成分となる酸二無水物及び2 価の酸成分となる酸無水物である。この際、一般式 ( 1 ) で表されるアミド酸重合物の場合は、4 価の酸成分となる酸二無水物の添加量を調整することによって「 n 」、「 m 」の数、すなわち分子量が制御され、一般式 ( 1 - a ) で表されるアミド酸重合物の場合は、4 価の酸成分となる酸二無水物の添加量と2 価の酸成分となる酸無水物の添加量の比率を調整することにより、「 n 」、「 m 」の数、すなわち分子量が制御される。

( B ) 成分のアミド酸重合物の数平均分子量は、通常 2 0 0 ~ 2 0 0 0 0 程度であるが、本発明の感光性樹脂組成物においては、( A ) 成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂と相溶するだけでなく、感光性樹脂組成物の成膜後も相溶していることが重要であり、そのためアミド酸重合物の数平均分子量は 4 0 0 ~ 5 0 0 0 であることが好ましい。

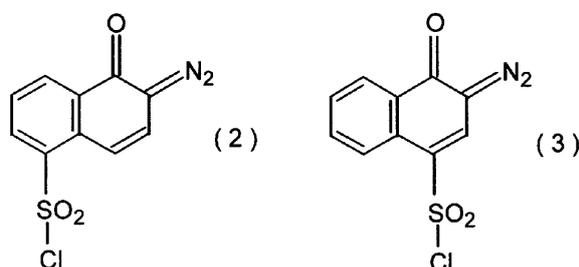
【 0 0 4 2 】

本発明の感光性樹脂組成物において、( B ) 成分のアミド酸重合物の添加量は、( A ) 成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂 1 0 0 質量部に対して、通常 3 ~ 6 0 質量部程度であり、好ましくは 5 ~ 4 0 質量部である。この添加量が 3 質量部以上であると、本発明の感光性樹脂組成物が硬化してなる膜表面や、ウエー八等への成膜時においても膜表面に凸凹ができにくい。また、この添加量が 6 0 質量部以下であると、アルカリ溶液による現像の際に膨潤しにくいので、パターンが崩れにくい。これは一般式 ( 1 ) の構造中にカルボキシル基が存在するが、添加量が 6 0 質量部以下であるとアルカリ溶液に対する溶解力が抑制されるためであると考えられる。

本発明の感光性樹脂組成物において、( C ) 成分のナフトキノンジアジド系化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物と、下記式 ( 2 ) 又は ( 3 )

【 0 0 4 3 】

【 化 1 4 】



10

20

30

40

50

## 【0044】

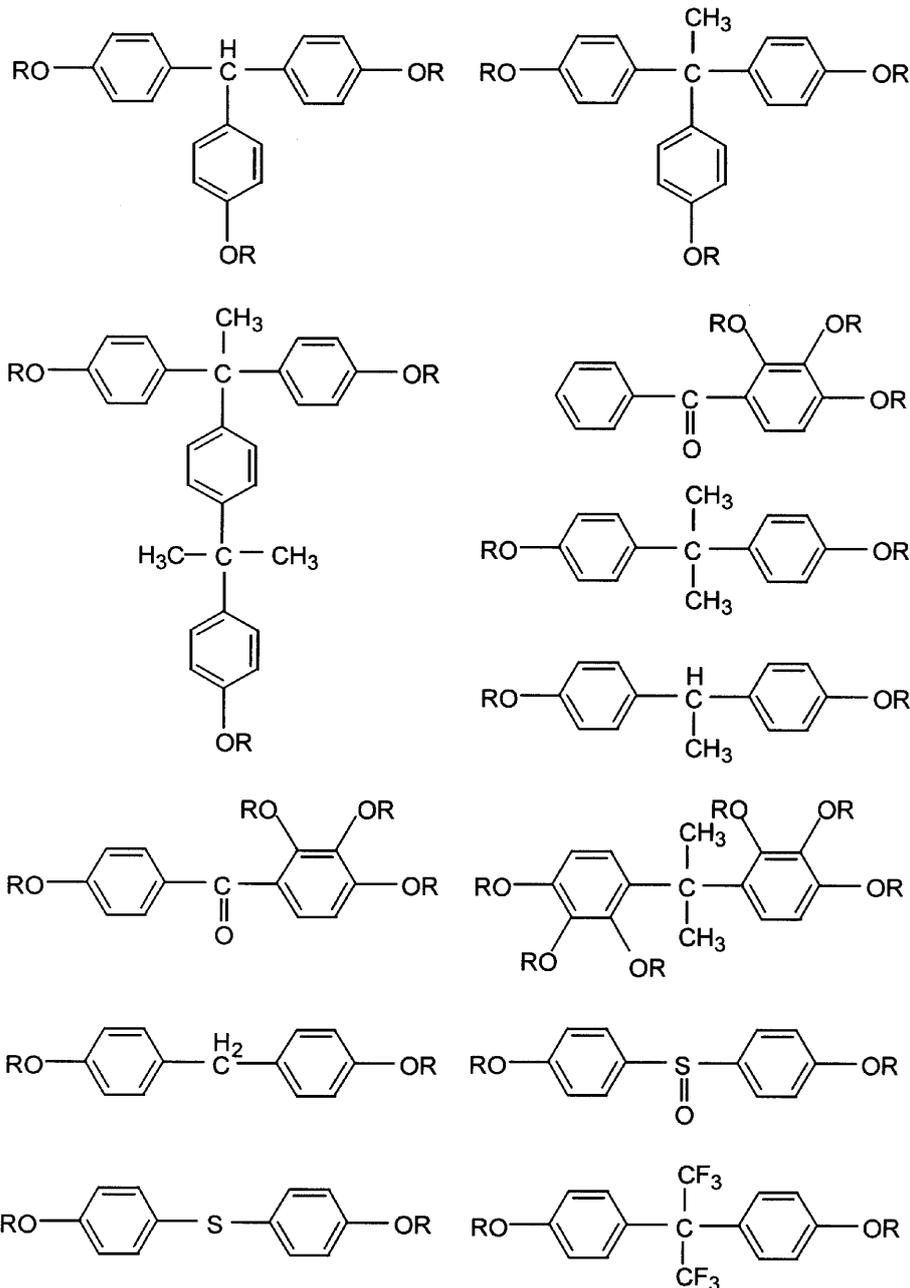
で表されるナフトキノンジアジドスルホン酸ハライドがエステル化反応して得られた化合物であり、ポジ型レジストの分野で感光剤として用いられている公知の化合物である。Xで表されるハロゲン原子としては、工業的に特に塩素原子が好ましい。

上記一般式(2)で表される化合物は1,2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸ハライドであり、上記一般式(3)で表される化合物は1,2-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハライドである。フェノール性水酸基を有する化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、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、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、1,1,1-トリス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、4,4',4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、, , ' - トリス(4-ヒドロキシフェニル) - 1 - エチル - 4 - イソプロピルベンゼン等が挙げられる。(C)成分のナフトキノンジアジド系化合物としては、下記式で表されるものが挙げられる。

10

## 【0045】

## 【化15】



20

30

40

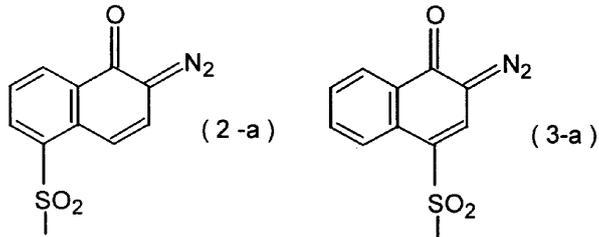
50

## 【0046】

上記式において、-ORは、下記式(2-a)もしくは(3-a)で表される基又は水酸基を示し、上記構造式における-ORのうちの少なくとも一つは、水酸基ではない。

## 【0047】

## 【化16】



10

## 【0048】

(C)成分のナフトキノンジアジド系化合物は、それ自身はアルカリ水溶液に対して難溶性を示す化合物であるが、紫外線等の活性光線による露光でカルボキシル基が生成されることにより、アルカリ水溶液に対して易溶になる。

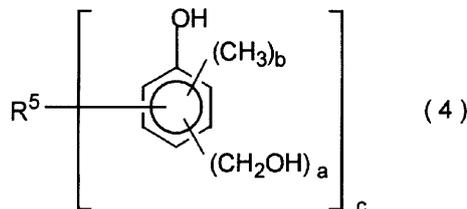
本発明の感光性樹脂組成物において、(C)成分のナフトキノンジアジド系化合物の添加量は、(A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂100質量部に対して、通常5~50質量部程度であり、好ましくは15~35質量部である。この添加量が5質量部以上であると、(A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂とナフトキノンジアジド化合物とのアゾカップリング効果による、フェノール樹脂のアルカリ溶液に対する溶解抑止力効果が大きくなるため、解像度が良好となり、また膜の溶解速度も速くなりすぎることがなく、膜減り量も少ない。また、この添加量が50質量部以下であると、膜の溶解速度や膜減り量の溶解抑止力効果が適度なものとなり、露光部の樹脂が適度に溶解するため、解像度が良好で、かつパターン形成時に大きな露光エネルギーを必要としない。

20

本発明の感光性樹脂組成物において用いる(D)成分の多官能メチロール化合物は、下記一般式(4)

## 【0049】

## 【化17】



30

## 【0050】

で表されるものである。上記一般式(4)において、R<sup>5</sup>は脂肪族基、脂環式基もしくは芳香族基、または複数の芳香族が単結合、-O-、-CO-、-SO<sub>2</sub>-、-CH<sub>2</sub>-、-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、-C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-もしくは-CF<sub>2</sub>-で結合された1~6個の有機基を示す。aは1~4の整数、bは0~3の整数であって、a+b=4であり、cは1~6の整数である

40

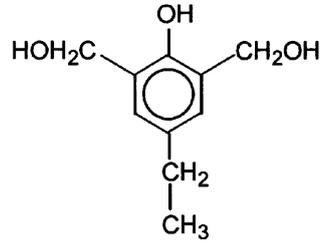
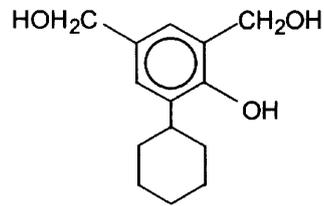
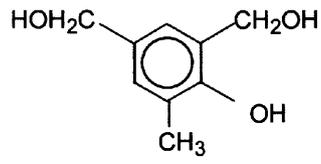
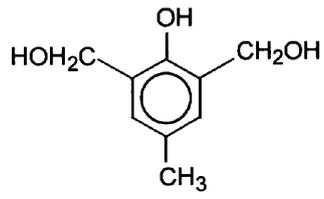
一般式(4)で表される多官能メチロール化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、下記式で表されるものなどが挙げられる。これらは一種を単独で又は二種以上を混合して使用することができる。

本発明においては、これらのうち、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン、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が好ましい。

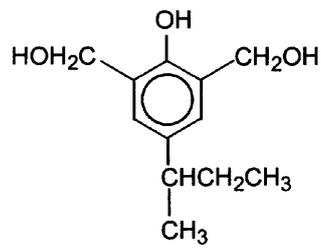
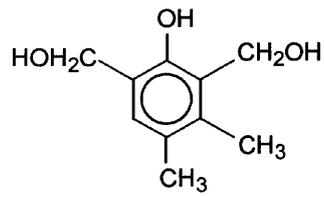
50

【 0 0 5 1 】

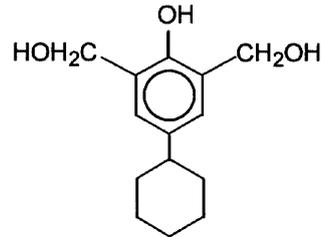
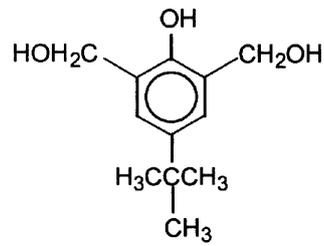
【 化 1 8 】



10



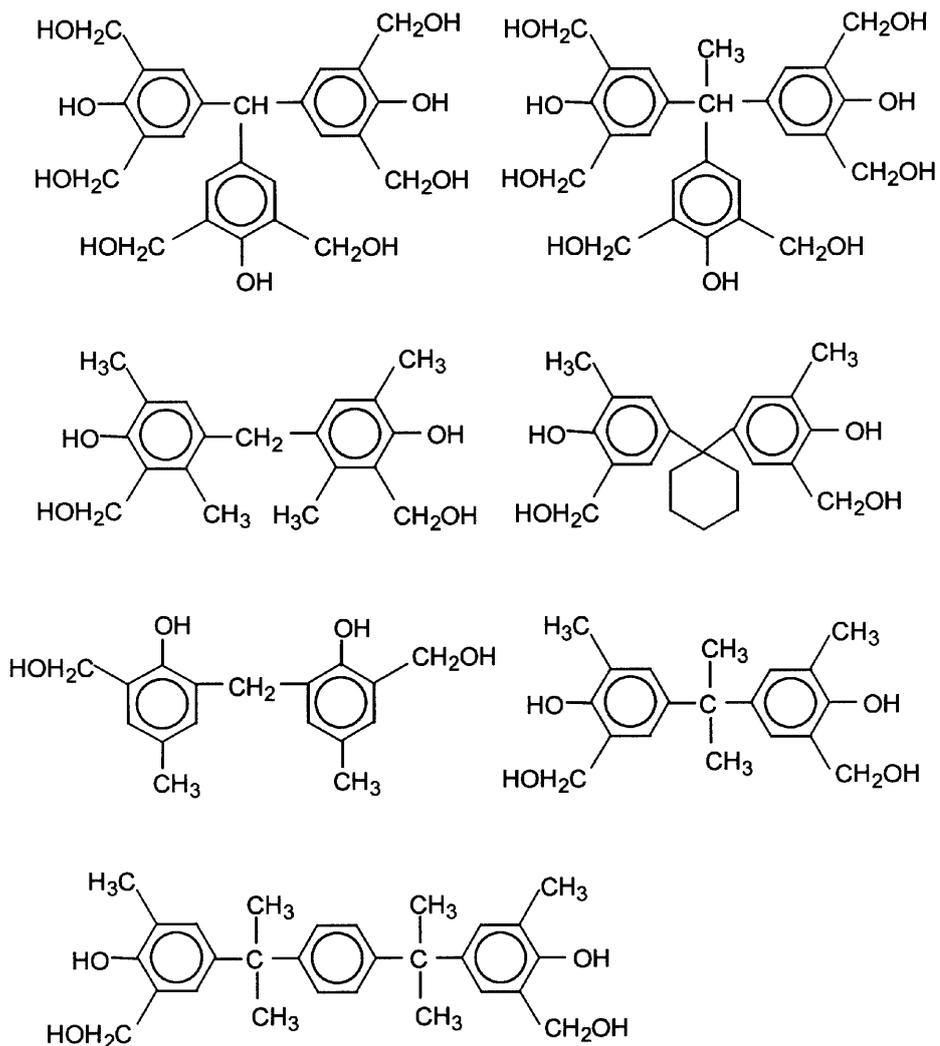
20



30

【 0 0 5 2 】

【化 1 9】



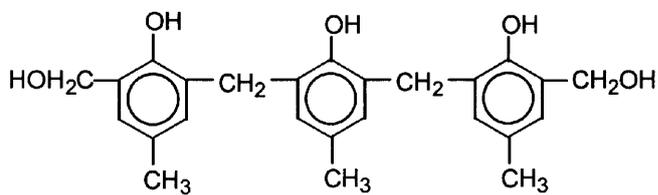
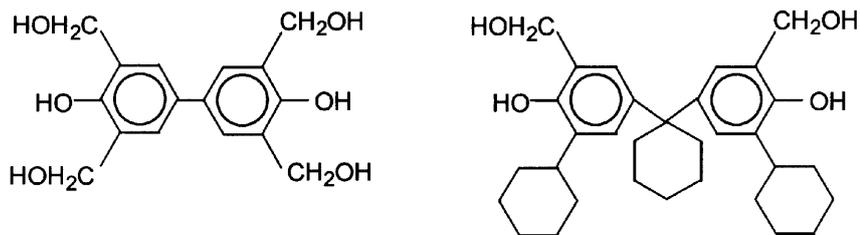
10

20

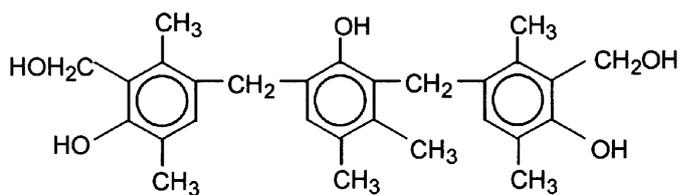
30

【 0 0 5 3 】

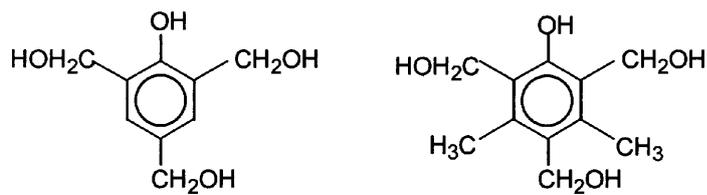
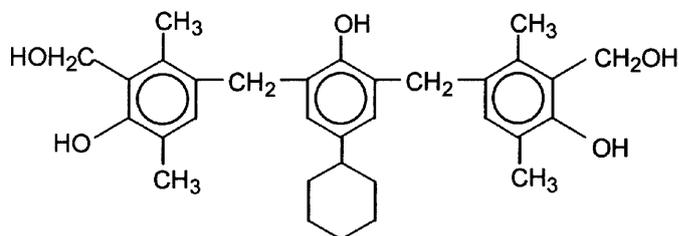
【化 2 0】



10



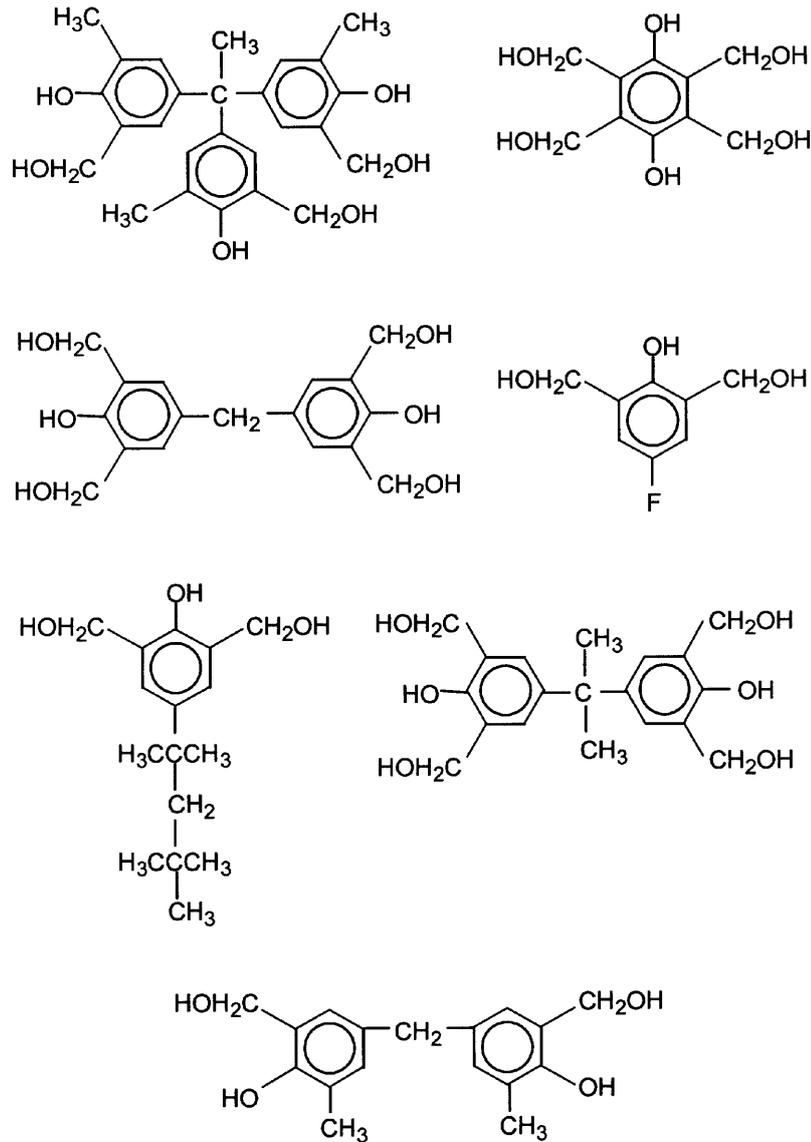
20



30

【 0 0 5 4 】

## 【化 2 1】



10

20

30

## 【0055】

本発明の感光性樹脂組成物において、(D)成分の多官能メチロール化合物の添加量は、(A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂100質量部に対して、通常1~30質量部程度、好ましくは3~15質量部である。この添加量が1質量部以上であると、本発明の感光性樹脂組成物を硬化させて成膜する際に、(A)成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂との架橋反応が十分に行われ、パターン形状が崩れにくい上、耐熱性が得られる。また、この添加量が30質量部以下であると、アルカリ溶液による現像の際に膜が膨潤しにくいのでパターンが崩れにくい。これは一般式(4)で表される多官能メチロール化合物はフェノール基を有するが、上記添加量が30質量部以下であると、アルカリ溶液に対しての溶解力が大きくなりすぎることがないためと考えられる。

40

## 【0056】

本発明のポジ型感光性樹脂組成物においては、上記の(B)成分及び/又は(D)成分は、分子内に1つ以上のフッ素原子を有することを要する。この(B)成分や(D)成分が分子内に1つ以上のフッ素原子を有することにより、表面自由エネルギーが低く、撥水性が良好で、かつ絶縁性能、耐薬品性などが向上したレジストパターンを形成することができる。

本発明の感光性樹脂組成物において用いる(E)成分の溶媒は、上記(A)~(D)成分を溶解する溶媒である。この溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、N、

50

N - ジメチルアセトアミド、N , N - ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、  
- ブチロラクトン、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、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、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、メチルメトキシプロピオネート等が用いられる。これらは一種を単独で  
又は二種以上を混合して使用することができる。

【0057】

本発明の感光性樹脂組成物の使用方法は以下のとおりである。例えば、半導体デバイス  
への適用を考えた場合、まずこの感光性樹脂組成物を、対象とする基材（例えばウエーハ  
）上にスピンコーターなどを用いてコーティングする。次に80～140 程度、望まし  
くは100～130 にて塗膜を乾燥させる。塗膜を乾燥させる方法としては、例えばホ  
ットプレートやオープン等を用いる方式が挙げられる。得られた塗膜上にパターンが描画  
されているマスクを透過させて、i 線（365 nm）、g 線（436 nm）などの活性光  
線を照射する。次に現像液を用いて紫外線の照射部だけを溶解して現像し、純水を用いて  
リンス洗浄を行い、スピンドライ法などにて乾燥させる。現像方式としては、スプレー、  
パドル、浸漬、超音波等の方式が考えられる。

10

上記現像液としては、例えばテトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルア  
ンモニウムヒドロキシド等の4級アンモニウム塩類や、エチルアミン、n - プロピルアミ  
ン、コリン等のアミン系のアルカリ水溶液、または水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、  
炭酸ナトリウム等の無機アルカリ類含有水溶液等が挙げられる。これらは一種を単独で又  
は二種以上を混合して使用することができる。

20

以上のような処理によって、対象とする基材（例えばウエーハ）上には所望するポジ型  
パターンを得ることができる。更に塗膜を150～300 で加熱処理することによって  
熱硬化反応を行い、耐熱性、耐薬品性、電気絶縁性に優れ、表面自由エネルギーの小さい  
塗膜を形成することができる。

【0058】

上記本発明の感光性樹脂組成物を用いたパターン形成の工程と、この感光性樹脂組成物  
の各成分との関係について説明する。基材上に例えばスピンコーティングと乾燥工程によ  
り形成された、本発明の感光性樹脂組成物からなる塗膜に紫外線等の活性光線を照射する  
ことによって、（C）成分のナフトキノンジアジド系化合物がアルカリ現像可能な構造へ  
と変化する。

30

次に、アルカリ水溶液による現像にて、露光部では、（A）成分のアルカリ可溶性フェ  
ノール系樹脂中のフェノール基、（B）成分のアミド酸重合体中のカルボキシル基、及び  
（D）成分の多官能メチロール化合物中のフェノール基が、アルカリ水溶液（現像液）に  
よって溶解すると同時に、（C）成分のナフトキノンジアジド系化合物によって溶解が促  
進される。

一方、未露光部は、（A）成分のアルカリ可溶性フェノール系樹脂のフェノール基と、  
（C）成分のナフトキノンジアジド系化合物が有するジアゾ基とのアゾカップリング又は  
上記フェノール基とスルホン酸基との水素結合によって、アルカリ水溶液（現像液）への  
溶解が阻害され、未露光部の溶解性が低下する。このように溶解部と不溶部とが形成され  
ることにより、ポジ型パターンが形成される。

40

【0059】

次にパターンニング後の加熱処理によって、（D）成分の多官能メチロール化合物が有  
するメチロール基により、（A）成分のフェノール樹脂と（A）成分のフェノール樹脂、  
（A）成分のフェノール樹脂と（B）成分のアミド酸重合体との架橋反応が行われる。こ  
の架橋反応により3次元架橋構造が形成され、この架橋構造により耐熱性及び耐薬品性等  
が向上する。同時に、（B）成分のアミド酸重合体が添加されていることで、通常のフェ  
ノール系樹脂の硬化物と比較して耐熱性が向上するだけでなく、硬化物の膜の表面が平滑  
となり、基材との密着性に優れた強固な塗膜が生成されることになり、（B）成分として  
、特にシロキサン構造を有するアミド酸重合体を用いると、塗膜の表面が更に平滑となる

50

。また、(B)成分のアミド酸重合体及び/又は(D)成分の多官能メチロール化合物がフッ素原子を含有しているため、絶縁性能、耐薬品性に優れるだけでなく、撥液性の向上も得られる。

仮に(B)成分のアミド酸重合体を添加せず、(A)成分のフェノール系樹脂、または(A)成分のフェノール系樹脂と(D)成分の多官能メチロール化合物を架橋剤として加えた樹脂組成物を硬化させた場合には、塗膜表面に無数の凸凹が生じ、また、基材となるウエーハとの密着性は得られず、また(B)成分及び(D)成分のいずれれもフッ素原子を含有しない場合、絶縁性能、耐薬品性、撥液性の向上が得られない。

#### 【実施例】

##### 【0060】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなら限定されるものではない。なお、各例で用いた配合成分は以下のとおりである。

(A)アルカリ可溶性フェノール系樹脂

m-クレゾールとp-クレゾールの比が、60%と40%(上記一般式(13)において、 $u = 60$ 、 $v = 40$ )で、重量平均分子量7000のクレゾールノボラック型樹脂を用いた。

(B)アミド酸重合体

<アミド酸重合体(i)>

窒素導入管を備えた反応フラスコに、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン198質量部を投入し、溶剤として、N-メチル-2-ピロリドン600質量部を加え溶解させた。次に、上記反応フラスコにアイスバスをセットし、フラスコ内の液温が10以上、30以下となるように調節しながら、酸成分として、酸無水物である4,4'-オキシジフタル酸二無水物123.6質量部及びマレイン酸無水物78.2質量部を加えて合成し、アミド酸重合体(i)を得た。

##### 【0061】

<アミド酸重合体(ii)>

アミド酸重合体(i)と同様の方法で合成を行った。ジアミン成分として、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン175質量部をN-メチル-2-ピロリドン600質量部に溶解させたものを用い、酸成分として、酸無水物である2,2-ビス(3,4-ジカルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物156質量部及びマレイン酸無水物169質量部を加えて合成し、アミド酸重合体(ii)を得た。

<アミド酸重合体(iii)>

アミド酸重合体(i)と同様の方法で合成を行った。ジアミン成分として、ビスアミノプロピルテトラメチルジシロキサン82質量部と2,2-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン106質量部をN-メチル-2-ピロリドン600質量部に溶解させたものを用い、酸成分として、酸無水物である2,2-ビス(3,4-ジカルボキシルフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物147質量部及びマレイン酸無水物64.8質量部を加えて合成し、アミド酸重合体(iii)を得た。

##### 【0062】

(C)ナフトキノンジアジド系化合物

下記一般式

##### 【0063】

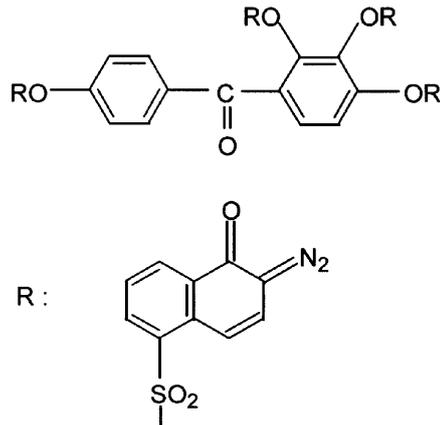
10

20

30

40

## 【化 2 2】



10

## 【0064】

で表される化合物を用いた。

## (D) 多官能メチロール化合物

多官能メチロール化合物としては、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジヒドロキシメチルフェニル)プロパン(多官能メチロール化合物(I))と、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(多官能メチロール化合物(II))を用いた。

20

## 【0065】

## 比較例 1

窒素導入管を備えた反応フラスコに、アルカリ可溶性フェノール系樹脂50質量部及びN-メチル-2-ピロリドン75質量部を投入し、70℃に加熱して3時間攪拌し、アルカリ可溶性フェノール系樹脂を溶解させた。次に、反応液を室温(23℃)まで十分に冷却した後、アミド酸重合体(i)25質量部、多官能メチロール化合物(I)1.5質量部、ナフトキノンジアジド系化合物12質量部を添加し、3時間攪拌し、溶解させた。この際、反応液温度が室温(23℃)となるように、アイスバスを用いて液温の調節を行った。この溶液を孔径1μmのフィルターで濾過し、これをサンプル1とした。サンプル1の特性を下記の方法により評価した。結果を表1に示す。

30

## 実施例 1

比較例1において、多官能メチロール化合物(I)の代わりに多官能メチロール化合物(II)を用いた以外は、比較例1と同様の操作により、サンプル2を得た。サンプル2の特性を下記の方法により評価した。結果を表1に示す。

## 実施例 2

比較例1において、アミド酸重合体(i)の代わりにアミド酸重合体(ii)を用いた以外は、比較例1と同様の操作により、サンプル3を得た。サンプル3の特性を下記の方法により評価した。結果を表1に示す。

## 実施例 3

比較例1において、アミド酸重合体(i)の代わりにアミド酸重合体(iii)を用いた以外は、比較例1と同様の操作により、サンプル4を得た。サンプル4の特性を下記の方法により評価した。結果を表1に示す。

40

## 【0066】

## (1) 塗膜性

各サンプルをスピンコーターにて4インチ(101.6mm)シリコンウエーハ上へコートし、ベーク板にて120℃で3分間加熱することによって膜厚6μmの塗膜を得た。このコート済みウエーハを温風循環式乾燥機にセットし、100℃から300℃まで昇温速度0.5℃/minで昇温させ、300℃で30分間保温した後、5℃/minで室温まで冷却して5μm厚の塗膜を得た。また同様の方式で最高到達温度を220℃、260℃

50

とした塗膜も得た。この塗膜を目視と光学顕微鏡（対物5倍×接眼10倍）による表面状態の検査で、表面状態が平滑な物を、表面状態が平滑でなく不均一な格子状の模様や波上の模様が観察できたものを×とした。

【0067】

(2) 対ウエーハ密着性

上記の塗膜性の評価で得られた塗膜に対して、JIS-K-5400に基づき、1mm口×100個の碁盤目にカットし、セロハンテープを貼った後に引き剥がして塗膜の接着性を確認し、剥離なしを(0/100)、剥離ありを×(剥離数が1以上/100)とした。

【0068】

(3) 硬化後解像性

各サンプルをスピコートにて4インチ(101.6mm)シリコンウエーハ上へコートし、ベーク板にて120℃で3分間加熱することによって膜厚6μmの塗膜を得た。この塗膜を4枚用いて、それぞれi線(365nm)のみを透過させるフィルターを使用した紫外線露光機によって露光エネルギー100mJ/cm<sup>2</sup>、200mJ/cm<sup>2</sup>、300mJ/cm<sup>2</sup>及び500mJ/cm<sup>2</sup>の各露光量にてテストパターンを照射し、テトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド2.38質量%水溶液によってパドル現像を行い、純水にて洗浄し、スピン乾燥を行うことによって、ウエーハ上にポジ型パターンを形成させた。

このパターンが形成された塗膜を、上記の塗膜性の評価と同様に温風循環式乾燥機にセットし、100℃から300℃まで昇温速度0.5℃/minで昇温させ、300℃で30分間保温した後、5℃/minで室温まで冷却し、パターンが形成された塗膜を得た。また、同様の方法で最高到達温度を220℃、260℃とした塗膜も得た。得られたパターンを光学顕微鏡によって観察し、10μmスペースが開口しているサンプルを○とし、10μmを超え100μmまでのスペースが開口しているサンプルを△、またパターンが溶解して潰れている、もしくはパターンが剥離しているサンプルを×とした。

【0069】

(4) 耐薬品性

上記の硬化後解像性の評価においてパターンが形成されたウエーハを、剥離液105(東京応化(株)製)に常温で30分間浸漬させ、各パターン付きウエーハのパターンが膨潤・剥離等の外観上の変化がなければ○とし、変化があれば×とした。また浸漬後のパターン付きウエーハにテープ剥離試験を行うことによってウエーハとパターンとの接着性を確認し、剥離がなければ○、剥離があれば×とした。

【0070】

(6) 表面自由エネルギー

上記の塗膜性の評価で用いたものと同様のサンプルを各々で作製し、最高到達温度220℃、260℃、300℃の塗膜を得た。

この塗膜に対して、水とヨウ化メチルを用いて接触角を測定し、この接触角からヤング-デュプレの式を用いて表面自由エネルギーを算出した。表面自由エネルギーが、比較例1で最高到達温度のサンプルと比較して、5%以下の変化を×、5%を超え10%以下の場合は○、10%を超える場合の変化を△とし、比較例1のサンプルに対してどれだけ表面自由エネルギーが低減したかを評価した。

【0071】

10

20

30

40

【表 1】

表 1

	アミド酸 重合物	多官能 マロール化合物	硬化温度 (°C)	塗膜性	対ウエハー 密着性	硬化後 解像性	耐薬品性 (外観/接着状態)	表面自由 エネルギー
比較例 1	(i)	(I)	220	○	○	○	○/○	-
			260	○	○	○	○/○	-
			300	○	○	○	○/○	-
実施例 1	(i)	(II)	220	○	○	○	○/○	○
			260	○	○	○	○/○	△
			300	○	○	○	○/○	x
実施例 2	(ii)	(I)	220	○	○	○	○/○	○
			260	○	○	○	○/○	○
			300	○	○	○	○/○	○
実施例 3	(iii)	(I)	220	○	○	○	○/○	○
			260	○	○	○	○/○	○
			300	○	○	○	○/○	○

10

20

30

40

【産業上の利用可能性】

【0072】

パターニングが可能な電子・電気絶縁材料として好適で、主として電子デバイス製品の製造に用いられ、かつ微細パターンの加工が必要とされる分野への利用が期待されるポジ型感光性樹脂組成物を提供し得る。

---

フロントページの続き

(72)発明者 北條 泰広

埼玉県川口市領家5 - 14 - 25 京セラケミカル株式会社内

(72)発明者 野口 有一

埼玉県川口市領家5 - 14 - 25 京セラケミカル株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AB17 AC01 AD03 BE01 CB25 CB29 CB52 CC20 FA29