200920764

發明專利說明書

PD1084463(9)

（本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫）

※ 申請案號： 97134011

※ 申請日期： 97.9.3

※IPC 分類： C08G69/32 (2006.01)
69/38
C08L77/00
C07D 233/56
C07F 7/08

一、發明名稱：（中文/英文）

聚醯胺之製法及樹脂組成物

PROCESS FOR PRODUCING POLYAMIDE AND RESIN COMPOSITION

二、申請人：（共 1 人）

姓名或名稱：（中文/英文）（簽章） **ID ：**

東麗股份有限公司(東レ株式会社)

TORAY INDUSTRIES, INC.

代表人：（中文/英文）（簽章）

榊原定征

SAKAKIBARA, SADAYUKI

住居所或營業所地址：（中文/英文）

日本國東京都中央區日本橋室町 2 丁目 1 番 1 號

1-1, Nihonbashi-Muromachi 2-chome, Chuo-ku, Tokyo, Japan

國　籍：（中文/英文）

日本

Japan

三、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）　　ID ：

1.弓場智之/YUBA, TOMOYUKI

2.富川真佐夫(富川真佐夫)/TOMIKAWA, MASAO

國　籍：（中文/英文）

1.～2.日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本　　2007/9/6　　特願 2007-231165

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

三、發明人：（共 2 人）

姓　名：（中文/英文）　　ID ：

1.弓場智之/YUBA, TOMOYUKI

2.富川真佐夫(富川真佐夫)/TOMIKAWA, MASAO

國　籍：（中文/英文）

1.～2.日本

Japan

四、聲明事項：

☐ 主張專利法第二十二條第二項☐第一款或☐第二款規定之事實，其事實發生日期為：　年　月　日。

☑ 申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號　順序註記】

☑ 有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

日本　　2007/9/6　　特願 2007-231165

☐ 無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

☐ 主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號　順序註記】

☐ 主張專利法第三十條生物材料：

☐ 須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼　順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼　順序註記】

☐ 不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

九、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明關於聚醯胺之製法及樹脂組成物。更詳細地，關於使用二咪唑化合物及二胺化合物的聚醯胺之製法，以及由其所得之樹脂組成物。

【先前技術】

聚醯胺係具有優異的機械強度。其中，芳香族聚醯胺由於耐熱性優異，而被期待對電子材料用途之展開。於芳香族聚醯胺中，當醯胺鍵的 NH 基與羥基、硫醇基或羧基在芳香環的鄰位鍵結時，由於加熱發生伴隨水的脫離之分子內環化，轉化成耐熱性更優異的雜環聚合物。利用此特性，近年來盛行開發耐熱性優異的正型感光性樹脂(例如參照專利文獻 1～3)。

於對微電子領域的使用中，使用含金屬離子的藥劑很可能對裝置的電性機能造成不利影響。因此，如此用途所用的聚合物必須可溶解於不含金屬離子的顯像劑中。

作爲鹼可溶性聚醯胺之製法，已知有使二羧酸氯化物與具有鹼可溶基的適當二胺反應之方法。爲了捕捉反應時所產生的氯化氫，通常添加如吡啶的可溶性鹼(例如參照專利文獻 4～5)。藉由此方法，雖然可製造在不含有金屬離子的水性鹼顯像劑中可溶的聚合物，但氯離子會殘留在聚合物中。氯離子成爲腐蝕的原因，由於很可能顯著損害裝置的機能，故必須藉由離子交換體將聚合物精製，去除氯離子。

作爲不含氯的鹼可溶性聚醯胺之製法，例如有提案使具有鹼可溶基的二胺基化合物在碳化二亞胺的存在下與二羧酸反應的方法(例如參照專利文獻 6)。然而，於此反應的情況下，由於尿素的轉位反應而殘留的尿素基，對最後所形成的耐熱樹脂層之晶質會造成不利影響。又，此方法所製造的聚合物係不能充分溶解在不含金屬離子的水性鹼顯像劑中。

爲了謀求此等諸問題的解決，有提案由各種的活性二羧酸酯來製造鹼可溶性聚醯胺的方法(例如參照專利文獻 7～8)。藉由此等的活性二羧酸酯，可去除會導致裝置誤動作的雜質或抑制鹼溶解性的降低。然而，爲了去除副生成的活性酯之脫離化合物，聚合後必須在水/醇混合溶劑中再沈澱或以醇洗淨等。

又，作爲製造高分子量的芳香族聚醯胺之方法，有提案芳香族二羧酸的二咪唑化合物與芳香族二胺的脫咪唑聚縮合反應(例如參照非專利文獻 1)。然而，無觸媒下的反應速度係不充分，必須添加鹽酸或路易士酸等的強酸觸媒。

專利文獻 1：特開 2005-215436 號公報

專利文獻 2：特開 2006-162791 號公報

專利文獻 3：特開 2007-193322 號公報

專利文獻 4：歐洲專利第 0264678 號說明書

專利文獻 5：歐洲專利第 0291779 號說明書

專利文獻 6：歐洲專利第 0158726 號說明書

專利文獻 7：日本發明專利第 3167628 號說明書

專利文獻 8：日本發明專利第 3311600 號說明書

非專利文獻 1：「工業化學雜誌」，1969 年，第 72 卷，第 7 號，第 187～191 頁

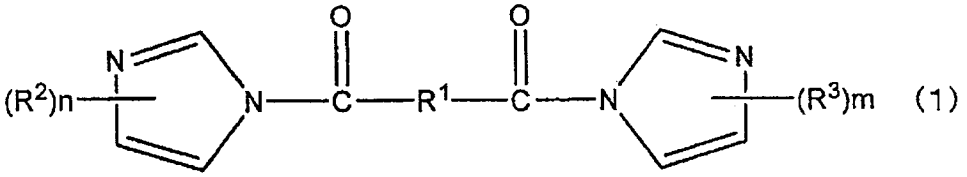
【發明內容】

發明所欲解決的問題

本發明鑒於該些先前技術的問題，目的爲提供以簡易的步驟可製造不含氯的高分子量鹼可溶性聚醯胺之方法。

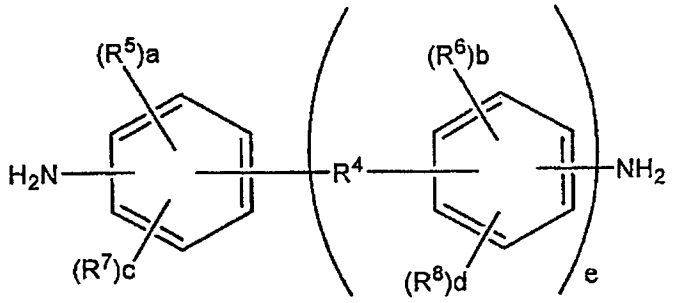
解決問題的手段

即，本發明係一種聚醯胺之製法，其係使下述通式(1)所示的二咪唑化合物與通式(2)所示的二胺化合物反應。



(1)

R^1 表示碳數 6 以上的 2 價有機基。R^2 及 R^3 表示碳數 1～3 的 1 價有機基。n 及 m 表示 0～2 的整數。



(2)

R^4 表示單鍵、SO_2、氧原子、硫原子或碳數 1～30 的 2 價有機基。R^5 及 R^6 表示 OH、SH、SO_3H 或 COOH。R^7 及 R^8 表示碳數 1～10 的 1 價有機基。a 表示 1～3 的整數，b、c 及 d 表示 0～3 的整數，e 表示 0～3 的整數。

發明的效果

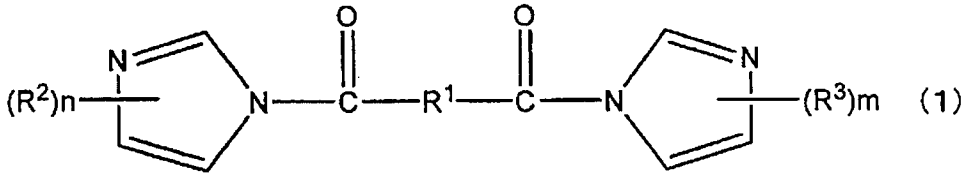
依照本發明，可藉由簡易的方法，得到不含氯且可溶於有機鹼顯像劑中的高分子量聚醯胺。

【實施方式】

實施發明的最佳形態

本發明的聚醯胺之製法的特徵爲使通式(1)所示的二咪唑化合物與下述通式(2)所示的二胺化合物反應。由於脫離基使用水溶性咪唑的二咪唑化合物，可用水進行所得到的聚醯亞胺之再沈澱或洗淨，不需要使用醇等的有機溶劑。又，由於用分子內具有至少 1 個從 OH、SH、SO_3H 及 COOH 所選出的供質子性官能基之二胺化合物，此等供質子性官能基具有酸觸媒的作用，即使添加鹽酸或路易士酸等的強酸觸媒，也可得到高分子量聚醯胺。

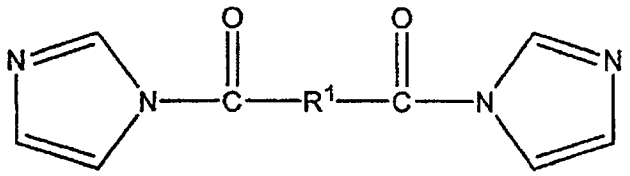
本發明所用的二咪唑化合物具有下述通式(1)所示的構造。



(1)

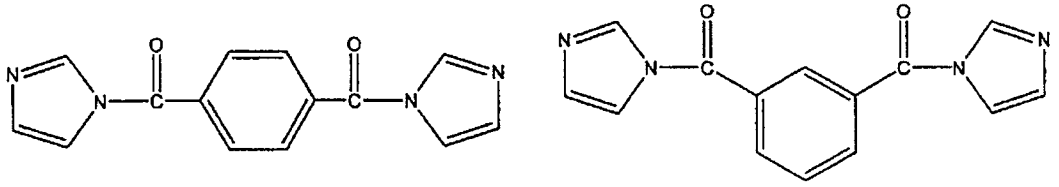
通式(1)中，R^1 表示碳數 6 以上的 2 價有機基。從所得到的聚合物之耐熱性的觀點來看，R^1 較佳爲具有 1 個以上的芳香環，更佳爲碳數 6 以上 30 以下。

R^2 及 R^3 表示碳數 1～3 的 1 價有機基。具體地，可舉出甲基、乙基、丙基等。n 及 m 表示 0～2 的整數。從脫離基的水溶性高之觀點來看，較佳爲不具有取代基者，因此下述通式(3)所示的化合物爲佳。

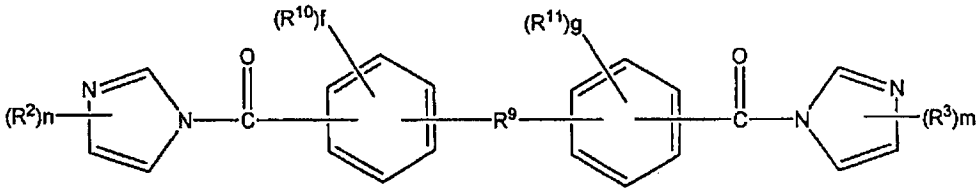


(3)

通式(3)中，R^1 係上述通式(1)相同。作爲 R^1 爲伸苯基的具體例，可舉出以下所示的化合物，惟不受此等所限定。此等可爲單獨或以 2 種以上的組合來使用。



再者，從可得到更高分子量的聚合物之觀點來看，R^1 較佳爲具有 2 個以上的芳香環，下述通式(4)所示的化合物爲佳。

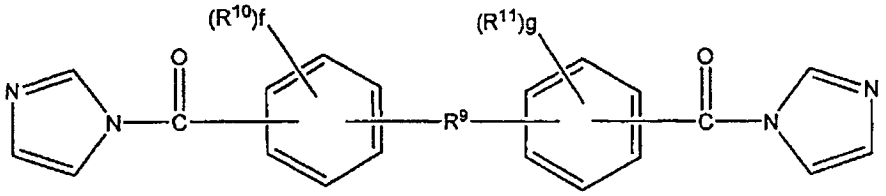


(4)

通式(4)中，R^9 表示單鍵、CH_2、SO_2、氧原子、硫原子、$C(CH_3)_2$、$C(CF_3)_2$ 或茀構造的殘基。從提高含有所得到的聚合物之感光性樹脂組成物的曝光感度之觀點來看，R^9 較佳爲單鍵、SO_2 或氧原子，更佳爲氧原子。R^{10} 及 R^{11} 表示 OH、SH 或碳數 1～10 的 1 價有機基。作爲碳數 1～10 的 1 價有機基之例，可舉出甲基、乙基、丙基等。f 及 g 表示 0～4 的整數。從所得到的聚合物之耐熱性的觀點來看，較佳爲 f=g=0。

R^2 及 R^3 表示碳數 1～3 的 1 價有機基。作爲碳數 1～3

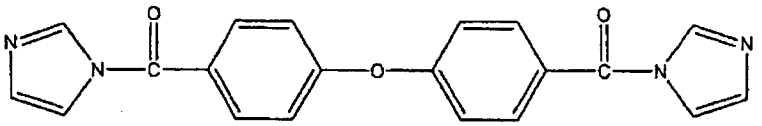
的 1 價有機基之例，可舉出甲基、乙基、丙基等。n 及 m 表示 0～2 的整數。從脫離基的水溶性高之觀點來看，較佳爲不具有取代基者，因此下述通式(5)所示的化合物爲佳。

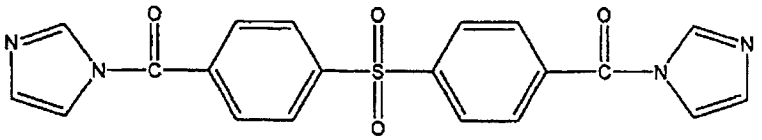


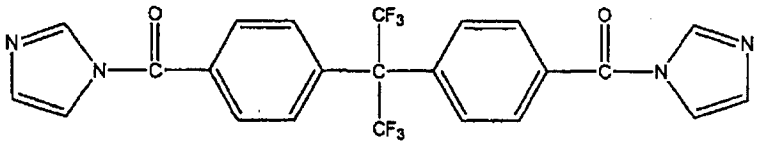
(5)

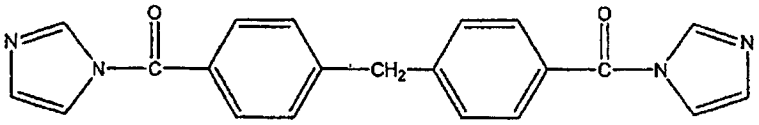
通式(5)中，R^9、R^{10}、R^{11}、f 及 g 係與上述通式(4)相同。

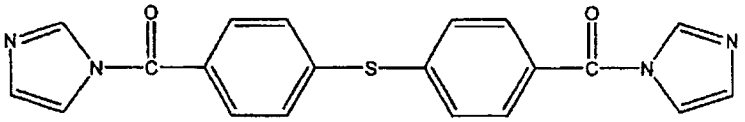
作爲通式(5)所示的化合物之具體例，可舉出以下所示的化合物，惟不受此等所限定。此等可爲單獨或以 2 種以上的組合來使用。

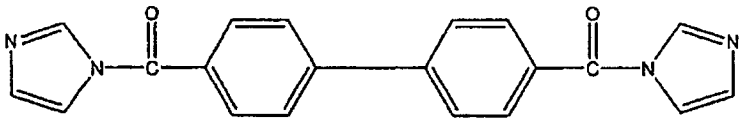


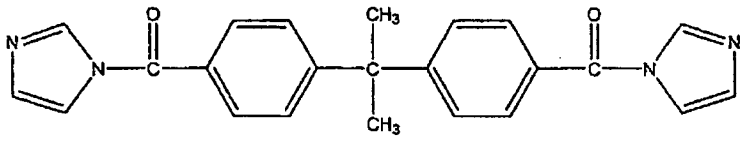


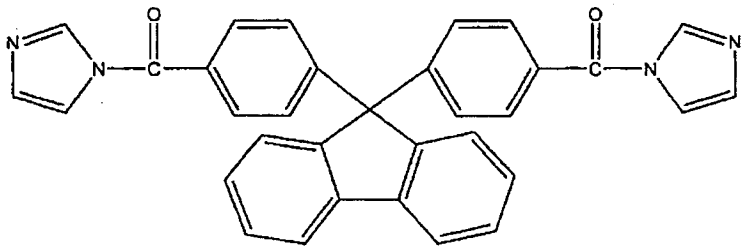






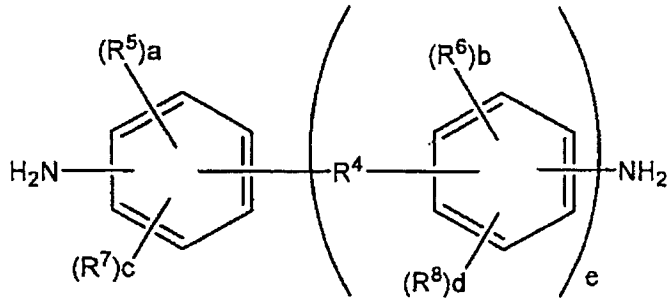






本發明所用的二胺化合物具有下述通式(2)所示的構造

。



(2)

通式(2)中，R^4 表示單鍵、SO_2、氧原子、硫原子或碳數 1～30 的 2 價有機基。從得到更高分子量的聚合物之觀點及提高含有所得到的聚合物之感光性樹脂組成物的曝光感度之觀點來看，R^4 較佳爲單鍵、CH_2、SO_2、氧原子、硫原子、$C(CH_3)_2$、$C(CF_3)_2$ 或茀構造的殘基，更佳爲 SO_2 或 $C(CF_3)_2$。

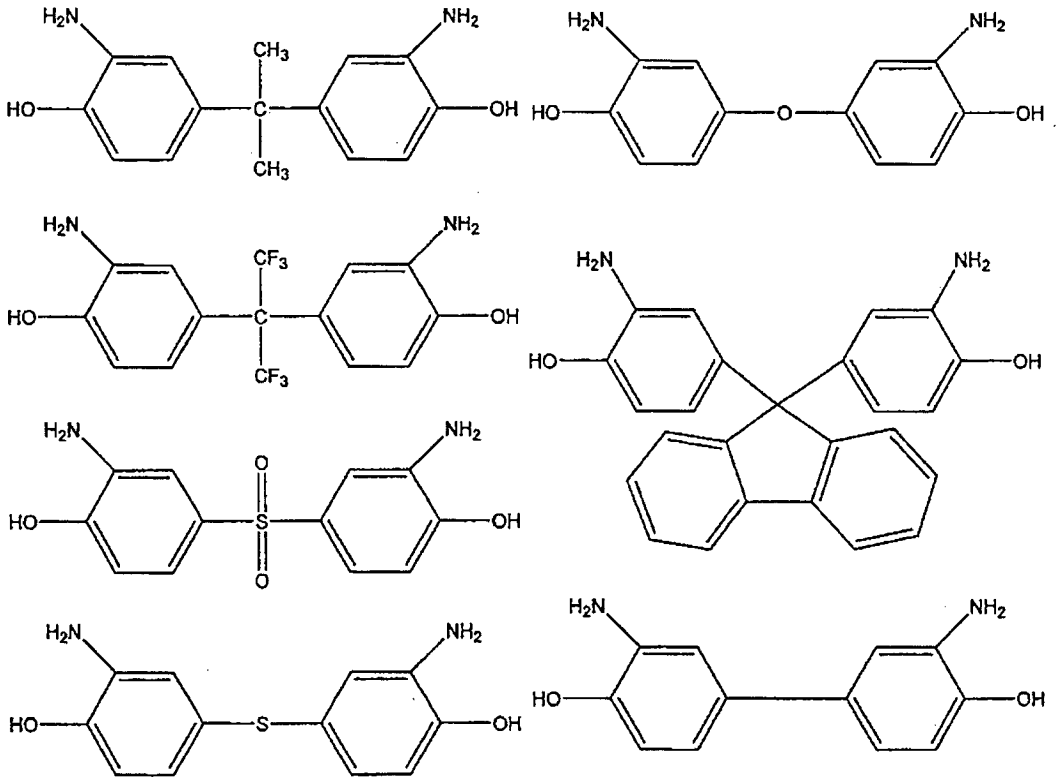
R^5 及 R^6 表示 OH、SH、SO_3H 或 COOH。從得到更高分子量的聚合物之觀點來看，R^5 及 R^6 更佳爲 OH 或 SH，特佳爲 OH。又，於芳香環中，若 OH、SH 或 COOH 係在對於胺基而言的鄰位，則觸媒效果高，可得到更高分子量的聚合物，而且可提高含有該聚合物的正型感光性樹脂組成物之曝光感度，故較宜。

R^7 及 R^8 表示碳數 1～10 的 1 價有機基。從所得到的聚合物之耐熱性的觀點來看，R^7 及 R^8 較佳爲碳數 1～5 的 1 價有機基，更佳爲碳數 1～3 的 1 價有機基。具體地，可舉出甲基、乙基、丙基等。

通式(2)中，a 表示 1～3 的整數，b、c 及 d 表示 0～3 的整數。從得到更高分子量的聚合物之觀點來看，較佳爲

a=b=1。又，從所得到的聚合物之耐熱性的觀點來看，較佳爲 c=d=0。e 表示 0～3 的整數。從所得到的聚合物之耐熱性的觀點來看，及提高含有所得到的聚合物之感光性樹脂組成物的曝光感度之觀點來看，較佳爲 e=1。

作爲通式(2)所表示的二胺化合物之較佳具體例，可舉出以下所示的化合物，惟不受此等所限定。此等可爲單獨或以 2 種以上的組合來使用。



其次，說明使用上述二咪唑化合物與二胺化合物來製造聚醯胺的方法。

較佳爲將二咪唑化合物與二胺化合物在室溫，視情況亦可在高溫，溶解於有機溶劑中，接著進行加熱而使聚合。從反應時的溶液安定性之觀點來看，溶解順序較佳爲溶

解性高的二胺化合物優先。作爲有機溶劑，可舉出 N-甲基吡咯啶酮、四氫呋喃、二甲亞碸、N,N-二甲基乙醯胺、γ-丁內酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚醋酸酯、乳酸乙酯等，惟不受此等所限定。

從提高反應速度的觀點來看，二咪唑化合物與二胺化合物的反應溫度較佳爲 20～150℃，更佳爲 30～100℃，特佳爲 45～85℃，最佳爲 60～85℃。

爲了更提高反應速度，二咪唑化合物與二胺化合物的反應亦可在酸性觸媒的存在下實施。作爲酸性觸媒，例如有甲磺酸、甲苯磺酸、苯磺酸、十二基苯磺酸、三氟乙酸、醋酸、硫酸、硝酸等的溶液，或陽離子交換樹脂等的溶劑不溶且之後可容易分離的固體等，惟不受此等所限定。對於 1 莫耳的二咪唑化合物而言，上述酸性觸媒較佳爲添加 0.001～2 莫耳，更佳爲 0.005～1 莫耳，特佳爲 0.01～0.5 莫耳。

反應結束後，將反應溶液照在照原樣的溫度，或冷卻到室溫，以沈澱劑使反應生成物沈澱，過濾分離聚合物後進行乾燥。乾燥溫度一般較佳爲 40～100℃，更佳爲 50～80℃。聚合物係可藉由水來沈澱，沈澱劑未必要是如乙醇及異丙醇的醇，亦可使用水與醇的混合物當作沈澱劑，得到良好的沈澱物。

於本發明的方法中，在將聚合物乾燥的步驟以前，不必要藉由離子交換體來精製般的煩雜精製步驟，而可以簡易的方法得到不含氯的高分子量鹼可溶性聚醯胺。

於本發明中，相對於二咪唑化合物而言，當二胺化合物過剩時，在聚合物的沈澱之前，亦可用二羧酸酐來封端所得到的聚醯胺之胺基末端基。特別地，較佳爲使用順式-5-原冰片烯-內-2,3-二羧酸酐來封端。

由本發明的方法所得之聚醯胺亦可當作樹脂組成物使用。含有由本發明的方法所得之聚醯胺及溶劑的樹脂組成物，係可適用作爲所謂的清漆。

作爲溶劑，可舉出 N-甲基吡咯啶酮、四氫呋喃、二甲亞碸、N,N-二甲基乙醯胺、γ-丁內酯、丙二醇單甲基醚、丙二醇單甲基醚醋酸酯、乳酸乙酯、二丙酮醇、2-庚烷、環己酮、環戊酮等，惟不受此等所限定。

由本發明的方法所得之聚醯胺亦當作感光性樹脂組成物使用。含有由本發明的方法所得之聚醯胺、光酸產生劑及溶劑的樹脂組成物，係可當作正型感光性樹脂組成物(正型感光性清漆)使用。又，含有由本發明的方法所得之聚醯胺、光聚合性化合物及溶劑的樹脂組成物，係可當作負型感光性樹脂組成物(負型感光性清漆)。

作爲光酸產生劑，可舉出醌二疊氮化合物、銃鹽、鏻鹽、重氮鎓鹽等，較佳爲醌二疊氮化合物。作爲醌二疊氮化合物，可舉出於多羥基化合物以酯鍵結醌二疊氮的磺酸者、以多胺基化合物以磺醯胺鍵結醌二疊氮的磺酸者，於多羥基多胺基化合物以酯鍵結及/或磺醯胺鍵結醌二疊氮的磺酸者等。較佳爲此等多羥基化合物或多胺基化合物的官能基全體之 50 莫耳%以上被醌二疊氮基所取代。由於 50

莫耳%以上被醌二疊氮基所取代，故在鹼顯像液中的溶解性變良好，具有可得到與未曝光部的對比高之精細圖案的優點。藉由使用如此的醌二疊氮化合物，可得到對一般的紫外線之水銀燈的 i 線(365nm)、h 線(405nm)、g 線(436nm)感光之正型感光性樹脂組成物。

作爲較佳的醌二疊氮化合物之例，可舉出 5-萘醌二疊氮磺醯酯化合物、4-萘醌二疊氮磺醯酯化合物等。又，亦可使用同一分子中含有 4-萘醌二疊氮磺醯基及 5-萘醌二疊氮磺醯基兩者的萘醌二疊氮磺醯酯化合物，也可將 4-萘醌二疊氮磺醯酯化合物與 5-萘醌二疊氮磺醯酯化合物混合使用。

於本發明的感光性樹脂組成物中，光酸產生劑的含量，相對於 100 重量份的聚合物而言，較佳爲 1 重量份以上、50 重量份以下，更佳爲在 3 重量份以上、40 重量份以下的範圍。藉由使光酸產生劑的含量成爲 1 重量份以上，可防止顯像時未曝光部的溶出，得到顯像後的殘膜率高之樹脂組成物。又，藉由使光酸產生劑的含量成爲 50 重量份以下，可抑制固化後的機械特性之降低。

又，以顯著提高曝光感度爲目的，上述正型感光性樹脂組成物亦可含有苯酚樹脂、酚醛清漆樹脂或甲階酚醛樹脂樹脂。此等樹脂的較佳含量，相對於 100 重量份的本發明之聚醯胺而言，爲 10～200 重量份，較佳爲 100～170 重量份。

再者，於本發明的樹脂組成物中，在不減小固化後的

收縮率之範圍內，亦可含有溶解調整劑。作爲溶解調整劑，亦較佳爲使用多羥基化合物、磺醯胺化合物、脲化合物等一般作爲正型光阻的溶解調整劑所用的化合物，可以使用任一種化合物。特別地，較佳爲使用合成醌二疊氮化合物時的原料之多羥基化合物。

光聚合性化合物係含有聚合性不飽和官能基者。作爲聚合性不飽和官能基，例如可舉出乙烯基、烯丙基、丙烯醯基、甲基丙烯醯基等的不飽和雙鍵官能基及/或炔丙基等的不飽和三鍵官能基。於此等之中，從聚合性的方面來看，較佳爲由共軛型的乙烯基、丙烯醯基及甲基丙烯醯基所選出的基。又，該官能基所含有的數目，從安定性之點來看，較佳爲 1～4，各基可爲相同或不同。又，此處所言的光聚合性化合物較佳爲分子量 30～800 者。分子量若在 30～800 的範圍，則與聚醯胺的相溶性佳，樹脂組成物溶液的安定性佳。

作爲較佳的光聚合性化合物，例如可舉出二乙二醇二丙烯酸酯、三乙二醇二丙烯酸酯、四乙二醇二丙烯酸酯、二乙二醇二甲基丙烯酸酯、三乙二醇二甲基丙烯酸酯、四乙二醇二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三丙烯酸酯、三羥甲基丙烷二甲基丙烯酸酯、三羥甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、苯乙烯、α-甲基苯乙烯、1,2-二氫萘、1,3-二異丙烯基苯、3-甲基苯乙烯、4-甲基苯乙烯、2-乙烯基萘、丙烯酸丁酯、丙烯酸丁基甲酯、丙烯酸異丁酯、丙烯酸已酯、丙烯酸異辛酯、丙烯酸異冰片酯

、甲基丙烯酸異冰片酯、丙烯酸環己基甲酯、1,3-丁二醇二丙烯酸酯、1,3-丁二醇二甲基丙烯酸酯、新戊二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二丙烯酸酯、1,4-丁二醇二甲基丙烯酸酯、1,6-己二醇二丙烯酸酯、1,6-己二醇二甲基丙烯酸酯、1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、丙烯酸 2-羥乙酯、甲基丙烯酸 2-羥乙酯、1,3-二丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、1,3-二甲基丙烯醯氧基-2-羥基丙烷、亞甲基雙丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、2,2,6,6-四甲基哌啶基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶基丙烯酸酯、N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶基甲基丙烯酸酯、N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶基丙烯酸酯、環氧乙烷改性雙酚 A 二丙烯酸酯、環氧乙烷改性雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺等。此等可爲單獨或組合 2 種類以上來使用。

於此等之中，特佳可舉出 1,9-壬二醇二甲基丙烯酸酯、1,10-癸二醇二甲基丙烯酸酯、二羥甲基三環癸烷二丙烯酸酯、丙烯酸異冰片酯、甲基丙烯酸異冰片酯、季戊四醇三丙烯酸酯、季戊四醇四丙烯酸酯、季戊四醇三甲基丙烯酸酯、季戊四醇四甲基丙烯酸酯、二季戊四醇六丙烯酸酯、二季戊四醇六甲基丙烯酸酯、亞甲基雙丙烯醯胺、N,N-二甲基丙烯醯胺、N-羥甲基丙烯醯胺、2,2,6,6-四甲基哌啶

基甲基丙烯酸酯、2,2,6,6-四甲基哌啶基丙烯酸酯、N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶基甲基丙烯酸酯、N-甲基-2,2,6,6-四甲基哌啶基丙烯酸酯、環氧乙烷改性雙酚 A 二丙烯酸酯、環氧乙烷改性雙酚 A 二甲基丙烯酸酯、N-乙烯基吡咯啶酮、N-乙烯基己內醯胺等。

於本發明的感光性樹脂組成物中，光聚合性化合物的含量，相對於 100 重量份的聚合物而言，較佳爲 5～200 重量份，從相溶性之點來看，更佳爲 5～150 重量份。藉由使光聚合性化合物的含量成爲 5 重量份以上，可防止顯像時的曝光部之溶出，得到顯像後的殘膜率高之樹脂組成物。又，藉由使光聚合性化合物的含量成爲 200 重量份以下，可抑制膜形成時的膜之白化。

其次，作爲感光性樹脂組成物的加工例，說明形成圖案的方法，惟本發明的用途不受此所限定。首先，於基板上塗布樹脂組成物(清漆)。作爲基板，可使用矽、陶瓷類、鎵砷等的晶圓，或於其上形成有由金屬材料，例如由銅、金、鈦系金屬所成的電極及/或配線者，惟不受此等所限定。作爲塗布方法，有使用旋轉器的回轉塗布、噴霧塗布、輥塗布等的方法。又，塗布膜厚係隨著塗布手法、組成物的固體成分濃度、黏度等而不同，但通常以乾燥後的膜厚成爲 0.1～150μm 的方式進行塗布。

接著，將塗布有樹脂組成物的基板乾燥，得到預備乾燥被膜。乾燥係使用烘箱、加熱板、紅外線等，較佳爲在 50℃至 150℃的範圍進行 1 分鐘至數小時。視需要，在 80

℃乾燥 2 分鐘後，亦可在 120℃乾燥 2 分鐘等，以 2 段或其以上的多段進行乾燥。

其次，於該被膜上，通過具有所欲圖案的光罩照射化學線，進行曝光。作爲曝光所用的化學線，有紫外線、可見光線、電子線、X 射線等，於本發明中較佳爲使用水銀燈的 i 線(365nm)、h 線(405nm)、g 線(436nm)。

於提高顯像時的圖案解像度，或增大顯像條件的容許寬度時，在顯像前亦可以納入烘烤處理的步驟。烘烤處理的溫度較佳爲在 50～180℃的範圍，特佳爲在 60～150℃的範圍，時間較佳爲 10 秒～數小時。若在此範圍內，則有反應良好地進行，顯像時間亦短而完成之優點。

爲了形成圖案，曝光後使用顯像液，於正型時去除曝光部，於負型時去除未曝光部。顯像液較佳爲四甲基銨的水溶液、二乙醇胺、二乙胺基乙醇、三乙胺、二乙胺、甲胺、二甲胺、醋酸二甲基胺基乙酯、二甲基胺基乙醇、二甲基胺基乙基甲基丙烯酸酯、環己胺、乙二胺、六亞甲基二胺等之顯示鹼性的有機化合物之水溶液，惟不受此等所限定。又，視情況而定，亦可於此等的鹼水溶液中組合單獨或數種的 N-甲基-2-吡咯啶酮、N,N-二甲基甲醯胺、N,N-二甲基乙醯胺、二甲亞碸、γ-丁內酯、二甲基丙烯醯胺等的極性溶劑；甲醇、乙醇、異丙醇等的醇類；乳酸乙酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯等的酯類；環戊酮、環己酮、異丁基酮、甲基異丁基酮等的酮類等之有機溶劑來添加。顯像後以水來進行沖洗處理。此處，亦可將乙醇、異丙醇

等的醇類、乳酸乙酯、丙二醇單甲基醚醋酸酯等的酯類等加到水中進行沖洗處理。

顯像後，在 160℃至 500℃作加熱處理，進行脫溶劑。此時，視情況地促進聚醯胺的分子內環化反應。此加熱處理係階段地升溫，或連續地升溫，同時實施 5 分鐘至 5 小時。作爲一例，可舉出在 130℃、200℃及 300℃各熱處理 30 分鐘的方法。作爲其它例，可舉出從室溫到 300℃爲止費 2 小時直線地升溫之方法。

本發明的樹脂組成物所形成的被膜，係可適用於半導體的鈍化膜、半導體元件的保護膜、高密度封裝用多層配線的層間絕緣膜、有機電致發光元件的絕緣層等之用途。

實施例

以下舉出實施例等來說明本發明，惟本發明不受此等例所限定。首先，說明聚合物的評價方法。

(1)聚合物的分子量及有機雜質的殘留之評價

使聚合物以 0.1 重量%的濃度溶解在 N-甲基-2-吡咯啶酮(NMP)中。對此溶液，藉由下述條件的凝膠滲透層析(GPC)法進行重量平均分子量(Mw)的測定。將 Mw 爲 10,000 以上當作合格，將低於其當作不合格。又，分子量係著眼於低於 5000 的範圍，評價來自殘留有機雜質的低分子峰之有無。就低分子峰而言，將「無」當作合格，將「有」當作不合格。

於管柱的移動相中，使用在 1L 的 NMP 中添加 2.12 克 LiCl、4.80 克(0.05mmol/L)磷酸，以超音波攪拌 4 小時以

上後，經 0.2μm 的薄膜過濾器所過濾的液體。

使用標準聚乙烯來製作校正曲線，數據係使用該曲線當作聚苯乙烯換算的相對分子量來算出。

＜GPC 測定系＞

偵檢器：Waters 996

系統控制器：Waters 2690

管柱烘箱：Waters HTR-B

熱控制器：Waters TCM

管柱：TOSOH TSK 導柱

TOSOH TSK-GEL α-4000

TOSOH TSK-GEL α-2500。

(2)聚合物的氯雜質之殘留的評價

於聚乙烯瓶中取得 1 克聚合物，添加 100cm^3 的超純水，在室溫靜置 36 小時，萃取離子成分。此係經由盤濾機(Millipore 公司製 0.45μmPVDF)來過濾。對萃取液，藉由下述條件的離子層析分析法進行氯成分的分析，由試料求得萃取量。不用試料，進行同樣的操作，當作空白溶液。將此時氯成分的濃度爲 5ppm 以下當作合格，將比其多的情況當作不合格。

＜離子層析測定條件＞

裝置：Dionex 公司製 DX-500

試料注入量：0.5mL

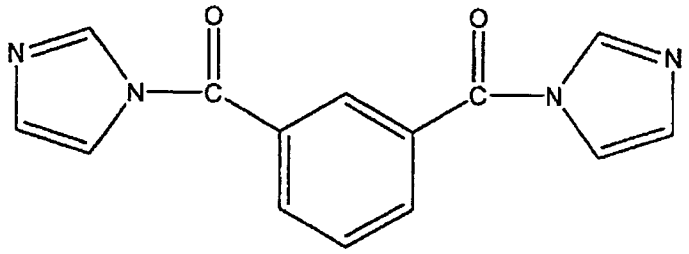
洗提液：2mM-$NaHCO_3$

分離管柱：4mmϕ×250mm Ion Pac AS4A-SC

偵檢器：導電度計。

合成例 1

於氮氣流下，將 27.2 克(0.4 莫耳)咪唑置入 250ml 的三頸燒瓶中，在室溫攪拌使溶解於 100 克 NMP 中。將此冷卻到 -5℃ 以下，以反應溶液的溫度不超過 0℃ 的方式，將 20.3 克(0.1 莫耳)異酞醯氯溶解在 100 克 NMP 中的液體費 1 小時滴下。滴下後，在室溫更攪拌反應溶液 3 小時，投入 1L 的純水中，將沈澱物過濾。過濾後的沈澱物以純水洗淨數次，在 50℃ 的真空烘箱中乾燥 100 小時，得到下述式(6)所示的二咪唑化合物 A。

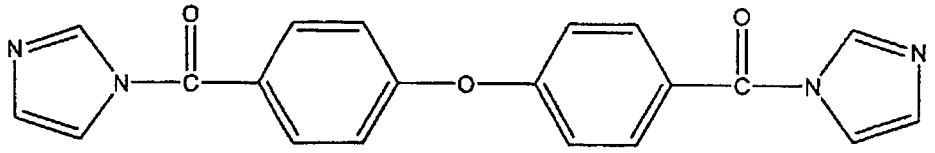


(6)

二咪唑化合物 A

合成例 2

於氮氣流下，在 250ml 的三頸燒瓶中置入 27.2 克(0.4 莫耳)咪唑，置入 100 克二氯甲烷，在室溫攪拌。將其冷卻到 -5℃ 以下，以反應溶液的溫度不超過 0℃ 的方式，將 29.5 克(0.1 莫耳)4,4'-二苯基醚二羧酸二氯化物分散在 100 克二氯甲烷中的液體費 1 小時滴下。滴下後，在室溫更攪拌反應溶液 3 小時，過濾反應中所生成的沈澱物。過濾後的沈澱物以純水洗淨數次，在 50℃ 的真空烘箱中乾燥 100 小時，得到下述式(7)所示的二咪唑化合物 B。

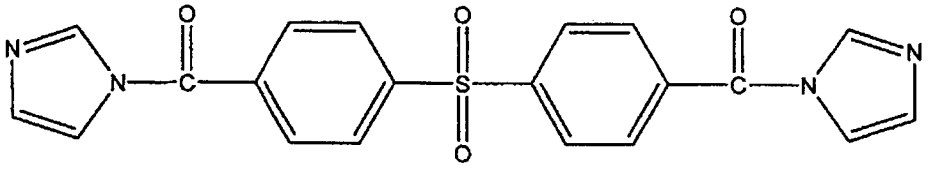


(7)

二咪唑化合物 B

合成例 3

除了將 29.5 克(0.1 莫耳)4,4'-二苯基醚二羧酸二氯化物換成 34.3 克(0.1 莫耳)4,4'-二苯基磺基二羧酸二氯化物以外，與合成例 2 同樣地，得到下述式(8)所示的二咪唑化合物 C。

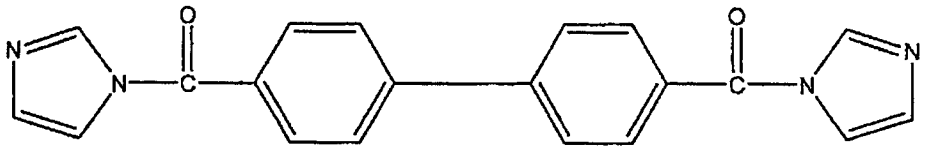


(8)

二咪唑化合物 C

合成例 4

除了將 29.5 克(0.1 莫耳)4,4'-二苯基醚二羧酸二氯化物換成 27.9 克(0.1 莫耳)4,4'-聯苯基二羧酸二氯化物以外，與合成例 2 同樣地，得到下述式(9)所示的二咪唑化合物 D。



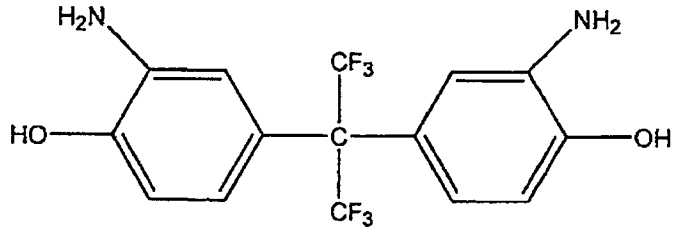
(9)

二咪唑化合物 D

實施例 1

於氮氣流下，在 500mL 的三頸燒瓶中，置入 36.6 克(0.1 莫耳)下述(10)所示的二胺及 300 克 NMP，在室溫攪拌

使溶解。然後，於室溫添加 23.9 克(0.09 莫耳)合成例 1 所得之二咪唑化合物 A。將此混合物在 40℃ 攪拌 1 小時，再於 50℃ 攪拌 10 小時。再者，於此溶液中添加 3.28 克(0.02 莫耳)順式-5-原冰片烯-內-2,3-二羧酸酐，照樣在 50℃ 更攪拌 10 小時。反應結束後，將溶液冷卻到室溫爲止，投入 5L 的純水中。過濾分離所沈澱的聚合物，進行在 5L 的純水中再分散後的過濾步驟，重複 3 次。將最後所過濾分離的聚合物在 50℃ 進行 3 日的真空乾燥，得到聚合物 E。



(10)

實施例 2

除了代替 23.9 克(0.09 莫耳)二咪唑化合物 A，使用合成例 2 所得之 32.2 克(0.09 莫耳)二咪唑化合物 B 以外，與實施例 1 同樣地得到聚合物 F。

實施例 3

除了代替 23.9 克(0.09 莫耳)二咪唑化合物 A，使用 36.5 克(0.09 莫耳)合成例 3 所得之二咪唑化合物 C 以外，與實施例 1 同樣地得到聚合物 G。

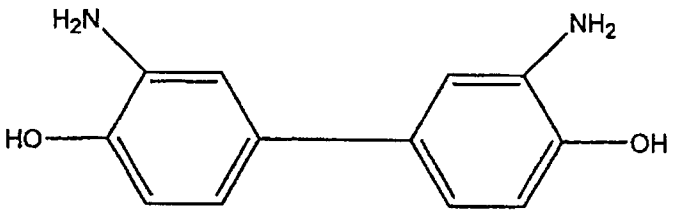
實施例 4

除了代替 23.9 克(0.09 莫耳)二咪唑化合物 A，使用 30.8 克(0.09 莫耳)合成例 4 所得之二咪唑化合物 D 以外，

與實施例 1 同樣地得到聚合物 H。

實施例 5

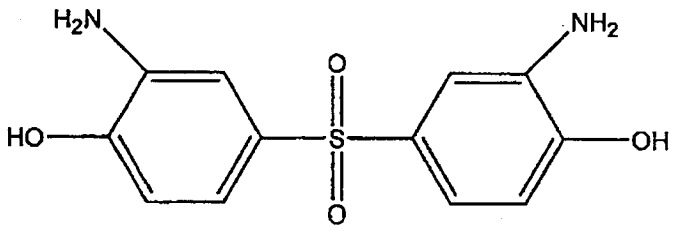
於氮氣流下在 500mL 的三頸燒瓶中，置入 21.6 克(0.1 莫耳)下述式(11)所示的二胺及 300 克 NMP，在室溫攪拌使溶解。然後，於室溫添加 32.2 克(0.09 莫耳)合成例 2 所得之二咪唑化合物 B。將此混合物在 40℃ 攪拌 1 小時，再於 50℃ 攪拌 10 小時。再者，於此溶液中添加 3.28 克(0.02 莫耳)順式-5-原冰片烯-內-2,3-二羧酸酐，照樣在 50℃ 更攪拌 10 小時。反應結束後，將溶液冷卻到室溫爲止，投入 5L 的純水中。過濾分離所沈澱的聚合物，進行在 5L 的純水中再分散後的過濾步驟，重複 3 次。將最後所過濾分離的聚合物在 50℃ 進行 3 日的真空乾燥，得到聚合物 I。



(11)

實施例 6

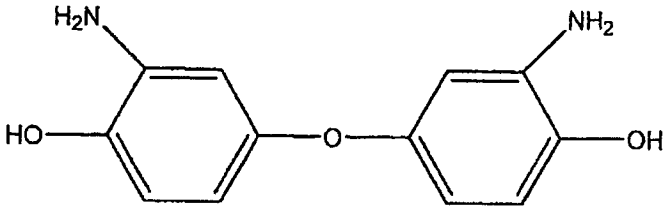
除了代替 21.6 克(0.1 莫耳)前述式(11)所示的二胺，使用 28.0 克(0.1 莫耳)下述式(12)所示的二胺以外，與實施例 5 同樣地得到聚合物 J。



(12)

實施例 7

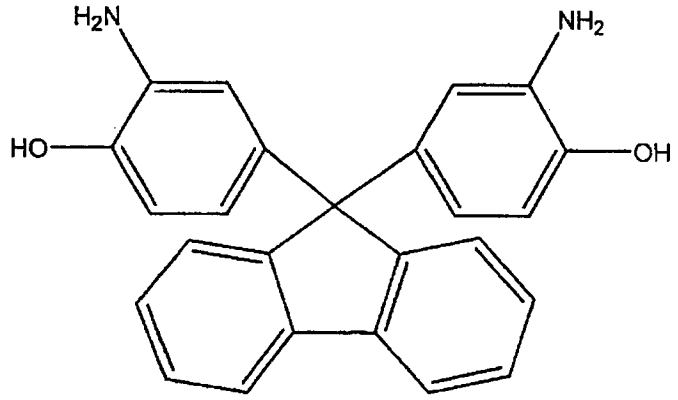
除了代替 21.6 克(0.1 莫耳)前述式(11)所示的二胺，使用 23.2 克(0.1 莫耳)下述式(13)所示的二胺以外，與實施例 5 同樣地得到聚合物 K。



(13)

實施例 8

除了代替 21.6 克(0.1 莫耳)前述式(11)所示的二胺，使用 38.0 克(0.1 莫耳)下述式(14)所示的二胺以外，與實施例 5 同樣地得到聚合物 L。



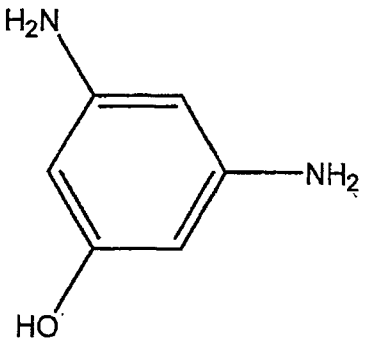
(14)

比較例 1

除了代替 21.6 克(0.1 莫耳)前述式(11)所示的二胺，使用 20.0 克(0.1 莫耳)4,4'-二胺基二苯基醚以外，與實施例 5 同樣地得到聚合物 M。

實施例 9

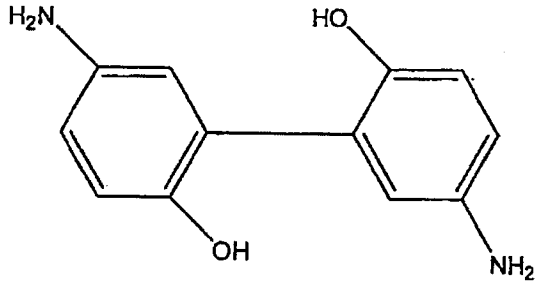
除了代替 21.6 克(0.1 莫耳)前述式(11)所示的二胺，使用 12.4 克(0.1 莫耳)下述式(15)所示的二胺以外，與實施例 5 同樣地得到聚合物 N。



(15)

實施例 10

除了代替 21.6 克(0.1 莫耳)前述式(11)所示的二胺，使用 21.6 克(0.1 莫耳)下述式(16)所示的二胺以外，與實施例 5 同樣地得到聚合物 O。



(16)

比較例 2

於氮氣流下，在 1000ml 的三頸燒瓶中置入 40.0 克由異酞酸與 1-羥基苯并三唑所成的二酯(0.1 莫耳)、36.6 克(0.1 莫耳)前述式(10)所示的二胺及 500 克 NMP，然後邊攪拌邊加熱到 75℃。於該情況下所得之溶液中，使 1.27 克乾燥吡啶(16 毫莫耳)溶解於 100ml 的 NMP 及徐徐滴下，再於 75℃將此溶液攪拌 24 小時。冷卻到室溫後，過濾所得到的澄清黃色反應溶液，加到由 1 容量份的異丙醇對 3 容量份的水所成的 400ml 之混合物中。過濾分離所沈澱的白色聚合物，以 200ml 的水來洗淨 2 次。然後，在 50℃的溫度進行 3 日的真空乾燥，得到聚合物 P。

比較例 3

於氮氣流下，在 250ml 的三頸燒瓶中，置入 36.6 克(0.1 莫耳)前述式(10)所示的二胺及 500 克 NMP，攪拌使溶解。將此冷卻到-5℃以下，以反應溶液的溫度不超過 0℃的方式，將 29.5 克(0.1 莫耳)4,4'-二苯基醚二羧醯氯分散在 100 克 NMP 中的液體費 1 小時滴下。滴下後，在室溫更攪拌反應溶液 3 小時，投入 1L 的純水中，過濾沈澱物。過濾後的沈澱物以純水洗淨數次，在 50℃的溫度進行 3 日的真空乾燥，得到聚合物 Q。

表 1 中彙總實施例 1～10 及比較例 1～3 的評價結果。

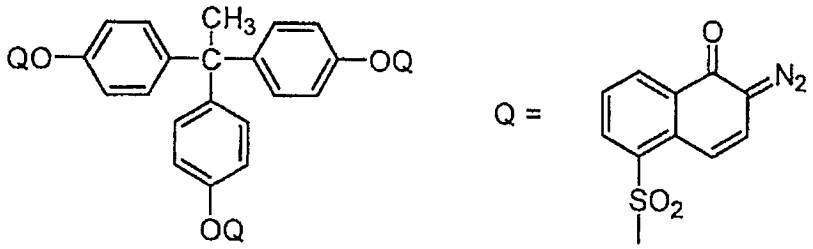
[表 1]

	聚合物	分子量	有機雜質	氯濃度 (ppm)
實施例 1	E	18000	無	2
實施例 2	F	32000	無	2
實施例 3	G	35000	無	2
實施例 4	H	33000	無	2
實施例 5	I	25000	無	2
實施例 6	J	40000	無	2
實施例 7	K	20000	無	2
實施例 8	L	28000	無	2
實施例 9	N	15000	無	2
實施例 10	O	16000	無	2
比較例 1	M	8000	無	2
比較例 2	P	40000	有	2
比較例 3	Q	52000	無	50

合成例 5

醌二疊氮化合物(a)的合成

於乾燥氮氣流下，使 15.3 克(0.05 莫耳)TrisP-HAP(商品名，本州化學工業(公司)製)及 40.3 克(0.15 莫耳)5-萘醌二疊氮磺醯氯溶解於 450 克 1,4-二噁烷中，使成爲室溫。於其中，以系內不超過 35℃的方式，滴下與 50 克 1,4-二噁烷混合的 15.2 克三乙胺。滴下後，將反應溶液在 30℃攪拌 2 小時。過濾去除三乙胺鹽，將濾液投入水中。然後，過濾收集所析出的沈澱物。以真空乾燥機來乾燥此沈澱物，得到下述式所示的醌二疊氮化合物(a)。



醌二疊氮化合物(a)

實施例 11～20、比較例 4～6

使 3.5 克表 2 所示的聚合物溶解於 6.5 克 γ-丁內酯內，於其中添加 0.7 克合成例 5 所得之醌二疊氮化合物(a)、0.1 克 KBM-1003(信越化學公司製)、0.2 克 Polyflow 77(協和化學公司製)0.5%乳酸乙酯溶液，以成爲感光性清漆。將此清漆旋轉塗布在 6 吋晶圓上，以 120℃的加熱板(東京電子製的 MARK-7)處理 3 分鐘，得到厚度 7μm 的被膜。對此被膜，以 i 線步進曝光機(GCA 公司製的 DSW-8000)，從 0mJ/cm^2 以 100mJ/cm^2 的梯度到 1000mJ/cm^2 爲止進行曝光

，曝光後以氫氧化四甲銨(TMAH)2.38%水溶液來顯像 100 秒，接著以純水沖洗而得到所欲的圖案。此時，以 10μm 的正方形圖案進行開口的最小曝光量當作感度，顯示於表 2 中。將 1000mJ/cm^2 以下當作合格，將其以上當作不合格。

實施例 21～23、比較例 7～9

使 3.5 克表 2 所示的聚合物溶解於 6.5 克 γ-丁內酯中，於其中添加 0.5 克光聚合性化合物的 DCP-A(協和發酵公司製)、1.0 克同樣的光聚合性化合物之 PDBE-250(日本油脂公司製)、0.5 克同樣的光聚合性化合物之 MOI-BP(昭和電工公司製)、0.5 克 MX-270(日本 Carbide 製)、0.5 克光聚合開始劑的 OXE-02(汽巴特殊化學品公司製)、0.1 克 KBM-573(信越化學公司製)、0.2 克 Polyflow 77(協和化學公司製)0.5%γ-丁內酯溶液，以成爲感光性清漆。將此清漆旋轉塗布在 6 吋晶圓上，以 120℃的加熱板(東京電子製的 MARK-7)處理 3 分鐘，得到厚度 7μm 的被膜。對此被膜，以 i 線步進曝光機(GCA 公司製的 DSW-8000)，從 0mJ/cm^2 以 100mJ/cm^2 的梯度到 1000mJ/cm^2 爲止進行曝光，曝光後以 100℃的加熱板(東京電子製的 MARK-7)處理 1 分鐘。接著，以氫氧化四甲銨(TMAH)2.38%水溶液來顯像 60 秒，然後以純水沖洗，得到所欲的圖案。此時，以 30μm 正方形圖案進行開口且圖案形狀不成爲逆錐形的最小曝光量當作感度，顯示於表 2 中。將感度爲 1000mJ/cm^2 以下當作合格，將其以上當作不合格。

實施例 24

除了當作聚合物使用 1.4 克聚合物 F 及 2.1 克酚醛清漆樹脂化合物 PSF-2808(群榮化學公司製)以外，與實施例 11～20 同樣地，製作感光性清漆，進行評價。結果如表 2。

[表 2]

	聚合物	感度 (mJ/cm^2)
實施例 11	E	500
實施例 12	F	250
實施例 13	G	400
實施例 14	H	400
實施例 15	I	500
實施例 16	J	250
實施例 17	K	400
實施例 18	L	300
實施例 19	N	700
實施例 20	O	600
實施例 21	E	800
實施例 22	F	500
實施例 23	J	500
實施例 24	F	150
比較例 4	M	>1000
比較例 5	P	250
比較例 6	Q	250
比較例 7	M	>1000
比較例 8	P	600
比較例 9	Q	600

產業上的利用可能性

依照本發明，可藉由簡易的方法，得到不含氯且在有機鹼顯像劑中可溶的高分子量聚醯胺。由含有本發明之方法所得之含聚醯胺的樹脂組成物所形成的被膜，係適用於半導體的鈍化膜、半導體元件的保護膜、高密度封裝用多層配線的層間絕緣膜、有機電致發光元件的絕緣層等之用途。

【圖式簡單說明】

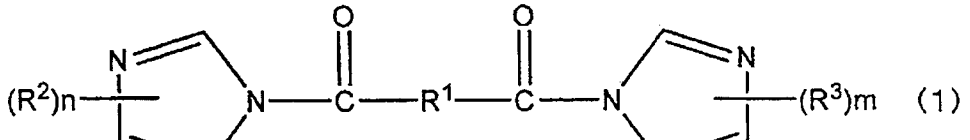
無。

【主要元件符號說明】

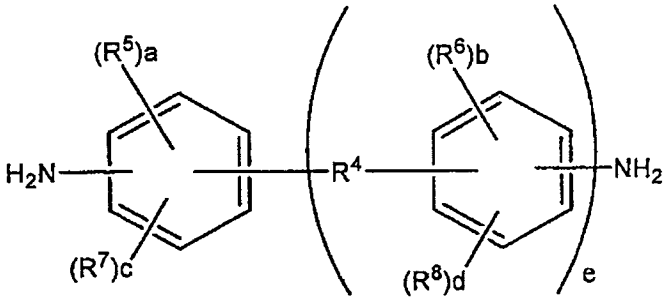
無。

五、中文發明摘要：

一種聚醯胺之製法，其係使下述通式(1)所示的二咪唑化合物與下述通式(2)所示的二胺化合物反應。本發明提供以簡單的步驟製造不含氯的高分子量鹼可溶性聚醯胺之方法。



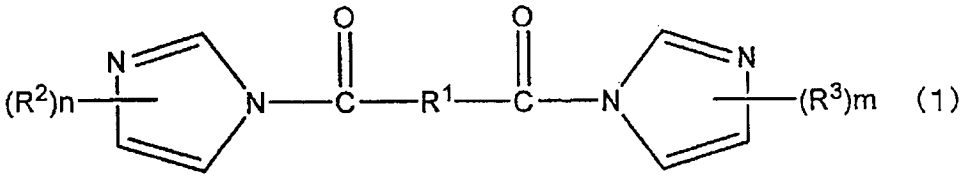
(1)



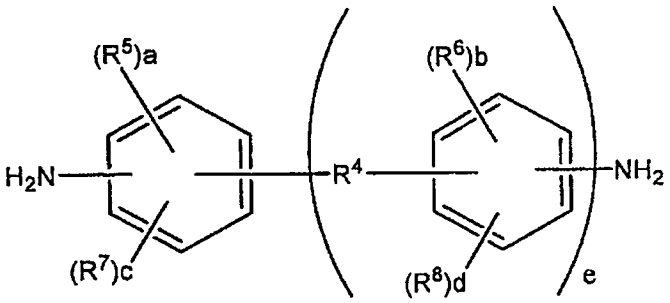
(2)

六、英文發明摘要：

A process for producing a polyamide by reacting a diimidazolide compound represented by the following general formula (1) with a diamine compound represented by the following general formula (2). The present invention provides a process for producing a chlorine-free, alkali-soluble high molecular weight polyamide by a simple process.



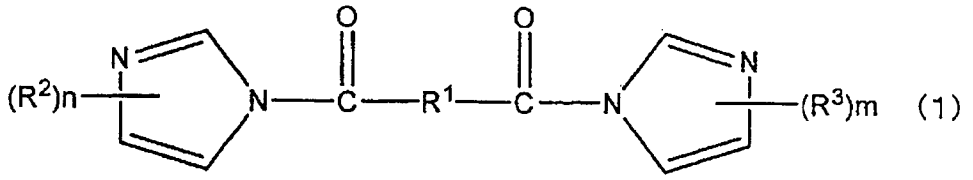
(1)



(2)

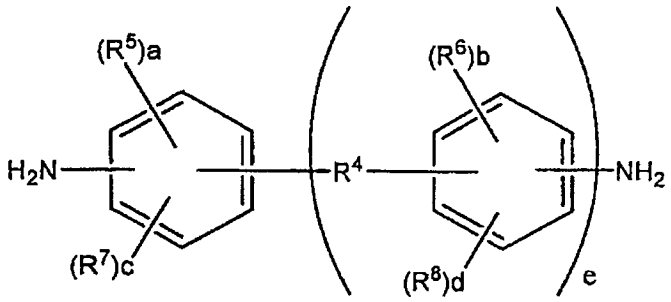
十、申請專利範圍：

1.一種聚醯胺之製法，其係使下述通式(1)所示的二咪唑化合物與下述通式(2)所示的二胺化合物反應；



(1)

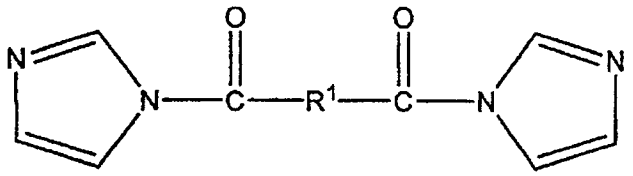
R^1表示碳數6以上的2價有機基，R^2及R^3表示碳數1～3的1價有機基，n及m表示0～2的整數；



(2)

R^4表示單鍵、SO_2、氧原子、硫原子或碳數1～30的2價有機基，R^5及R^6表示OH、SH、SO_3H或COOH，R^7及R^8表示碳數1～10的1價有機基，a表示1～3的整數，b、c及d表示0～3的整數，e表示0～3的整數。

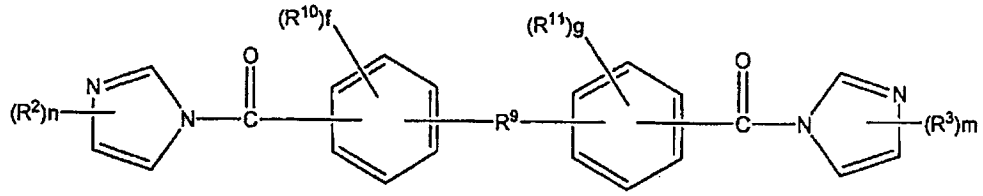
2.如申請專利範圍第1項之聚醯胺之製法，其中二咪唑化合物係由通式(3)所示；



(3)

R^1表示碳數6以上的2價有機基。

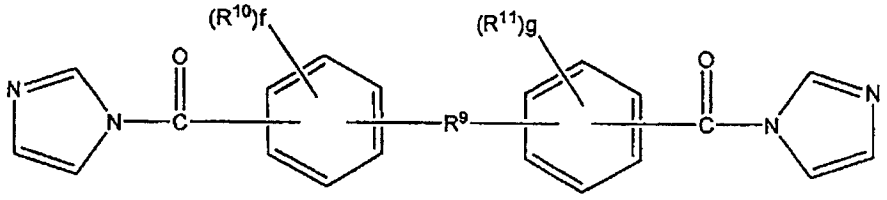
3.如申請專利範圍第1項之聚醯胺之製法，其中二咪唑化合物係由通式(4)所示；



(4)

R^9表示單鍵、CH_2、SO_2、氧原子、硫原子、$C(CH_3)_2$、$C(CF_3)_2$或茀構造的殘基，R^{10}及R^{11}表示OH、SH或碳數1～10的1價有機基，f及g表示0～4的整數，R^2及R^3表示碳數1～3的1價有機基，n及m表示0～2的整數。

4.如申請專利範圍第3項之聚醯胺之製法，其中二咪唑化合物係由通式(5)所示；



(5)

R^9表示單鍵、CH_2、SO_2、氧原子、硫原子、$C(CH_3)_2$、$C(CF_3)_2$或茀構造的殘基，R^{10}及R^{11}表示OH、SH或碳數1～10的1價有機基，f及g表示0～4的整數。

5.如申請專利範圍第1至4項中任一項之聚醯胺之製法，其中於通式(2)中，a=b=e=1，且R^5及R^6係在對於胺基而言的鄰位。

6.如申請專利範圍第 3 項之聚醯胺之製法，其中於通式(4)中，R^9係氫原子。

7.一種樹脂組成物，其含有由申請專利範圍第 1 至 6 項中任一項之製法所得的聚醯胺及溶劑。

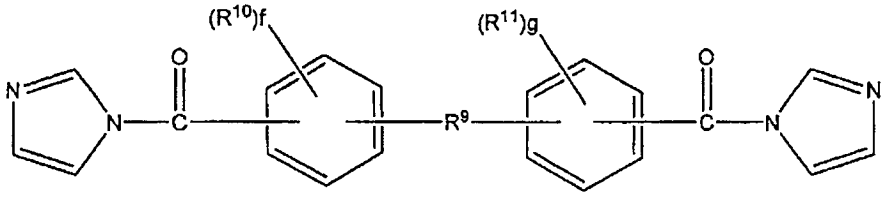
8.如申請專利範圍第 7 項之樹脂組成物，其中更含有光酸產生劑。

9.如申請專利範圍第 7 項之樹脂組成物，其中更含有光聚合性化合物。

10.如申請專利範圍第 8 或 9 項之樹脂組成物，其中於通式(2)中，R^4表示 SO_2、$C(CF_3)_2$或茀構造的殘基。

11.如申請專利範圍第 8 至 10 項中任一項之樹脂組成物，其中更含有苯酚樹脂、酚醛清漆樹脂或甲階酚醛樹脂。

12.一種通式(5)所示之二咪唑化合物；



(5)

R^9表示單鍵、CH_2、SO_2、氧原子、硫原子、$C(CH_3)_2$、$C(CF_3)_2$或茀構造的殘基，R^{10}及R^{11}表示 OH、SH 或碳數 1～10 的 1 價有機基，f 及 g 表示 0～4 的整數。

13.如申請專利範圍第 12 項之二咪唑化合物，其中於通式(5)中，R^9表示氫原子。

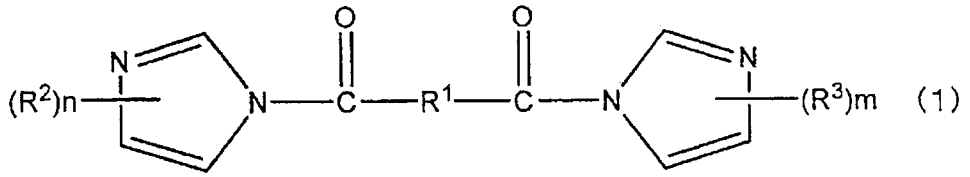
七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：無。

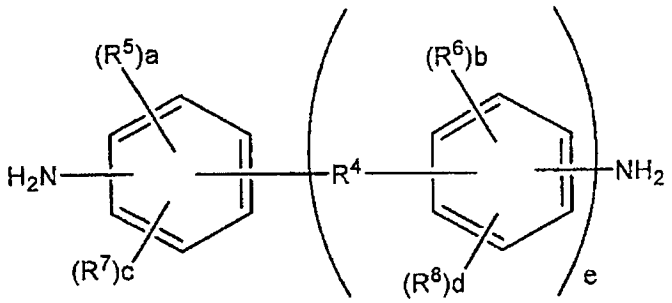
(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

無 。

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



(1)



(2)