

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年10月12日 (12.10.2006)

PCT

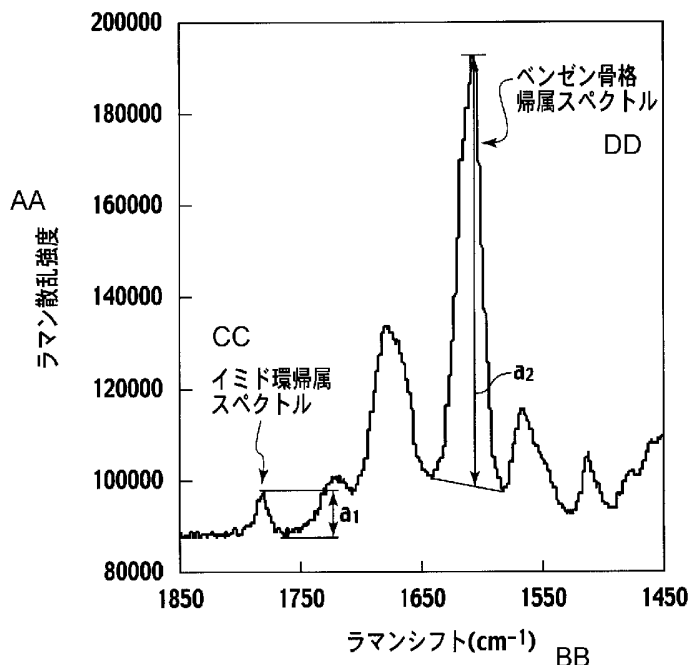
(10) 国際公開番号
WO 2006/106934 A1

- (51) 国際特許分類:
G01N 21/65 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2006/306863
- (22) 国際出願日: 2006年3月31日 (31.03.2006)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2005-102245 2005年3月31日 (31.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日立化成工業株式会社 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒1630449 東京都新宿区西新宿二丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大竹 豪
- 気 (OHTAKE, Gouki). 石橋 和弘 (ISHIBASHI, Kazuhiro). 本多 桂二郎 (HONDA, Keijirou). 奥田 直紀 (OKUDA, Naoki). 佐々木 範 (SASAKI, Nori).
- (74) 代理人: 三好 秀和, 外 (MIYOSHI, Hidekazu et al.); 〒1050001 東京都港区虎ノ門一丁目2番8号 虎ノ門 琴平タワー Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD,

/ 続葉有 /

(54) Title: METHOD OF ESTIMATING DISSOLUTION RATE OF POLYIMIDE, PROCESS FOR PRODUCING POLYIMIDE AND POLYIMIDE OBTAINED USING THE METHODS

(54) 発明の名称: ポリイミドの溶解速度評価方法、ポリイミドの製造方法、及びこれらの方法を用いて得られるポリイミド



(57) Abstract: A method of estimating the dissolution rate of polyimide according to Raman spectroscopy, characterized in that the Raman spectral intensity, I(a), of imido group contained in a polyimide is measured and the I(a) is compared with the Raman spectral intensity, I(b), of imido group contained in polyimide whose dissolution rate is known. Preferably, the polyimides are those obtained from an aromatic tetracarboxylic acid dianhydride and/or an aromatic diamine.

(57) 要約: 本発明は、ラマン分光法によるポリイミドの溶解速度評価方法であって、ポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 I (a) を測定し、I (a) を、溶解速度既知のポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 I (b) と比較することを特徴とする溶解速度評価方法に関する。上記ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物及び/又は芳香族ジアミンを用いて得られたポリイミドであることが好ましい。

- AA... RAMAN SCATTERING INTENSITY
- BB... RAMAN SHIFT (cm⁻¹)
- CC... SPECTRUM ASCRIBED TO IMIDO RING
- DD... SPECTRUM ASCRIBED TO BENZENE SKELETON

WO 2006/106934 A1



SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

ポリイミドの溶解速度評価方法、ポリイミドの製造方法、及びこれらの方法を用いて得られるポリイミド

技術分野

[0001] 本発明は、ポリイミドの溶解速度評価方法、ポリイミドの製造方法、及び前記方法を用いて得られるポリイミドに関する。

背景技術

[0002] ポリイミドは耐熱性、機械特性に優れる、膜形成が容易である、表面を平坦化できる等の利点から、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜等として広く使用されている。このポリイミドを表面保護膜、層間絶縁膜等として使用する場合、スルーホール等の形成工程は、主にポジ型のフォトレジストを用いたエッチング工程によって行われている。

[0003] ここで、ポリイミドの溶解速度(エッチング速度)は、エッチング工程においてポリイミドを除去する部分のサイズをコントロールするための重要な特性である。自動化が進んでいる半導体の製造工程では、ポリイミドの溶解速度の変動が、生産性低下や不良の発生に大きく影響する。したがって、このポリイミドの溶解速度を簡便に評価する方法、さらに必要によりオンライン又はインラインで評価することが可能な方法が望まれている。このような特性評価の方法としては、例えば、生成物の特性を予測する方法や、組成物の化学構成成分を確認する方法などが知られている(例えば、特表2000-516342号公報及び特表2001-508354号公報)。

発明の開示

[0004] 従来、溶解速度は、実際にポリイミド膜の溶解を行うことにより測定していた。溶解速度の測定方法の手順例としては下記の例がある。

(1) Siウエハにポリイミドを塗布、(2) ポリイミド膜を硬化、(3) 膜厚を測定、(3) 一定時間エッチング(溶解)・洗浄・乾燥、(4) 残った膜厚を測定、(5) ポリイミド膜の減少厚さとエッチング時間から溶解速度を算出、である。このような溶解速度の測定は、測定に時間を要する、測定に熟練を要する、測定を行う者間での測定バラツキが大きい。

いなどの問題がある。このような溶解速度の測定方法は煩雑すぎるために機械等による自動測定は不可能であり、また測定時間の観点からも、オンライン又はインライン検査に採用することはできない。

また、従来のポリイミドの製造方法では、一定品質のポリイミドを安定して得ることが困難である。

[0005] そこで、本発明は、ポリイミドを実際に溶解する溶解速度測定方法に代え、簡便な溶解速度評価方法及びこれを利用したポリイミドの製造方法を提供することを目的とする。また、本発明は、所望のポリイミドを得ることができる簡便なポリイミドの製造方法を提供することを目的とする。さらに、本発明は、前記製造方法により得られるポリイミド、及び前記ポリイミドを用いた半導体装置を提供することを目的とする。

[0006] ポリイミドは、一般にテトラカルボン酸二無水物とジアミンを溶媒中で反応させてポリアミド酸を生成し、これを脱水閉環してイミド基を生成する方法により得られている。そこで、鋭意検討を行った結果、ポリアミド酸からポリイミドが生成する過程においてポリイミド(ポリアミド酸)の溶液への溶解性に変化が生じるので、従来の溶解速度測定の代替手段として、ポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度の測定を利用した溶解速度評価を採用できることを見出し、本発明を完成するに至った。

[0007] すなわち、本発明は以下のとおりである。

本発明は、ラマン分光法によるポリイミドの溶解速度評価方法であって、ポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(a)$ を測定し、 $I(a)$ を、溶解速度既知のポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(b)$ と比較することを特徴とする溶解速度評価方法に関する。

上記ポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物及び/又は芳香族ジアミンを用いて得られたポリイミドであることが好ましい。

上記溶解速度評価方法において、ポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(a_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(a_2)$ との強度比 $I(a_1)/I(a_2)$ を、溶解速度既知のポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(b_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(b_2)$ との強度比 $I(b_1)/I(b_2)$ と比較することが可能である。さらに、上記溶解速度評価方法において、溶解速度既知のポリイミドに含まれるイミド基のラ

マンスペクトル強度 $I(b_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(b_2)$ との強度比 $I(b_1)/I(b_2)$ と、当該ポリイミドの溶解速度との相関式を検量線として用いることが可能である。ここで、芳香環は、ベンゼン環であることが好ましい。

上記溶解速度評価方法においては、イミド基のラマンスペクトル強度に代え、カルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定することもできる。

また、本発明は、上記溶解速度評価方法による溶解速度評価を行い、溶解速度評価結果に基づいて反応制御を行うポリイミドの製造方法に関する。溶解速度評価は、オフライン、オンライン、又はインラインで行うことが可能であり、好ましくはオンライン又はインラインである。

上記製造方法は、(1)テトラカルボン酸二無水物及びジアミンを用いてポリアミド酸を得る工程、及び(2)ポリアミド酸を加熱することによりポリイミドを得る工程、を含むことが好ましく、工程(2)の途中で溶解速度評価を行い、溶解速度評価の結果に基づいて加熱温度及び／又は加熱時間を制御することが可能である。さらに、工程(2)の途中でポリイミドの粘度評価を行い、溶解速度評価及び粘度評価の結果に基づいて加熱温度及び／又は加熱時間を制御することが可能である。

上記製造方法において、イミド基のラマンスペクトル強度に代え、カルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定することもできる。

また、本発明は、ラマン分光法によってポリイミドに含まれるイミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定し、測定結果に基づいて反応制御を行うことを特徴とするポリイミドの製造方法に関する。さらに、ポリイミドの粘度を測定し、イミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度、及び粘度の測定結果に基づいて反応制御を行うことが可能である。ラマンスペクトル強度の測定は、オフライン、オンライン、又はインラインで行うことが可能であり、好ましくはオンライン又はインラインである。

また、本発明は、上記溶解速度評価方法により評価して得られるポリイミドに関し、上記ポリイミドの製造方法により得られるポリイミド、さらにこれらのポリイミドを用いた半導体装置に関する。

本願の開示は、2005年3月31日に出願された特願2005-102245号に記載の

主題と関連しており、それらの開示内容は引用によりここに援用される。

図面の簡単な説明

- [0008] [図1]図1は、ポリアミド酸のラマンスペクトルの一例を示す図である。
- [図2]図2は、ポリイミドのラマンスペクトルの一例を示す図である。
- [図3]図3は、ポリイミドのラマンスペクトルの一例を示す図である。
- [図4]図4は、イミド基のラマンスペクトル強度(ポリイミドの溶解速度)及び粘度の目標線を示す図である。
- [図5]図5は、実施例1において得られたポリイミドのイミド環帰属スペクトルの強度 $I(a_1)$ とベンゼン環帰属スペクトルの強度 $I(a_2)$ との比 $I(a_1)/I(a_2)$ と、溶解速度との相関図(相関式及び検量線)を示す図である。
- [図6]図6は、実施例2において得られたポリイミドのイミド環帰属スペクトルの強度 $I(a_1)$ とベンゼン環帰属スペクトルの強度 $I(a_2)$ との比 $I(a_1)/I(a_2)$ と、溶解速度との相関図(相関式及び検量線)を示す図である。
- [図7]図7は、実施例3に示すポリイミドの製造工程におけるイミド基のラマンスペクトル強度及び粘度を示す図である。
- [図8]図8は、本発明のポリイミドの製造方法における反応制御の手順の一例を示すフロー図である。
- [図9]図9は、本発明のポリイミドの製造方法における反応制御の手順の一例を示すフロー図である。

発明を実施するための最良の形態

- [0009] 本発明のラマン分光法によるポリイミドの溶解速度評価方法は、ポリイミドが有するイミド基のラマンスペクトルの強度 $I(a)$ を測定し、 $I(a)$ を、溶解速度既知のポリイミドが有するイミド基のラマンスペクトルの強度 $I(b)$ と比較することを特徴とする。図1にポリイミドについて、波数 $1300\sim 1900\text{cm}^{-1}$ の範囲で測定したラマンスペクトルを示す。
- [0010] ポリイミドは、テトラカルボン酸二無水物とジアミンの重縮合によって得ることができる。通常、ポリイミドは、まず、テトラカルボン酸二無水物とジアミンと重合することによりポリイミド前駆体(ポリアミド酸)を得て(後述する工程(1))、次いで、ポリアミド酸を脱水閉環(イミド化反応、イミド基を生成する反応)する(後述する工程(2))ことにより得

ることができる。本発明において「ポリイミド」という場合、「ポリイミド」には、一部がイミド化されたポリアミド酸が含まれる場合がある。また、本発明において「ポリアミド酸」という場合、「ポリアミド酸」には、一部がイミド化されたポリアミド酸が含まれる場合がある。

[0011] また、「ポリイミドの溶解速度」とは、任意の厚さに成膜したポリイミド、任意の形状に成形したポリイミドなどを、ポリイミドを溶解し得る適当な溶液を用いて溶解する際の速度である。溶液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ類の水溶液、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、トリエタノールアミン等の有機アルカリ類の水溶液などが挙げられる。さらに、これらの溶液は、界面活性剤、アルコールなどを含んでいてもよい。

[0012] 本発明においては、ポリイミド(a)に含まれるイミド基のラマンスペクトルの強度 $I(a)$ を測定し、 $I(a)$ を、溶解速度既知のポリイミド(b)に含まれるイミド基のラマンスペクトルの強度 $I(b)$ と比較することにより、ポリイミドの溶解速度の評価を行う。評価の対象となるポリイミドと、溶解速度既知のポリイミドは、同種のポリイミド、すなわち、同じテトラカルボン酸二無水物と同じジアミンを用いて得た、同じ繰り返し単位を有するポリイミドであることが好ましい。測定対象であるポリイミドと、溶解速度既知のポリイミドは、異種のポリイミドでもよい。

[0013] ポリイミドをアルカリ溶液へ溶解する場合、溶解速度はポリイミドに含まれる酸基の量の影響を受ける。溶解速度は、酸基が多いほど早く、酸基が少ないほど遅い傾向がある。換言すると、溶解速度は、イミド基が多いほど遅く、イミド基が少ないほど早い傾向がある。したがって、 $I(a) > I(b)$ の場合、ポリイミド(a)の溶解速度はポリイミド(b)の溶解速度よりも遅いと評価することができる。また、 $I(a) < I(b)$ の場合、ポリイミド(a)の溶解速度はポリイミド(b)の溶解速度よりも早いと評価することができる。

[0014] 本発明において評価の対象となるポリイミド、及び、濃度既知のポリイミドは、芳香族テトラカルボン酸二無水物及び／又は芳香族ジアミンを用いて得られたポリイミドであることが好ましい。芳香環はベンゼン環であることが好ましい。この場合、ポリイミドが芳香環を有するため、評価の対象となるポリイミドのラマンスペクトル強度 $I(a_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(a_2)$ との強度比 $I(a_1)/I(a_2)$ を、溶解速度既知のポ

リイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(b_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(b_2)$ との強度比 $I(b_1)/I(b_2)$ と比較することができる。例えば、工程(2)途中におけるポリイミドの溶解速度を評価する場合、工程(2)においては、ポリイミドに含まれるイミド基の量の変動するのに対し、芳香環の量は変動することがない。したがって、芳香環のラマンスペクトル強度を基準としてイミド基のラマンスペクトル強度の程度を示すことにより、より正確な評価が可能となる。図1にポリアミド酸について波数1300~1900 cm^{-1} の範囲で測定したラマンスペクトルを示す。また、図2にポリイミドについて波数1300~1900 cm^{-1} の範囲で測定したラマンスペクトルを示す。図2には、波数1780 cm^{-1} 付近にイミド基に帰属するスペクトルが表れている。波数1610 cm^{-1} 付近のベンゼン環に帰属するスペクトルは図1及び図2に表れている。なお、本発明においては、ピークの高さをスペクトル強度として用いることができ、図3にイミド基に帰属するスペクトルの高さ、及びベンゼン環に帰属するスペクトルの高さを示した。

ピークの高さの代わりにピークの面積をスペクトル強度として用いることもできる。

- [0015] また、濃度既知のポリイミドについて、強度比 $I(b_1)/I(b_2)$ と溶解速度との相関式を作成し、その相関式を検量線として用いることにより、評価の対象となるポリイミドの溶解速度を定量することが可能である。
- [0016] 本発明においてラマン分光計装置としていずれのものを用いてもよいが、顕微レーザーラマン分光計装置が好ましく用いられる。
- [0017] イミド基に帰属するスペクトルとして、波数1750~1830 cm^{-1} 付近に表れるスペクトルの強度を測定することができる。また、ベンゼン環に帰属するスペクトルとして、1570~1670 cm^{-1} 付近に表れるスペクトルの強度を測定することができる。
- [0018] 次に、本発明のポリイミドの製造方法について説明する。本発明において、ポリイミドは、好ましくは、(1)テトラカルボン酸二無水物及びジアミンを用いてポリアミド酸を得る工程(本発明において工程(1)ともいう。)、及び(2)ポリアミド酸を加熱することによりポリイミドを得る工程(本発明において工程(2)ともいう。)、を含むポリイミドの製造方法により得ることができる。
- [0019] テトラカルボン酸二無水物とジアミンの縮合反応は、有機溶媒中で行う。この場合、テトラカルボン酸二無水物とジアミンは、テトラカルボン酸二無水物に対しジアミンが

、等モル±10mol%の範囲内となるよう設定するのが好ましい。また、各成分の添加順序は任意である。合成の際に用いる有機溶媒としては、例えば、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホリルアミド、m-クレゾール、o-クロルフェノール等が挙げられる。

- [0020] 反応温度は20℃～100℃以下が好ましく、30℃～80℃がより好ましい。反応が進行するにつれ反応液の粘度が徐々に上昇する。ここで、まず、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸が生成する。
- [0021] 次に、ポリイミドは、ポリアミド酸を脱水閉環させて得ることができる。脱水閉環は、40℃～100℃で、5～40時間、熱処理する方法や化学的方法を用いて行うことができる。40℃～100℃で熱処理する方法の場合、脱水反応で生じる水を系外に除去しながら行うことが好ましい。この際、ベンゼン、トルエン、キシレン等を用いて水を共沸除去してもよい。なおポリアミド酸の合成と熱処理による脱水閉環については必ずしも明確に工程が分かれていなくてもよい。
- [0022] 化学的方法で脱水閉環させる場合は、閉環剤として無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド化合物等を用いることができる。このとき必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒をさらに用いてもよい。閉環剤又は閉環触媒は、テトラカルボン酸二無水物1モルに対し、それぞれ1～8モルの範囲で使用することが好ましい。
- [0023] 本発明のポリイミドの製造方法は、ラマン分光法によってポリイミドに含まれるイミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定し、測定結果に基づいて反応制御を行うことを特徴とする。イミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度は、上述のとおり、ベンゼン環などのラマンスペクトル強度に対する強度比として求めることが好ましい。ラマンスペクトル強度の測定は、オフライン、オンライン又はインラインで行うことができる。好ましくは、オンライン又はインラインで行う。工程(2)を終了して得られたポリイミドに対して測定を行う場合も、本発明の製造方法に含まれるものとする。また、オンラインとは、ポリイミド製造工程中に、測定用にポリイミドをサンプリングすることなく、常時、ラマンスペクトル強度を測定する方法であり、イン

ラインとは、ポリアミド製造工程中に、適宜、測定用にポリアミドをサンプリングし、ラマンスペクトル強度を測定する方法である。オンラインでのラマンスペクトル強度の測定は、例えば、光ファイバプローブを用いることにより実現される。

[0024] 反応制御とは、反応温度の調整、反応時間の調整、原料であるテトラカルボン酸二無水物及び／又はジアミンの添加などである。本発明の製造方法においては、工程(2)において、イミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定し、測定結果に基づいて反応制御を行うことが好ましい。

[0025] 工程(2)において、イミド基のラマンスペクトル強度を測定し、測定結果に基づいて加熱温度及び加熱時間の調節を行う例としては、設定温度に温度調節を行うステップ(S1)、ラマンスペクトル強度を測定するステップ(S2)、及び反応の終点確認を行うステップ(S3)を含む工程が挙げられる。図8は、工程(2)の例を示すフロー図である。まず、S1において、設定温度に温度調節を行う。温度調節後、適当な時間が経過した時点で、S2においてラマンスペクトル強度の測定を行い、S3において測定値に基づき終点確認を行う。S3においては、目標とするラマンスペクトル強度が得られていた場合には、工程(2)を終了すると判定する。また、目標とするラマンスペクトル強度に満たない場合には、さらに、工程(2)を続行する。ラマンスペクトル強度として強度比 $I(a_1)/I(a_2)$ を求めてもよい。

[0026] さらに、本発明のポリアミドの製造方法においては、ポリアミド酸又はポリアミドの粘度、分子量など他の任意の特性についての測定結果と、ラマンスペクトル強度との測定結果の組み合わせに基づき、反応制御を行うことができる。本発明の製造方法においては、工程(2)において、イミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定し、さらにポリアミドの粘度を測定し、これらの測定結果に基づいて反応制御を行うことが好ましい。

[0027] 工程(2)において、イミド基のラマンスペクトル強度及びポリアミドの粘度を測定し、測定結果に基づいて加熱温度及び加熱時間の調節を行う例としては、設定温度に温度調節を行うステップ(S11)、ラマンスペクトル強度及び粘度を測定するステップ(S12)、測定値の偏差を算出するステップ(S13)、偏差を確認するステップ(S14)、反応の終点確認を行うステップ(S15)、必要に応じ温度設定を変更するステップ(S

16)を含む工程が挙げられる。図9は、工程(2)の例を示すフロー図である。まず、S11において、設定温度に温度調節を行う。温度調節後、適当な時間が経過した時点で、S12においてポリイミドのラマンスペクトル強度及び粘度の測定を行う。

[0028] 得られた測定値について、S13で測定値の偏差(ズレ)を算出する。測定値の偏差の算出は、具体的には、図4に示すような、ラマンスペクトル強度(ポリイミドの溶解速度)及び粘度の理想的な関係を示す目標線を用いて行うことができる。図4においては、開始点(設定温度に温度調整を行った時点)から終点(反応を終了した時点)までの、ラマンスペクトル強度及び粘度の目標線を点線で示す。工程(2)においては、加熱と共にイミド基の量は増加し、また、粘度は低下する傾向がある。S13では、目標線と測定値との偏差を求める。まず、ラマンスペクトル強度及び粘度の測定値を図4中にプロット(例えば、図4中、A点(x_1, y_1))する。偏差は、ラマンスペクトル強度の偏差、及び粘度の偏差両方について求める。まず、ラマンスペクトル強度の偏差の求め方について説明する。まず、A点(x_1, y_1)と同じy値(粘度)を有するA'点(x_2, y_2)点を目標線上に求める。A点のラマンスペクトル強度の偏差は、 $[(x_1 - x_2) / (x_2)] \times 100(\%)$ により算出することができる。次に、粘度の偏差の求め方について説明する。まず、A点(x_1, y_1)と同じx値(ラマンスペクトル強度)を有するA''点(x_3, y_3)点を目標線上に求める。A点の粘度の偏差は、 $[(y_1 - y_3) / (y_3)] \times 100(\%)$ により算出することができる。B点、C点についても同様に算出することができる。例えば、あるラマンスペクトル強度に対して、粘度の目標値が60Pa・sであり、測定値が63Pa・sである場合、粘度の偏差は、 $[(63 - 60) / 60] \times 100 = 5(\%)$ と求めることができる。また、例えば、あるラマンスペクトル強度に対して、粘度の目標値が10Pa・sであり、測定値が8Pa・sである場合、粘度の偏差は、 $[(8 - 10) / 10] \times 100 = -20(\%)$ と求めることができる。

[0029] 続いて、S14において偏差の確認を行う。ここでは、S13において算出した偏差が、目標偏差内にあるか否かを判定する。目標偏差内にある場合、S15に進む。目標偏差内でない場合、S16に進む。ここで、目標偏差とは、最終的に求められるポリイミドのラマンスペクトル強度目標幅及び粘度目標幅より定めることができる。例えば、 $X_1 \sim X_2$ ($X_1 < X_2$)のラマンスペクトル強度のポリイミドを得ることを目標としている場合、

ラマンスペクトル強度の目標偏差は、 $\pm[(X_2 - X_1) / \{(X_2 + X_1) / 2\}] / 2$
 $\times 100(\%)$ により求めることができる。同様に、例えば、 $Y_1 \sim Y_2$ (Pa·s)
($Y_1 < Y_2$)の粘度のポリイミドを得ることを目標としている場合、粘度の目標偏差は、
 $\pm[(Y_2 - Y_1) / \{(Y_2 + Y_1) / 2\}] / 2 \times 100(\%)$ により求めることができる。

なお、ここでは、上記式により偏差を求めたがこれに限定されず、目標線からのズレが求められる方法であれば、他の方法により偏差を求めることができる。また、偏差の測定(S13)及び偏差の確認(S14)は、精度の観点からはラマンスペクトル強度及び粘度の両方について行うことが好ましいが、いずれか一方についてのみ行った場合でも目標とするポリイミドを得ることができる。

- [0030] 続いて、S15では、終点の確認を行う。測定値が、ポリイミドのラマンスペクトル強度目標幅内にあり、かつ、粘度目標幅内にある場合には、反応を終了する。測定値が、ポリイミドのラマンスペクトル強度目標幅に満たない、又は、粘度目標幅に満たない場合は、反応を継続する。
- [0031] S14において、偏差が目標偏差内にない場合には、設定温度の変更を行う。設定温度の変更は、当初の設定温度から温度を上昇させた場合又は下降させた場合のイミド化反応速度の変化及び粘度減少反応速度の変化を確認して行う。ラマンスペクトル強度の偏差及び粘度の偏差の大小と、設定温度変更に伴うイミド化反応速度及び粘度減少反応速度の大小とを考慮し、目標線に近づくことが予測される温度に設定変更する。
- [0032] 例えば、ラマンスペクトル強度及び粘度の目標線と比較し、ラマンスペクトル強度の値に対して粘度が大きい、又は、粘度の値に対してラマンスペクトル強度の値が大きい場合(図4中のグラフにおいて、Pで示す領域)、加熱温度を高くすることにより調節することが可能である。また、イミド基のラマンスペクトル強度及び粘度の目標線と比較して、ラマンスペクトル強度の値に対して粘度が小さい、又は、粘度の値に対してラマンスペクトル強度の値が小さい場合(図4中のグラフにおいて、Qで示す領域)、加熱温度を低くすることにより調節することが可能である。また、他の例では、ラマンスペクトル強度及び粘度の目標線と比較し、ラマンスペクトル強度の値に対して粘度が大きい、又は、粘度の値に対してラマンスペクトル強度の値が大きい場合(図4中のグラ

フにおいて、Pで示す領域)、加熱温度を低くすることにより調節することが可能である。また、イミド基のラマンスペクトル強度及び粘度の目標線と比較して、ラマンスペクトル強度の値に対して粘度が小さい、又は、粘度の値に対してラマンスペクトル強度の値が小さい場合(図4中のグラフにおいて、Qで示す領域)、加熱温度を高くすることにより調節することが可能である。

[0033] 本発明の製造方法においては、さらに、これらの反応制御を、反応制御を可能とするプログラムを備えたコンピューターを用いることにより自動化することができる。例えば、ラマンスペクトル強度及び粘度の測定を自動で行い、次いで、測定結果と図4に示すようなラマンスペクトル強度及び粘度の目標線とから、目標とするポリイミドを得るための最適な加熱温度及び加熱時間を自動的に算出し、さらに、算出結果に基づき実際に反応時の加熱温度及び加熱時間を自動で調節することが可能である。

このように、本発明の製造方法を用いて、ポリイミドの製造装置、ラマンスペクトル強度測定機器、粘度測定測定機器、及びコンピューター等の反応制御機構により構成されるポリイミドの自動製造装置(自動製造ライン)を提供することが可能である。

[0034] また、本発明のポリイミドの製造方法として、上述の溶解速度評価方法による溶解速度評価を行い、溶解速度評価結果に基づいて反応制御を行う方法がある。

[0035] 例えば、工程(2)の途中で溶解速度評価を行い、溶解速度評価の結果に基づいて工程(2)における加熱温度及び/又は加熱時間を制御することができる。アルカリ溶液への所望の溶解速度を有するポリイミドを製造する例について説明する。ポリイミドの溶解速度は、ラマンスペクトル強度と、濃度既知のポリイミドを用いた検量線から、を求めることができる。図8のフロー図において、S2において、ラマンスペクトル強度測定をし、さらにその測定値から溶解速度評価を行い、S3において、溶解速度を基準に判定を行うことにより反応の制御が可能となる。また、図9のフロー図において、S12においてラマンスペクトル強度測定をし、さらにその測定値から溶解速度評価を行い、S13において溶解速度の偏差を求め、S14又はS15においてラマンスペクトル強度に代え溶解速度を基準に判定し、S16においてラマンスペクトル強度の偏差に代え溶解速度の偏差を考慮することにより設定温度の変更を行うことにより、反応の制御が可能となる。

[0036] 本発明の製造方法に用いられるジアミンとしては、特に制限はなく、例えば、1, 2-ジアミノエタン、1, 3-ジアミノプロパン、1, 4-ジアミノブタン、1, 5-ジアミノペンタン等の脂肪族ジアミン、o-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、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、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルジフルオロメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 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ケトン、3, 4'-ジアミノジフェニルケトン、4, 4'-ジアミノジフェニルケトン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-(3, 4'-ジアミノジフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)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、2, 2'-(3, 4'-ジアミノジフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、3, 3'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、3, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、4, 4'-(1, 4-フェニレンビス(1-メチルエチリデン))ビスアニリン、2, 2'-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)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、2, 2'-ビス(4-(3-アミノフェノキシ)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、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルフィド、ビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、ビス(4-(4-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン等の芳香族ジアミン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(4-アミノフェニル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェノキシ-1, 3-ビス(4-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラフェニル-1, 3-ビス(3-アミノ

プロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(2-アミノエチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノプロピル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3-テトラメチル-1, 3-ビス(3-アミノブチル)ジシロキサン、1, 3-ジメチル-1, 3-ジメトキシ-1, 3-ビス(4-アミノブチル)ジシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(4-アミノフェニル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラフェニル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(2-アミノエチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(4-アミノブチル)トリシロキサン、1, 1, 5, 5-テトラメチル-3, 3-ジメトキシ-1, 5-ビス(5-アミノペンチル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサメチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサエチル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン、1, 1, 3, 3, 5, 5-ヘキサプロピル-1, 5-ビス(3-アミノプロピル)トリシロキサン等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせて使用することができる。本発明においては、芳香族ジアミンを用いることが好ましい。

- [0037] テトラカルボン酸二無水物としては、特に制限はなく、例えば、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ジフェニル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(2, 3-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、1, 1-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エタン二無水物、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)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、3, 4, 9, 10-ペリレンテトラカルボン酸二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)エーテル二無水物、ベンゼン-1, 2, 3, 4-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、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボ

ン酸二無水物、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、1, 2, 4, 5-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-テトラクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、フェナンスレン-1, 8, 9, 10-テトラカルボン酸二無水物、ピラジン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、チオフエン-2, 3, 4, 5-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、3, 3', 4, 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、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジフェニルシラン二無水物、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ジメチルシリル)ベンゼン二無水物、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)-1, 1, 3, 3-テトラメチルジシクロヘキサン二無水物、エチレンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、4, 8-ジメチル-1, 2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-1, 2, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物、シクロペンタン-1, 2, 3, 4-テトラカルボン酸二無水物、ピロリジン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、ビスシクロ-[2, 2, 2]-オクト-7-エン2, 3, 5, 6-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、2, 2-ビス(4-(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-(4, 4'-イソプロピリデンジフェノキシ)ジフタル酸二無水物、テトラヒドロフラン-2, 3, 4, 5-テトラカルボン酸二無水物、ビス(エキソ-ビスシクロ[2, 2, 1]ヘプタン-2, 3-ジカルボン酸無水物)スルホン等が挙げられる。これらは単独でまたは2種類以上を組み合わせ使用することができる。本発明においては、芳香族テトラカルボン酸二無水物を用いることが好ましい。

[0038] 本発明においては、ジアミンとして4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを使用し、テ

トラカルボン酸二無水物として無水ピロメリット酸を使用して得られるポリイミド、ジアミンとして4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルを使用し、テトラカルボン酸二無水物として3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を使用して得られるポリイミドなどが好ましく用いられる。

- [0039] ポリイミドの重量平均分子量は、20,000~150,000が好ましく、30,000~100,000がさらに好ましく、50,000~80,000が最も好ましい。分子量が20,000未満では、膜特性が低下する場合がある。分子量が150,000を超えると、成膜が困難となる場合がある。ポリイミドの重量平均分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィーによって測定した標準ポリスチレン換算値である。
- [0040] ポリイミドの粘度は、0.1~1500Pa・sが好ましく、1~1000Pa・sがさらに好ましく、10~500Pa・sが最も好ましい。粘度が0.1Pa・s未満では場合がある。粘度が1500Pa・sを超える場合、場合がある。ポリイミドの粘度は、E型粘度計を用いて測定することができる。
- [0041] 本発明の溶解速度評価方法によれば、ポリイミドの溶解速度の評価の簡略化が図れ、評価時間も短縮できる。また、検量線を用いることにより溶解速度の定量も可能である。さらに、ポリイミドの製造方法によれば、リアルタイムで得た溶解速度評価結果をもとに反応温度等の制御を行うことが可能となり、簡単に一定品質のポリイミドを得ることができる。
- [0042] 以上、本発明のラマン分光法によるポリイミドの溶解速度評価方法及び製造方法を、ポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度を測定する場合を例に説明したが、ポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度に代え、ポリイミドに含まれるカルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定することが可能である。さらに、評価の確実性のため、イミド基とカルボキシル基両方のラマンスペクトル強度を測定してもよい。本発明により得られたポリイミドは、従来公知の方法により半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜等として、半導体装置の製造に好ましく用いることができる。
- [0043] 本発明の溶解速度評価方法によれば、ポリイミドの溶解速度の評価を簡便に、短時間で行うことができる。また、本発明のポリイミドの製造方法によれば、目的とするポリイミドを、簡便に効率よく得ることができる。さらに、本発明の溶解速度の評価方法を

、好ましくは粘度測定とともに、オンライン又はインライン検査としてポリイミド製造(合成)ラインに組み込み、製造工程の反応制御を行うことにより、一定品質のポリイミドを安定して得ることが可能となる。

[0044] また、本発明の溶解速度評価方法及びポリイミドの製造方法によれば、イミド基のラマンスペクトル強度の測定及び粘度の測定はオンライン又はインラインで行うことができる。工程(2)の途中で、例えば、光ファイバプローブを用いることにより、サンプリングすることなく、反応途中のポリイミドのラマンスペクトル強度を常時測定し、また、振動式粘度計を反応容器内に取り付けることにより、サンプリングすることなく、反応途中のポリイミドの粘度を常時測定する。そして、これらの測定結果が反応制御機構に送られ、反応制御機構により自動的に加熱温度及び加熱時間を調節することができる。また、工程(2)の途中で、必要な回数、ポリイミドをサンプリングし、イミド基のラマンスペクトル強度及びポリイミドの粘度を測定し、そして、これらの測定結果から加熱温度及び加熱時間を調節することができる。従来の溶解速度測定方法によれば、工程(2)の途中で溶解速度を測定することが困難であり、工程(2)を終了して最終的に得られたポリイミドの溶解速度測定を行っていた。このため、目的とする溶解速度を有するポリイミドが得られない場合には、そのポリイミドを半導体装置の製造に用いることができなかつた。また、近年より微細化、複雑化された半導体装置に対応するためには、多品種のポリイミドについて厳しい規格が設定されており、それぞれについて目的とするポリイミドを得ることができるよう反応条件を設定することが困難であり、設定したとしても目的どおりのポリイミドを歩留りよく得ることはできなかつた。しかしながら、本発明の溶解速度評価方法、又はポリイミドの製造方法によれば、ポリイミドの製造工程において反応を制御しながら目的とするポリイミドを容易に、歩留りよく製造することができる。

実施例

[0045] (実施例1)

[検量線の作成]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた1Lの四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)850g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(

4, 4'-DPE) 71.89g (1モル) を入れ溶解し、さらに、無水ピロメリット酸 (PMDA) 78.21g (1モル) を加え、反応溶液を得た。この反応溶液を室温で3時間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液を、温浴を用いて80°Cに昇温し、ポリアミド酸溶液が80°Cになったところでイオン交換水6gを加えた。続いて、ポリアミド酸溶液を80°Cで12時間反応させてポリイミド溶液を得た。ポリイミドの重量平均分子量は、70,000であった。

ポリアミド酸溶液にイオン交換水を加えた時点から、1.5時間後(1回目)、4.5時間後(2回目)、8時間後(3回目)、12時間後(4回目)のポリイミド溶液について、以下に従いエッチングレート、イミド化強度比、粘度を測定した。

[0046] <エッチングレート(溶解速度)の測定>

スピコーター(回転数5000rpm)を用いて、ポリアミド酸溶液を12インチSiウエハ上に塗布した。次いで、Siウエハに塗布したポリアミド酸を硬化温度145°C、硬化時間30分で硬化させ、ポリイミド膜を形成した。次いでポリイミド膜を形成したSiウエハの中央部分から、2×10mmのポリイミド膜をカッターナイフで切り取り、除去し、エッチングレート測定用Siウエハを得た。ポリイミド膜を除去した部分について、膜厚を測定したところ、硬化後膜厚4μm(初期膜厚)であった。その後、Siウエハを2.38%TMAH(多摩化学工業(株) POSITIVE RESIST DEVELOPER)中に60秒間浸し、ポリイミド膜をエッチング(溶解)した。エッチング後、Siウエハを100秒間、流水中で水洗した後、N₂ブローにより乾燥した。エッチング前と同様にポリイミド膜を除去した部分について、膜厚を測定したところ、膜厚(エッチング後膜厚)は、それぞれ、1回目 3.479μm、2回目 3.535μm、3回目 3.627μm、4回目 3.717μmであった。エッチングレート(μm/分)を[(初期膜厚-エッチング後膜厚)/エッチング時間]より求めた。なお、膜厚は、触針式膜厚測定機(アルバック社製 DEKTAK3030)を用いて測定した。

[0047] <イミド化強度比の測定>

ラマン分光の測定には、セキテクトロン(株)社製STRシリーズレーザーラマン分光システム(イメージング分光器:型式STR-250-2、光源:Arレーザー 型式STR-2

50-2、定格出力40mW、波長514.5nm)を用いた。イミド基のラマンスペクトル強度 $I(a_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(a_2)$ との強度比 $I(a_1)/I(a_2)$ より、イミド化強度比を求めた。

[0048] <粘度の測定>

粘度の測定には、E型粘度計(東機産業(株)社製TVE-22型)を用いた。

[0049] ポリイミドについての1~4回目の測定結果を表1に示す。また、図5に、イミド化強度比を横軸に、エッチングレートを縦軸にプロットして得た検量線を示す。

[0050] [表1]

サンプル回数(回目)	クッキング時間(h)	粘度(Pa·s)	イミド化強度比(-)	エッチレート(μ m/min)
1回目	1.5	11.3	0	0.521
2回目	4.5	10.2	0.00696	0.465
3回目	8	8.5	0.02330	0.373
4回目	12	7.7	0.03640	0.283

[0051] [ポリイミドの溶解速度の測定]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた1Lの四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)850g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DPE)71.89g(0.36モル)を入れ溶解し、さらに、無水ピロメリット酸(PMDA)78.21g(0.36モル)を加え、反応溶液を得た。この反応溶液を室温で3時間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液を、温浴を用いて80℃に昇温し、ポリアミド酸溶液が80℃になったところでイオン交換水6gを加えた。続いて、ポリアミド酸溶液を80℃で12時間反応させてポリイミド溶液を得た。ポリイミドの重量平均分子量は、65,000であった。

得られたポリイミドについてイミド化強度比を測定したところ、0.0124であった。このイミド化強度比と、上記で得た検量線から、得られたポリイミドの溶解速度は0.44(

$\mu\text{m}/\text{分}$)であると評価された。

[0052] (実施例2)

[検量線の作成]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた1Lの四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)850g、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(4, 4'-DPE)57.49g(0.36モル)を入れ溶解し、さらに、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)92.51g(0.36モル)を加え、反応溶液を得た。この反応溶液を室温で3時間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液を、温浴を用いて80°Cに昇温し、ポリアミド酸溶液が80°Cになったところでイオン交換水6gを加えた。続いて、ポリアミド酸溶液を80°Cで12時間反応させてポリイミド溶液を得た。ポリイミドの重量平均分子量は、80,000であった。

ポリアミド酸溶液にイオン交換水を加えた時点から、1.5時間後(1回目)、4.5時間後(2回目)、8時間後(3回目)、12時間後(4回目)のポリイミド溶液について、エッチングレート、イミド化強度比、粘度を測定した。測定方法は、実施例1と同様である。

[0053] ポリイミドについての1~4回目の測定結果を表2に示す。また、図6に、イミド化強度比を横軸に、エッチングレートを縦軸にプロットして得た検量線を示す。

[0054] [表2]

サンプル回数 (回目)	クッキング時間(h)	粘度 (Pa·s)	イミド化強度比 (-)	エッチングレート ($\mu\text{m}/\text{min}$)
1回目	3.5	14.9	0.00316	0.109
2回目	10	4.2	0.02014	0.086
3回目	12.5	2.3	0.02812	0.067
4回目	17.5	0.9	0.04952	0.041

[0055] [ポリイミドの溶解速度の測定]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた1Lの四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)850g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DPE)57.49g(0.36モル)を入れ溶解し、さらに、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)92.51g(0.36モル)を加え、反応溶液を得た。この反応溶液を室温で3時間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液を、温浴を用いて80°Cに昇温し、ポリアミド酸溶液が80°Cになったところでイオン交換水6gを加えた。続いて、ポリアミド酸溶液を80°Cで12時間反応させてポリイミド溶液を得た。ポリイミドの重量平均分子量は、75,000であった。

得られたポリイミドについてイミド化強度比を測定したところ、0.0354であった。このイミド化強度比と、上記で得た検量線から、得られたポリイミドの溶解速度は0.06($\mu\text{m}/\text{分}$)であると評価された。

[0056] (実施例3)

イミド化強度比0.07~0.08(溶解速度0.007~0.071 $\mu\text{m}/\text{分}$)、粘度4.0~5.0Pa \cdot sのポリイミドを得ることを目的として、以下に従いポリイミドの製造を行った。

[ポリイミドの製造]

攪拌機、温度計、窒素ガス導入管、塩化カルシウム管を備えた1Lの四つ口フラスコに、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)850g、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル(4,4'-DPE)71.89g(0.36モル)を入れ溶解し、さらに、無水ピロメリット酸(PMDA)78.21g(0.36モル)を加え、反応溶液を得た。この反応溶液を室温で3時間攪拌し、ポリアミド酸溶液を得た。

得られたポリアミド酸溶液を、温浴を用いて80°Cに昇温し、ポリアミド酸溶液が80°Cになったところでイオン交換水6gを加えた。昇温後4時間経過時点でのポリイミドのイミド化強度比は0.00696、粘度は9.6Pa \cdot sであった。図7は、イミド化工程におけるポリイミドのイミド化強度比と粘度との関係を示すグラフであり、イミド化強度比及び粘度の目標線を点線で示す。

さらに80°Cで12時間(合計16時間)反応させた後、ポリイミドのイミド化強度比及び

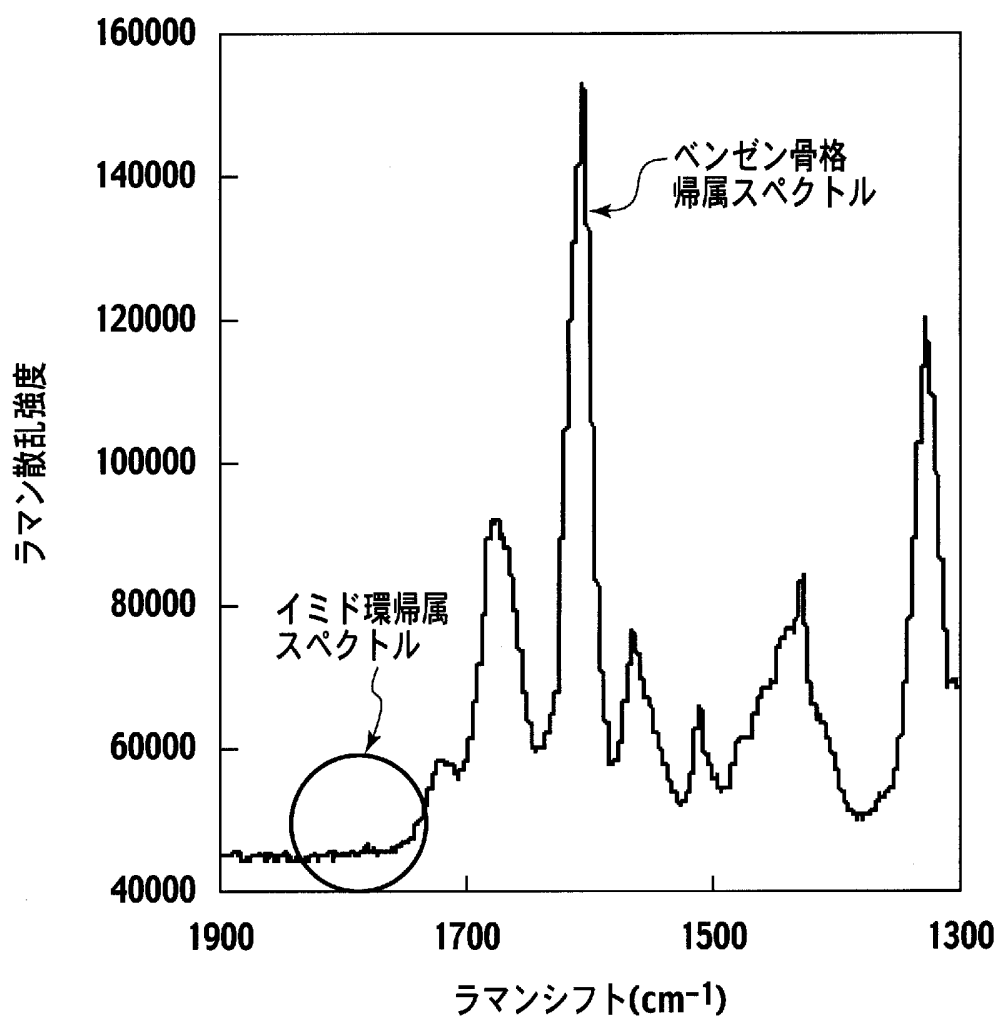
粘度を測定した。測定方法は、実施例1と同様である。この時点でのポリイミドのイミド化強度比は0.0463、粘度は7.2Pa・sであった。この結果を図7のグラフにプロットしたところ、この時点での粘度の目標偏差11.1%に対し、偏差が15.7%と目標偏差内でないことが確認できた。そこで、温度を80°Cから85°Cに上げてさらに6時間(合計22時間)反応を行い、再度ポリイミドの溶解速度及び粘度を測定した。その結果、ポリイミドのイミド化強度比は0.073(溶解速度0.05 μ m/分)、粘度は4.8Pa・sであり、目的とするポリイミドを得ることができた。

請求の範囲

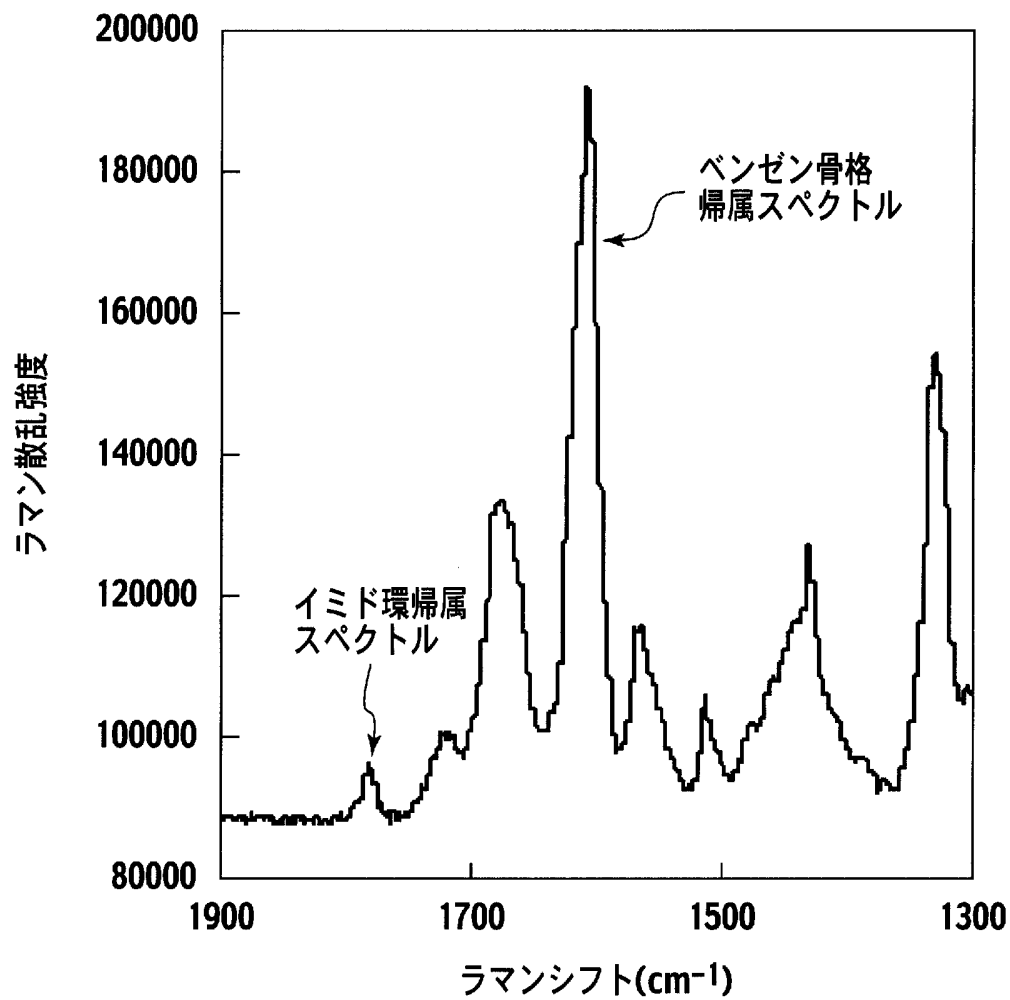
- [1] ラマン分光法によるポリイミドの溶解速度評価方法であって、ポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(a)$ を測定し、 $I(a)$ を、溶解速度既知のポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(b)$ と比較することを特徴とする溶解速度評価方法。
- [2] ポリイミドが芳香族テトラカルボン酸二無水物及び／又は芳香族ジアミンを用いて得られたポリイミドである請求項1記載の溶解速度評価方法。
- [3] ポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(a_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(a_2)$ との強度比 $I(a_1)/I(a_2)$ を、溶解速度既知のポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(b_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(b_2)$ との強度比 $I(b_1)/I(b_2)$ と比較する請求項2記載の溶解速度評価方法。
- [4] 溶解速度既知のポリイミドに含まれるイミド基のラマンスペクトル強度 $I(b_1)$ と芳香環のラマンスペクトル強度 $I(b_2)$ との強度比 $I(b_1)/I(b_2)$ と、当該ポリイミドの溶解速度との相関式を検量線として用いる請求項3記載の溶解速度評価方法。
- [5] 芳香環がベンゼン環である請求項3又は4記載の溶解速度評価方法。
- [6] 請求項1～5いずれか記載の溶解速度評価方法による溶解速度評価を行い、溶解速度評価結果に基づいて反応制御を行うポリイミドの製造方法。
- [7] 溶解速度評価をオンライン又はインラインで行う請求項6記載のポリイミドの製造方法。
- [8] (1)テトラカルボン酸二無水物及びジアミンを用いてポリアミド酸を得る工程、及び(2)ポリアミド酸を加熱することによりポリイミドを得る工程、を含むポリイミドの製造方法であって、工程(2)の途中で溶解速度評価を行い、溶解速度評価の結果に基づいて加熱温度及び／又は加熱時間を制御する請求項6又は7記載のポリイミドの製造方法。
- [9] さらに、工程(2)の途中でポリイミドの粘度評価を行い、溶解速度評価及び粘度評価の結果に基づいて加熱温度及び／又は加熱時間を制御する請求項8記載のポリイミドの製造方法。
- [10] イミド基のラマンスペクトル強度に代え、カルボキシル基のラマンスペクトル強度を測

- 定する請求項1～5いずれか記載の溶解速度評価方法。
- [11] イミド基のラマンスペクトル強度に代え、カルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定する請求項6～9いずれか記載のポリイミドの製造方法。
- [12] ラマン分光法によってポリイミドに含まれるイミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度を測定し、測定結果に基づいて反応制御を行うことを特徴とするポリイミドの製造方法。
- [13] さらに、ポリイミドの粘度を測定し、イミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度並びに粘度の測定結果に基づいて反応制御を行う請求項12記載のポリイミドの製造方法。
- [14] ポリイミドに含まれるイミド基及び／又はカルボキシル基のラマンスペクトル強度の測定をオンライン又はインラインで行う請求項12又は13記載のポリイミドの製造方法。
- [15] 請求項1～5いずれか記載の溶解速度評価方法により評価して得られるポリイミド。
- [16] 請求項6～14いずれか記載のポリイミドの製造方法により得られるポリイミド。
- [17] 請求項15又は16記載のポリイミドを用いた半導体装置。

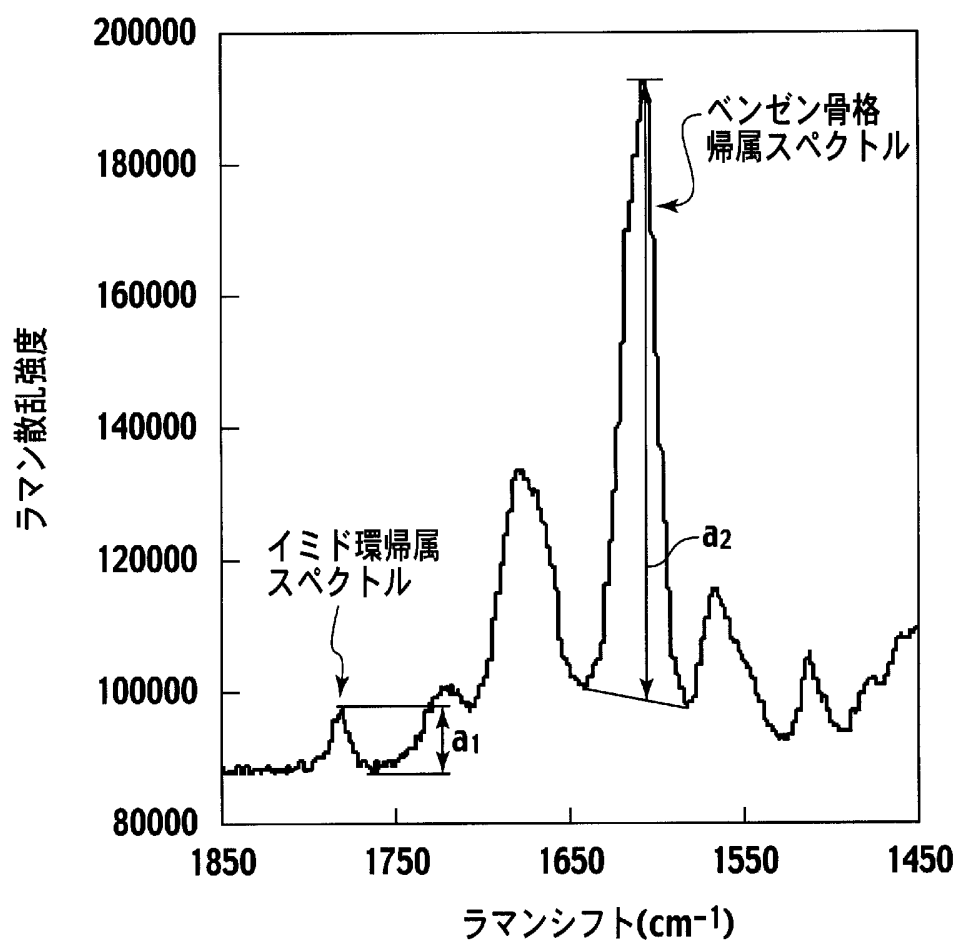
[図1]



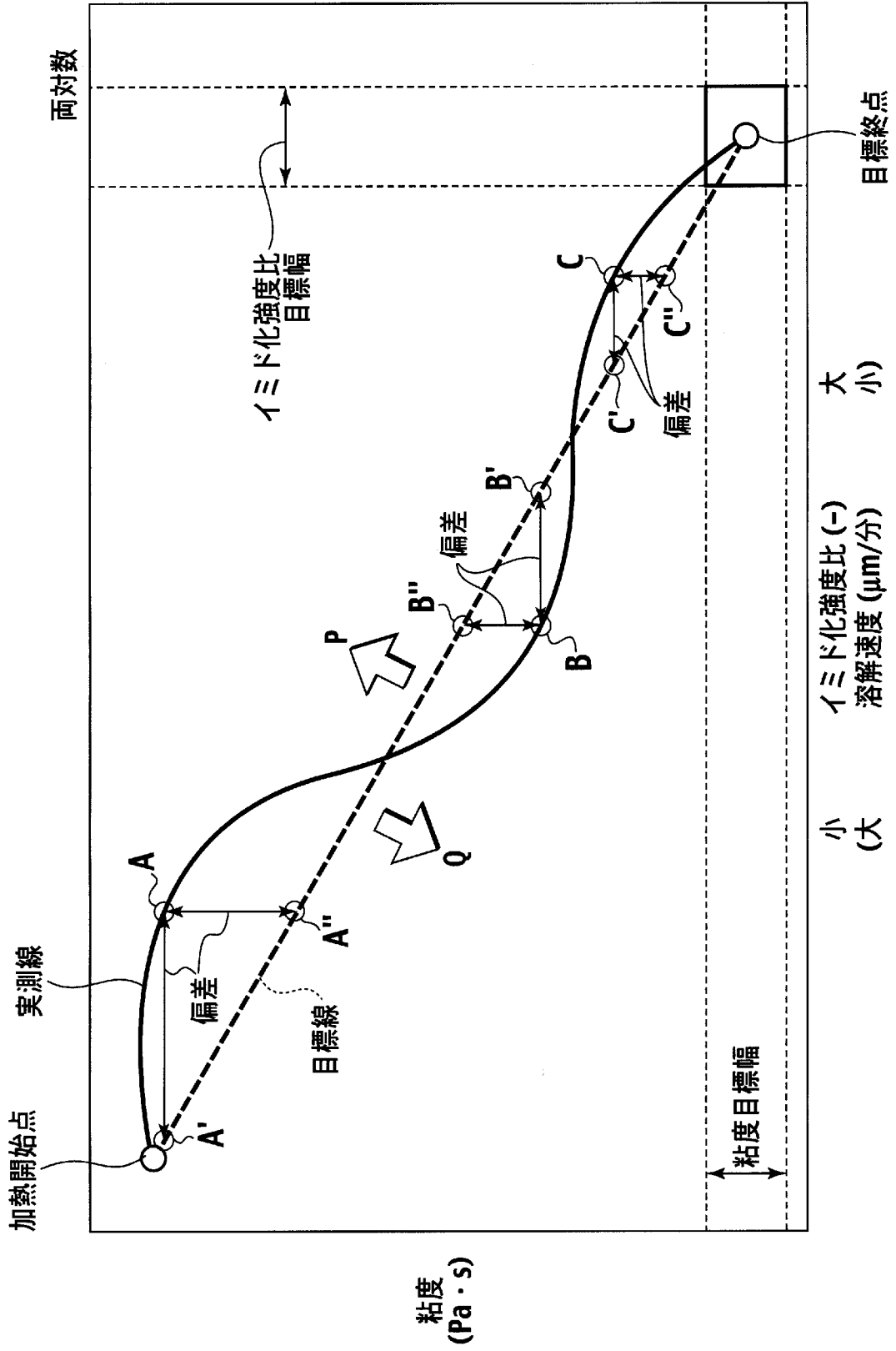
[図2]



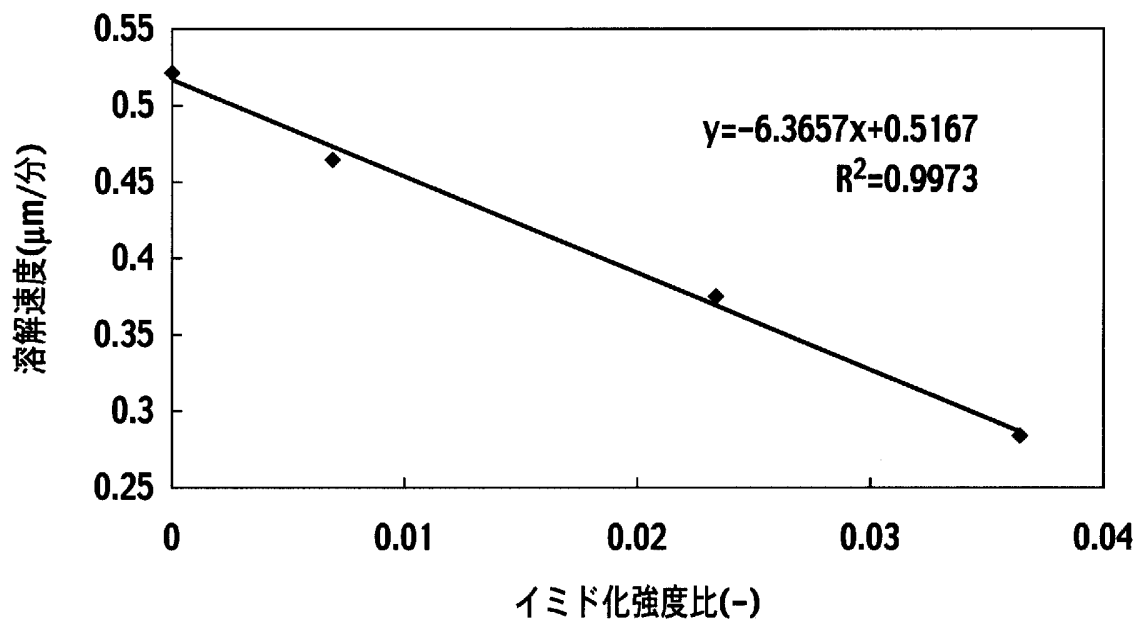
[図3]



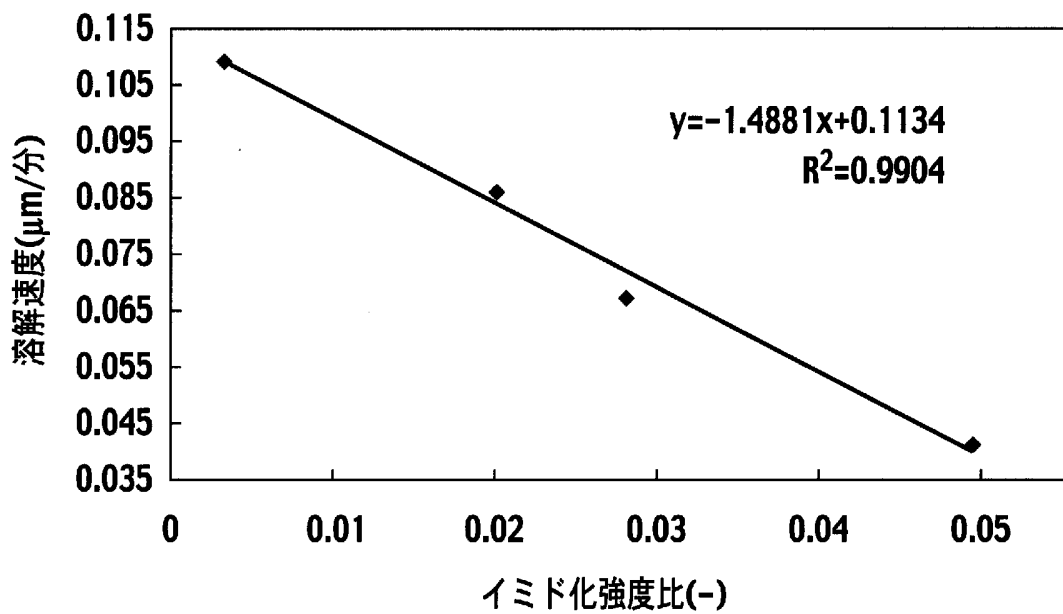
[図4]



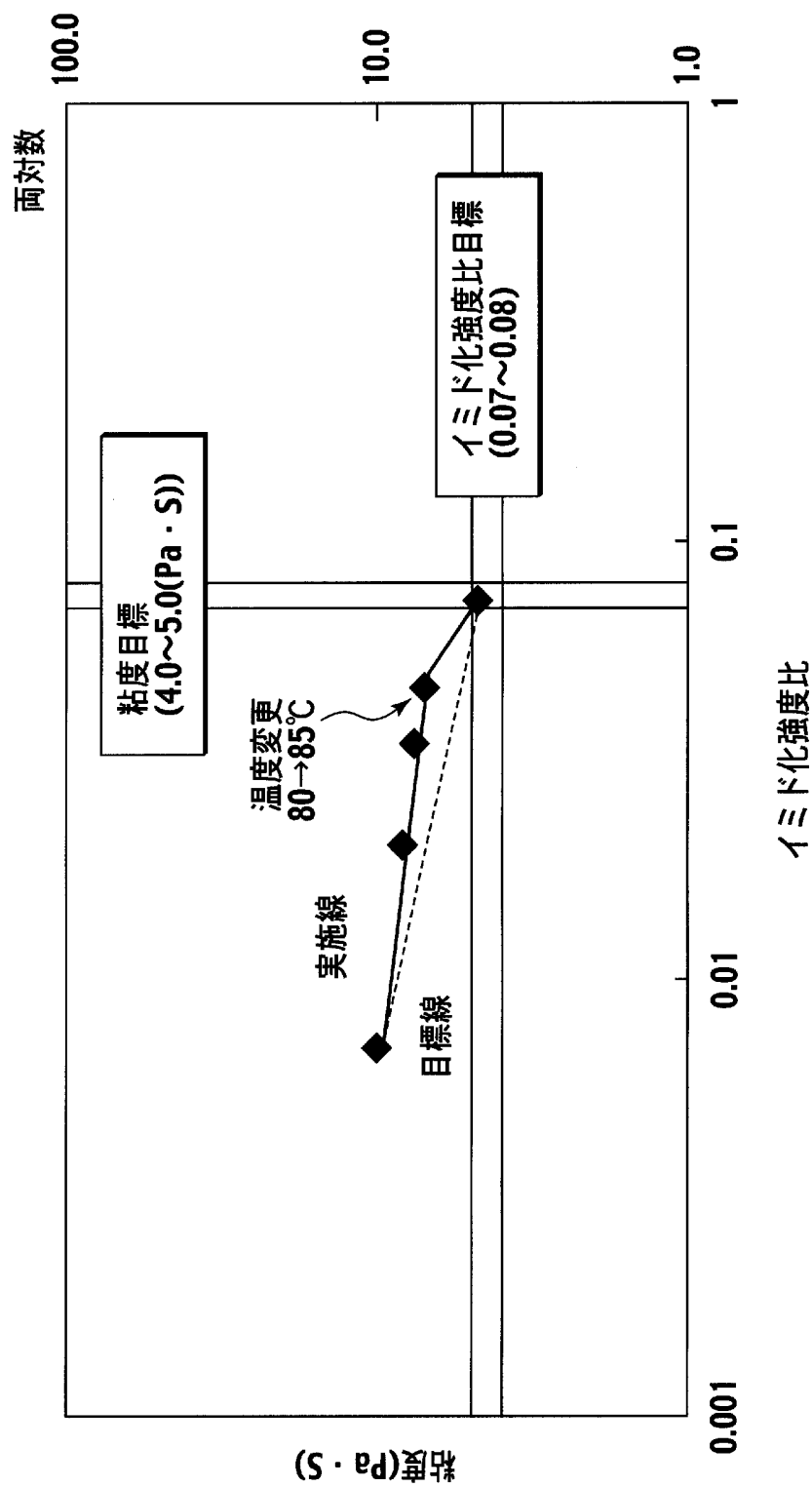
[図5]



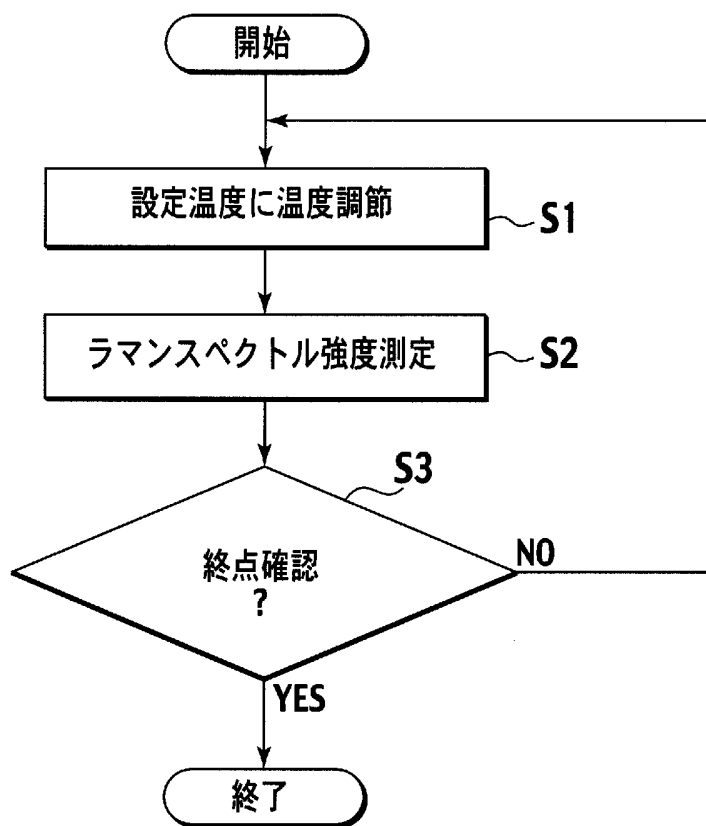
[図6]



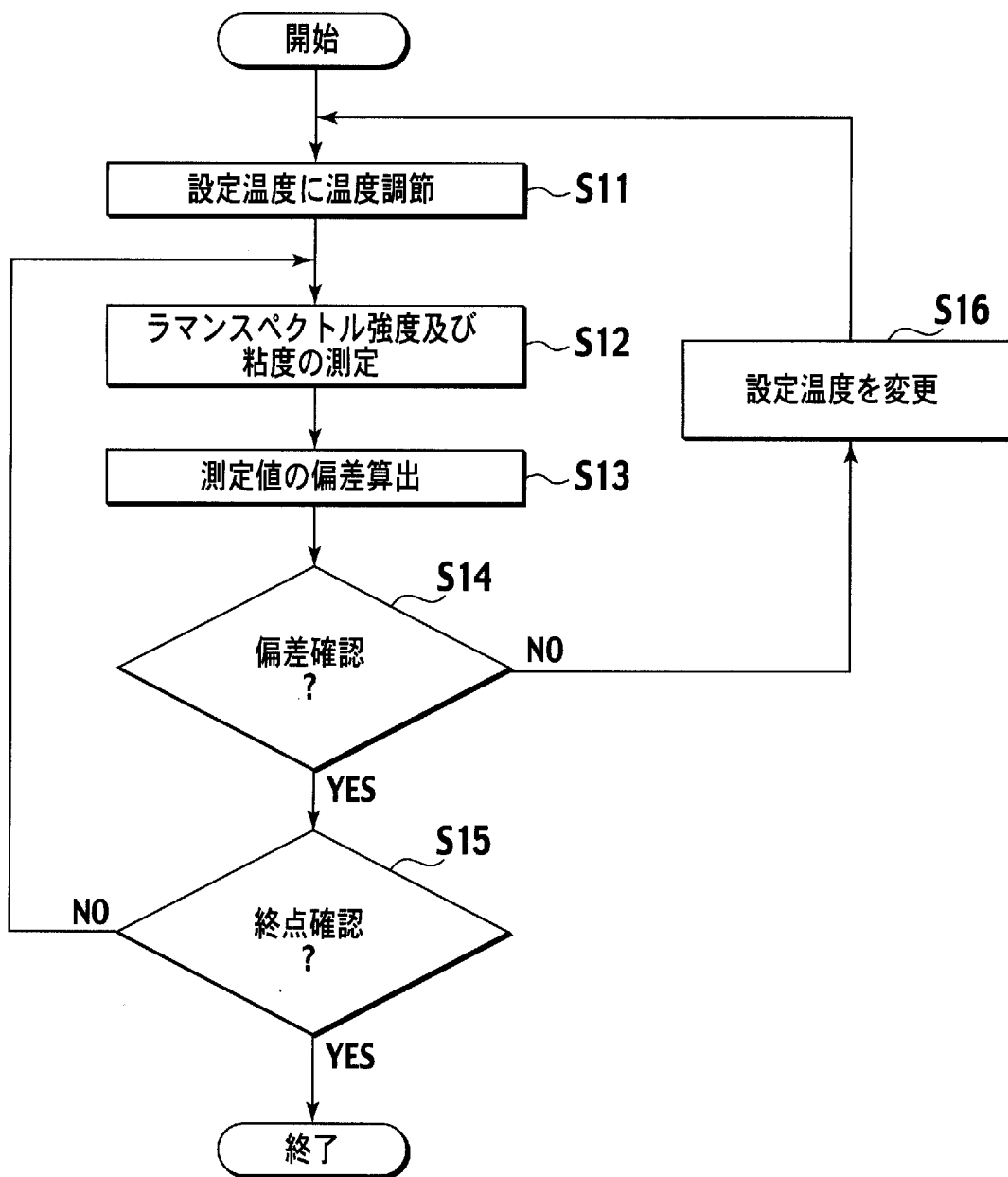
[図7]



[図8]



[図9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2006/306863

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N21/65 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
G01N21/62-G01N21/74, G01J3/44

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2006
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2006 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2006

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
JSTPlus (JDream2)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-318923 A (Hitachi, Ltd.), 04 December, 1998 (04.12.98), Full text; Figs. 1 to 4 (Family: none)	1-17
A	JP 2005-507456 A (Bayer AG.), 17 March, 2005 (17.03.05), Full text & US 2003/119199 & EP 1442284 A & WO 2003/038415 A1 & DE 10204392 A	1-17
A	JP 2003-246870 A (Toray Industries, Inc.), 05 September, 2003 (05.09.03), Full text (Family: none)	1-17

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
15 June, 2006 (15.06.06)

Date of mailing of the international search report
27 June, 2006 (27.06.06)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G01N21/65 (2006.01)

B. 調査を行った分野
 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
 Int.Cl. G01N 21/62 - G01N21/74, G01J 3/44

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの
 日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2006年
 日本国実用新案登録公報 1996-2006年
 日本国登録実用新案公報 1994-2006年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
 JSTPlus(JDream2)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 10-318923 A (株式会社日立製作所) 1998.12.04, 全文, 第1-4図 (ファミリー無し)	1-17
A	JP 2005-507456 A (バイエル アクチエンゲゼルシャフト) 2005.03.17, 全文 & US 2003/119199 & EP 1442284 A & WO 2003/038415 A1 & DE 10204392 A	1-17
A	JP 2003-246870 A (東レ株式会社) 2003.09.05, 全文 (ファミリー無し)	1-17

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」同一パテントファミリー文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日 15.06.2006	国際調査報告の発送日 27.06.2006
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 横井 亜矢子 電話番号 03-3581-1101 内線 3292