

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4678142号

(P4678142)

(45) 発行日 平成23年4月27日(2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月10日(2011.2.10)

(51) Int.Cl. F 1
CO8G 73/10 (2006.01) CO8G 73/10
GO3F 7/023 (2006.01) GO3F 7/023
GO3F 7/037 (2006.01) GO3F 7/037 501

請求項の数 6 (全 17 頁)

(21) 出願番号	特願2004-154344 (P2004-154344)	(73) 特許権者	000003986
(22) 出願日	平成16年5月25日(2004.5.25)		日産化学工業株式会社
(65) 公開番号	特開2005-336243 (P2005-336243A)		東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1
(43) 公開日	平成17年12月8日(2005.12.8)	(74) 代理人	100090918
審査請求日	平成19年5月21日(2007.5.21)		弁理士 泉名 謙治
特許法第30条第1項適用	平成16年5月10日 社	(74) 代理人	100082887
団法人高分子学会発行の「高分子学会予稿集 53巻1号 [2004]」に発表			弁理士 小川 利春
前置審査		(74) 代理人	100072774
			弁理士 山本 量三
		(72) 発明者	長谷川 匡俊
			千葉県千葉市花見川区作新台4丁目17の1
		(72) 発明者	加藤 雅一
			千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内
			最終頁に続く

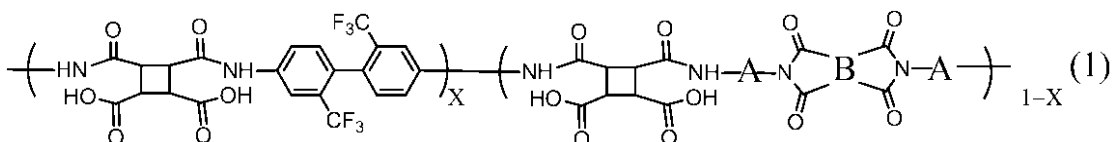
(54) 【発明の名称】 高透明性を有するポリ(アミド酸-イミド)共重合体の感光性樹脂組成物およびその硬化膜

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

式(1)で表され、かつ固有粘度(0.5重量%のN,N-ジメチルアセトアミド溶液中、30℃)が0.1dL/g以上であるポリ(アミド酸-イミド)共重合体と、ジアゾナフトキノン系感光剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

【化1】

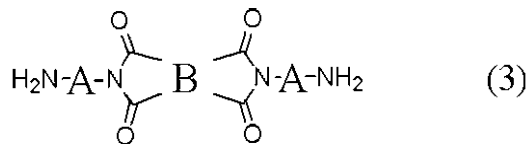


(式中、Aは二価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Bは四価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Xは0.1~0.95の範囲である。)

【請求項2】

前記ポリ(アミド酸-イミド)共重合体が、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸無水物と、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと、下記の式(3)で表わされるイミド基含有ジアミンと、を縮重合反応させて得られるポリ(アミド酸-イミド)共重合体である請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【化 2】



(式中、Aは二価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Bは四価の芳香族基あるいは脂肪族基を表す。)

【請求項 3】

前記イミド基含有ジアミンが、1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物もしくは 2, 2 - ビス(3, 4 - カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物と、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと、の反応物である請求項 2 に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項 4】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の膜を、露光・アルカリ現像後、加熱あるいは脱水環化試薬を用いて環化反応させて得られるポリ(イミド - イミド)共重合体膜。

【請求項 5】

2.7 よりも低い誘電率、35 ppm / K よりも低い線熱膨張係数、及び 300 以上のガラス転移温度を有する請求項 4 に記載のポリ(イミド - イミド)共重合体膜。

【請求項 6】

請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の膜を、露光・アルカリ現像後、加熱あるいは脱水環化試薬を用いることを特徴とするポリイミド膜の微細パターンの製造方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、高透明性を有するポリ(アミド酸 - イミド)共重合体と感光剤から得られる感光性樹脂組成物、ポリイミド膜、及び実用上有益なポリイミド膜微細パターンの製造方法に関する。

【背景技術】

30

【0002】

ポリイミドは優れた耐熱性のみならず、耐薬品性、耐放射線性、電気絶縁性、優れた機械的性質などの特性を併せ持つことから、フレキシブルプリント配線回路用基板、テープオートメーションボンディング用基材、半導体素子の保護膜、集積回路の層間絶縁膜等、様々な電子デバイスに現在広く利用されている。

【0003】

一般にポリイミドは、無水ピロメリット酸等の芳香族テトラカルボン酸二無水物とジアミノジフェニルエーテル等の芳香族ジアミンとをジメチルアセトアミド等の非プロトン性極性有機溶媒中で等モル反応させて得られる高重合度のポリイミド前駆体を、膜などに成形し加熱硬化して得られる。

40

【0004】

しかしながらポリイミドの耐熱性を保持するためには、分子設計上、骨格構造を剛直にせざるを得ず、結果として多くのポリイミドは有機溶媒に不溶で、ガラス転移温度以上でも熔融しないため、ポリイミドそのものを成型加工することは通常容易ではない。

【0005】

従って通常、アミド系有機溶媒に高い溶解性を示すポリイミド前駆体を經由する方法が用いられる。具体的にはポリイミド前駆体の非プロトン性有機溶媒溶液を金属基板上に塗布・乾燥後、250 ないし 350 で加熱脱水閉環(イミド化)反応せしめることでポリイミド膜を形成する。

【0006】

50

ポリイミド/金属基板積層体をイミド化温度から室温へ冷却する過程で発生する熱応力はしばしばカーリング、膜の剥離、割れ等の深刻な問題を引き起こす。最近では電子回路の高密度化に伴い、多層配線基板が採用されるようになってきたが、たとえ膜の剥離や割れにまで至らなくても多層基板における応力の残留はデバイスの信頼性を著しく低下させる。

【0007】

イミド化工程で発生する応力は金属基板とポリイミド膜との間の線熱膨張係数の差が大きいほど、またイミド化温度が高いほど増加する。

【0008】

熱応力低減の方策として、ポリイミドの低熱膨張化が挙げられる。殆どのポリイミドでは線熱膨張係数が40～90 ppm/Kの範囲にあり、金属基板例えば銅の線熱膨張係数17 ppm/Kよりもはるかに大きいため、銅の値に近い、およそ20 ppm/K以下を示す低熱膨張性ポリイミドの研究開発が行われている。

10

【0009】

ポリイミドの低熱膨張化には一般に、その主鎖構造が直線的でしかも内部回転が束縛され、剛直であることが必要条件であると報告されている(例えば、非特許文献1参照)。

【0010】

現在実用的な低熱膨張性ポリイミド材料としては3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミンから形成されるポリイミドが最もよく知られている。このポリイミド膜は、膜厚や作製条件にもよるが、5～10 ppm/Kと非常に低い線熱膨張係数を示すことが知られている(例えば、非特許文献2参照)。

20

【0011】

近年、特にマイクロプロセッサの演算速度の高速化やクロック信号の立ち上がり時間の短縮化が情報処理・通信分野で重要な課題になってきているが、そのためには絶縁膜として使用されるポリイミド膜の誘電率を下げる必要がある。また電気配線長の短縮のための高密度配線および多層基板化にとっても、絶縁膜の誘電率が低いほど絶縁層を薄くできる等の点で有利である。

【0012】

ポリイミドの低誘電率化には骨格中へのフッ素置換基の導入が有効である(例えば、非特許文献3参照)。例えば2,2-ビス(3,4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンから得られるフッ素化ポリイミド膜は平均屈折率から見積もられた誘電率が2.65と非常に低い値を示す(例えば、非特許文献4参照)。

30

【0013】

また芳香族単位を脂環族単位に置き換えて電子を減少することも低誘電率化に有効な手段である(例えば、非特許文献5参照)。例えば、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)から得られる非芳香族ポリイミド膜は平均屈折率から見積もられた誘電率が2.6と非常に低い値を示す(例えば、非特許文献6参照)。

【0014】

しかしながら、低誘電率(一時的な目標値として3.0以下)と低熱膨張係数(一時的な目標値として25 ppm/K以下)を同時に有し、かつハンダ耐熱性を保持しているポリイミドを得ることは分子設計上容易ではない。ポリイミド以外の低誘電率高分子材料や無機材料も検討されているが、誘電率、線熱膨張係数、耐熱性および靱性の点で要求特性が十分に満たされていないのが現状である。

40

【0015】

一般にポリイミド骨格中へのフッ素置換基を導入すると分子間相互作用が弱まり、低熱膨張化の要因であるイミド化時の自発的分子配向が妨害される傾向がある。更に過剰なフッ素化はコスト面でも不利である。例えばフッ素化酸二無水物、2,2-ビス(3,4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物とフッ素化ジアミン、2,2'-ビ

50

ス(トリフルオロメチル)ベンジジンから得られる全フッ素化ポリイミド膜は前述のように極めて低誘電率を示すが、線熱膨張係数は64 ppm/Kと非常に高く、低熱膨張特性を満足しない(例えば、非特許文献4参照)。

【0016】

また脂環式構造単位の導入もしばしばポリイミド主鎖骨格の直線性および剛直性を低下させ、線熱膨張係数の増大を引き起こすという問題がある。例えば4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)のような屈曲性の高い脂環式ジアミンを用いた場合、各種酸二無水物と容易に重合が進行し、高重合度のポリイミド前駆体を生成するが、閉環反応により得られるポリイミド膜は低熱膨張特性を示さない。

【0017】

1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルアミン)から得られるポリイミド膜は前述のように低誘電率を示すが、線熱膨張係数は70 ppm/Kと非常に高く、低熱膨張特性を示さない。

【0018】

一方、低熱膨張特性発現を目論み、上記屈曲性脂環式ジアミンの代わりに剛直な脂環式ジアミン、トランス-1,4-シクロヘキサジジアミンを用いると、ポリイミド前駆体の重合時に強固な塩形成が起り、しばしば重合反応が進行しないという問題が生じる。

【0019】

例えば、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と、トランス-1,4-シクロヘキサジジアミンから成るポリイミドは剛直で比較的直線状の骨格を有するため、低誘電率に加えて低熱膨張特性の発現が期待される。しかしながら実際には上記の理由によりポリイミド前駆体を製造することは困難である。

【0020】

これに対して、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンとのポリイミド前駆体重合反応では、上記のような塩形成は全く起こらず、容易に高分子量体を得ることができる。更に、そのポリイミド膜は低誘電率(2.66)、低熱膨張係数(21 ppm/K)および高ガラス転移温度(356)を同時に満たし(例えば、非特許文献4参照)、本発明に係るポリイミド膜の要求特性を満足する絶縁材料として最適である。

【0021】

近年、ポリイミド膜の微細パターン形成工程を大幅に短縮する、感光性ポリイミド(あるいはその前駆体)の研究開発が活発に行われているが、低誘電率・低熱膨張・高ガラス転移温度を併せ持つ上記ポリイミド系に対して更に感光性も付与できれば、上記産業分野において極めて有益な材料を提供することができる。

【0022】

最近では環境への配慮から、有機溶媒で現像を行うネガ型に比べ、アルカリ現像のポジ型感光性ポリイミド前駆体の重要性が高まりつつある。

【0023】

ポリイミドではないが、ある特定のポリベンゾオキサゾール系では、微細なポジ型パターンを形成する技術はすでに確立しており、工業化されている。この技術では、フェノール性ヒドロキシ基の存在により、強アルカリ水溶液に可溶性ポリベンゾオキサゾール前駆体膜中に、溶解抑制剤としてジアゾナフトキノ系感光剤を分散させることで、アルカリに不溶になる。次にフォトマスクを介して紫外線を照射すると露光部におけるジアゾナフトキノ系感光剤が光反応によりアルカリ可溶性インデンカルボン酸に変化し、露光部のみアルカリ水溶液に可溶となり、ポジ型パターン形成が可能となる。

【0024】

ポリベンゾオキサゾールはポリイミドと同様に高い耐熱性を有するが、重合工程がポリイミドよりは煩雑なこと、入手可能なビス(o-アミノフェノール)モノマーが限られているため骨格構造の改質がポリイミドほど自由ではないこと、低熱膨張特性を有するポリベンゾオキサゾールが未開発であること等の理由から、近年ポジ型感光性ポリイミド(あ

10

20

30

40

50

るいはその前駆体)の研究開発が活発に行われている。

【0025】

該ポリイミド系においても、アルカリに可溶性ポリイミド前駆体(ポリアミド酸)を用いればポジ型微細パターンを形成することは原理的に可能である。しかしながら、ポリアミド酸は、半導体レジスト用アルカリ現像液として一般に用いられるテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対して溶解度が高すぎるため、溶解抑制剤の添加効果が不十分であり、多くの場合鮮明なパターン形成が困難である。これはポリアミド酸中のカルボキシ基が、ポリベンゾオキサゾール前駆体中のフェノール性ヒドロキシ基よりはるかにイオン解離しやすい(pKa値が低い)ことによる。このため、ポリアミド酸の構造になんらかの化学修飾を施し、アルカリ水溶液に対する溶解性を制御する必要がある。

10

【0026】

該ポリイミド系の前駆体であるポリアミド酸膜中に溶解抑制剤を10~40重量%の濃度で分散して露光後、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(0.1~2.38重量%)で現像を試みたが、パターン形成は困難であった。これは該ポリアミド酸のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解度が高すぎるためである。

【0027】

ポリアミド酸の溶解度制御の他に重要な点として、ポリアミド酸膜の透明性が挙げられる。高圧水銀灯のi線(365nm)で露光する場合、この波長における膜の透過率が十分高くないとポリアミド酸自身に照射光が遮蔽されて感光剤に光が到達しにくいため、露光に長時間を要したり、極端な場合は感光剤の光反応が妨害されて、パターン形成不能になる。

20

【0028】

前述のように3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とp-フェニレンジアミンからなるポリイミド膜は低熱膨張ポリイミドとしてよく知られているが、その前駆体であるポリアミド酸膜のi線における透過率は事実上0%であり、光パターン形成は困難である。これはポリアミド酸膜自身によって照射光が遮蔽されたためである。

【非特許文献1】「ポリマー(Polymer)」, 28巻, 1987年, p. 2282 - 2288

【非特許文献2】「マクロモレキュール(Macromolecules)」, 29巻, 1996年, p. 7897 - 7909

30

【非特許文献3】「マクロモレキュール(Macromolecules)」, 24巻, 1991年, p. 5001 - 5005

【非特許文献4】「ハイパフォーマンスポリマー(High Performance Polymers)」, 15巻, 2003年, p. 47 - 64

【非特許文献5】「マクロモレキュール(Macromolecules)」, 32巻, 1999年, p. 4933 - 4939

【非特許文献6】「リアクティブアンドファンクショナルポリマー(Reactive and Functional Polymers)」, 30巻, 1996年, p. 61 - 69

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

40

【0029】

本発明は、高透明性を有するポリ(アミド酸-イミド)共重合体と感光剤から得られる感光性樹脂組成物、ポリイミド膜、及び実用上有益なポリイミド膜微細パターンの製造方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0030】

以上の問題に鑑み、本発明者らは、鋭意研究を積み重ねた結果、本発明は完成されたものであり、その要旨は下記のとおりである。

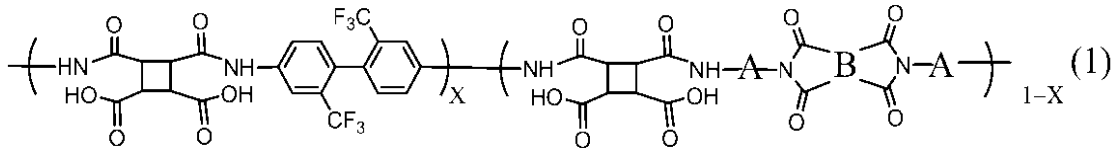
【0031】

1. 式(1)で表され、かつ固有粘度(0.5重量%のN,Nジメチルアセトアミド

50

溶液中、30) が 0.1 dL/g 以上であるポリ(アミド酸-イミド)共重合体と、ジアゾナフトキノン系感光剤を含有することを特徴とする感光性樹脂組成物。

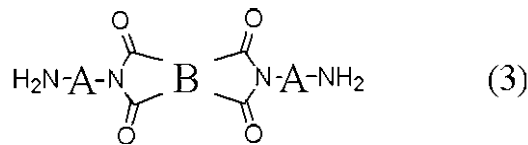
【化1】



(式中、Aは二価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Bは四価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Xは0.1~0.95の範囲である。)

2. 前記ポリ(アミド酸-イミド)共重合体が、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸無水物と、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと、下記の式(3)で表わされるイミド基含有ジアミンと、を縮重合反応させて得られるポリ(アミド酸-イミド)共重合体である上記1に記載の感光性樹脂組成物。

【化2】



(式中、Aは二価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Bは四価の芳香族基あるいは脂肪族基を表す。)

3. 前記イミド基含有ジアミンが、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物もしくは2,2'-ビス(3,4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物と、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと、の反応物である上記2に記載の感光性樹脂組成物。

4. 上記1~3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の膜を、露光・アルカリ現像後、加熱あるいは脱水環化試薬を用いて環化反応させて得られるポリ(イミド-イミド)共重合体膜。

5. 2.7よりも低い誘電率、35 ppm/Kよりも低い線熱膨張係数、及び300以上のガラス転移温度を有する上記4に記載のポリ(イミド-イミド)共重合体膜。

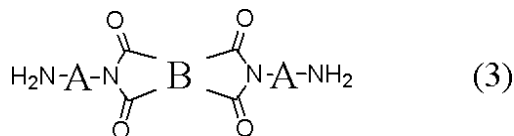
6. 上記1~3のいずれかに記載の感光性樹脂組成物の膜を、露光・アルカリ現像後、加熱あるいは脱水環化試薬を用いることを特徴とするポリイミド膜の微細パターンの製造方法。

【0033】

本発明に係るポリ(アミド酸-イミド)共重合体は、テトラカルボン酸二無水物成分として1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物を使用し、ジアミン成分として2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと一般式(3)で表されるイミド基含有ジアミンを使用し、これらを重合することにより得られる。

【0034】

【化2】



【0035】

(式中、Aは二価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Bは四価の芳香族基あるいは脂肪族基を表す。)

式(3)で表されるイミド基含有ジアミンはテトラカルボン酸二無水物と過剰量のジアミンとをN-メチル-2-ピロリドンやm-クレゾール等の溶媒中で、窒素雰囲気中、150~200 で加熱還流して容易に得られる。

【0036】

10

20

30

40

50

本発明に係るポリ(アミド酸-イミド)膜の着色を抑えるという観点から、式(3)中、AおよびBのうち少なくとも一方は脂肪族構造単位であることが好ましい。これにより着色の原因となる分子内および分子間電荷移動相互作用を妨害することができる。

【0037】

式(3)で表されるイミド基含有ジアミン合成の際、2,2-ビス(3,4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物を用いることも、得られるポリ(アミド酸-イミド)膜の着色抑制に有効である。これは2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデン基の存在により、イミド基含有ジアミンの分子内共役が切断されるためである。

【0038】

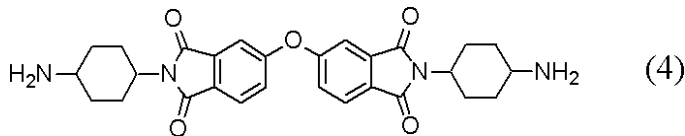
しかしながら式(3)で表されるイミド基含有ジアミンが2,2-ヘキサフルオロイソプロピリデンのような屈曲結合やメタ結合のような折れ曲がり部位を含む場合、得られるポリイミド鎖の直線性が低下して、ポリイミド膜の熱膨張係数が著しく増加する恐れがあるため、ポリ(アミド酸-イミド)共重合体重合の際イミド基含有ジアミンを過剰に使用するべきではない。

【0039】

以上の観点から使用可能なイミド基含有ジアミンは、特に限定されないが、以下に示す

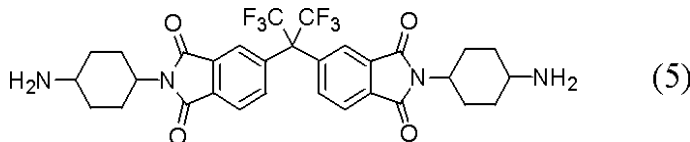
【0040】

【化3】



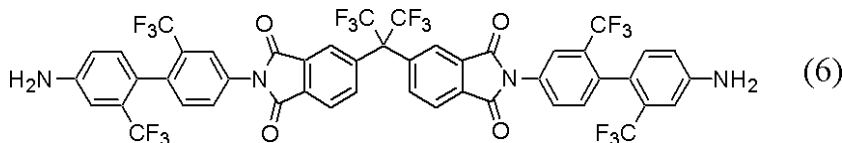
【0041】

【化4】



【0042】

【化5】

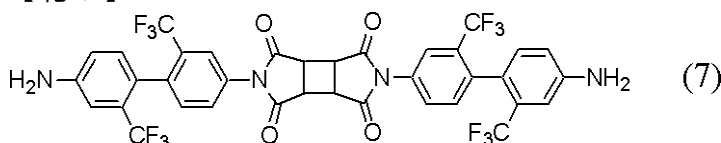


【0043】

が挙げられ、より好ましくは、

【0044】

【化6】



【0045】

が例として挙げられる。

【0046】

式(3)で表されるイミド基含有ジアミンをピロメリット酸二無水物とトランス-1,4-ジアミノシクロヘキサンから、あるいは1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物とトランス-1,4-ジアミノシクロヘキサンから合成することは、極めて強固な塩が形成するため困難である。

10

20

30

40

50

【0047】

式(1)で表されるポリ(アミド酸-イミド)共重合体を製造するための重合(以下、単に、重合ともいう。)において、上記イミド基含有ジアミンを過剰に使用すると、ポリ(アミド酸-イミド)共重合体の溶解度が著しく低下して、重合後あるいは極端な場合、重合中にゲル化が起り、重合の進行が妨害される恐れがある。そのため、式(1)中、Xが0.5~0.95の範囲内で重合することが好ましい。

【0048】

上記の方法によりポリ(アミド酸-イミド)共重合体を重合する代わりに、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンからなるポリアミド酸溶液を単に加熱するかあるいは脱水環化試薬を添加して部分的にイミド化せしめる方法も原理的には考えられる。しかし本発明に係る剛直な骨格を要するポリイミド系では、ポリアミド酸溶液を熱的または化学的に部分イミド化しようとする、たちまちゲル化してしまうため、この方法は適用不可である。これは部分イミド化により、ポリマー固有の溶解度が低下することの他に、イミド化反応副生成物である水が溶液中に発生して、溶媒の溶解力が著しく低下するためである。

【0049】

更に、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物と2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンからなるポリアミド酸溶液にジアゾナフトキノン系感光剤を溶解し、60で乾燥して得られた膜を、単に加熱して部分的にイミド化を施す方法も不可である。これは後述のように、ジアゾナフトキノン系感光剤が熱分解し始める100では、ポリアミド酸の熱イミド化は殆ど起らないためである。

【発明の効果】

【0050】

本発明による効果は、高透明性を有するポリ(アミド-イミド)共重合体と感光材からなる樹脂組成物を用いることで、アルカリ現像可能で、かつその硬化膜が低誘電率、低熱膨張係数、高ガラス転移温度を有する微細パターンが得られ、半導体素子の保護膜や集積回路の層間絶縁膜など様々な電子デバイスに利用可能である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0051】

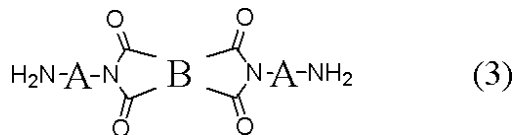
以下に本発明を詳細に説明する。

【0052】

式(3)

【0053】

【化7】



【0054】

(式中、Aは二価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Bは四価の芳香族基あるいは脂肪族基を表す。)

で表されるイミド基含有ジアミンの合成は以下のように行う。まずジアミンをN-メチル-2-ピロリドンやm-クレゾール等に溶解させ、この溶液に1/4~1/2倍モルのテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、窒素バブリングしながら150~200で30分~数時間加熱還流することで容易に目的物を得ることができる。

【0055】

この反応溶液に含まれる過剰のジアミンは、これを溶解し、生成物は溶解しない溶媒で洗浄することで容易に除去することができ、その後十分乾燥するだけで重合に供することができるイミド基含有ジアミンが得られるが、より純度を上げるためにより好ましくは適当な溶媒を用いて再結晶し、50~120で真空乾燥する。

【0056】

ポリ(アミド酸-イミド)共重合体の重合は以下のように行う。まずジアミン成分である、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと上記イミド基含有ジアミンを重合溶媒に溶解し、これに1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に添加し、メカニカルスターラーを用い、室温で1~24時間攪拌する。この際、モノマー濃度は5~30重量%、好ましくは10~20重量%である。このモノマー濃度範囲で重合を行うことにより均一で高重合度のポリ(アミド酸-イミド)共重合体溶液を得ることができる。

【0057】

モノマー濃度が高いほど高重合度のポリ(アミド酸-イミド)共重合体を得られる傾向があるが、上記の上限濃度以上で重合を行うと、反応溶液がゲル化する傾向が高くなるため、あまり好ましくない。

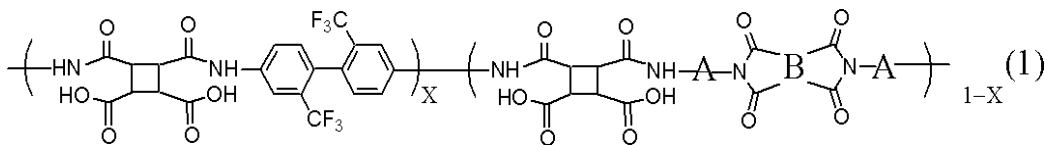
10

【0058】

重合の際、ジアミン成分中のイミド基含有ジアミンの割合を制御することで、得られるポリ(アミド酸-イミド)共重合体のアルカリ水溶液に対する溶解度を制御することが可能である。しかしながら、溶解度を抑制しようとする目論み、イミド基含有ジアミンを過剰に使用ことは、重合時にゲル化が起りやすくなるため避けるべきである。好ましくは式(1)中、

【0059】

【化8】



20

【0060】

(式中、Aは二価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Bは四価の芳香族基あるいは脂肪族基を表し、Xは0.1~0.95の範囲である。)

Xが0.5~0.95の範囲内で重合される。

【0061】

重合溶媒としてはN,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジエチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1,2-ジメトキシエタン-ビス(2-メトキシエチル)エーテル、テトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、ピコリン、ピリジン、アセトン、クロロホルム、トルエン、キシレン等の非プロトン性溶媒および、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、o-クロロフェノール、m-クロロフェノール、p-クロロフェノール等のプロトン性溶媒が使用可能である。またこれらの溶媒は単独でも、2種類以上混合して用いてもよい。

30

【0062】

本発明に係るポリ(アミド酸-イミド)共重合体の重合反応性、膜の透明性、ならびにポリイミドの要求特性を著しく損なわない範囲で2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン以外に使用可能な芳香族ジアミンとしては特に限定されないが、p-フェニレンジアミン、m-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、2,4-ジアミノキシレン、2,4-ジアミノデュレン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-メチレンビス(2-メチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2-エチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルアニリン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルアニリン)、4,4'-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、3,3'-ジアミノジフェニルエーテル、2,4'-ジアミノジフェニルエーテル、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,

40

50

3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノベンズアニリド、ベンジジン、3,3'-ジヒドロキシベンジジン、3,3'-ジメトキシベンジジン、o-トリジン、m-トリジン、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、1,3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、4,4'-ビス(4-アミノフェノキシ)ピフェニル、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、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-(4-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-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、p-ターフェニレンジアミン等が例として挙げられる。またこれらを2種類以上併用することもできる。

10

【0063】

また、ポリイミドの要求特性を著しく損なわない範囲で使用可能な脂肪族ジアミンとしては特に限定されないが、トランス-1,4-ジアミノシクロヘキサン、シス-1,4-ジアミノシクロヘキサン、1,4-ジアミノシクロヘキサン(トランス/シス混合物)、1,3-ジアミノシクロヘキサン、イソホロンジアミン、1,4-シクロヘキサビス(メチルアミン)、2,5-ビス(アミノメチル)ピシクロ〔2.2.1〕ヘプタン、2,6-ビス(アミノメチル)ピシクロ〔2.2.1〕ヘプタン、3,8-ビス(アミノメチル)トリシクロ〔5.2.1.0〕デカン、1,3-ジアミノアダマンタン、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(2-メチルシクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2-エチルシクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジメチルシクロヘキシルアミン)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジエチルシクロヘキシルアミン)、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、2,2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)ヘキサフルオロプロパン、1,3-プロパンジアミン、1,4-テトラメチレンジアミン、1,5-ペンタメチレンジアミン、1,6-ヘキサメチレンジアミン、1,7-ヘプタメチレンジアミン、1,8-オクタメチレンジアミン、1,9-ノナメチレンジアミン等が挙げられる。またこれらを2種類以上併用することもできる。

20

【0064】

本発明に係るポリ(アミド酸-イミド)共重合体の重合反応性、膜の透明性、ならびにポリイミドの要求特性を著しく損なわない範囲で、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物以外の酸二無水物成分を部分的に使用しても差し支えない。共重合酸二無水物としては特に限定されないが、ピロメリット酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物、3,3',4,4'-ピフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、2,2'-ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物、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等が挙げられる。共重合成分としてこれらを単独あるいは2種類以上用いてもよい。

30

【0065】

式(1)中、1-Xで表されるイミド基含有率が0.3以下では、ポリ(アミド酸-イミド)共重合体重合時に溶解促進剤としてしばしば用いられるリチウムプロマイドやリチウムクロライドの如き金属塩類を添加する必要がない。一方、イミド基含有率が0.3以上では重合時にゲル化が起りやすくなるが、上記金属塩類を1~2重量%程度添加することで、ゲル化防止効果が見られる。このように重合時に添加された金属塩類は、重合溶液を大量の水中に滴下・洗浄することで容易に除去することができ、沈澱したポリ(アミド酸-イミド)共重合体を濾別・乾燥後、塩類を含まないN,N-ジメチルアセトアミド等に再溶解しても、もはやゲル化は起らず、室温で高い貯蔵安定性を示す。

40

【0066】

得られたポリ(アミド酸-イミド)共重合体の有機溶媒溶液にジアゾナフトキノン系感

50

光剤をポリマーに対して10～40重量%、好ましくは20～30重量%になるように添加・溶解し、これをスピンコーターあるいはパーコーターを用いて銅、シリコンあるいはガラス等の基板上に塗布、遮光下40～100℃で0.1～3時間温風乾燥して、膜厚1～5μmの感光性ポリ(アミド酸-イミド)共重合体膜を得ることができる。

【0067】

上記製膜工程は100℃以下で行うことが好ましい。この温度以上ではジアゾナフトキノン系感光剤が熱分解し始める恐れがある。

【0068】

上記塗膜中に含まれる残留溶媒を除去するために、80～100℃で1～30分間ブリベイクしてもよいが、塗膜を1～5分間水中に浸漬することも効果的である。残留溶媒は現像時の膜の膨潤やパターンの崩れを招く恐れがあり、鮮明なパターンを得るためには十分除去しておくことが好ましい。

10

【0069】

上記感光性ポリ(アミド酸-イミド)共重合体膜にフォトマスクを介して高圧水銀灯のi線を室温で10秒～1時間照射し、0.05～10重量%、好ましくは0.1～5重量%のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液を用いて室温で10秒～10分間現像し、更に純水でリンスすることにより鮮明なポジ型パターンを得ることができる。

【0070】

基板上に形成されたポリ(アミド酸-イミド)共重合体の微細パターンを空气中、窒素等の不活性ガス雰囲気中あるいは真空中、200～430℃、好ましくは250～400℃の温度で熱処理することで鮮明なポリイミド膜のパターンが得られる。

20

【0071】

イミド化は脱水環化試薬を用いて化学的に行うこともできる。即ちピリジンあるいはトリエチルアミンの如き塩基性触媒を含む無水酢酸中に、基板上に形成されたポリ(アミド酸-イミド)共重合体膜を室温で1分～数時間浸漬する方法によってもポリイミド膜を得ることができる。

【0072】

得られたポリイミド膜中には必要に応じて酸化安定剤、末端封止剤、フィラー、シランカップリング剤、感光剤、光重合開始剤および増感剤等の添加物が混合されていても差し支えない。

30

【実施例】

【0073】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、これに限定されるものではない。尚、各例における分析値は以下の方法により求めた。

<固有粘度>

0.5重量%のポリイミド前駆体溶液を、オストワルド粘度計を用いて30℃で測定した。

<ガラス転移温度>

動的粘弾性測定により、周波数0.1Hz、昇温速度5℃/分における損失ピークから求めた。

40

<5%重量減少温度>

ポリイミド膜の熱重量変化を測定し、重量が5%減少した温度を求めた。

<線熱膨張係数>

熱機械分析により、荷重0.5g/膜厚1μm、昇温速度5℃/分における試験片の伸びより、100～200℃の範囲での平均値として線熱膨張係数を求めた。

<カットオフ波長(透明性)>

分光光度計により200nmから900nmの可視・紫外線透過率を測定した。透過率が0.5%以下となる波長(カットオフ波長)を透明性の指標とした。カットオフ波長が短い程、透明性が良好であることを意味する。

<複屈折>

50

ポリイミド膜に平行な方向 (n_{in}) と垂直な方向 (n_{out}) の屈折率をアッペ屈折計 (ナトリウムランプ使用、波長 589 nm) で測定し、これらの屈折率の差から複屈折 ($n = n_{in} - n_{out}$) を求めた。

< 誘電率 >

ポリイミド膜の平均屈折率 [$n_{av} = (2n_{in} + n_{out}) / 3$] に基づいて、次式により 1 MHz における誘電率 () を算出した。 $\epsilon = 1.1 \times n_{av}^2$

(実施例 1)

イミド基含有ジアミンの合成

よく乾燥した攪拌機付三口フラスコ中、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン 22 mmol (7.045 g) を N-ピコリン 1 mL 含有する m-クレゾール 28 mL に 60 °C で溶解させ、これに 120 °C で 12 時間真空乾燥済みの 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物粉末 10 mmol (1.961 g) を攪拌下 60 °C で 10 ~ 15 分かけて徐々に加えた。この反応溶液を窒素雰囲気中 120 °C まで昇温して 1 時間攪拌し、均一な溶液を得た。更に 190 °C で 2 時間還流すると白色の沈澱が生じた。反応溶液を大量のジエチルエーテル/ヘキサン混合溶媒中に滴下し、沈殿物を濾別し、60 °C で 12 時間真空乾燥して、白色粉末を得た。赤外吸収スペクトル (図 1) より目的のイミド基含有ジアミンが得られたことが確認された。

(実施例 2)

よく乾燥した攪拌機付三口フラスコ中、2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン 22 mmol (7.045 g) を N, N-ジメチルアセトアミド 28 mL に室温で溶解させ、2, 2'-ビス(3, 4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン酸二無水物粉末 10 mmol (4.442 g) を攪拌下徐々に添加した。室温で 1 時間攪拌し、均一な溶液を得た。更に窒素中 170 °C で 3 時間還流し、均一な溶液を得た。この反応溶液を 2 L の水中に徐々に滴下して沈殿物を濾別し、メタノールで洗浄後、50 °C で 12 時間真空乾燥して、淡黄色粉末を得た。赤外吸収スペクトルより目的のイミド基含有ジアミンが得られたことが確認された。

(実施例 3)

ポリ(アミド酸-イミド)共重合体の重合およびポリイミド膜特性の評価

よく乾燥した攪拌機付密閉反応容器中に 2, 2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン 20 mmol (6.405 g) をおよび実施例 1 に記載のイミド基含有ジアミン 10 mmol (8.005 g) 入れ、モレキュラーシーブス 4A で十分に脱水した N, N-ジメチルアセトアミド 87 mL に溶解した後、120 °C で 12 時間真空乾燥済みの 1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物粉末 30 mmol (5.883 g) を徐々に加えた。室温で 24 時間攪拌し透明、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。このポリイミド前駆体溶液は室温および -20 °C で一ヶ月間放置しても沈澱、ゲル化は全く起こらず、極めて高い溶液貯蔵安定性を示した。N, N-ジメチルアセトアミド中、30 °C で測定したポリ(アミド酸-イミド)共重合体の固有粘度は 1.84 dL/g であった。この重合溶液をガラス基板に塗布し、60 °C、2 時間で乾燥して膜厚 20 μm の透明で韌性のあるポリ(アミド酸-イミド)共重合体を得た。カットオフ波長は 299 nm、高圧水銀灯の i 線の波長 (365 nm) での透過率は 88% と、極めて高い透明性が示された。ポリ(アミド酸-イミド)共重合体膜を基板上で真空中 330 °C で 2 時間、熱イミド化を行い、膜厚 20 μm の透明で韌性のあるポリイミド膜を得た。ポリイミド膜の物性は以下の通りである。平均屈折率から見積もられた誘電率は 2.65 と極めて低誘電率であった。また熱機械分析により測定された線熱膨張係数は 28 ppm/K と、比較的熱膨張であった。これは複屈折値 ($n = 0.04$) から判断して、実際にポリイミド鎖がある程度面内配向している事実に起因している。動的粘弾性測定から得られたガラス転移点は 340 °C であった。このように本ポリイミド膜は低誘電率・低熱膨張・高ガラス転移温度を満足している。ガラス転移温度以上での貯蔵弾性率の低下は非常に小さく、熱可塑性は殆どないことがわかった。5% 重量減少温度は窒素中で 459 °C、空気中で 450 °C であり、十分高い熱安定性を示した。得られたポリ(アミド酸-イミド)共重合体膜およびポ

10

20

30

40

50

リイミド膜の赤外線吸収スペクトル（透過モード）を図2、図3にそれぞれ示す。更に、ガラス基板上に形成された該ポリ（アミド酸 - イミド）共重合体膜を脱水環化試薬（無水酢酸 / ピリジン混合液体，体積比7 / 3）中に12時間浸漬することで、化学イミド化を行い、更に370℃で1時間熱処理した。得られたポリイミド膜の線熱膨張係数は熱イミド化した場合よりもはるかに低い3.6 ppm / Kであり、シリコン基板の線熱膨張係数に匹敵するほど低い値であった。この結果は非常に高い複屈折値（ $n = 0.09$ ）即ち、高度な面内配向とよく対応している。その他の物性は熱イミド化によって得られたポリイミド膜と殆ど同じであった。

（実施例4）

よく乾燥した攪拌機付密閉反応容器中に2, 2'-ビス（トリフルオロメチル）ベンジジン24mmol（7.686g）をおよび実施例2に記載のイミド基含有ジアミン3mmol（3.146g）入れ、モレキュラーシーブス4Aで十分に脱水したN, N-ジメチルアセトアミド70mLに溶解した後、120℃で12時間真空乾燥済みの1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物粉末27mmol（5.295g）を徐々に加えた。室温で24時間攪拌し透明、均一で粘稠なポリイミド前駆体溶液を得た。このポリイミド前駆体溶液は室温および-20℃で一ヶ月間放置しても沈澱、ゲル化は全く起こらず、極めて高い溶液貯蔵安定性を示した。N, N-ジメチルアセトアミド中、30℃で測定したポリ（アミド酸 - イミド）共重合体の固有粘度は1.35 dL / gであった。この重合溶液をガラス基板に塗布し、60℃、2時間で乾燥して膜厚30μmの透明で韌性のあるポリ（アミド酸 - イミド）共重合体を得た。カットオフ波長は315nm、高圧水銀灯のi線の波長（365nm）での透過率は74%と、比較的高い透明性が示された。ポリ（アミド酸 - イミド）共重合体膜を基板上で真空中330℃で2時間、熱イミド化を行い、膜厚20μmの透明で韌性のあるポリイミド膜を得た。ポリイミド膜の物性は以下の通りである。平均屈折率から見積もられた誘電率は2.63と極めて低誘電率であった。また熱機械分析により測定された線熱膨張係数は35 ppm / Kと、比較的低熱膨張であった。これは複屈折値（ $n = 0.037$ ）から判断して、実際にポリイミド鎖がある程度面内配向している事実に起因している。動的粘弾性測定から得られたガラス転移点は349℃であった。このように本ポリイミド膜は低誘電率・低熱膨張・高ガラス転移温度を満足している。ガラス転移温度以上での貯蔵弾性率の低下は非常に小さく、熱可塑性は殆どないことがわかった。

（実施例5）

ポジ型パターン形成

実施例3のポリ（アミド酸 - イミド）共重合体のN, N-ジメチルアセトアミド溶液に、ジアゾナフトキノン系感光剤として2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸とのモノ～トリエステルを、ポリ（アミド酸 - イミド）共重合体の実量に対して30重量%になるように添加し、溶解させた。これをシランカップリング剤で表面処理したガラス基板上に塗布し、60℃で2時間、熱風乾燥器中で乾燥させて膜厚4～5μmの感光性フィルムを得た。これを80℃で10分間プリバイク、更に水中に2分間浸漬後、60℃で数分乾燥した。次にフォトマスクを介し、落射式高圧水銀ランプのi線を干渉フィルターを通して5～10分間照射した。照射光強度はおよそ3mW / cm²である。これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド0.1重量%水溶液にて20℃で1～6分間現像を行い、水でリンス後、60℃で数分乾燥した。330℃で2時間熱イミド化を行い、線幅20μmの鮮明なパターンが得られた。感度曲線より、感度660mJ / cm²、値は1.44であった。

（実施例6）

実施例4のポリ（アミド酸 - イミド）共重合体のN, N-ジメチルアセトアミド溶液に、ジアゾナフトキノン系感光剤として2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンと1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-5-スルホン酸とのモノ～トリエステルを、ポリ（アミド酸 - イミド）共重合体の実量に対して20重量%になるように添加し、溶解させた。これをシランカップリング剤で表面処理したガラス基板上に塗布し、60℃で2時間、熱

10

20

30

40

50

風乾燥器中で乾燥させて膜厚 4 ~ 5 μm の感光性フィルムを得た。これを 80 で 10 分間プリベイク、更に水中に 2 分間浸漬後、60 で数分乾燥した。次にフォトマスクを介し、落射式高圧水銀ランプの i 線を干渉フィルターを通して 5 ~ 10 分間照射した。照射光強度はおよそ 3 mW / cm^2 である。これをテトラメチルアンモニウムヒドロキシド 1 ~ 2 重量 % 水溶液にて 20 で 1 ~ 5 分間現像を行い、水でリンス後、60 で数分乾燥した。330 で 2 時間熱イミド化を行い、線幅 20 μm の鮮明なパターンが得られた。(比較例 1)

実施例 3 に記載と同様な方法で、2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジジンと 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物より固有粘度 1.56 dL / g のポリアミド酸を重合した。実施例 5 に記載した方法に従い、感光剤含有ポリアミド酸膜を作製し、露光後、現像を試みたが、露光部と未露光部との溶解度差が殆ど見られず、膜全体が溶解してパターン形成不能であった。これはこのポリアミド酸のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解度が高すぎたためである。

10

(比較例 2)

実施例 4 のポリ(アミド酸 - イミド)共重合体に対応するポリアミド酸を以下のように重合した。2, 2' - ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン 30 mmol (9.607 g) を DMAc 70 mL に溶解し、これに 1, 2, 3, 4 - シクロブタンテトラカルボン酸二無水物粉末 27 mmol (5.295 g) および 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酸二無水物粉末 3 mmol (1.333 g) を徐々に加えて室塩で 24 時間攪拌し、固有粘度 1.85 dL / g のポリアミド酸を得た。実施例 6 に記載した方法に従い、感光剤含有ポリアミド酸膜を作製し、露光後、現像を試みたが、露光部と未露光部との溶解度差が殆ど見られず、膜全体が溶解してパターン形成不能であった。これはこのポリアミド酸のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に対する溶解度が高すぎたためである。

20

【産業上の利用可能性】

【0074】

本発明の高透明性を有するポリ(アミド - イミド)共重合体と感光材からなる樹脂組成物は、アルカリ現像可能で、かつその硬化膜が低誘電率、低熱膨張係数、高ガラス転移温度を有する微細パターンが得られることから、半導体素子の保護膜や集積回路の層間絶縁膜用途に特に有用である。

30

【図面の簡単な説明】

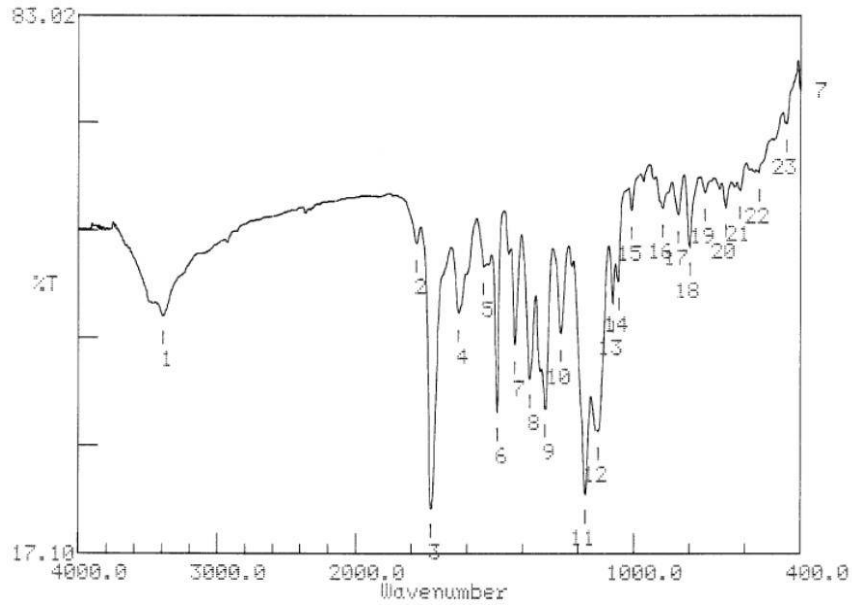
【0075】

【図 1】図 1 は実施例 1 に記載のイミド基含有ジアミンの赤外線吸収スペクトルである。

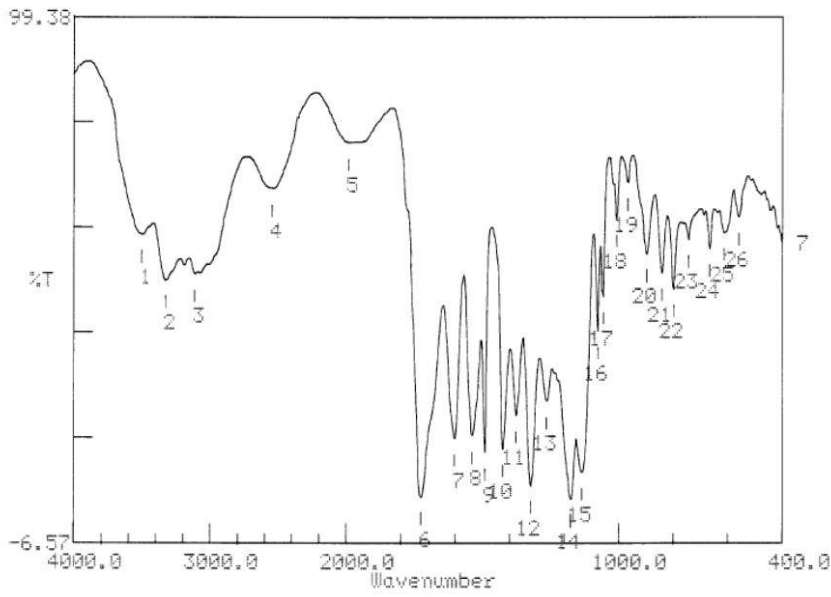
【図 2】図 2 は実施例 2 に記載のポリ(アミド酸 - イミド)共重合体膜の赤外線吸収スペクトルである。

【図 3】図 3 は実施例 2 に記載のポリイミド膜の赤外線吸収スペクトルである。

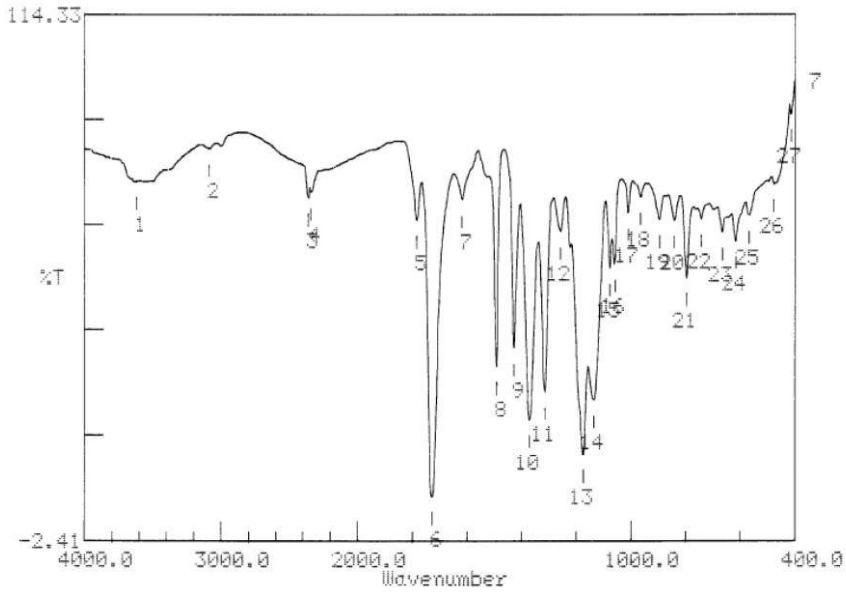
【 図 1 】



【 図 2 】



【 図 3 】



フロントページの続き

(72)発明者 仁平 貴康

千葉県船橋市坪井町7-2-2番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内

審査官 村上 騎見高

(56)参考文献 特開平09-185064(JP,A)
特開2002-167433(JP,A)
特開平04-013724(JP,A)
特開2001-215695(JP,A)
特開昭62-108862(JP,A)
特開2001-343747(JP,A)
国際公開第03/029899(WO,A1)
特開平11-060732(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

IPC C08G 73/10、 G03F 7/023、
G03F 7/037