(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3921734号
(P3921734)
(45)発行日　平成19年5月30日(2007.5.30)　(24)登録日　平成19年3月2日(2007.3.2)

(51)Int.Cl.		F I		
G03F 7/038	(2006.01)	G03F	7/038	504
C08L 79/08	(2006.01)	C08L	79/08	A
G03F 7/075	(2006.01)	G03F	7/075	511

請求項の数 8　(全 14 頁)

(21)出願番号　特願平9-123892
(22)出願日　平成9年5月14日(1997.5.14)
(65)公開番号　特開平10-312059
(43)公開日　平成10年11月24日(1998.11.24)
審査請求日　平成16年5月7日(2004.5.7)

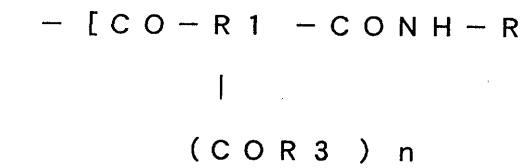
(73)特許権者　000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町２丁目１番１号
(72)発明者　富川　真佐夫
滋賀県大津市園山１丁目１番１号　東レ株式会社滋賀事業場内

審査官　菅野　芳男

(56)参考文献　特開平０９－１１５９００（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－１７９１１１（ＪＰ，Ａ）
特開平０９－０４０８８６（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－３３７６５２（ＪＰ，Ａ）
特開平０７－２０７０２６（ＪＰ，Ａ）
特開昭６３－０２７８２８（ＪＰ，Ａ）
最終頁に続く

(54)【発明の名称】高解像度感光性ポリイミド前駆体組成物

(57)【特許請求の範囲】
【請求項１】
（ａ）一般式（１）で表される構造単位を主成分とするポリマーと、
【化１】

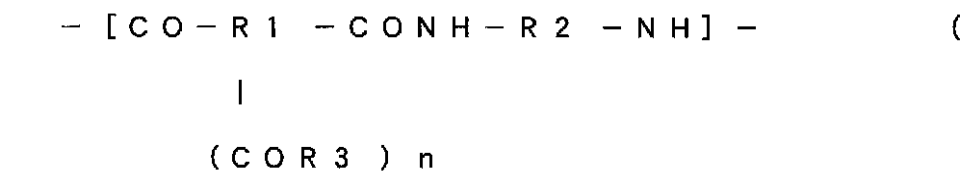


（１）

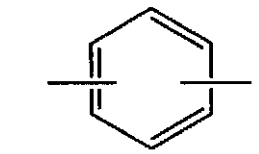
（Ｒ１は少なくとも２個以上の炭素原子を有する３価または４価の有機基、Ｒ２は少なくとも２個以上の炭素原子を有する２価の有機基、Ｒ３は－ＯＲ４、－ＮＨＲ４、－Ｏ－Ｎ＋Ｒ４Ｒ５Ｒ６Ｒ７、ただしＲ４は少なくとも１個のエチレン性不飽和結合を有する基、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ７は水素、または炭素数１から１０までの炭化水素基を表す。ｎは１または２である。）
（ｂ）増感剤
を含有するコントラスト比１１００以上２０００以下であることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体組成物。
【請求項２】

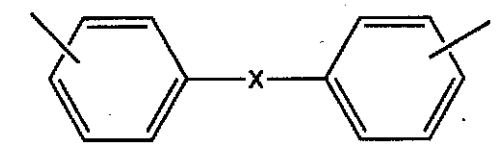
該コントラスト比が１２００以上１５００以下である請求項１記載の感光性ポリイミド前駆体組成物。
【請求項３】
Ｒ１および／またはＲ２が、それぞれ少なくとも２種類以上の有機基で構成される請求項１記載の感光性ポリイミド前駆体組成物。
【請求項４】
Ｒ２にシロキサン構造を有する脂肪族ジアミン化合物をＲ２成分の１から１０モル％含んでいる請求項１記載の感光性ポリイミド前駆体組成物。
【請求項５】
示差熱分析（ＤＳＣ）装置により検出されるガラス転移温度（Ｔｇ）が２５０℃～４００℃である請求項１記載の感光性ポリイミド前駆体組成物。
【請求項６】
示差熱分析（ＤＳＣ）装置により検出されるガラス転移温度が２７０℃～３５０℃である請求項１記載の感光性ポリイミド前駆体組成物。
【請求項７】
－ＣＯＲ３の５０モル％以上が、２－アクリロイルオキシエチルオキシカルボニル基、２－メタクロイルオキシエチルオキシカルボニル基、２－（１－アクリロイルオキシ）プロピルオキシカルボニル基、２－メタクリルアミノエチルオキシカルボニル基、３－メタクロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシカルボニル基、アクリルアミノメチルオキシカルボニル基から選ばれる基である請求項１記載の感光性ポリイミド前駆体組成物。
【請求項８】
－ＣＯＲ３の５０モル％以上が、メタクリロイルオキシエチル・トリメチルアンモニウム付加塩型カルボン酸残基、アクリロイルオキシエチル・ジメチルアンモニウム付加塩型カルボン酸残基、メタクリロイルオキシエチル・ジメチルアンモニウム付加塩型カルボン酸残基、ビニルピリジニウム付加塩型カルボン酸残基から選ばれる基である請求項１記載の感光性ポリイミド前駆体組成物。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、次世代の半導体プロセスにも適応できる優れた解像度を有する感光性ポリイミド前駆体組成物に関する。
【０００２】
【従来の技術】
露光した部分が現像により残るネガ型の感光性ポリイミド前駆体組成物としては次のものが知られていた。
（ａ）ポリアミド酸に化学線により２量化又は重合可能な炭素－炭素二重結合およびアミノ基又はその四級化塩を添加した組成物（例えば特公昭　５９－５２８２２公報）。
（ｂ）ポリアミド酸にアクリルアミド類を添加した組成物（例えば特開平　３－１７０５５５公報）。
（ｃ）炭素－炭素二重結合基を有するポリイミド前駆体と、特定のオキシム化合物と、増感剤を含有してなる組成物（例えば特開昭　６１－１１８４２３公報、特開昭６２－１８４０５６公報、特開昭６２－２７３２５９公報）。
【０００３】
かかるこれらの従来の先行技術は、ポリイミド前駆体の構造により解像度などが大きく変化することなどについての報告はなかった。
【０００４】
本発明は、多数の感光性ポリイミド前駆体組成物を合成し、そのポリイミド前駆体の構造により得られる感光性ポリイミド前駆体組成物の解像度が大きく変化することを見いだし、発明に至ったものである。
【０００５】

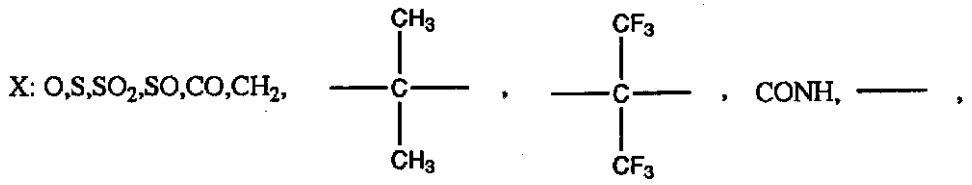
【発明が解決しようとする課題】
本発明は、かかる問題を解決せしめ、次世代のＬＳＩ製造プロセスにも対応できる解像度の優れた感光性ポリイミド前駆体組成物を提供することを目的とするものである。
【０００６】
【課題を解決するための手段】
かかる本発明の目的は、
（ａ）一般式（１）で表される構造単位を主成分とするポリマーと、
【化２】

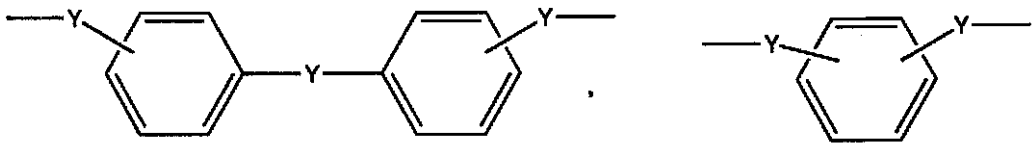


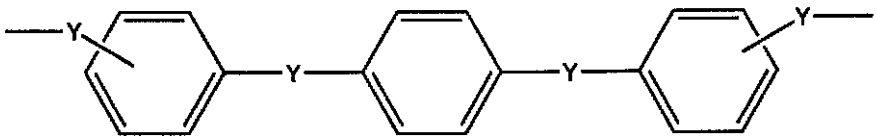
（Ｒ１は少なくとも２個以上の炭素原子を有する３価または４価の有機基、Ｒ２は、少なくとも２個以上の炭素原子を有する２価の有機基、Ｒ３は、－ＯＲ４、－ＮＨＲ４、－Ｏ-Ｎ+Ｒ４Ｒ５Ｒ６Ｒ７、ただし、Ｒ４は少なくとも１種のエチレン性不飽和結合を有する基、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ７は、水素、または、炭素数１から１０までの炭化水素基を表す。ｎは１または２である。）
（ｂ）増感剤
を含有するコントラスト比が１１００以上２０００以下であることを特徴とする感光性ポリイミド前駆体組成物、
とすることで達成される。
【０００７】
【発明の実施の形態】
本発明における一般式（１）で表される構造単位を主成分とするポリマーとは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環や、その他の環状構造を有するポリマー（以後、ポリイミド系ポリマーという）となり得るものである。
【０００８】
上記一般式（１）中、Ｒ１は酸２無水物の構造成分を表しており、この酸２無水物は芳香族環を含有し、かつ、炭素数６～３０の３価または４価の基が好ましい。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルエーテル基、ナフチル基、ヘキサフルオロジフェニルプロパン基、ジフェニルプロパン基、ビス（フェノキシフェニル）プロパン基、ベンゾフェノン基などが挙げられるが、これらに限定されない。
【０００９】
上記一般式（１）中、Ｒ２はジアミンの構造成分を表している。この中で、Ｒ２の好ましい例としては、
【化３】

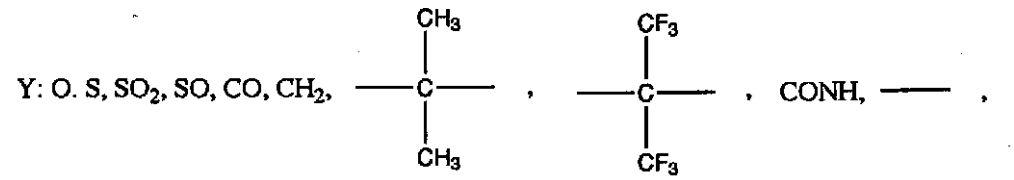












などが挙げられるが、これらに限定されない。

【００１０】

また、１から１０モル％の範囲の他のジアミン成分を用いて変性することもできる。これらの例としては、脂肪族のシクロヘキシルジアミン、メチレンビスシクロヘキシルアミン、芳香族のパラフェニレンジアミン、ベンチジンやそれらのメチル、エチル、クロロ、トリフルオロメチル基などで核置換したものなどを挙げることができる。

【００１１】

さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で　Ｒ１、Ｒ２にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルシロキサンなどを１～１０モル％共重合したものなどがあげられる。

【００１２】

本発明における、ガラス転移温度（Ｔｇ）は示差熱分析（ＤＳＣ）装置により検出されるもので、熱機械分析（ＴＭＡ）や動的粘弾性により検出されるＴｇより一般に２０°C～３０°C低い温度となる。このＴｇが２５０°C以下であると、ポリイミドの耐熱性が低下

するために、封止樹脂に封入するとき、樹脂封止したＬＳＩをプリント基板などと半田で接続する場合にポリイミドにクラックが発生するなどの問題があり好ましくない。また、Ｔｇが４００°C以上になるかＤＳＣ法でＴｇが明確に現れない場合、ポリイミドと下地基板との接着性が低くなるなどの問題が生じる。よって好ましいＴｇの範囲は、２５０°C～４００°Cであり、さらに好ましくは２７０°Cから３５０°Cである。

【００１３】

Ｒ３は、－ＯＲ４、－ＮＨＲ４、－Ｏ-N+Ｒ４Ｒ５Ｒ６Ｒ７、ただし、Ｒ４は少なくとも１種のエチレン性不飽和結合を有する基、Ｒ５、Ｒ６、Ｒ７は、水素、または、炭素数１から１０までの炭化水素基を表している。

【００１４】

－ＣＯＲ３の好ましい具体例としては、－ＣＯＯＲ４で表されるエステル基である場合は、２－アクリロイルオキシエチルオキシカルボニル基、２－メタクロイルオキシエチルオキシカルボニル基、２－（１－アクリロイルオキシ）プロピルオキシカルボニル基、２－（１－メタクロイルオキシ）プロピルオキシカルボニル基、２－メタクリルアミノエチルオキシカルボニル基、３－メタクロイルオキシ－２－ヒドロキシプロピルオキシカルボニル基、アクリルアミノメチルオキシカルボニル基などのエチレン性不飽和結合を有する基を含むことが必要であるが、これ以外に、エトキシカルボニル基、２－メトキシエトキシカルボニル基などのエチレン性不飽和結合を含まない基を全体の５０モル％以下含有することも可能である。

【００１５】

－ＣＯＮＨＲ４で表されるアミド基である場合、Ｎ－（２－アクリロイルオキシエチル）－アミノカルボニル基、Ｎ－（２－メタクロイルオキシエチル）－アミノカルボニル基などのエチレン性不飽和結合を含むことが必要であるが、エチルアミノカルボニル基、Ｎ－（２－エトキシエチル）アミノカルボニル基などのエチレン性不飽和結合を含まない基を全体の５０モル％以下含有することも可能である。

【００１６】

－ＣＯＯ-N+Ｒ４Ｒ５Ｒ６Ｒ７で表される置換アンモニウム付加塩型のカルボン酸残基である場合、メタクリロイルオキシエチル・トリメチルアンモニウム付加塩型カルボン酸残基、アクリロイルオキシエチル・ジメチルアンモニウム付加塩型カルボン酸残基、メタクリロイルオキシエチル・ジメチルアンモニウム付加塩型カルボン酸残基、ビニルピリジニウム付加塩型カルボン酸残基などのエチレン性不飽和結合を含むことが必要であるが、これ以外にＲ４Ｒ５Ｒ６Ｒ７の全てが、水素あるいは炭化水素基であるような基を全体の５０モル％以下含有することも可能である。さらに、ポリアミド酸やポリアミド酸の炭素数１～１０までのアルキルエステル、ポリアミド酸の炭素数１～１０までのアルキルアミドなどを全体の５０モル％以下含有することもできる。

【００１７】

さらに、不飽和２重結合を有したポリアミド酸エステル、ポリアミド酸アミド、ポリアミド酸の置換アンモニウム付加塩の中の全て、あるいは各々２種を混合することも出来る。

【００１８】

一般式（１）で表わされる構造単位を有するポリマーは、Ｒ１、Ｒ２、Ｒ３がこれらのうち各々１種から構成されていても良いし、各々２種以上から構成される共重合体であつてもよい。

【００１９】

またポリマーは、一般式（１）で表される構造単位のみからなるものであっても良いし、他の構造単位との共重合体あるいはブレンド体であっても良い。その際、一般式（１）で表される構造単位を９０モル％以上含有していることが好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理によって得られるポリイミド系ポリマの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。

【００２０】

これらのポリアミド酸およびそのエステル化合物は公知の方法によって合成される。すな

わち、ポリアミド酸の場合はテトラカルボン酸二無水物とジアミンを選択的に組み合わせ、これらを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などを主成分とする極性溶媒や、γ－ブチロラクトン中で反応させることにより合成される。ポリアミド酸のエステル化合物は例えば、特開昭５５－３０２０７号公報、特開昭６１－７２０２２号公報に記載されている方法などで合成される。

【００２１】

増感剤としては、芳香族２級または３級アミン化合物、チオール化合物などを好ましく使用することができる。この好ましい具体例としては、Ｎ－フェニルグリシン、ジエチルアミノ安息香酸エチル、ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、Ｎ－フェニルエタノールアミン、Ｎ－フェニルジエタノールアミン、Ｎ－エチルアニリン、メルカプトベンゾチアゾール、２－メルカプトベンズイミダゾール、１－フェニル－５－メルカプト－１Ｈ－テトラゾールなどが挙げられる。感度向上の点からは、Ｎ－アリールグリシン化合物がとくに好ましい。この化合物の例としては、Ｎ－フェニルグリシン、Ｎ－（３－メトキシフェニル）グリシン、Ｎ－（４－ニトロフェニル）グリシン、Ｎ－（４－メトキシフェニル）グリシン、Ｎ－（３－ニトロフェニル）グリシン、Ｎ－ナフチルグリシン、Ｎ－フェニルグリシンのエチルエステルなどが挙げられるがこれらに限定されない。また、芳香族２級または３級アミン化合物とチオール化合物を併用して使用することもできる。　これらの化合物の添加量はポリマーに対して、０．１から２０重量％、さらに好ましくは、０．２から１０重量％である。

【００２２】

さらにｇ線露光に対する感度を向上させるために、クマリン類を増感剤として使用しても良い。好ましいクマリンの具体例としては、３－（４－メトキシベンゾイルクマリン）、７－ジエチルアミノ－３－ベンゾイルクマリン、７－ジメチルアミノ－３－（４－メトキシベンゾイルクマリン）、５，７－ジメトキシ－３－（４－メトキシベンゾイル）クマリン、７－ジエチルアミノ－３－（４－ジメチルアミノベンゾイル）クマリン、３，３´－カルボニルビスクマリン、３，３´－カルボニルビス（７－メトキシクマリン）、３，３´－カルボニルビス（７－ジエチルアミノクマリン）、９－（７－ジエチルアミノ－３－クマノイル）－１、２、４、５－テトラヒドロ－３Ｈ、６Ｈ、１０Ｈ［１］ベンゾピラノ［９、９ａ、１－ｇｈ］キノラジン－１０－オンなどが挙げられるがこれに限定されるわけではなく、実際に水銀灯のｇ線である４３６ｎｍに吸収をもつ化合物であれば使用することができる。

【００２３】

さらに、ミヒラーケトン、フルオレノン、ベンズアントロンなどの芳香族カルボニル化合物、２、６－ビス（４－アジドベンジリデン）－４－メチルシクロヘキサノン、４－アジドベンザルアセトフェノンなどのアジド化合物、３－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－１－フェニル－２－プロペン－１－オン、１－（３－クロロフェニル）－５－［４－（ジメチルアミノ）フェニル］－１、４－ペンタジエン－３－オンなどのアミノ芳香族不飽和ケトン、１，３，－ジフェニル－１，２，３－プロパントリオン－２－（Ｏ－アセチル）オキシム、１－フェニル－１，２－ブタンジオン－２－（Ｏ－メトキシカルボニル）オキシム、ビス（α－イソニトロソプロピオフェノン）イソフタルなどのオキシム類、チタノセン系などの有機金属錯体、メロシアニン色素などが有効であるが、これらに限定されない。また、これらの中より２種以上のものを併用して用いても良い。これらの好ましい添加量は、ポリマーに対して、０．１から２０重量％、さらに好ましくは、０．２から１０重量％である。

【００２４】

本発明の組成物には、さらに光反応性モノマーとして、２－ヒドロキシエチルメタクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートなどのアクリルモノマー類をポリマーに対して１から２０重量％添加しても良い。

【００２５】

上記のポリマー、増感剤、その他添加剤や光反応性モノマーを溶媒と混合することにより感光性ポリイミド前駆体組成物を得ることができる。この時に用いられる溶媒としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ、Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクロン、ジメチルアクリルアミドなどを主成分とする溶媒が単独もしくは２種以上の混合物として好ましく用いられるがこれらに限定されない。

【００２６】

また、必要に応じて上記感光性ポリイミド前駆体組成物と基板との塗れ性を向上させる目的で界面活性剤、乳酸エチルやプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、エタノールなどのアルコール類、シクロヘキサノン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類を混合しても良い。また、２酸化ケイ素、２酸化チタンなどの無機粒子、あるいはポリイミドの粉末などを添加することもできる。

【００２７】

本発明におけるコントラストとは、２枚の偏光板の間に試料を置き、この２枚の偏光板の偏光方向を平行にしたものと垂直にしたものの透過した光の量の比率により求めることが出来る。すなわち、２枚の偏光板の偏光方向が平行であるときの光線の透過量をＩ１、直角であるときの光線の透過量をＩ２とすると、コントラスト比ＣＲ＝Ｉ１／Ｉ２となる。実際の測定においては、２枚の偏光板を直角にすると透過する量が少ないため誤差が大きくなる。そのため本発明においては、試料を偏光板の間に置き、偏光板の偏光方向が上下ともに平行である場合の透過光量Ｉ１と、上下の偏光板の偏光方向が８９度になるまで回転し、その後０．１度ずつ９０度まで回転させ、この間で透過光量が最低になる値をＩ２とすると、コントラスト比はＩ１／Ｉ２で表される。測定は、トプコン社製ＬＵＭＩＮＡＣＥ　ＣＯＬＯＲＩＭＥＴＥＲ　ＢＭ－５Ａを用いて行った。

【００２８】

このコントラスト比は大きくなると、偏光板の平行方向と垂直方向での光線の透過量の比が大きくなり、コントラスト比が小さくなると、偏光板の平行方向と垂直方向での光線の透過量の比が小さくなることを意味している。このようにコントラスト比が大きなものは、ポリマー組成物内の散乱が小さいことになり、コントラスト比が小さなものは、ポリマー組成物内の散乱が大きいことになる。

【００２９】

コントラスト比の大きな感光性ポリイミド前駆体組成物は、内部での光の散乱が小さいために、露光処理を行うときに内部で光が他に広がることが少なく高い解像性を得ることが出来る。また、逆にコントラスト比の小さな感光性ポリイミド前駆体組成物を露光処理すると、内部で光が散乱され解像性が悪化する。

【００３０】

このコントラスト比は、さらにポリマー組成物の複屈折率と関係があり、複屈折の大きなものほどコントラスト比は低下する。複屈折率が１．０１のものでコントラスト比はおよそ４００程度になり、複屈折率が１．００２のものでコントラスト比はおよそ１０００程度になる。

【００３１】

光の散乱の面より見るとコントラスト比は高いほど良いと考えられるが、実際のところ、コントラスト比が極端に大きくなると、得られた感光性ポリイミド前駆体組成物の耐薬品性が低下するために、現像時にクラックが生じる、現像液への溶解性が高すぎるために逆に解像性が悪化するなどの問題があり好ましくない。

【００３２】

これらの点より、本発明において好ましいコントラスト比の範囲は１１００から２０００までであり、さらに好ましくは１２００から１５００の範囲である。

【００３３】

また、コントラスト比を高くするという観点より、一般式（１）で表されるポリマーのＲ

１とＲ２は、それぞれ１種類ずつより構成されるより、それぞれ２種類以上の共重合、あるいはブレンドにて構成されることが好ましい。このように複数の原料より構成することで、一般式（１）で表されるポリマーの結晶性を低下させることが出来、複屈折を小さくすることが出来る。

【００３４】

次に、本発明の感光性ポリイミド前駆体組成物を用いてポリイミドパターンを形成する方法について説明する。

【００３５】

該感光性ポリイミド前駆体組成物を基板上に塗布する。基板としてはシリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としてはスピンナを用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、０．１から１５０μｍになるように塗布される。

【００３６】

次に感光性ポリイミド前駆体組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性ポリイミド前駆体組成物皮膜を得る。乾燥はオーブン、ホットプレート、赤外線などを使用し、５０°Cから１２０°Cの範囲で１分から数時間行うのが好ましい。

【００３７】

次に、この感光性ポリイミド前駆体組成物皮膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、Ｘ線などがあるが、本発明では水銀灯のｉ線（３６５ｎｍ）とｇ線（４３６ｎｍ）を用いるのが好ましい。

【００３８】

ポリイミドパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて未露光部を除去することによって達成される。現像液としては、Ｎ－メチル－２－ピロリドン、Ｎ、Ｎ－ジメチルホルムアミド、Ｎ、Ｎ－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、γ－ブチロラクロン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、キシレンなどの炭化水素類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類、水などを単独あるいは数種を組み合わせたものが好ましく用いられる。現像後、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などでリンスをする。

【００３９】

現像後、２００°Cから５００°Cの温度を加えてポリイミド皮膜に変換する。このイミド化は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら５分から５時間実施する。一例としては、１３０°C、２００°C、３５０°Cで各３０分づつ熱処理する。あるいは室温より４００°Cまで２時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【００４０】

本発明による感光性ポリイミド前駆体組成物により形成したポリイミド皮膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などの用途に用いられる。

【００４１】

【実施例】

以下発明をより詳細に説明するために、実施例で説明する。

【００４２】

特性の測定方法

＜コントラスト比の測定＞

トプコン社製ＬＵＭＩＮＡＣＥ　ＣＯＬＯＲＩＭＥＴＥＲ　ＢＭ－５Ａを用いて測定した

。測定に用いた偏光板は日東電工製、光源は１００Ｗハロゲンランプを使用し、測定に先立ち試料なしの状態で後述の方法でコントラスト比を測定し、３０００以上であることを確認した。

【００４３】

実際の測定は、試料を偏光板の間に置き、偏光板の偏光方向が上下ともに平行である場合の透過光量（Ｉ１）と上下の偏光板の偏光方向が８９度になるまで回転し、その後０．１度ずつ９０度まで回転させ、この間で透過光量が最低になる値をＩ２とすると、コントラスト比はＩ１／Ｉ２で表される。

【００４４】

測定試料は、プリベーク後１０μｍになるようにガラス板上にスピンコートし、８０℃で３０分循環式オーブン中で乾燥を行ない準備し測定した。

【００４５】

＜解像度の測定＞

所定の寸法サイズがあるパターンを用いて、金属顕微鏡を用い目視で観察した。

【００４６】

また、解像性の評価としては、現像後の膜厚（Ｔ１）に対して、解像したライン幅（Ａ）の比であるＴ１／Ａで表されるアスペクト比で評価し、アスペクト比が２以上のものが良好である。

【００４７】

＜膜厚の測定＞

大日本スクリーン社製光学式膜厚測定装置ラムダエースを用いて、屈折率１．６４で感光性ポリイミド前駆体の膜厚を測定した。また、現像前の膜厚（Ｔ１）と現像後の膜厚（Ｔ２）がＴ２／Ｔ１（残膜率）＜０．６である場合、このものは感度が不良であるとした。

【００４８】

実施例１

窒素気流下、１リットルの４つ口フラスコに、３，４’－ジアミノジフェニルエーテル（３ＤＡＥ）（５．０１ｇ）（０．０２５モル）、メタフェニレンジアミン（ＭＤＡ）９．０１ｇ（０．０２モル）と１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルシロキサン１．２ｇ（０．００５モル）をＮ－メチル－２－ピロリドン（ＮＭＰ）１００ｇに入れ溶解させた。ここに無水ピロメリット酸（ＰＭＤＡ）５．０２ｇ（０．０２３モル）、３，３’，４，４’－ベンゾフェノンテトラカルボン酸２無水物（ＢＴＤＡ）８．０６ｇ（０．０２５モル）を加え、室温で６時間反応を行いポリアミド酸（ポリイミド前駆体）を得た。この溶液に、Ｎ，Ｎ－ジエチルアミノエチルメタクリレート（ＤＥＭ）３３ｇ（０．１８モル）、Ｎ－フェニルジエタノールアミン（ＮＤＡ）１．２５ｇ、Ｎ－フェニルグリシン（ＮＰＧ）１．２５ｇを加え感光性ポリイミド前駆体のワニスを得た。このもののコントラスト比は１１５０であった。

【００４９】

６インチシリコンウエハ上に、この感光性ポリイミド前駆体のワニスをプリベーク後の膜厚が１１μｍとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて、１００℃で３分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。露光機（ニコン製ｉ線ステッパーＮＳＲ－１７５５－ｉ７Ａ）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量３００ｍＪ／ｃｍ２（３６５ｎｍの強度）でｉ線露光を行った。

【００５０】

現像の直前に８０°Ｃで１分の熱処理をホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて行った。現像は、大日本スクリーン製造社製ＳＫＷ－６３６の現像装置を用い、１００回転で現像液ＤＶ－３０８（東レ製）を３秒間噴霧した。この後、６０秒静止し、次いで１０００回転で５秒間現像液を噴霧、１０００回転で５秒間イソプロピルアルコールを噴霧してリンス処理、３０００回転で８秒振り切り乾燥した。

【００５１】

現像後のパターンを光学顕微鏡で目視した結果、４ミクロンのラインが解像していた。この場合、１０μｍの膜厚で４μｍのパターンが解像しており、アスペクト比は２．５と良好な値であった。

【００５２】

実施例２

乾燥空気気流下、３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸２無水物（ＤＥＤＡ）１０．９ｇ（０．０５モル）と３，３′，４，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸２無水物（ＢＴＤＡ）１６．１ｇ（０．０５モル）をγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）２００ｇに溶解させた。ここに２６ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレート（０．２モル）、ピリジン１４ｇを加えて５０°Ｃで１時間反応を行った。この溶液に氷冷下、温めて溶液状態にしたジシクロヘキシルカルボジイミド２１．０ｇ（０．２モル）を１５分かけてこの溶液に滴下した。さらにビス（３－（４－アミノフェノキシ）フェニル）スルホン（ｍＢＡＰＳ）２１．６３ｇ（０．０５モル）、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン（３ＤＤＳ）７．４６ｇ（０．０３モル）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル（４ＤＡＥ）４．００ｇ（０．０２モル）をＧＢＬ１５０ｇに溶解させた溶液を１０分かけて滴下した。この溶液を氷冷下３時間反応させ、次いで５０°Ｃで１時間反応させた。反応終了後、析出した尿素化合物を濾過で除いた。濾液を３リットルの水に投入してポリアミドエステルの沈殿を生成した。この沈殿を集めて、水とメタノールで洗浄の後に真空乾燥機で５０°Ｃ、２４時間乾燥した。このポリアミドエステルの粉体１５ｇと０．７５ｇの２－メルカプトベンズイミダゾール、１ｇのトリメチロールプロパントリアクリレート、２ｇのエチレングリコールジメタクリレート、０．０３ｇのｐ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、０．５ｇのミヒラーケトン、０．５ｇの３－メタクリロキシ－プロピル－ジメトキシシラン、０．５ｇの１－フェニル－プロパンジオン－２－（Ｏ－ベンゾイル）オキシムを加えた感光性ポリイミドワニスＢを得た。このもののコントラスト比は１１１０であった。

【００５３】

６インチシリコンウエハ上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスＢをプリベーク後の膜厚が１１μｍとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて、１００℃で３分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製ｉ線スッテパーＮＳＲ－１７５５－ｉ７Ａ）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量２００ｍＪ／ｃｍ２（３６５ｎｍの強度）でｉ線露光を行った。

【００５４】

現像は、大日本スクリーン製造社製ＳＫＷ－６３６の現像装置を用い、１０００回転でシクロペンタノンを３０秒間噴霧した。この後、１０００回転で５秒間乳酸エチルを噴霧してリンス処理、３０００回転で８秒振り切り乾燥した。

【００５５】

現像後のパターンを光学顕微鏡で目視した結果、５ミクロンのラインが解像していた。このアスペクト比は２．１であった。

【００５６】

実施例３

窒素気流下、１リットルの４つ口フラスコにビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）プロパン（ＢＡＰＰ）２２．５８ｇ（０．０５５モル）と、１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルジシロキサン１．２４ｇ（０．００５モル）をＮＭＰ５０ｇとＮ，Ｎ－ジメチルアクリルアミド８０ｇに入れ溶解させた。ここにＢＴＤＡ１２．８９ｇ（０．０４モル）、３，３’，４，４’－ビフェニルテトラカルボン酸２無水物（ＢＰＤＡ）１０．３０ｇ（０．０３５モル）とＰＭＤＡ４．３６ｇ（０．０２モル）を加え、室温で６時間反応を行いポリアミド酸（ポリイミド前駆体）を得た。ここにグリシジルメタクリレート５ｇを加え、室温で１２時間反応させた。このワニスにＮ，Ｎ－ジメチルアミノメタクリレート１５ｇ、エチレングリコールジメタクリレート５ｇとＮ－フェニルグリ

シン２．５ｇ、０．２ｇの３，３′－カルボニルビス（７－ジエチルアミノクマリン）を加え、感光性ポリイミドのワニスＣを得た。このもののコントラスト比は、１１５０であった。

【００５７】

６インチシリコンウエハ上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスＣをプリベーク後の膜厚が１１μｍとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて、１００℃で３分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製ｉ線ステッパーＮＳＲ－１７５５－ｉ７Ａ）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量３００ｍＪ／ｃｍ２（３６５ｎｍの強度）でｉ線露光を行った。

【００５８】

現像の直前に８０°Ｃで１分の熱処理をホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて行った。現像は、大日本スクリーン製造社製ＳＫＷ－６３６の現像装置を用い、１００回転でＮＭＰとキシレンが体積比で１０対３の現像液を３秒間噴霧した。この後、６０秒静止し、次いで１０００回転で５秒間現像液を噴霧、１０００回転で５秒間イソプロピルアルコールを噴霧してリンス処理、３０００回転で８秒振り切り乾燥した。

【００５９】

現像後のパターンを光学顕微鏡で目視した結果、５ミクロンのラインが解像していた。この場合、１０μｍの膜厚で５μｍのパターンが解像しており、アスペクト比は２．０と良好な値であった。

【００６０】

実施例４

窒素気流下、１リットルの４つ口フラスコに、ｍＢＡＰＳ５．０１ｇ（０．０４モル）、３ＤＤＳ８．７０ｇ（０．０３５モル）、４ＤＡＥ４．００ｇ（０．０２モル）と１，３－ビス（３－アミノプロピル）テトラメチルシロキサン１．２ｇ（０．００５モル）をＮＭＰ２００ｇに入れ溶解させた。ここにＢＰＤＡ１４．１２ｇ（０．０４８モル）、ＤＥＤＡ１４．８９ｇ（０．０４８モル）を加え、室温で６時間反応を行いポリアミド酸（ポリイミド前駆体）を得た。このポリアミド酸の溶液に実施例１と同様な比率で感光成分を加え、感光性ポリイミド前駆体のワニスＤを得た。このもののコントラスト比は１３５０であった。

【００６１】

６インチシリコンウエハ上に、この感光性ポリイミド前駆体のワニスをプリベーク後の膜厚が１１μｍとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて、１００℃で３分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。露光機（ニコン製ｉ線ステッパーＮＳＲ－１７５５－ｉ７Ａ）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量３００ｍＪ／ｃｍ２（３６５ｎｍの強度）でｉ線露光を行った。

【００６２】

現像の直前に８０°Ｃで１分の熱処理をホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて行った。現像は、大日本スクリーン製造社製ＳＫＷ－６３６の現像装置を用い、１００回転でＮＭＰとプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（ＰＧＭＥＡ）が体積比で１０対３の現像液を３秒間噴霧した。この後、４０秒静止し、次いで１０００回転で５秒間現像液を噴霧、１０００回転で５秒間イソプロピルアルコールを噴霧してリンス処理、３０００回転で８秒振り切り乾燥した。

【００６３】

現像後のパターンを光学顕微鏡で目視した結果、３ミクロンのラインが解像していた。この場合、１０μｍの膜厚で３μｍのパターンが解像しており、アスペクト比は３．３と良好な値であった。

【００６４】

比較例１
窒素気流下、１リットルの４つ口フラスコに、パラフェニレンジアミン（ＰＤＡ）７．５７ｇ（０．０７モル）、４，４’－ジアミノジフェニルエーテル５．０１ｇ（０．０２５モル）、ＳｉＤＡ１．２４ｇ（０．００５モル）をＮＭＰ２００ｇに溶解させ、ここにＢＰＤＡ２８．５４ｇ（０．０９７モル）を加え、室温で６時間反応を行いポリアミド酸（ポリイミド前駆体）を得た。このポリアミド酸の溶液に実施例１と同様な比率で感光成分を加え、感光性ポリイミド前駆体のワニスＥを得た。このもののコントラスト比は６００と小さな値であった。
【００６５】
６インチシリコンウエハ上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスＥをプリベーク後の膜厚が１１μｍとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて、９０℃で３分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製ｇ線スッテパーＮＳＲ－１５０５－ｇ６Ｅ）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量３５０ｍＪ／ｃｍ２（４３６ｎｍの強度）でｇ線露光を行った。
【００６６】
現像の直前に８０°Ｃで１分の熱処理をホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて行った。現像は、大日本スクリーン製造社製ＳＫＷ－６３６の現像装置を用い、１００回転でＮＭＰとエタノールが体積比で１０対３の現像液を７秒間噴霧した。この後、１２０秒静止し、次いで１０００回転で５秒間現像液を噴霧、１０００回転で５秒間イソプロピルアルコールを噴霧してリンス処理、３０００回転で８秒振り切り乾燥した。
【００６７】
現像後のパターンを光学顕微鏡で目視した結果、１５ミクロンのラインが解像していた。この場合、１０μｍの膜厚で１５μｍのパターンが解像しており、アスペクト比は０．６７と良好ではなかった。
【００６８】
比較例２
合成例１と同じ方法で、ジアミンに３，３’－ジアミノジフェニルスルホン１２．４３ｇ（０．０５モル）、３ＤＡＥ９．０１ｇ（０．０４５モル）とＳｉＤＡ１．２４ｇ（０．００５モル）を、ＤＥＤＡ１４．８９ｇ（０．０４８モル）とＢＴＤＡ１５．４７ｇ（０．０４８モル）を用い、ＮＭＰ３００ｇの溶媒中で反応させポリアミド酸を得た。このポリアミド酸の溶液に実施例１と同様な比率で感光成分を加え、感光性ポリイミド前駆体のワニスＦを得た。このもののコントラスト比は２１００と大きな値であった。
【００６９】
６インチシリコンウエハ上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスＦをプリベーク後の膜厚が１１μｍとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて、１００℃で３分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製ｉ線スッテパーＮＳＲ－１７７５－ｉ７Ａ）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量４００ｍＪ／ｃｍ２（３６５ｎｍの強度）でｉ線露光を行った。
【００７０】
現像の直前に８０°Ｃで１分の熱処理をホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて行った。現像は、大日本スクリーン製造社製ＳＫＷ－６３６の現像装置を用い、１００回転でＮＭＰとキシレンが体積比で１０対３の現像液を７秒間噴霧した。この後、３０秒静止し、次いで１０００回転で５秒間現像液を噴霧、１０００回転で５秒間イソプロピルアルコールを噴霧してリンス処理、３０００回転で８秒振り切り乾燥した。
【００７１】
現像後のパターンを光学顕微鏡で目視した結果、１０ミクロンのラインが解像していた。

この場合、１０μｍの膜厚で１０μｍのパターンが解像しており、アスペクト比は１．０と良好ではなかった。また、現像後のパターンの角の部分にクラックが発生していた。

【００７２】

比較例３

乾燥空気気流下、３，３’，４，４’－ジフェニルエーテルテトラカルボン酸２無水物（ＤＥＤＡ）１０．９ｇ（０．０５モル）と３，３′，４，４′－ベンゾフェノンテトラカルボン酸２無水物（ＢＴＤＡ）１６．１ｇ（０．０５モル）をγ－ブチロラクトン（ＧＢＬ）２００ｇに溶解させた。ここに２６ｇの２－ヒドロキシエチルメタクリレート（０．２モル）、ピリジン１４ｇを加えて５０°Ｃで１時間反応を行った。この溶液を氷冷下で、温めて溶液状態にしたジシクロヘキシルカルボジイミド２１．０ｇ（０．２モル）を１５分かけて滴下した。さらに２，２－ビス（４－（４－アミノフェノキシ）フェニル）プロパン（ＢＡＰＰ）２０．５２ｇ（０．０４モル）、３，３’－ジアミノジフェニルスルホン（３ＤＤＳ）７．４６ｇ（０．０３モル）、メタフェニレンジアミン（ＭＤＡ）３．２４ｇ（０．０３モル）をＧＢＬ１５０ｇに溶解させた溶液を１０分かけて滴下した。この溶液を氷冷下３時間反応させ、次いで５０°Ｃで１時間反応させた。反応終了後、析出した尿素化合物を濾過で除いた。濾液を３リットルの水に投入してポリアミドエステルの沈殿を生成した。この沈殿を集めて、水とメタノールで洗浄の後に真空乾燥機で５０°Ｃ、２４時間乾燥した。このポリアミドエステルの粉体１５ｇと０．７５ｇの２－メルカプトベンズイミダゾール、１ｇのトリメチロールプロパントリアクリレート、２ｇのエチレングリコールジメタクリレート、０．０３ｇのｐ－ｔｅｒｔ－ブチルカテコール、０．５ｇのミヒラーケトン、０．５ｇの３－メタクリロキシプロピルジメトキシシラン、０．５ｇの１－フェニル－プロパンジオン－２－（Ｏ－ベンゾイル）オキシムを加えた感光性ポリイミドワニスＧを得た。このもののコントラスト比は２１００であった。

【００７３】

６インチシリコンウエハ上に、感光性ポリイミド前駆体のワニスＧをプリベーク後の膜厚が１１μｍとなるように塗布し、ついでホットプレート（大日本スクリーン社製ＳＫＷ－６３６）を用いて、１００℃で３分プリベークすることにより、感光性ポリイミド前駆体膜を得た。ついで、露光機（ニコン社製ｉ線ステッパーＮＳＲ－１７５５－ｉ７Ａ）に、パターンの切られたレチクルをセットし、露光量４００ｍＪ／ｃｍ２（３６５ｎｍの強度）でｉ線露光を行った。

【００７４】

現像は、大日本スクリーン製造社製ＳＫＷ－６３６の現像装置を用い、１０００回転でシクロペンタノンを２０秒間噴霧した。この後、１０００回転で５秒間乳酸エチルを噴霧してリンス処理、３０００回転で８秒振り切り乾燥した。

【００７５】

現像後のパターンを光学顕微鏡で目視した結果、１０ミクロンのラインが解像していた。このアスペクト比は１．０であり、良好な値ではなかった。

【００７６】

【発明の効果】

解像度の優れた感光性ポリイミド前駆体組成物を得ることができる。

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., ＤＢ名)
G03F 7/038
G03F 7/075