

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第5128574号
(P5128574)

(45) 発行日 平成25年1月23日(2013.1.23)

(24) 登録日 平成24年11月9日(2012.11.9)

(51) Int. Cl. F I
CO8L 79/04 (2006.01) CO8L 79/04
CO8L 77/00 (2006.01) CO8L 77/00
CO8L 61/06 (2006.01) CO8L 61/06
CO8K 5/544 (2006.01) CO8K 5/544
CO9D 179/08 (2006.01) CO9D 179/08

A
 請求項の数 5 (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2009-275205 (P2009-275205)
 (22) 出願日 平成21年12月3日(2009.12.3)
 (62) 分割の表示 特願平11-314314の分割
 原出願日 平成11年11月4日(1999.11.4)
 (65) 公開番号 特開2010-90386 (P2010-90386A)
 (43) 公開日 平成22年4月22日(2010.4.22)
 審査請求日 平成21年12月3日(2009.12.3)
 (31) 優先権主張番号 特願平11-90119
 (32) 優先日 平成11年3月30日(1999.3.30)
 (33) 優先権主張国 日本国(JP)

(73) 特許権者 309002329
 旭化成イーマテリアルズ株式会社
 東京都千代田区神田神保町一丁目105番地
 (74) 代理人 100108693
 弁理士 鳴井 義夫
 (74) 代理人 100103436
 弁理士 武井 英夫
 (74) 代理人 100151965
 弁理士 松井 佳章
 (72) 発明者 高橋 秀明
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

最終頁に続く

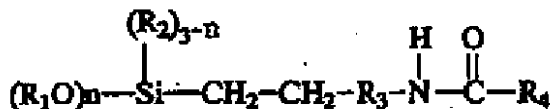
(54) 【発明の名称】 感光性樹脂組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(i) ポリイミド前駆体樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂からなる群より選ばれる一種以上の樹脂、(ii) アミノ基を有するケイ素化合物にイソシアネート化合物、又は炭酸エステル誘導体を反応させるか又はイソシアネート基を有するケイ素化合物と芳香族又は脂肪族モノアミン及び/又は一価のアルコールを反応させることにより得られる下記一般式(1)で示されるシリコン系カップリング剤、及び(iii) 感光剤を含有する感光性樹脂組成物。

【化1】



・・・(I)

〔式中 R₁、R₂はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基、R₃は2価の有機基、R₄は-NH-R₅または-O-R₆から選ばれる基(式中R₅、R₆はCOOH基を含まない1価の有機基)、nは1～3の整数を示す〕

【請求項2】

(ii) アミノ基を有するケイ素化合物にイソシアネート化合物、又は炭酸エステル誘導体を反応させるか又はイソシアネート基を有するケイ素化合物と芳香族又は脂肪族モノアミン及び/又は一価のアルコールを反応させることにより得られるシリコン系カップリング剤が、 R_5 がフェニル基である上記一般式(1)で示されることを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

【請求項3】

(ii) アミノ基を有するケイ素化合物にイソシアネート化合物、又は炭酸エステル誘導体を反応させるか又はイソシアネート基を有するケイ素化合物と芳香族又は脂肪族モノアミン及び/又は一価のアルコールを反応させることにより得られるシリコン系カップリング剤が、 R_6 が t -ブチル基である上記一般式(1)で示されることを特徴とする請求項1に記載の感光性樹脂組成物。

10

【請求項4】

上記(i)樹脂を100重量部、上記(ii)シリコン系カップリング剤を0.1~20重量部、上記(iii)感光剤の o -キノンジアジド化合物を1~100重量部、及び(iv)溶剤を70~1900重量部を含有する請求項1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

【請求項5】

基板上に請求項1~4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を塗布した後、乾燥により溶剤を揮散させ、その後200以上に加熱することにより得られる樹脂。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

20

【0001】

本発明はシリコン系カップリング剤を含む感光性樹脂組成物、および該樹脂組成物により樹脂と基材とを一体化させる樹脂の成形方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

従来、有機ポリマーと無機材料であるガラス、金属、セラミックスとを一体化させる場合、一般に両者の合性は良くなく、望むような性能が得られないことが多い。これは両者の界面での相互作用が不十分であることに起因しており、これを改良するために、シランカップリング剤が広く用いられている。シランカップリング剤は、無機材料と強固な結合を作るアルコキシシラン部位と有機ポリマーと化学的に結合し得る特殊な官能基を持つ部位とから成っており、複合化する有機ポリマーによって様々な官能基が選択され利用されている。

30

【0003】

この中でも官能基として、アミノ基を有するアミノシラン系カップリング剤は、熱硬化性樹脂であるエポキシ樹脂、メラミン樹脂、フェノール樹脂、ポリベンズイミダゾール、ポリイミド等において特に有効に作用することが知られている。耐熱性材料の代表とも言えるポリイミドは、その高い耐熱性から、信頼性が特に要求される半導体用材料として用いられてきているが、基材であるSi等との接着性を改良するために、上記アミノシラン系カップリング剤が検討され、またその作用機構についての研究も行なわれている(非特許文献1)。

40

【0004】

こうした優れた性能を有するアミノシラン系カップリング剤であるが、これをコーティングや含浸と言った方法で基材へ直接処理する場合は問題ないが、作業工程を大幅に短縮できる樹脂組成物中への添加の場合、脂肪族アミノ基由来の塩基性が問題となることがある。例えば、ポリアミド酸エステルやポリイソイミド等は塩基性下において変質し易い材料の場合、アミノシラン系カップリング剤の添加により性能が大幅に変化し、製品としての安定性が著しく損なわれると言う問題があった。

【0005】

また、現在フォトレジストの感光剤として広く用いられている o -キノンジアジド化合物は、塩基性下において容易にジアゾカップリング反応を起こすことが知られており、実

50

際 α -ナフトキノンジアジドを含む組成物中にアミノシラン系カップリング剤を添加するとジアゾカップリングによるワニスの黒色化が起き、大きな問題であった。これを解決するために、アミノシラン系カップリング剤に分子内環状酸無水物を反応させ、アミドカルボン酸とする方法が提案されている（特許文献1、特許文献2）。

【0006】

しかしこの方法で得られるシリコン系カップリング剤は、200 以上の加熱焼成により耐熱性の高いイミド構造を形成するため、アミノ基は改質されたままであり、十分な基材との接着性が得られないと言う問題がある。また、分子中にCOOH基を有するため、カップリング剤自体の安定性が良くないと言う問題もある。

【先行技術文献】

【特許文献】

【0007】

【特許文献1】特開平10-10727号公報

【特許文献2】特開平10-10740号公報

【0008】

【非特許文献1】Plenum Press出版「POLYIMIDES」Synthesis, Characterization, and Applications, Volume 1 pp573

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0009】

本発明は、200 以上の加熱を必要とする樹脂成形において、基材との高い接着特性を示すシリコン系カップリング剤、およびそれを含む安定性に優れた樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに本発明は、上記樹脂組成物と基材とを一体化する樹脂の成形方法を提供することも目的とする。

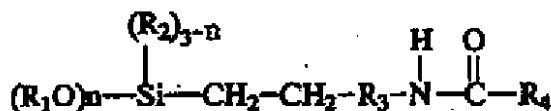
【課題を解決するための手段】

【0010】

本発明者らは、保存安定性に優れかつ樹脂組成物中に添加しても何ら変質を引き起こすことなく、また焼成後は従来のアミノシラン系カップリング剤と同等の高い基材との接着性能を示すシリコン系カップリング剤を見い出すべく鋭意検討を行った。その結果、アミノシラン系カップリング剤のアミノ基を特定の基により改質することで、上記課題が達成されることを見い出した。すなわち、本発明は、

1. (i) ポリイミド前駆体樹脂、ポリベンゾオキサゾール前駆体樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂からなる群より選ばれる一種以上の樹脂、(ii) アミノ基を有するケイ素化合物にイソシアネート化合物、又は炭酸エステル誘導体を反応させるか又はイソシアネート基を有するケイ素化合物と芳香族又は脂肪族モノアミン及び/又は一価のアルコールを反応させることにより得られる下記一般式(1)で示されるシリコン系カップリング剤、及び(iii)感光剤を含有する感光性樹脂組成物。

【化1】



・・・(I)

〔式中R₁、R₂はそれぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基、R₃は2価の有機基、R₄は-NH-R₅または-O-R₆から選ばれる基(式中R₅、R₆はCOOH基を含まない1価の有機基)、nは1～3の整数を示す〕

【0011】

2. (ii) アミノ基を有するケイ素化合物にイソシアネート化合物、又は炭酸エステル誘導体を反応させるか又はイソシアネート基を有するケイ素化合物と芳香族又は脂肪族モノアミン及び/又は一価のアルコールを反応させることにより得られるシリコン系カップリング剤が、 R_5 がフェニル基である上記一般式(1)で示されることを特徴とする上記1に記載の感光性樹脂組成物。

3. (ii) アミノ基を有するケイ素化合物にイソシアネート化合物、又は炭酸エステル誘導体を反応させるか又はイソシアネート基を有するケイ素化合物と芳香族又は脂肪族モノアミン及び/又は一価のアルコールを反応させることにより得られるシリコン系カップリング剤が、 R_6 がt-ブチル基である上記一般式(1)で示されることを特徴とする上記1に記載の感光性樹脂組成物。

4. 上記(i)樹脂を100重量部、上記(ii)シリコン系カップリング剤を0.1~20重量部、上記(iii)感光剤のo-キノンジアジド化合物を1~100重量部、及び(iv)溶剤を70~1900重量部を含有する上記1に記載のポジ型感光性樹脂組成物。

5. 基板上に上記1~4のいずれかに記載の感光性樹脂組成物を塗布した後、乾燥により溶剤を揮散させ、その後200以上に加熱することにより得られる樹脂。

【0012】

本発明のシリコン系カップリング剤は、ウレア型とウレタン型の2種類があり、一般にアミノ基を有するケイ素化合物にそれぞれイソシアネート化合物、又は炭酸エステル誘導体を反応させることによって得ることができる。この場合、アミノ基を有するケイ素化合物としては例えば、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルジエトキシメチルシラン、3-アミノプロピルジメチルエトキシシラン、等が挙げられる。

【0013】

イソシアネート化合物としては、例えばシクロヘキシルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、3-イソプロペニル-、-ジメチルベンジルイソシアネート、1-ナフチルイソシアネート、n-オクタデシルイソシアネート、フェニルイソシアネート、m-トリルイソシアネート、p-トリルイソシアネート、n-プロピルイソシアネート、イソプロピルイソシアネート、エチルイソシアネート、ベンジルイソシアネート等が挙げられる。

【0014】

また、炭酸エステル誘導体としては、クロロ炭酸エチル、クロロ炭酸メチル、クロロ炭酸n-ブチル、クロロ炭酸イソブチル、Z-クロリド、クロロ炭酸2-メトキシエチル等のクロロ炭酸エステル化合物や、二炭酸ジ-tブチルと言った炭酸エステル二無水物が挙げられる。このうち二炭酸ジ-tブチルの場合、塩化物を使用しないため、反応後に塩素イオンを除去する等の操作が必要無いため好ましい。またこの場合、得られるt-ブトキシカルボニル基は、200程度の焼成で完全に脱離することから、より低温での焼成でも優れた接着性を発現することから好ましい。

【0015】

上記シリコン系カップリング剤は、この他にイソシアネート基を有するケイ素化合物とアミノ化合物、又はアルコールとを反応させても得ることができる。ここで用いられるイソシアネート基含有ケイ素化合物としては、3-トリエトキシシリルプロピルイソシアネート、3-トリメトキシシリルプロピルイソシアネート、3-ジメトキシメチルシリルプロピルイソシアネート等が挙げられ、アミノ化合物としては、芳香族又は脂肪族モノアミンが挙げられる。また、アルコールとしては、一価のアルコールを用いることができる。

【0016】

また、本発明のシリコン系カップリング剤は、樹脂中に添加し樹脂組成物とすることで、その有用性が十分に発揮される。ここで用いられる樹脂としては、一般に200以上の成形温度が必要となるものであり、ポリイミド前駆体のポリアミド酸エステル、ポリイ

10

20

30

40

50

ソイミド、ポリアミド酸およびその塩や、ポリベンズオキサゾール前駆体のヒドロキシポリアミド樹脂等が挙げられる。また、この他に通常のポリアミドやフェノール樹脂等も用いることができる。このうち、塩基性条件下において変質し易い、ポリアミド酸エステル、ポリソイミド樹脂の場合特に好ましい例として挙げる事ができる。

【0017】

また、本樹脂組成物にo-キノンジアジド化合物を添加し感光性能を付与する場合、本発明の効果が十分に発揮される。これは、o-キノンジアジド化合物、特にフォトレジストにおいてよく用いられるo-ナフトキノンジアジド化合物の場合、塩基性条件下においてジアゾカップリング反応が容易に起り、樹脂組成物に変質し性能が低下するためであり、本発明の樹脂組成物ではこの問題が解決される。

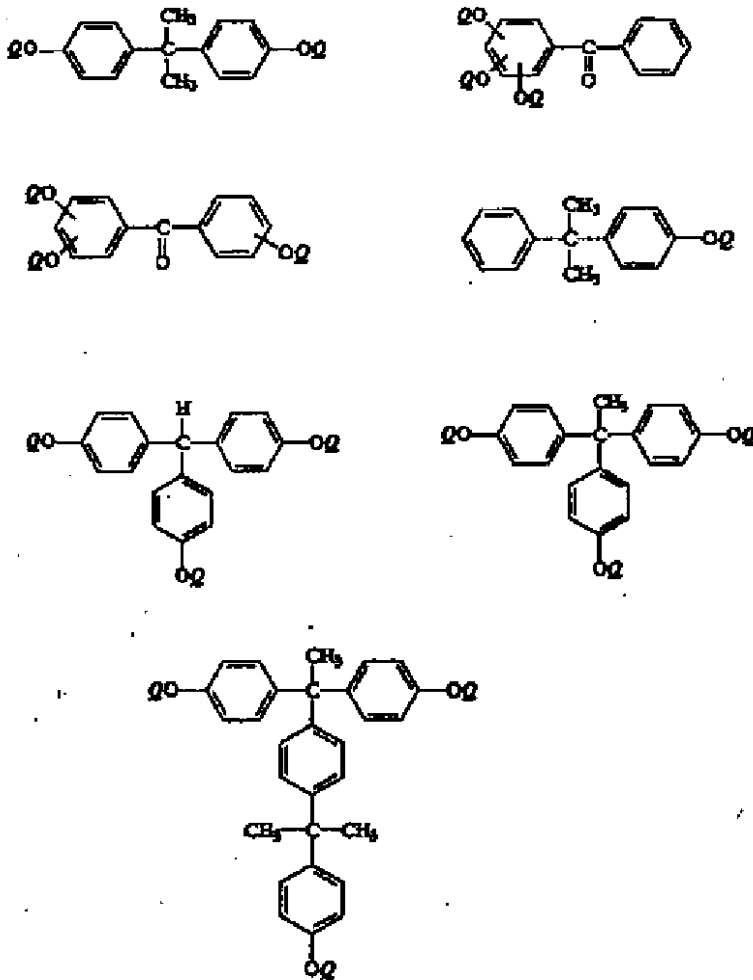
10

【0018】

本発明の組成物に用いられるo-ナフトキノンジアジド化合物は、1,2-ベンゾキノンジアジドあるいは1,2-ナフトキノンジアジド構造を有する化合物であり、米国特許第2772972号公報、第2797213号公報、第3669658号公報等に記載がある。このうち例えば、下記のを挙げる事ができる。

【0019】

【化2】



20

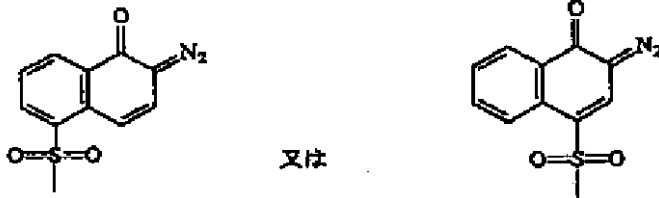
30

40

(式中Qは、水素原子、

【0020】

【化3】



から選ばれ、各化合物においてそれぞれ少なくとも1個は、



【0021】

本組成物におけるo-ナフトキノンジアジド化合物の配合比は、樹脂100重量部に対し、0~100重量部の範囲で用いられる。しかし、ポジ型の感光性樹脂組成物とする場合は、この配合量は最低でも1重量部必要である。本発明の樹脂組成物に添加されるシリコン系カップリング剤の量は、樹脂100重量部に対し、0.1~20重量部であり、これより少ないと十分な基材との接着性が得られない。また20重量部より多いと機械物性が低下する。

【0022】

また、本発明では、これらの成分を溶剤に溶解しワニス状の樹脂組成物としての形態をとる。ここで用いられる溶剤としては、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、メチル-1,3-ブチレングリコールアセテート、1,3-ブチレングリコール-3-モノメチルエーテル、ピルピン酸メチル、ピルピン酸エチル、メチル-3-メトキシプロピオネート等が挙げられ、単独でも混合して用いても良い。

【0023】

このような溶剤の使用量は、得られる膜厚によって異なり、樹脂100重量部に対し、70~1900重量部の範囲で用いられる。本発明の樹脂組成物を用い、樹脂と基材とを一体化する樹脂の成形法としては、まず基材上に該樹脂組成物を塗布するために、スピナーを用いる回転塗布、スプレーコーターを用いた噴霧塗布、浸漬、印刷、ロールコーティング等が挙げられる。このうち回転塗布法は、スピナーの回転数を変更することにより容易に膜厚を制御することができ、焼成後最終膜厚を0.1~20 μ mの範囲に設定する場合に有利である。また、それより厚膜を形成する場合は、印刷法やブレードを用いたコーティングが好ましい。

【0024】

次に、これを60~150で加熱乾燥する。感光剤としてo-ナフトキノンジアジド化合物を含有する樹脂組成物については、加熱乾燥時の温度は60~130が好ましい。この後、必要に応じて所望の形状に樹脂を成形することができる。具体的には、活性光線を用いたフォトリソグラフィーにより、より微細な加工を施す方法が有利である。例えば、前記により形成された塗膜上にフォトレジストを塗布した後、これに活性光線を照射後パターンニングし、次にこれをマスクとして目的の下層樹脂を湿式あるいは乾式法にてエ

10

20

30

40

50

ッチングする。しかし前述の如く、該樹脂組成物中に感光剤が添加してある場合は、それ自体に感光性が付与されているため、そのまま活性光線により加工することが可能となるので大変好ましい。この時に用いられる活性光線は、通常化学線であり、X線、電子線、紫外線、可視光線等が使用できるが、200～500nmの波長のものが好ましい。

【0025】

このように露光された樹脂組成物は、次に適当な溶剤もしくはアルカリ水溶液により現像され目的の形状に加工される。前記o-ナフトキノンジアジド化合物を含有する樹脂組成物の場合は、アルカリ水溶液により現像され、露光部が溶解するポジ型のパターンが得られる。その後、現像によって形成されたパターンを適当な薬液によりリンスした後、200以上の温度で加熱焼成する。ポリイミドやポリベンズオキサゾールの場合、この加熱焼成温度は250～400が好ましい。以上により、基材上に所望のパターンを有する樹脂が一体となり形成される。

10

【発明の効果】

【0026】

以上述べたように、本発明によるシリコン系カップリング剤は、塩基性条件下において不安定なポリアミド酸エステルやポリイソイミド、またo-キノンジアジド化合物を含む組成においても安定性を損ねることなく、かつ200以上の加熱焼成を伴う樹脂成形において特に優れた基材との接着性を有するものである。

【発明を実施するための形態】

【0027】

以下、本発明の実施の形態を詳細に説明する。

20

[カップリング剤製造例1]

2Lのセパラブルフラスコに、3-アミノプロピルトリエトキシシラン110.7gとNMP845gを入れ、これに室温下でフェニルイソシアネート59.6gとNMP120gを混合させた溶液をゆっくり室温下で滴下した。滴下するに従い、反応液は約40まで発熱した。滴下終了後室温で2時間攪拌した後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にて反応液を確認したところ、原料は全く検出されず、生成物が単一ピークとして純度99%で検出された。

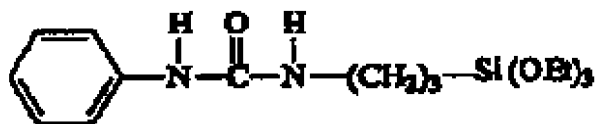
【0028】

こうして得られたシリコン系カップリング剤(S-1)を、40のオープンに3日間放置した後、再びHPLCで測定し安定性を評価した。その結果、合成直後と全くピーク的位置は変わらず、また分解物に由来するピークも確認されなかった。このことから、得られたS-1は、非常に安定性に優れたシリコン系カップリング剤であることが分かる。以下にS-1の構造式を示す。

30

【0029】

【化4】



...

40

【0030】

[カップリング剤製造例2]

2Lのセパラブルフラスコに、二炭酸ジ-t-ブチル131.0gとNMP780gを入れ、これに室温下で3-アミノプロピルトリエトキシシラン132.8gとNMP270gを混合させた溶液をゆっくり室温下で滴下した。滴下するに従い、反応液は約40まで発熱した。また、反応に伴ない、炭酸ガスの発生が確認された。滴下終了後室温で2時間攪拌した後、高速液体クロマトグラフィー(HPLC)にて反応液を確認したところ、原料は全く検出されず、生成物が単一ピークとして純度98%で検出された。

【0031】

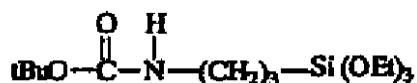
こうして得られたシリコン系カップリング剤(S-2)を、カップリング剤製造例1と

50

同様に40のオープンに3日間放置した後、再びHPLCで測定し安定性を評価した。その結果、合成直後と全くピークの位置は変わらず、また分解物に由来するピークも確認されなかった。このことから、得られたS-2は、非常に安定性に優れたシリコン系カップリング剤であることが分かる。以下にS-2の構造式を示す。

【0032】

【化5】



【0033】

[カップリング剤製造例3]

2Lのセパラブルフラスコに、3-アミノプロピルトリエトキシシラン132.8gとNMP1260gを入れた。これに無水フタル酸88.9gを粉体のまま徐々に加えた。

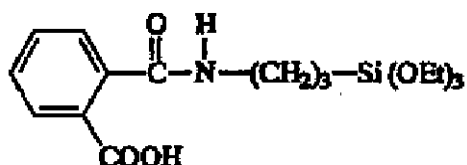
発熱したので、反応液を水冷した。添加終了後、そのまま2時間攪拌した後、HPLCにて反応液を確認したところ、原料は全く検出されず、生成物が単一ピークとして純度95%で検出された。

【0034】

こうして得られたシリコン系カップリング剤(S-3)を、カップリング剤製造例1と同様に40のオープンに3日間放置した後、再びHPLCで測定し安定性を評価した。その結果、合成直後に得られたピークの他にブロードなピークが検出され、純度も65%と低下していた。このことから、得られたS-3は、安定性に問題があることが分かる。以下にS-3の構造式を示す。

【0035】

【化6】



【0036】

以下に、樹脂組成物として用いるポリマーの製造例を示す。

<ポリマー製造例1>

500mL容のセパラブルフラスコに3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物16.1g、ピロメリット酸二無水物10.9g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート27.0g、およびγ-ブチロラクトン60mL入れ、氷冷下かき混ぜながらピリジン17.0gを加えた。室温で16時間攪拌した後、ジシクロヘキシルカルボジイミド41.2gを含むγ-ブチロラクトン40mLの溶液を氷冷下、30分間で加え、続いて4,4'-ビス(4アミノフェノキシ)ビフェニル35.0gを70mLのγ-ブチロラクトンに懸濁したものを60分間で加えた。氷冷下、3時間かき混ぜた後、エタノール5mLを加えて、さらに1時間かき混ぜ生じた固形物をろ過により除去した。反応液を10Lの水に滴下し、沈殿したポリマーを濾別した後真空乾燥した。このようにしてポリアミド酸エステル(P-1)を得た。

【0037】

<ポリマー製造例2>

容量2Lのセパラブルフラスコ中で、N,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)370g、ピリジン26.90g(0.34mol)、2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-ヘキサフルオロプロパン61.53g(0.17mol)を室温(25℃)で混合攪拌し、ジアミンを溶解させた。これに、別途ジエチレングリコールジメチルエーテル(DMDG)114g中にイソフタル酸ジクロライド28.42g(0.14mol)を溶解させたものを、滴下ロートより滴下した。この際、セパラブルフラス

10

20

30

40

50

コは15～20の水浴で冷却した。滴下に要した時間は20分、反応液温は最大で30であった。

【0038】

滴下終了から60分攪拌放置後、反応液にメタンスルホニルクロライド6.87g(0.06mol)、ピリジン4.75g(0.06mol)を添加し、20～25で15時間攪拌放置し、ポリマー鎖の全アミン末端基の100%をメタンスルホニル基で封止した。この際の反応率は、投入したメタンスルホニルクロライドの残量を高速液体クロマトグラフィー(HPLC)で追跡することにより、容易に算出することができる。その後、上記反応液を5Lの水に高速攪拌下で滴下し重合体を分散析出させ、これを回収し、適宜水洗、脱水の後に真空乾燥を施し、ヒドロキシポリアミド(P-2)を得た。

10

【0039】

<ポリマー製造例3>

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と、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の約等モル量を、N-メチル-2-ピロリドン中にてモノマー濃度が18%で室温下、20時間反応させポリアミド酸溶液を得た。次いで、これにジシクロヘキシルカルボジイミドを加え、室温下で4時間攪拌して脱水閉環反応を行い、ポリイソイミドの溶液とした。この溶液中の析出物を濾別した後、過剰のイソプロパノールに投入し、析出したポリマーをろ過後40で12時間真空乾燥することによりポリイソイミド(P-3)を得た。

【0040】

20

<ポリマー製造例4>

500mL容のセパラブルフラスコに、ピロメリット酸二無水物21.8gと3-ヒドロキシベンジルアルコール24.8gとN,N'ジメチルアセトアミド(DMAc)100mLを入れた。この混合液を室温で24時間攪拌した。次に、このフラスコ内を0まで冷却した後、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル18.0gをDMAc100mLに溶解させた溶液を攪拌しながら添加した。さらに、ジシクロヘキシルカルボジイミド45.3gをDMAcに溶解させた溶液を前記フラスコに30分間かけて滴下した。その後5で4時間反応させた後、生成した沈殿を濾別し、得られた溶液を水4L中に滴下することにより側鎖にフェノールを有するポリアミド酸エステル(P-4)を得た。

30

【0041】

<ポリマー製造例5>

イソフタル酸ジクロライドの代わりに4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロライド41.32g(0.14mol)を、メタンスルホニルクロライドの代わりに5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物9.85g(0.06mol)を用いること以外はポリマー製造例2と同様にして、ポリマー鎖の全アミン末端基の92%をノルボルネン基で封止したヒドロキシポリアミド(P-5)を得た。

【実施例1】

【0042】

40

合成したポリマー(P-1)100重量部、光重合開始剤として1,3-ジフェニルプロパントリオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム4重量部、モノマーとしてテトラエチレングリコールジメタクリレート12重量部、増感剤としてN-フェニルジエタノールアミン3重量部、カップリング剤製造例2で合成したシリコン系カップリング剤(S-2)溶液33.3g(正味5重量部)をNMP150gに溶解し、感光性組成物を調整した。この組成物を5インチのシリコンウェハー上にスピコートし、乾燥して12μmの膜厚を形成させた。この塗膜にテストパターン付きレチクルを用いて、i線ステッパーにより800mJ/cm²のエネルギーを照射した。

【0043】

次いでこのウェハーを - ブチロラクトンとキシレン(50/50)を用いてスプレー

50

現像し、イソプロピルアルコールでリンスしたところ、 $10\ \mu\text{m}$ のライン/スペースを解像するシャープなパターンが得られ、パターンの剥離は全く見られなかった。さらにこのウェハーをキュア炉を用いて、窒素雰囲気下 140°C で1時間、続いて 300°C で1時間熱処理することにより $6\ \mu\text{m}$ 厚のポリイミドのフィルムを得た。このようにして得られたポリイミドフィルムとシリコン基板との接着性を評価する為に、上記ウェハーを耐水性試験器（PCT）で 131°C 、 $3\ \text{気圧}$ 、 100 時間処理した後、クロスカットによるテープ剥離試験を実施した。

【0044】

その結果、剥離率は $0/100$ で全くフィルムの剥離は見られなかった。このように、シリコン系カップリング剤（S-2）は、有機溶剤による現像および、加熱焼成後の剥離試験においても全く剥離の見られない極めて優れた接着性を有する化合物であることが分かる。

10

【実施例2】

【0045】

合成したポリマー（P-2） 100 重量部、下記構造式で示されるジアゾキノン（Q1） 20 重量部、カップリング剤製造例1で合成したシリコン系カップリング剤（S-1）溶液 $33.3\ \text{g}$ （正味 5 重量部）をNMP $150\ \text{g}$ に溶解し、感光性組成物を調整した。

この組成物を5インチのシリコンウェハー上にスピンコートし、乾燥して $10\ \mu\text{m}$ の膜厚を形成させた。この塗膜にテストパターン付きレチクルを用いて、 i 線ステッパーにより $600\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ のエネルギーを照射した後、 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に 100 秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、純水で 30 秒間リンスした。

20

【0046】

その結果、シリコンウェハー上に $5\ \mu\text{m}$ の抜きパターンが解像しているのが確認でき、パターンの剥離等は全く観察されなかった。次にこのウェハーをキュア炉を用いて、窒素雰囲気下 150°C で 30 分、続いて 350°C で1時間熱処理することにより $6.5\ \mu\text{m}$ 厚のポリベンズオキサゾールのフィルムを得た。このようにして得られたフィルムとシリコン基板との接着性を評価する為に、上記ウェハーを実施例3と同様にしてPCTで 131°C 、 $3\ \text{気圧}$ 、 100 時間処理した後、クロスカットによるテープ剥離試験を実施した。その結果、剥離率は $3/100$ で極僅かなフィルムの剥離は見られたものの、十分な接着性を有していると言える。

30

【0047】

このように、シリコン系カップリング剤（S-1）は、ポリベンズオキサゾール系ポリマーにおいて、アルカリ水溶液による現像および、加熱焼成後の剥離試験においても優れた接着性を有する化合物であることが分かる。

【実施例3】

【0048】

実施例2において、シリコン系カップリング剤（S-1）の代わりに（S-2）溶液を $33.3\ \text{g}$ （正味 5 重量部）用いる以外は全く同様にして現像後、および加熱焼成後の接着性を評価した。その結果、アルカリ水溶液による現像においてもパターン剥がれはなく、また加熱焼成後の剥離試験においても剥離率 $0/100$ と全くパターン剥離が見られない、極めて優れた接着性を有する化合物であることが分かる。

40

【実施例4】

【0049】

合成したポリマー（P-3） 100 重量部、光塩基発生剤として2,6-ジメチル-3,5-ジアセチル-4-(2'-ニトロフェニル)-1,4-ジヒドロピリジン 20 重量部、カップリング剤製造例1で合成したシリコン系カップリング剤（S-1）溶液 $33.3\ \text{g}$ （正味 5 重量部）をシクロヘキサノン 250 重量部に溶解し、感光性組成物を調整した。この組成物を5インチのシリコンウェハー上にスピンコートし、乾燥して $2\ \mu\text{m}$ の膜厚を形成させた。この塗膜にテストパターン付きレチクルを用いて g 線ステッパーにより

50

800 mJ / cm²のエネルギーを照射した後、170 で10分間加熱し、その後NMPを

用い3分間現像後、続いて水でリンスしたところ光照射部のみが基板上に残存するネガパターンが得られ、パターンの剥離も全く見られなかった。

【0050】

次にこのウェハーをキュア炉を用いて、窒素雰囲気下320 で1時間熱処理することにより1 μm厚のポリイミドのフィルムを得た。このようにして得られたフィルムとシリコン基板との接着性を評価する為に、上記ウェハーを実施例1と同様にしてPCTで131 3気圧100時間処理した後、クロスカットによるテープ剥離試験を実施した。その結果、剥離率は3 / 100で若干のフィルムの剥離は見られたものの、高い接着性を示した。

10

【0051】

このように、シリコン系カップリング剤(S-1)は、ポリイミド前駆体であるポリイソイミドの場合においても、有機溶剤による現像および、加熱焼成後の剥離試験においても剥離が殆ど見られない優れた接着性を有する化合物であることが分かる。

【実施例5】

【0052】

合成したポリマー(P-4)100重量部、下記構造式で示されるジアゾキノン(Q1)20重量部、カップリング剤製造例1で合成したシリコン系カップリング剤(S-1)溶液33.3g(正味5重量部)をNMP150gに溶解し、感光性組成物を調整した。

20

この組成物を5インチのシリコンウェハー上にスピコートし、乾燥して5 μmの膜厚を形成させた。この塗膜にテストパターン付きレチクルを用いて、i線ステッパーにより600 mJ / cm²のエネルギーを照射した後、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液に100秒浸漬することによって露光部を溶解除去した後、純水で30秒間リンスした。

【0053】

その結果、シリコンウェハー上に5 μmの抜きパターンが解像しているのが確認でき、パターンの剥離等は全く観察されなかった。次にこのウェハーをキュア炉を用いて、窒素雰囲気下150 で30分、続いて350 で1時間熱処理することにより2.5 μm厚のポリイミドのフィルムを得た。このようにして得られたフィルムとシリコン基板との接着性を評価する為に、上記ウェハーを実施例1と同様にしてPCTで131 3気圧100時間処理した後、クロスカットによるテープ剥離試験を実施した。その結果、剥離率は1 / 100で極僅かなフィルムの剥離は見られたものの、十分な接着性を有していると言える。

30

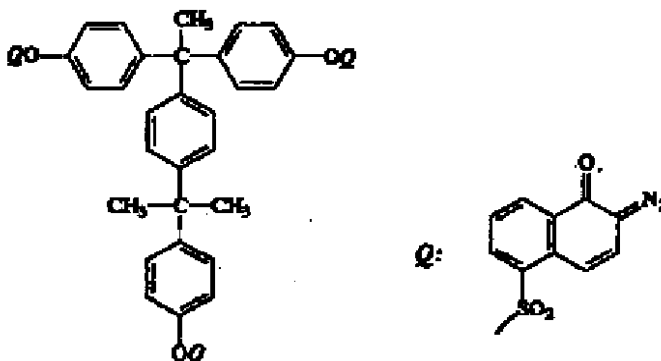
【0054】

このように、シリコン系カップリング剤(S-1)は、アルカリ水溶液による現像および、加熱焼成後の剥離試験においても優れた接着性を有する化合物であることが分かる。

(Q1)

【0055】

【化7】



40

50

【実施例 6】

【0056】

ポリマー(P-2)の代りにポリマー(P-5)を用いること以外は実施例2と同様にして、現像後、および加熱焼成後の接着性を評価した。その結果、アルカリ水溶液による現像においてもパターン剥がれはなく、また加熱焼成後の剥離試験においても剥離率0/100と全くパターン剥離が見られなかった。このことからSiカプラー(S-1)は、ポリマー(P-5)においても極めて優れた接着性を示す有用な化合物であることが分かる。

【実施例 7】

【0057】

Siカプラー(S-1)の代りにSiカプラー(S-2)を用いること以外は実施例6と同様にして、現像後、および加熱焼成後の接着性を評価した。その結果、アルカリ水溶液による現像においてもパターン剥がれはなく、また加熱焼成後の剥離試験においても剥離率0/100と全くパターン剥離が見られなかった。このことからSiカプラー(S-2)は、ポリマー(P-5)において特に優れた接着性を示し、有用な化合物であることが分かる。

【0058】

[比較例 1]

実施例2において、シリコン系カップリング剤(S-1)の代りに3-アミノプロピルトリエトキシシランを5重量部用いる以外は全く同様にして感光性組成物を調整したところ、ワニスが真黒に変色してしまった。

【0059】

[比較例 2]

実施例2において、シリコン系カップリング剤(S-1)の代りにカップリング剤製造例3で合成したシリコン系カップリング剤(S-3)溶液33.3g(正味5重量部)を用いる以外は全く同様にして、感光性組成物を調整し、評価を実施した。その結果、現像によりシリコンウェハー上に10μmの抜きパターンが解像しているのが確認できたが、それ以下のパターンについてはすべて流れてしまい、アルカリ水溶液に対しての現像時接着が不十分であることが分かった。

【0060】

次に、このウェハーをキュア炉を用いて、窒素雰囲気下150℃で30分、続いて350℃で1時間熱処理することにより得られたフィルムとシリコン基板との接着性の評価をPCT(131℃3気圧100時間)処理後、クロスカットによるテープ剥離試験により実施した。その結果、剥離率は50/100と加熱焼成後の接着も不十分であった。

【0061】

[比較例 3]

実施例2において、シリコン系カップリング剤を使用しない以外は全く同様にして、感光性組成物を調整し、評価を実施した。その結果、現像によりシリコンウェハー上のパターンはすべて剥離してしまった。そこで加熱焼成後の接着性を別途評価するために、パターンニングしていない塗膜ウェハーを用意し、窒素雰囲気下150℃で30分、続いて350℃で1時間熱処理することにより得られたフィルムとシリコン基板との接着性の評価をPCT(131℃3気圧100時間)処理後、クロスカットによるテープ剥離試験により実施した。その結果、剥離率は100/100であり、接着性が全くないことが分かった。

【0062】

[比較例 4]

実施例1において、シリコン系カップリング剤(S-2)の代りに3-アミノプロピルトリエトキシシランを5重量部用いる以外は全く同様にして感光性組成物を調整したところ、ワニス中に析出物が生成した。また、このワニスを室温で1日放置したところ、ゲル化してしまった。このように、塩基性雰囲気では不安定なポリアミド酸エステルの場合、ア

10

20

30

40

50

ミノシランの添加はワニスの安定性を極端に悪化させることが分かる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.		F I	
C 0 9 D 179/04	(2006.01)	C 0 9 D 179/04	B
C 0 9 D 177/00	(2006.01)	C 0 9 D 177/00	
C 0 9 D 161/04	(2006.01)	C 0 9 D 161/04	
C 0 9 D 7/12	(2006.01)	C 0 9 D 7/12	
G 0 3 F 7/023	(2006.01)	G 0 3 F 7/023	
G 0 3 F 7/075	(2006.01)	G 0 3 F 7/075	5 0 1
G 0 3 F 7/038	(2006.01)	G 0 3 F 7/038	5 0 4
G 0 3 F 7/027	(2006.01)	G 0 3 F 7/027	5 1 4
H 0 1 L 21/027	(2006.01)	H 0 1 L 21/30	5 0 2 R

(72)発明者 金田 隆行
 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成イーマテリアルズ株式会社内

審査官 車谷 治樹

(56)参考文献 特開昭49-010158(JP,A)
 特開昭59-057792(JP,A)
 特開平09-329893(JP,A)
 特開昭10-010727(JP,A)
 特開平10-338747(JP,A)
 特開平11-312675(JP,A)
 特開2000-131845(JP,A)
 特開2000-187321(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
 IPC C 0 8 K 3 / 0 0 - 1 3 / 0 8
 C 0 8 L 1 / 0 0 - 1 0 1 / 1 4
 DB名 C A p l u s (S T N)
 R E G I S T R Y (S T N)