

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4937745号
(P4937745)

(45) 発行日 平成24年5月23日 (2012.5.23)

(24) 登録日 平成24年3月2日 (2012.3.2)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 73/14 (2006.01)

C O 8 G 73/14

C O 8 G 69/26 (2006.01)

C O 8 G 69/26

G O 3 F 7/027 (2006.01)

G O 3 F 7/027 5 1 4

請求項の数 7 (全 23 頁)

(21) 出願番号 特願2006-529021 (P2006-529021)
 (86) (22) 出願日 平成17年7月11日 (2005.7.11)
 (86) 国際出願番号 PCT/JP2005/012730
 (87) 国際公開番号 W02006/008991
 (87) 国際公開日 平成18年1月26日 (2006.1.26)
 審査請求日 平成20年5月8日 (2008.5.8)
 (31) 優先権主張番号 特願2004-210575 (P2004-210575)
 (32) 優先日 平成16年7月16日 (2004.7.16)
 (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
 (72) 発明者 木村 正志
 日本国静岡県富士市三ツ沢1008番地36
 (72) 発明者 金田 隆行
 日本国静岡県富士市柚木132-2-401
 (72) 発明者 花畑 博之
 日本国静岡県静岡市葵区瓦場町50-305

審査官 井津 健太郎

最終頁に続く

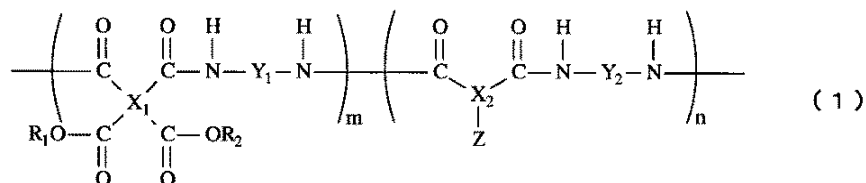
(54) 【発明の名称】 ポリアミド

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

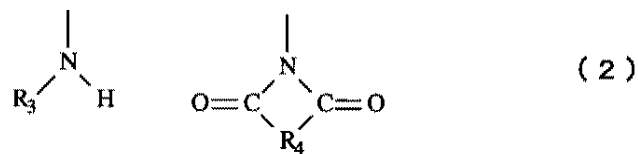
化学式(1)で表される構造を有するポリアミド。

【化1】



(式中のm及びnは、m = 1、n = 1、2、(m + n) = 150、及び0.3 ≤ m / (m + n) ≤ 0.9を満たす整数である。また、繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であってもかまわない。式中のR₁及びR₂は、それぞれ独立に光重合性の不飽和結合を有する少なくとも1つの1価の有機基を示し、-COOR₁基及び-COOR₂基と、それらに隣接する-CONH-基とは、互いにオルト位置にある。式中のX₁は、少なくとも1つの4価の芳香族基を示す。式中のX₂は、少なくとも1つの3価の芳香族基を示す。式中のY₁及びY₂は、それぞれ独立に少なくとも1つの2価の有機基を示す。式中のZは、下記化学式(2)で表される基の中から選択される少なくとも1つの1価の有機基を示す。)

【化 2】



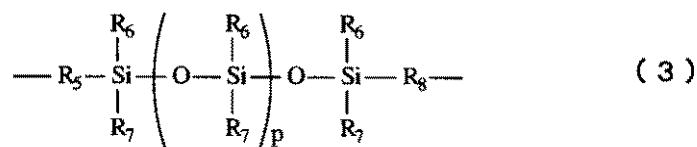
(式中の R_3 は少なくとも 1 つの炭素数 1 ~ 9 の 1 価の有機基を示し、 式中の R_4 は少なくとも 1 つの炭素数 1 ~ 9 の 2 価の有機基を示す。)

【請求項 2】

10

前記 Y_1 及び Y_2 の一部が、 下記化学式 (3) で表される 2 価のシロキサン基を示す、 請求項 1 に記載のポリアミド。

【化 3】



20

(式中の p は、 0 ~ 50 の整数を表す。 式中の R_5 及び R_8 は、 2 価の炭化水素基を示し、 それぞれ同一でも異なってもよい。 式中の R_6 及び R_7 は、 1 価の炭化水素基を示し、 それぞれ同一でも異なってもよい。)

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載のポリアミド 100 質量部、 及び光重合開始剤 0.5 ~ 20 質量部を含むネガ型感光性を有する樹脂組成物。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の樹脂組成物を基板上に塗布する工程、 得られた塗膜をパターニングマスクを介して活性光線で露光するか、 又は化学線を直接照射する工程、 塗膜の未露光部又は未照射部を現像液により溶解除去する工程、 得られたネガ型レリーフパターンを 200 ~ 400 で加熱する工程を含む、 硬化レリーフパターンの形成方法。

30

【請求項 5】

活性光線が i 線である、 請求項 4 に記載の硬化レリーフパターンの形成方法。

【請求項 6】

請求項 4 又は 5 に記載の硬化レリーフパターンの形成方法を包含する、 半導体装置の製造方法。

【請求項 7】

請求項 3 に記載の樹脂組成物を硬化させた樹脂からなる塗膜を有する半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

40

【0001】

本発明は、 耐熱性樹脂の前駆体となるポリアミド、 及び該ポリアミドを含む感光性を有する樹脂組成物、 該樹脂組成物からなる硬化レリーフパターンの形成方法、 並びに該硬化レリーフパターンを有してなる半導体装置及びその製造方法に関する。 更に詳しくは、 高耐熱性を有し、 電子部品の絶縁材料、 並びに半導体装置における表面保護膜、 層間絶縁膜、 及び α 線遮蔽膜などの用途に好適に用いることができるポリアミドイミド樹脂を与える前駆体となるポリアミドに関する。

【背景技術】

【0002】

従来、 電子部品の絶縁材料、 並びに半導体装置の表面保護膜、 層間絶縁膜、 及び α 線遮

50

蔽膜などには、優れた耐熱性、電気特性、及び機械特性を併せ持つポリイミド樹脂からなる塗膜が広く用いられてきた。

【0003】

このポリイミド樹脂塗膜を形成するにあたっては、非感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物、又は感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物を使用することが可能である。後者の形で供されるものを基板上に塗布し、所望のパターニングマスクを介して活性光線で露光し、現像し、加熱することにより、耐熱性を有するポリイミド樹脂からなる硬化レリーフパターン層をより容易に形成させることができる。

【0004】

従って、硬化レリーフパターンを形成する必要のない塗膜としてポリイミド樹脂を使用する場合には、非感光性又は感光性のどちらのポリイミド樹脂前駆体組成物でもよいが、ポリイミド樹脂からなる硬化レリーフパターン層を有してなる半導体装置を製造するためにポリイミド樹脂を使用する場合には、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物は非感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物に比べて大幅な工程短縮が可能となるという利点を有する。

【0005】

感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物が使用され始めた当初は、超高圧水銀灯のg線（波長436nm）による露光が通常行われていたが、現在はより解像度の高いi線（波長365nm）による露光が主流である。i線露光用の組成物に使用する感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物としてはi線透過率の高いものが好ましく、ジフェニルエーテル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸とジアミン化合物とを縮合させたポリイミド樹脂前駆体を含む組成物等が提案されている（例えば、特開平6-342211号公報参照）。

【0006】

近年、半導体装置のプリント配線板への実装方法が、従来の金属ピンと錫-鉛共晶ハンダによる実装方法から、より高密度実装が可能なCSP（チップサイズパッケージング）などのポリイミド樹脂塗膜が直接ハンダバンプに接触する構造へと変化しつつある。つまり、ポリイミド樹脂塗膜がハンダバンプのリフロー工程などにおいて、フラックスに接触する状況が生じ、よりいっそうの耐熱性が要求されるようになってきた。

【0007】

また、半導体装置の製造工程では、高効率化及び低コスト化の観点から、基板であるシリコンウェハの径を300mmへと大径化する動きが著しい。感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物をシリコンウェハ上に塗布し加熱によってポリイミド樹脂塗膜に変換する過程において、残留応力によってシリコンウェハにそりが発生する。つまり、ポリイミド樹脂塗膜が大径のシリコンウェハに使用される状況が生じ、よりいっそうの残留応力の低減が要求されるようになってきた。

【0008】

しかしながら、一般に、前述のi線露光用の組成物から得られたポリイミド樹脂塗膜は、g線露光用の組成物から得られたポリイミド樹脂塗膜に比較して、ガラス転移温度がより低く、残留応力がより高いものが多い。そこで、ガラス転移温度に代表されるポリイミド樹脂塗膜の耐熱性を向上させる方法が各種提案されている。一例をあげると、感光性ポリイミド樹脂前駆体組成物にメラミン樹脂を添加した組成物が提案されている（国際公開第2004/008252号パンフレット参照）。また、ポリイミド樹脂塗膜の残留応力を低減させる方法も各種提案されている。一例をあげると、シロキサンからなる繰返し単位を有するテトラカルボン酸化合物とジアミン化合物とを縮合させたポリイミド樹脂前駆体を含む組成物が提案されている（特開2001-154365号公報参照）。

【0009】

なお、特開平5-27245号公報には、5-ヒドロキシイソフタル酸ドデカノアートクロライド等の特定構造の酸成分とテレフタル酸等の特定構造の酸成分とを特定のモル比で用い、ジアミノジフェニルエーテル等のジアミン成分と反応させて得たポリアミド樹脂、及び該樹脂を含有する組成物が開示されている。しかしながら、該樹脂は液晶配向膜を用途とするポリアミドであって耐熱性樹脂の前駆体となるポリアミドではない。

10

20

30

40

50

【 0 0 1 0 】

上述のように、感光性ポリイミドの技術分野においては、硬化後のポリイミド樹脂塗膜のガラス転移温度を向上させる方法、及び硬化後のポリイミド樹脂塗膜の残留応力を低く保った上でガラス転移温度を向上させる方法が望まれている。

【 0 0 1 1 】

【特許文献 1】特開平 6 - 3 4 2 2 1 1 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2 0 0 4 / 0 0 8 2 5 2 号パンフレット

【特許文献 3】特開 2 0 0 1 - 1 5 4 3 6 5 号公報

【特許文献 4】特開平 5 - 2 7 2 4 5 号公報

【発明の開示】

10

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 1 2 】

本発明は、加熱によって高耐熱性を有する樹脂となるポリアミドを提供することを目的とする。また、加熱によって高耐熱性を有する樹脂となるのみならず硬化後の塗膜の残留応力が低いポリアミドを提供することを目的とする。さらに、該ポリアミドを含み、ネガ型感光性を有する樹脂組成物を提供することを目的とする。さらに、該組成物を用いた硬化レリーフパターンの形成方法、該方法を含む半導体装置の製造方法、および該組成物を硬化させて得られる樹脂からなる塗膜を有する半導体装置を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

20

【 0 0 1 3 】

本発明者らは、テトラカルボン酸化合物とジアミン化合物とを重縮合させたポリイミド樹脂前駆体において、熱架橋基を有する化合物を共重縮合させることによって加熱による硬化反応後の樹脂の耐熱性を向上させようとの着想を抱いた。本発明者らが鋭意検討した結果、テトラカルボン酸化合物に特定の官能基を有するフタル酸化合物を共重縮合させたポリアミドにより耐熱性が向上すること、及び該ポリアミドが有するジアミン単位の一部をシロキサン結合を有するジアミン単位とすることにより硬化後の塗膜の残留応力が減少することを見出し、本発明をなすに至った。

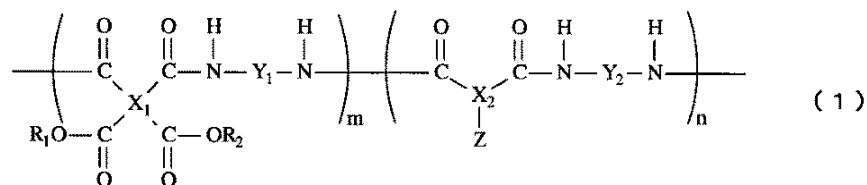
【 0 0 1 4 】

すなわち、本発明の第一は、化学式 (1) で表される構造を有するポリアミドである。

30

【 0 0 1 5 】

【化 1】



【 0 0 1 6 】

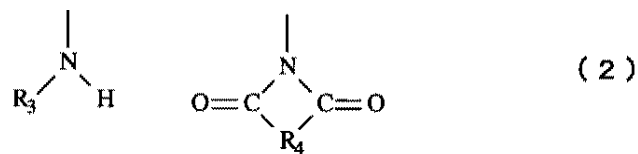
40

(式中の m 及び n は、 $m = 1, n = 1, 2, \dots, (m+n) \leq 150$ 、及び $0 \leq m/(m+n) \leq 0.9$ を満たす整数である。また、繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であってもかまわない。式中の R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に光重合性の不飽和結合を有する少なくとも 1 つの 1 価の有機基を示し、 $-\text{COOR}_1$ 基及び $-\text{COOR}_2$ 基と、それらに隣接する $-\text{CONH}-$ 基とは、互いにオルト位置にある。式中の X_1 は、少なくとも 1 つの 4 価の芳香族基を示す。式中の X_2 は、少なくとも 1 つの 3 価の芳香族基を示す。式中の Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に少なくとも 1 つの 2 価の有機基を示す。式中の Z は、下記化学式 (2) で表される基の中から選択される少なくとも 1 つの 1 価の有機基を示す。)

【 0 0 1 7 】

50

【化 2】



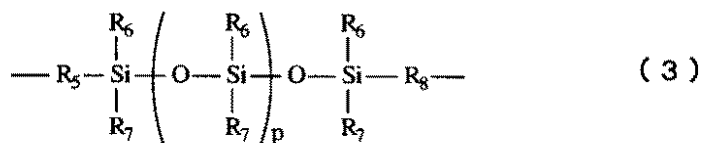
(式中の R_3 は少なくとも 1 つの炭素数 1 ~ 9 の 1 価の有機基を示し、 式中の R_4 は少なくとも 1 つの炭素数 1 ~ 9 の 2 価の有機基を示す。)

【 0 0 1 8 】

本発明のポリアミドにおいては、前記 Y_1 及び Y_2 の一部が、下記化学式 (3) で表される 2 価のシロキサン基であることが好ましい。

【 0 0 1 9 】

【化 3】



(式中の p は、 0 ~ 50 の整数を表す。 式中の R_5 及び R_8 は、 2 価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。 式中の R_6 及び R_7 は、 1 価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【 0 0 2 0 】

本発明の第二は、上記ポリアミド 100 質量部、及び光重合開始剤 0 . 5 ~ 20 質量部を含むネガ型感光性を有する樹脂組成物である。

【 0 0 2 1 】

本発明の第三は、上記樹脂組成物を基板上に塗布する工程、得られた塗膜をパターンニングマスクを介して活性光線で露光するか、又は化学線を直接照射する工程、塗膜の未露光部又は未照射部を現像液により溶解除去する工程、得られたネガ型レリーフパターンを 200 ~ 400 で加熱する工程を含む、硬化レリーフパターンの形成方法である。

本発明の硬化レリーフパターンの形成方法においては、活性光線が i 線であることが好ましい。

【 0 0 2 2 】

本発明の第四は、上記硬化レリーフパターンの形成方法を包含する、半導体装置の製造方法である。

【 0 0 2 3 】

本発明の第五は、上記樹脂組成物を硬化させた樹脂からなる塗膜を有する半導体装置である。

【発明の効果】

【 0 0 2 4 】

本発明のポリアミドは、耐熱性に優れるまたは耐熱性に優れ低残留応力の、ポリアミドイミド樹脂の前駆体として使用できる。

【 0 0 2 5 】

本発明の樹脂組成物は、ネガ型感光性を有することによって硬化レリーフパターンを容易に形成でき、しかも加熱硬化後のポリアミドイミド樹脂は耐熱性に優れる、または耐熱性に優れ低残留応力という効果を有する。

【 0 0 2 6 】

本発明の硬化レリーフパターンの形成方法は、耐熱性に優れる、または耐熱性に優れ低

10

20

30

40

50

残留応力のポリアミドイミド樹脂塗膜からなる硬化レリーフパターンを基板上に容易に形成することができるという効果を有する。

【 0 0 2 7 】

本発明の半導体装置の製造方法は、層間絶縁膜、又は表面保護膜として耐熱性に優れる、または耐熱性に優れ低残留応力の硬化レリーフパターンを有する半導体装置を容易に製造することができるという効果を有する。

【 0 0 2 8 】

本発明の半導体装置は、層間絶縁膜、又は表面保護膜として耐熱性に優れる、または耐熱性に優れ低残留応力の硬化レリーフパターンを有する半導体装置を提供する。

【発明を実施するための最良の形態】

10

【 0 0 2 9 】

以下、本発明を具体的に説明する。

< ポリアミドと樹脂組成物 >

本発明のポリアミドと、本発明の樹脂組成物を構成する各成分について、以下具体的に説明する。

【 0 0 3 0 】

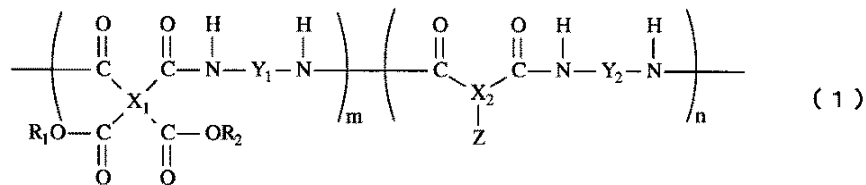
(A) ポリアミド

本発明のポリアミドは、下記化学式 (1) で表される構造を有するポリアミドである。該ポリアミドは、有機基 R_1 及び R_2 が有する不飽和結合が光重合性を有することにより、光重合開始剤を添加することによってネガ型の感光性を有する樹脂組成物とすることができる。また、該ポリアミドは、 $-COOR_1$ 基及び $-COOR_2$ 基と、それらに隣接する $-CONH-$ 基とが、200～400 で加熱することによりイミド結合しポリアミドイミド樹脂に変換されるものである。

20

【 0 0 3 1 】

【化 4】



30

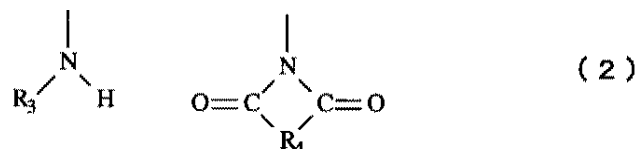
【 0 0 3 2 】

(式中の m 及び n は、 $m = 1, n = 1, 2, \dots, (m+n) = 150$ 、及び $0.3 \leq m/(m+n) \leq 0.9$ を満たす整数である。また、繰り返し単位の配列は、ブロック的であってもランダム的であってもかまわない。式中の R_1 及び R_2 は、それぞれ独立に光重合性の不飽和結合を有する少なくとも1つの1価の有機基を示し、 $-COOR_1$ 基及び $-COOR_2$ 基と、それらに隣接する $-CONH-$ 基とは、互いにオルト位置にある。式中の X_1 は、少なくとも1つの4価の芳香族基を示す。式中の X_2 は、少なくとも1つの3価の芳香族基を示す。式中の Y_1 及び Y_2 は、それぞれ独立に少なくとも1つの2価の有機基を示す。式中の Z は、下記化学式 (2) で表される基の中から選択される少なくとも1つの1価の有機基を示す。)

40

【 0 0 3 3 】

【化 5】



50

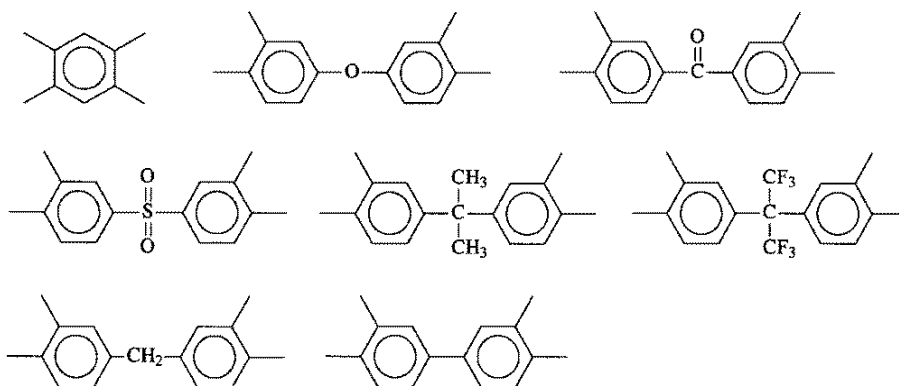
(式中の R_3 は少なくとも 1 つの炭素数 1 ~ 9 の 1 価の有機基を示し、式中の R_4 は少なくとも 1 つの炭素数 1 ~ 9 の 2 価の有機基を示す。)

【0034】

前記化学式(1)中の X_1 は、i 線透過率が高いという観点から、以下の構造で表される基の中から選ばれる少なくとも 1 つの 4 価の芳香族基であることが好ましい。

【0035】

【化6】



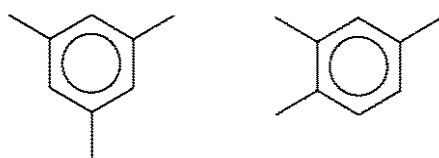
10

【0036】

前記化学式(1)中の X_2 は、以下の構造で表される基の中から選ばれる少なくとも 1 つの 3 価の芳香族基であることが好ましく、5-アミノイソフタル酸からカルボン酸基及びアミノ基を除いた芳香族基であることがより好ましい。

【0037】

【化7】



30

【0038】

前記化学式(1)中の Y_1 及び Y_2 は、2 価の芳香族基、及びシロキサン結合を有する 2 価の有機基からなる群から選択される少なくとも 1 つの 2 価の有機基であることが好ましい。また、上記 Y_1 及び Y_2 の一部が 2 価の芳香族基であり、残部がシロキサン結合を有する 2 価の有機基であることがより好ましい。ここで、 Y_1 と Y_2 は同一であっても、異なっても良い。

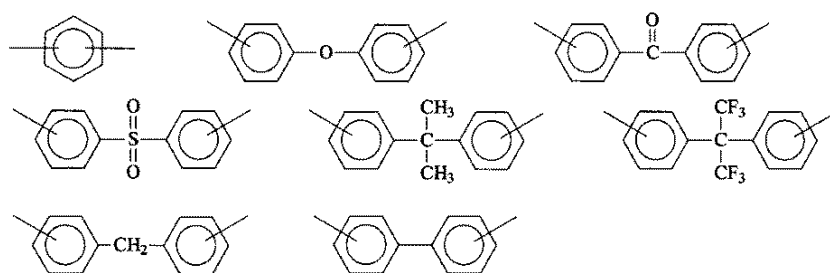
40

【0039】

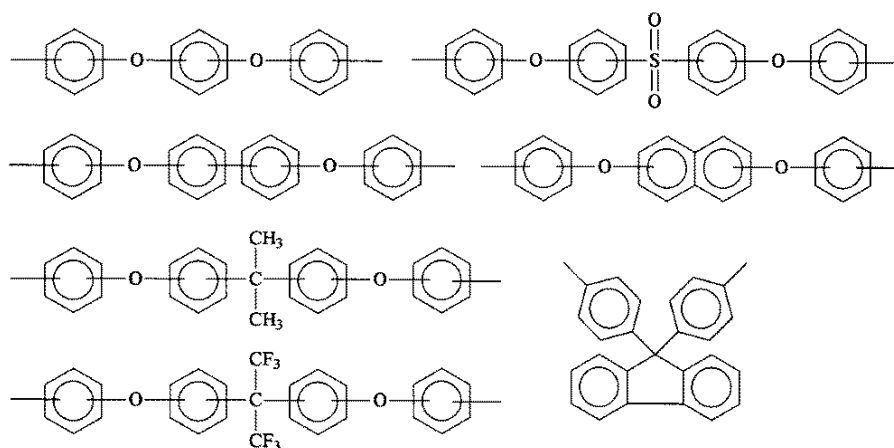
前記 2 価の芳香族基としては、i 線透過率が高いという観点から、以下の構造で表される基の中から選ばれる少なくとも 1 つの基であることが好ましい。

【0040】

【化 8】



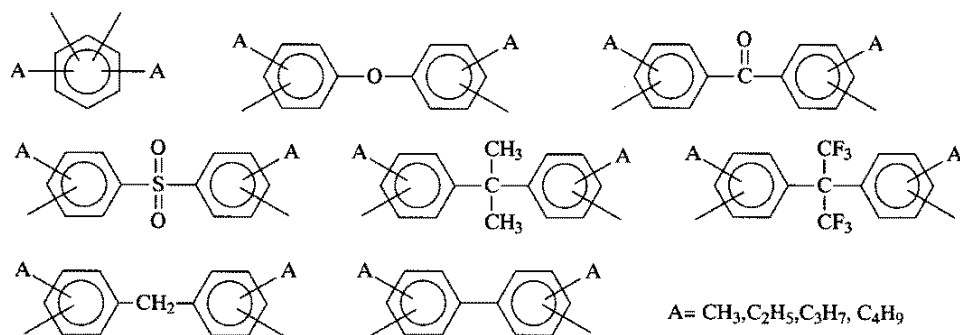
10



20

【 0 0 4 1 】

【化 9】

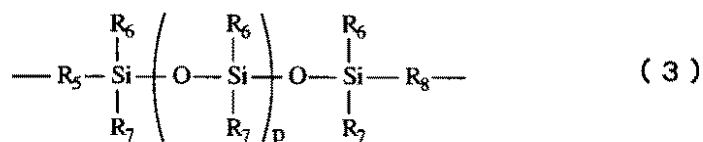

$$A = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_3\text{H}_7, \text{C}_4\text{H}_9$$

【 0 0 4 2 】

前記シロキサン結合を有する２価の有機基としては、化学式（３）で表される少なくとも１つの基であることが好ましい。

【 0 0 4 3 】

【化 1 0】



(3)

(式中の p は、 $0 \sim 50$ の整数を表す。式中の R_5 及び R_8 は、2 価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。式中の R_6 及び R_7 は、1 価の炭化水素基を示し、それぞれ同一でも異なってもよい。)

【0044】

上記化学式(3)中の R_5 及び R_8 は、メチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、及びフェニレン基からなる群から選ばれる少なくとも1つの2価の有機基であることが好ましい。また、 R_6 及び R_7 は、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、及びフェニル基からなる群から選ばれる少なくとも1つの1価の有機基であることが好ましい。繰返し単位の数 p は、 $2 \sim 50$ の整数であることが好ましい。

【0045】

このようなシロキサン結合を有する2価の有機基は、ジアミノポリシロキサン化合物を用いることによってポリアミドに導入することができる。該ジアミノポリシロキサン化合物の具体例としては、 $X_{22}-161AS$ 、 $X_{22}-161A$ 、及び $X_{22}-161B$ (以上、信越化学工業製)、並びに $FM3311$ (チッソ株式会社製)などを好適に使用することができる。該ジアミノポリシロキサン化合物の数平均分子量は、 $400 \sim 4000$ であることが好ましく、 $800 \sim 2000$ であることがより好ましい。分子量が 400 以上であれば残留応力の低下効果が発現し、 4000 以下であればポリアミドを生成するためのアミド重縮合反応が円滑に進行しやすい。

【0046】

(ハーフアシッド/ハーフエステル体の合成)

本発明のポリアミドは、以下のようにして好適に合成することができる。

第一に、4 価の芳香族基 X_1 を有する芳香族テトラカルボン酸二無水物1モルと、光重合性の不飽和結合を有するアルコール類2モルとを反応させて、4つのカルボン酸基のうち2つがエステル結合し残りの2つが酸であるジカルボン酸(以下、「ハーフアシッド/ハーフエステル体」という。)を合成する。

【0047】

上述の芳香族テトラカルボン酸二無水物としては、無水ピロメリット酸、ジフェニルエーテル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ベンゾフェノン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ビフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルスルホン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、ジフェニルメタン-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物、2,2-ビス(3,4-無水フタル酸)プロパン、及び2,2-ビス(3,4-無水フタル酸)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンなどが好ましい。これらは単独で用いることが出来るのは勿論のこと、2種以上を混合して用いてもよい。

【0048】

また、上述の光重合性の不飽和結合を有するアルコール類としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、1-アクリロイルオキシ-3-プロピルアルコール、2-アクリルアミドエチルアルコール、メチロールビニルケトン、2-ヒドロキシエチルビニルケトン、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-*t*-ブトキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルオキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、1-メタクリロイルオキシ-3-プロピルアルコール、2-メタクリルアミドエチルアルコール、2-ヒドロキシ-3-メトキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-ブトキシプロピルメタクリレート、2-ヒドロキシ-3-*t*-ブトキシプロピルメタクリレート、及び2-ヒドロキシ-3-シクロヘキシルオキシプロピルメタクリレートなどが好ましい。これらは単独で用いることが出来るのは勿論のこと、2種以上を混合して用いてもよい。

【0049】

なお、上記の光重合性の不飽和結合を有するアルコール類に、炭素数 1 ~ 4 の飽和脂肪族アルコール、例えば、メタノール、エタノール、n - プロパノール、イソプロパノール、n - ブタノール、または t e r t - ブタノールなどを一部混合して用いることもできる。

【 0 0 5 0 】

ハーフアシッド / ハーフエステル体は、上述の芳香族テトラカルボン酸二無水物と光重合性の不飽和結合を有するアルコール類とを、ピリジンなどの塩基性触媒の存在下、溶媒中で攪拌しながら溶解、混合してエステル化することにより得ることができる。

【 0 0 5 1 】

上述の溶媒としては、アミド類、スルホキシド類、テトラメチル尿素、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類が好ましい。例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、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メチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1, 2 - ジクロロエタン、1, 4 - ジクロロブタン、クロロベンゼン、o - ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの中で、ハーフアシッド / ハーフエステル体、およびこれとジアミン化合物とのアミド重縮合生成物であるポリアミドイミド樹脂前駆体を完全に溶解するものがより好ましい。例としては、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、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ガンマブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は必要に応じて、単独でも混合して用いることもできる。

【 0 0 5 2 】

(フタル酸系化合物封止体の合成)

第二に、3 価の芳香族基 X_2 を有する、アミノ基で置換されたフタル酸、アミノ基で置換されたイソフタル酸、及び、アミノ基で置換されたテレフタル酸からなる群から選ばれた少なくとも 1 つ以上の化合物 (以下、「フタル酸系化合物」という。) 1 モルと、アミノ基と反応する化合物 1 モルとを反応させて、該フタル酸系化合物のアミノ基を後述の熱架橋基または保護基を有する化合物 (以下、「封止剤」という。) によってブロックした化合物 (以下、「フタル酸系化合物封止体」という。) を合成する。これらは単独でもよいし、混合して用いてもよい。

【 0 0 5 3 】

上述のフタル酸系化合物封止体は、フタル酸系化合物のアミノ基と、熱架橋基を有する、酸クロリド、酸無水物、イソシアネート化合物、またはエポキシ化合物等 (以下、「熱架橋性化合物」という。) とを反応させることで得ることが出来る。該熱架橋基としては、150 ~ 400 の範囲で架橋反応を起こすものが望ましく、ノルボルネン基、グリシジル基、シクロヘキセン基、エチニル基、アリル基、アルデヒド基、ベンゾシクロブテン基、フリル基、フルフリル基、ジメトキシジメチルアミノ基、ジヒドロキシジメチルアミノ基、アルキニル基、アルケニル基、オキセタン基、メタクリレート基、アクリレート基、シアノ基、チオフェン基、マレイミド基、及びグアナミン基が好ましい。フタル酸系化合物を上記熱架橋基でブロックした構造とすると、ポリアミド樹脂塗膜を加熱により硬化させる工程で、これら熱架橋基を分子間架橋させることが出来、塗膜の耐熱性を向上させることができる。

【 0 0 5 4 】

該熱架橋基を有する酸クロリドとしては、不飽和二重結合又は三重結合を有する酸クロリドが好ましく、環状もしくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が 3 ~ 11 の酸クロリド、又は、環状もしくは非環状のアルキニル基を有する炭素数が 3 ~ 11 の酸クロリドがより好ましい。具体的には、3 - シクロヘキセン - 1 カルボン酸クロリド、2 - フランカルボン酸クロリド、クロトン酸クロリド、ケイ皮酸クロリド、メタクリル酸クロリド、アクリル酸クロリド、p - スチレンスルホンクロリド、及びチオフェン - 2 - アセチルクロリドがあげられる。

【0055】

該熱架橋基を有する酸無水物としては、不飽和二重結合又は三重結合を有する酸無水物が好ましく、環状もしくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が4～12の酸無水物、又は、環状もしくは非環状のアルキニル基を有する炭素数が4～12の酸無水物がより好ましい。具体的には、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物、エキソ-3,6-エポキシ-1,2,3,6-テトラヒドロフタル酸無水物、3-エチニル-1,2-フタル酸無水物、4-エチニル-1,2-フタル酸無水物、シス-4-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、1-シクロヘキセン-1,2-ジカルボン酸無水物、マレイン酸無水物、無水シトラコン酸、無水イタコン酸、無水エンドメチレンテトラヒドロフタル酸、メチルエンドメチレンテトラヒドロフタル酸無水物、アリルスクシン酸無水物、及びメチルテトラヒドロ無水フタル酸があげられる。

10

【0056】

該熱架橋基を有するイソシアネートとしては、不飽和二重結合又は三重結合を有するイソシアネートが好ましく、環状もしくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が5～15のイソシアネート、又は、環状もしくは非環状のアルキニル基を有する炭素数が5～15のイソシアネートがより好ましい。具体的には、3-イソプロベニル- α , α -ジメチルベンジルイソシアネートがあげられる。

【0057】

該熱架橋基を有するエポキシ化合物としては、不飽和二重結合又は三重結合を有するエポキシ化合物が好ましく、環状もしくは非環状のアルケニル基を有する炭素数が5～15のエポキシ化合物、又は、環状もしくは非環状のアルキニル基を有する炭素数が5～15のエポキシ化合物がより好ましい。具体的には、グリシジルメタクリレート、及びアリルグリシジルエーテルがあげられる。

20

【0058】

フタル酸系化合物封止体は、フタル酸系化合物のアミノ基を、ウレア型、ウレタン型、エステル型、アシル型、アラルキル型、シリコン型等の保護基で保護することで得ることができる。フタル酸系化合物を上記保護基で保護した構造とすると、ポリアミド樹脂膜を加熱硬化させる工程で、これら保護基が脱離してアミノ基が再生し、ポリマー主鎖の一部、または末端部と反応して分子間架橋させることが出来、耐熱性を向上させることができる。

30

【0059】

フタル酸系化合物のアミノ基をウレア型保護基で保護するには、フタル酸系化合物とモノイソシアネート化合物を反応させればよい。該モノイソシアネート化合物としては、フェニルイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、n-オクタデシルイソシアネート、o-トルイルイソシアネート、及び2-アクリロイルオキシエチルイソシアネート、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネートなどがあげられる。

【0060】

フタル酸系化合物のアミノ基をウレタン型保護基で保護するには、フタル酸系化合物と、アルコキシカルボニルクロリドまたは炭酸ジアルキルを反応させればよい。該アルコキシカルボニル基としては、ベンジルオキシカルボニル基、メチルオキシカルボニル基、エチルオキシカルボニル基、プロピルオキシカルボニル基、イソブチルオキシカルボニル基、tert-ブチルオキシカルボニル基、p-ニトロベンジルオキシカルボニル基、p-メトキシベンジルオキシカルボニル基、イソボルニルベンジルオキシカルボニル基、及びp-ピフェニルイソプロピルベンジルオキシカルボニル基などがあげられる。

40

【0061】

フタル酸系化合物のアミノ基をアシル型保護基で保護するには、フタル酸系化合物と、アシルクロリドを反応させればよい。該アシル基としては、ホルミル基、フタロイル基、ジチアスクシノイル基、トシル基、メシル基、o-ニトロフェニルスルフェニル基、o-ニトロピリジンスルフェニル基、ジフェニルホスフィニル基、アクリロイル基、メタクリロイル基、クロトノイル基、及びシンナモイル基などがあげられる。

50

【 0 0 6 2 】

フタル酸系化合物のアミノ基をアラルキル型保護基で保護するには、フタル酸系化合物とアラルキルクロリドを反応させればよい。該アラルキル型保護基としては、トリフェニルメチル基があげられる。

【 0 0 6 3 】

フタル酸系化合物のアミノ基をシリコ - ン型保護基で保護するには、フタル酸系化合物とシリル化剤を反応させればよい。該シリコ - ン型保護基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、*t* - ブチルジメチルシリル基、及び *t* - ブチルジフェニルシリル基などがあげられる。また、該シリル化剤としては、トリメチルクロロシラン、ヘキサメチルジシラザン、*N* , *O* - ビス (トリメチルシリル) アセトアミド、ビス (トリメチルシリル) トリフルオロアセトアミド、*N* , *N* - ジメチルアミノトリメチルシラン、ジメチルアミノトリメチルシラン、トリメチルシリルジフェニル尿素、及びビス (トリメチルシリル) 尿素などがあげられる。

【 0 0 6 4 】

これらのフタル酸系化合物封止体としては、フタル酸系化合物が 5 - アミノイソフタル酸 (以下、「A I P A」と略す。) であるものが、加熱による硬化後に耐熱性が高いポリアミドイミド樹脂を得ることができるために好ましい。A I P A のアミノ基に熱架橋性二重結合を有する熱架橋基を導入したものが、加熱による硬化後の耐熱性をより高く出来るためにより好ましい。例としては、5 - ノルボルネン - 2 , 3 - ジカルボン酸無水物と A I P A の反応物 (A I P A - N) があげられる。また、A I P A のアミノ基に光重合性二重結合を有する保護基を導入したものが、リソグラフィー時の感度、解像度等の感光特性により優れるためより好ましい。例としては、2 - メタクリロイルオキシエチルイソシアネートと A I P A の反応物 (A I P A - M) があげられる。

【 0 0 6 5 】

フタル酸系化合物と、上述の封止剤とを、ピリジンなどの塩基性触媒の存在下溶媒中で攪拌溶解、混合することにより、アミノ基と封止剤との反応が進行し、所望のフタル酸系化合物封止体を得ることができる。

【 0 0 6 6 】

上述の溶媒としては、アミド類、スルホキシド類、テトラメチル尿素、ケトン類、エステル類、ラクトン類、エーテル類、ハロゲン化炭化水素類、炭化水素類が好ましい。例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、シュウ酸ジエチル、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メチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジクロロメタン、1 , 2 - ジクロロエタン、1 , 4 - ジクロロブタン、クロロベンゼン、*o* - ジクロロベンゼン、ヘキサン、ヘプタン、ベンゼン、トルエン、キシレン等が挙げられる。これらの中で、ハーフアシッド / ハーフエステル体、およびこれとジアミン化合物とのアミド重縮合生成物であるポリアミドイミド樹脂前駆体を完全に溶解するものがより好ましい。例としては、*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、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ガンマブチロラクトン等が挙げられる。これらの溶媒は必要に応じて、単独でも混合して用いることもできる。

酸クロリド体など、上記封止剤の種類によっては、封止反応の過程で塩化水素が副生するものがある。この場合は、以降の工程汚染を防止する意味からも、一旦水再沈して水洗乾燥したり、イオン交換樹脂カラムを通すなど、適宜精製を行うことが好ましい。

【 0 0 6 7 】

(ポリアミドの合成)

第三に、前述したハーフアシッド / ハーフエステル体とフタル酸系化合物封止体とを脱水縮合剤により混合ポリ酸無水物とした後に、2 価の有機基 Y_1 を有するジアミン化合物及び 2 価の有機基 Y_2 を有するジアミン化合物を溶媒に溶解または分散させておいたものを滴下投入し、アミド重縮合させることにより、目的のポリアミドを得ることが出来る。

【 0 0 6 8 】

ハーフアシッド／ハーフエステル体とフタル酸系化合物封止体との共重縮合比は、前述の化学式(1)における $m/(m+n)$ で表され、好ましくはモル比で0.3～0.9の範囲であり、より好ましくは0.5～0.8の範囲である。 $m/(m+n)$ 比が0.9以下であれば耐熱性が向上する効果が得られ好ましく、0.3以上であれば光感度等のリソグラフィー性能に優れるので好ましい。

上記ハーフアシッド／ハーフエステル体とフタル酸系化合物封止体との混合方法には、特に制約はない。それぞれ精製単離したものを混合して溶媒に再溶解してもよいし、一方の反応溶液に単離したもう一方を再溶解する方法でもよいし、別々に調整した反応溶液同士を混合する方法でもよい。

【0069】

10

上記脱水縮合剤としては、例えば、ジシクロヘキシルカルボジイミド、1-エトキシカルボニル-2-エトキシ-1,2-ジヒドロキノリン、1,1'-カルボニルジオキシジ-1,2,3-ベンゾトリアゾール、N,N'-ジスクシンイミジルカーボネートなどが好ましいものとしてあげられる。

【0070】

ジアミン化合物としては、2価の芳香族ジアミン化合物、及び前述したジアミノポリシロキサン化合物からなる群から選択される少なくとも1つのジアミン化合物であることが好ましい。また、上記 Y_1 及び Y_2 の一部が2価の芳香族基であり、残部がシロキサン結合を有する2価の有機基であることがより好ましい。

【0071】

20

上述の芳香族ジアミン化合物としては、p-フェニレンジアミン、m-フェニレンジアミン、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、4,4'-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、3,3'-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ホン、3,4'-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'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジアミノビフェニル、4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジアミノベンゾフェノン、4,4'-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、3,3'-ジアミノジフェニルメタン、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、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン、4,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ビフェニル、4,4-ビス(3-アミノフェノキシ)ビフェニル、ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、ビス〔4-(3-アミノフェノキシ)フェニル〕エーテル、1,4-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、1,3-ビス(4-アミノフェニル)ベンゼン、9,10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセン、2,2-ビス(4-アミノフェニル)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、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、1,4-ビス(3-アミノプロピルジメチルシリル)ベンゼン、オルト-トリジンスルホン、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン、並びにこれらのベンゼン環上の水素原子の一部が、メチル基、エチル基、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、及びハロゲン原子からなる群から選択される1つ以上の基で置換されたジアミン化合物があげられる。このベンゼン環上の水素原子が置換されたジアミン化合物の例としては、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、2,2'-ジメチル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジメチトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノビフェニル、およびこれらの混合物などが挙げられる。

30

40

【0072】

50

混合ポリ酸無水物とジアミン化合物とのアミド化反応終了後、反応液中に析出してきたジシクロヘキシルウレア等の脱水縮合剤由来の析出物を必要に応じて濾別する。続いて、反応液中に、水もしくは脂肪族低級アルコール、またはその混合液などの、ポリアミドの貧溶媒を投入してポリアミドを析出させる。更に、析出したポリアミドを溶媒に再溶解させ、再沈析出操作を繰り返すことによって精製し、真空乾燥を行い、目的のポリアミドを単離する。なお、精製度を更に向上させるために、このポリアミドの溶液をイオン交換樹脂を有機溶媒で膨潤させて充填したカラムに通し、イオン性不純物を除去してもよい。

【0073】

ジアミン化合物として芳香族ジアミン化合物とジアミノポリシロキサン化合物とを併用する場合には、本発明のポリアミドにおける芳香族ジアミン化合物/ジアミノポリシロキサン化合物比は、 $98/2 \sim 80/20$ (モル%) が好ましく、より好ましくは、 $95/5 \sim 85/15$ (モル%) である。ジアミノポリシロキサン化合物の共重縮合比率が2モル%以上であると残留応力が低下するという効果が発現して好ましく、20モル%以内であれば、溶媒への溶解性が高く好ましい。

【0074】

また、芳香族ジアミン化合物とジアミノポリシロキサン化合物とを併用する場合には、芳香族ジアミン化合物に由来する繰り返し単位とジアミノポリシロキサン化合物に由来する繰り返し単位の配列はブロック性を有することが残留応力の低下のためにより好ましい。繰り返し単位の配列がブロック性を有するポリアミドは、以下の製造方法で合成することができる。

まず、前述の混合ポリ酸無水物に、芳香族ジアミン化合物の希釈溶液を滴下投入し、0～5 で2～3時間攪拌して芳香族ジアミン化合物と酸成分からなるオリゴマーブロックを調整する。次に、ジアミノポリシロキサン化合物の希釈溶液を滴下投入し、更に室温で2～3時間反応させることによりジアミノポリシロキサン化合物と酸成分からなるオリゴマーブロックを結合させる。

【0075】

(B) 光重合開始剤

本発明のネガ型感光性を有する樹脂組成物には、前述したポリアミドに光重合開始剤を添加する。好ましいものとしては以下の化合物が挙げられ、特に光感度の点で、(6)のオキシム類が、より好ましい。これらの使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

(1) ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルケトン、ジベンジルケトン、フルオレノンなどのベンゾフェノン誘導体

(2) 2, 2'-ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのアセトフェノン誘導体

(3) チオキサントン、2-メチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、ジエチルチオキサントンなどのチオキサントン誘導体

(4) ベンジル、ベンジルジメチルケタール、ベンジル-β-メトキシエチルアセタールなどのベンジル誘導体

(5) ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテルなどのベンゾイン誘導体

(6) 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、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1, 2-プロパンジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、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、1-フェニル-3-エトキシプロパントリオン-2-(O-ベンゾイル)オキシムなどのオキシム類

光重合開始剤の添加量は、本発明のポリアミド100質量部に対して、0.5～20質量部とするのが好ましく、1～10質量部とするのがより好ましい。添加量が0.5質量部以上であれば、光感度が高くなるので好ましく、添加量が20質量部以下であれば、塗膜の基板面付近まで十分に硬化させることができるので好ましい。

【 0 0 7 6 】

(C) 溶媒

本発明のネガ型感光性を有する樹脂組成物においては、溶媒を添加して粘度を調整することが好ましい。好適な溶媒としては、N, N - ジメチルホルムアミド、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - エチル - 2 - ピロリドン、N, N - ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、ピリジン、シクロペンタノン、 γ - ブチロラクトン、 α - アセチル - γ - ブチロラクトン、テトラメチル尿素、1, 3 - ジメチル - 2 - イミダゾリノン、N - シクロヘキシル - 2 - ピロリドンなどが挙げられ、これらは単独または二種以上の組合せで用いることができる。これらの中でも、N - メチル - 2 - ピロリドンや γ - ブチロラクトンが、特に好ましい。

10

これらの溶媒は、塗布膜厚、粘度に応じて、本発明の樹脂組成物に適宜加えることができるが、本発明のポリアミド 100 質量部に対し、溶媒 100 ~ 1000 質量部の範囲で用いることが好ましい。

【 0 0 7 7 】

さらに本発明の樹脂組成物の経時的な保存安定性を向上させるために、上記に記載した溶媒に加えて、以下に示すようなアルコール類を併用することもできる。

これらのアルコール類としては、メチルアルコール、エチルアルコール、n - プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n - ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t - ブチルアルコール、ベンジルアルコール、乳酸エチル、乳酸ブチル、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エチルエーテル、プロピレングリコールモノ(n - プロピル)エーテル、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノ(n - プロピル)エーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、等のモノアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等のジアルコール類を挙げることができる。これらの中でも、ベンジルアルコール、エチレングリコールモノフェニルエーテルが特に好ましい。

20

これらアルコール類が溶媒中に占める含量が50質量%以下であると、ポリアミドの溶解性が良好であるため好ましい。

【 0 0 7 8 】

(d) 光重合性の不飽和二重結合基を有するモノマー

30

本発明のネガ型感光性を有する樹脂組成物には、感光特性向上のために、光重合性の不飽和二重結合基を有するモノマー(以下、「光重合性モノマー」という。)を添加することができる。

このような光重合性モノマーとしては、光重合開始剤により重合可能な(メタ)アクリル化合物が好ましく、例えば、ポリエチレングリコールジアクリレート(各エチレングリコールユニットの数2~20)、ポリエチレングリコールジメタクリレート(各エチレングリコールユニットの数2~20)、ポリ(1, 2 - プロピレングリコール)ジアクリレート、ポリ(1, 2 - プロピレングリコール)ジメタクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、グリセロールジアクリレート、グリセロールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、メチレンビスアクリルアミド、N - メチロールアクリルアミド、エチレングリコールジグリシジルエーテル - メタクリル酸付加物、グリセロールジグリシジルエーテル - アクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル - アクリル酸付加物、ビスフェノールAジグリシジルエーテル - メタクリル酸付加物、N, N' - ビス(2 - メタクリロイルオキシエチル)尿素などが挙げられる。また、これらの使用にあたっては、必要に応じて、単独でも2種以上を混合して用いてもかまわない。

40

光重合性モノマーの添加量は、本発明のポリアミド100質量部に対して、0~50質量部であることが好ましく、1~20質量部であることがより好ましい。

【 0 0 7 9 】

(e) 増感剤

50

本発明のネガ型感光性を有する樹脂組成物には、所望に応じ、光感度向上のための増感剤を添加することができる。

このような増感剤としては、例えば、ミヒラーズケトン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン、2,5-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)シクロペンタノン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)シクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-ジメチルアミノベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、2,6-ビス(4'-ジエチルアミノベンジリデン)-4-メチルシクロヘキサノン、4,4'-ビス(ジメチルアミノ)カルコン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)カルコン、2-(4'-ジメチルアミノシンナミリデン)インダノン、2-(4'-ジメチルアミノベンジリデン)インダノン、2-(p-4'-ジメチルアミノピフェニル)ベンゾチアゾール、1,3-ビス(4-ジメチルアミノベンジリデン)アセトン、1,3-ビス(4-ジエチルアミノベンジリデン)アセトン、3,3'-カルボニル-ビス(7-ジエチルアミノクマリン)、3-アセチル-7-ジメチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-ベンジロキシカルボニル-7-ジメチルアミノクマリン、3-メトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、3-エトキシカルボニル-7-ジエチルアミノクマリン、N-フェニル-N-エチルエタノールアミン、N-フェニルジエタノールアミン、N-p-トリルジエタノールアミン、N-フェニルエタノールアミン、N,N-ビス(2-ヒドロキシエチル)アニリン、4-モルホリノベンゾフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、4-ジエチルアミノ安息香酸イソアミル、ベンズトリアゾール、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-1,2,3,4-テトラゾール、1-シクロヘキシル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、1-(tert-ブチル)-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズオキサゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ベンズチアゾール、2-(p-ジメチルアミノスチリル)ナフト(1,2-p)チアゾール、2-(p-ジメチルアミノベンゾイル)スチレンなどが挙げられる。これらの中で、ベンズトリアゾール、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-1,2,3,4-テトラゾール、1-シクロヘキシル-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾール、及び1-(tert-ブチル)-5-メルカプト-1,2,3,4-テトラゾールからなる群から選ばれる1つ以上の増感剤を添加することが好ましい。また、使用にあたっては、単独でも2種以上の混合物でもかまわない。

増感剤の添加量は、本発明のポリアミド100質量部に対して0~15質量部であることが好ましく、1~10質量部であることがより好ましい。

【0080】

(f) 重合禁止剤

本発明のネガ型感光性を有する樹脂組成物には、所望に応じ保存時の組成物溶液の粘度や光感度の安定性を向上させるために重合禁止剤を添加することができる。

このような重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、N-ニトロソジフェニルアミン、p-tert-ブチルカテコール、フェノチアジン、N-フェニルナフチルアミン、エチレンジアミン四酢酸、1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸、グリコールエーテルジアミン四酢酸、2,6-ジ-tert-ブチル-p-メチルフェノール、5-ニトロソ-8-ヒドロキシキノリン、1-ニトロソ-2-ナフトール、2-ニトロソ-1-ナフトール、2-ニトロソ-5-(N-エチル-N-スルフォプロピルアミノ)フェノール、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N-フェニルヒドロキシルアミンアンモニウム塩、N-ニトロソ-N-(1-ナフチル)ヒドロキシルアミンアンモニウム塩、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジtert-ブチル)フェニルメタンなどを用いることができる。

重合禁止剤の添加量は、本発明のポリアミド100質量部に対して、0~5質量部であることが好ましく、0.01~1質量部であることがより好ましい。

【0081】

(g) 熱架橋剤

本発明のネガ型感光性を有する樹脂組成物には、必要に応じて、塗膜を加熱硬化する際に、ポリアミドを架橋しうるか、もしくはそれ自身が架橋ネットワークを形成しうる熱架橋剤を添加し、耐熱性を更に強化することができる。このような熱架橋剤としては、アミノ樹脂またはその誘導体が好適に用いられ、中でも、尿素樹脂、グリコール尿素樹脂、ヒドロキシエチレン尿素樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、及びこれらの誘導体が好適に用いられる。特に好ましくは、ヘキサメトキシメチル化メラミンである。

熱架橋剤の添加量は、ポリアミド成分100質量部に対して、0～20質量部であることが好ましく、3～15質量部であることがより好ましい。

【0082】

10

(h) その他の添加剤

以上の他にも、本発明のネガ型感光性を有する樹脂組成物には、散乱光吸収剤、塗膜平滑性付与剤、及びシランカップリング剤など、必要に応じて種々の添加剤を適宜配合することが出来る。

【0083】

< 硬化レリーフパターンと半導体装置の製造方法 >

本発明の硬化レリーフパターンの形成方法には、上述のネガ型感光性を有する樹脂組成物が使用される。その製造は、以下の工程で行われる。

【0084】

まず、該組成物を基板となるシリコンウェハーに塗布する。その時には、該組成物と基板との接着性を高める目的で、あらかじめシランカップリング剤を基板に前塗布しておいてもよい。塗布方法としては、スピンコーターを用いる回転塗布、ダイコーターによる塗布、スプレーコーターを用いる噴霧塗布、浸漬、印刷、ブレードコーター、またはロールコーティング等が利用できる。これらの中でも、回転塗布法は、スピンコータ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るので好ましい。該組成物の塗布膜厚は、最終硬化膜の膜厚が0.1～20μmとなるように設定するのが好ましい。

20

【0085】

次に80～120℃でプリベークして塗膜を乾燥後、フォトリソマスクを介して所望のパターン形状に活性光線を照射する。活性光線としては、X線、電子線、紫外線、または可視光線などが利用できるが、200～500nmの波長のものを用いるのが好ましく、i線(365nm)であることが特に好ましい。露光機としては、通常コンタクトアライナーやステッパーが使用される。また、化学線のレーザー照射によって塗膜上に直接パターン描画を行ってもよい。この後、光感度の向上などの目的で、必要に応じて、任意の温度、時間の組み合わせ(好ましくは温度40～120℃、時間10秒～240秒)による露光後ベーク(PEB)や、現像前ベークを施しても良い。

30

【0086】

次に未照射部を現像液で溶解除去することにより、ネガ型レリーフパターンを得ることができる。

ここで用いられる現像液としては、ポリアミドの良溶媒、または良溶媒と貧溶媒との混合溶媒を用いることが出来る。該良溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N-アセチル-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、ジメチルスルホキシド、ガンマブチロラクトン、α-アセチル-ガンマブチロラクトン、シクロペンタノン、及びシクロヘキサノンなどがあげられる。また、該貧溶媒としては、トルエン、キシレン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、および水などがあげられる。良溶媒と貧溶媒との混合溶媒を用いる場合、その混合比率は、現像するポリアミド樹脂塗膜の溶解性や、現像方法に応じて調整される。現像方法としては、浸漬法、パドル法、または回転スプレー法等の方法から選択して行うことが出来る。

40

【0087】

次に、現像によって形成したネガ型レリーフパターンをリンス液により洗浄を行い、現

50

像液を除去する。リンス液としては、蒸留水、メタノール、エタノール、イソプロパノール、トルエン、キシレン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル等を単独または混合して用いる。

【0088】

次に、このようにして得られたポリアミドのレリーフパターンを200～400 に加熱することにより、脱水環化反応に加えて架橋反応が起こり、耐熱性に富んだポリアミドイミド樹脂からなる硬化レリーフパターンを得ることができる。このような加熱環化反応は、ホットプレート、イナートオープン、温度プログラムを設定できる昇温式オープンなどを用いて行うことができる。加熱環化させる際の雰囲気気体としては空気を用いてもよく、窒素、アルゴン等の不活性ガスを用いてもよい。

10

【0089】

このようにして得られた硬化レリーフパターンを半導体装置の製造工程において、シリコンウェハー等の基材上に作りこまれた半導体装置の表面保護膜、層間絶縁膜、またはα線遮蔽膜として使用することにより、半導体装置を製造するのに好適に使用することができる。

【実施例】

【0090】

次に、実施例および比較例によって、本発明を説明する。なお、下記各合成例のポリマー原材料の組み合わせ一覧を表1に示す。

<ポリアミドの合成>

20

実施例1

容量1Lのセパラブルフラスコに、5-アミノイソフタル酸13.59g(0.075mol)、γ-ブチロラクトン(以下、「GBL」ともいう。)68g、ピリジン11.87g(0.15mol)を投入、混合攪拌し、ウォーターバスで50 まで加温した。これに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート12.26g(0.079mol)をGBL12gで希釈したものを滴下ロートで滴下投入し、そのまま50 で2時間ほど攪拌した。

5-アミノイソフタル酸の消失を高速液体クロマトグラフィー(以下、「HPLC」ともいう。)で確認した後、ピフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物22.07g(0.075mol)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート20.11g(0.155mol)、及びピリジン11.87g(0.15mol)、GBL84gを投入、混合し、50 で2時間、引き続き室温で10時間攪拌した。

30

これに、ジシクロヘキシルカルボジイミド60.04g(0.291mol)をGBL60gに溶解させたものを、氷冷下、15分かけて滴下投入した。続いてビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン60.25g(0.139mol)をGBL180gに溶解させたものを、30分ほどかけて加え、氷浴で5 未満を維持しつつ2時間、その後氷浴を外して4時間、室温で攪拌した。

その後、エタノールを15g加えて反応を停止させ、更にGBL130gを加えて希釈し、脱水縮合剤の析出物(ジシクロヘキシルウレア)を加圧濾別により除去した。この反応液を攪拌しつつ、水700gとイソプロパノール250gの混合液を滴下投入し、その際析出する重合体を分離し、GBL600gに再溶解した。この再溶解液を、イオン交換水3リットルの攪拌下に滴下投入し、重合体を分散析出させ、回収、水洗の後、40 で48時間真空乾燥することにより、ポリアミドP-1を得た。

40

ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、「GPC」ともいう。)により測定したP-1のポリスチレン換算GPC重量平均分子量(カラム:昭和電工社製 Shodex KD-806M×2本、溶媒:DMF、流速:1.0ml/min)は、72000であった。

【0091】

実施例2

容量1Lのセパラブルフラスコに、5-アミノイソフタル酸5.43g(0.03mol)

50

1)、GBL 27 g、ピリジン 4.75 g (0.06 mol) を投入、混合攪拌し、ウォーターバスで 50 まで加温した。これに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 4.96 g (0.032 mol) を GBL 5 g で希釈したものを滴下ポートで滴下投入し、そのまま 50 で 2 時間ほど攪拌した。

5-アミノイソフタル酸の消失を HPLC で確認した後、ピフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物 35.31 g (0.12 mol)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 32.14 g (0.247 mol)、ピリジン 18.98 g (0.24 mol)、GBL 135 g を投入、混合し、50 で 2 時間、引き続き室温で 10 時間攪拌した。これに、ジシクロヘキシルカルボジイミド 60.04 g (0.291 mol) を GBL 60 g に溶解希釈したものを、氷冷下、15 分ほどかけて滴下投入し、続いてビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン 52.77 g (0.122 mol) を GBL 158 g に溶解させたものを、30 分ほどかけて加え、氷浴で 5 未満を維持しつつ 2 時間攪拌した。

10

その後、ジアミノポリシロキサン化合物(チッソ株式会社製、品番 FM3311、数平均分子量 1000。化学式(3)において、 R_5 と R_8 をプロピレン基に、 R_6 と R_7 をメチル基としたものに相当する。) 17.7 g (0.177 mol) をジグライム 35 g で希釈したものを滴下投入し、氷浴をはずして 3 時間、室温で攪拌した。以降の工程は実施例 1 と同様の操作を行い、ポリアミド P-2 を得た。実施例 1 と同様の条件で測定した P-2 のポリスチレン換算 GPC 重量平均分子量は、90000 であった。

【0092】

20

実施例 3

容量 1 L のセパラブルフラスコに、5-アミノイソフタル酸 13.59 g (0.075 mol)、GBL 68 g、ピリジン 11.87 g (0.15 mol) を投入、混合攪拌し、ウォーターバスで 50 まで加温した。これに、2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート 12.26 g (0.079 mol) を GBL 12 g で希釈したものを滴下ポートで滴下投入し、そのまま 50 で 2 時間ほど攪拌した。

5-アミノイソフタル酸の消失を HPLC で確認した後、ピフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物 22.07 g (0.075 mol)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 20.11 g (0.155 mol)、ピリジン 11.87 g (0.15 mol)、GBL 84 g を投入、混合し、50 で 2 時間、引き続き室温で 10 時間攪拌した。

30

ジシクロヘキシルカルボジイミドの投入以降は実施例 2 と同様の操作を行い、ポリアミド P-3 を得た。実施例 1 と同様の条件で測定した P-3 のポリスチレン換算 GPC 重量平均分子量が 87500 であった。

【0093】

実施例 4

容量 1 L のセパラブルフラスコに、5-アミノイソフタル酸 36.23 g (0.2 mol)、GBL 181 g、ピリジン 31.64 g (0.4 mol)、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物 32.83 g (0.2 mol) を投入、混合攪拌し、オイルバスで 50 まで加温し、そのまま 24 時間反応させた。5-アミノイソフタル酸の消失を HPLC で確認した後、この反応液を 5 リットルのイオン交換水に一気に投入し、反応生成物を微粉結晶状に析出させ、ろ別回収して、水洗し、40 で 60 時間真空乾燥し、5-アミノイソフタル酸のノルボルネンイミド封止体(分子量 327.29)を得た。

40

容量 1 L のセパラブルフラスコに、ピフェニル-3,3',4,4'-テトラカルボン酸二無水物 22.07 g (0.075 mol)、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 20.11 g (0.155 mol)、ピリジン 11.87 g (0.15 mol)、GBL 84 g を投入、混合し、50 で 2 時間、引き続き室温で 10 時間攪拌した。

このフラスコに、上記で別途調整しておいた 5-アミノイソフタル酸のノルボルネンイミド封止体 24.55 g (0.075 mol)、GBL 49 g、ピリジン 11.87 g (0.15 mol) を追加し、50 で 30 分ほど加熱攪拌し、溶解させた。

50

ジシクロヘキシルカルボジイミドの投入以降は実施例 2 と同様の操作を行い、ポリアミド P - 4 を得た。実施例 1 と同様の条件で測定した P - 4 のポリスチレン換算 GPC 重量平均分子量が 5 6 7 0 0 であった。

【 0 0 9 4 】

比較例 1

容量 1 L のセパラブルフラスコに、ビフェニル - 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラカルボン酸二無水物 4 4 . 1 3 g (0 . 1 5 m o l) 、 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 4 0 . 2 1 g (0 . 3 0 9 m o l) 、 ピリジン 2 3 . 7 3 g (0 . 3 m o l) 、 G B L 1 6 9 g を投入、混合し、5 0 で 2 時間、引き続き室温で 1 0 時間撹拌した。

ジシクロヘキシルカルボジイミドの投入以降は実施例 2 と同様の操作を行いポリアミド P - 5 を得た。実施例 1 と同様の条件で測定した P - 5 のポリスチレン換算 GPC 重量平均分子量が 8 5 2 0 0 であった。

【 0 0 9 5 】

比較例 2

容量 5 L のセパラブルフラスコに、ジフェニルエーテル - 3 , 3 ' , 4 , 4 ' - テトラカルボン酸二無水物 3 1 0 . 2 2 g (1 . 0 0 m o l) 、 2 - ヒドロキシエチルメタクリレート 2 7 0 . 6 9 g (2 . 0 8 m o l) 、 ピリジン 1 5 8 . 2 g (2 . 0 0 m o l) 、 G B L 1 0 0 0 g を投入、混合し、常温で 1 6 時間撹拌した。これに、ジシクロヘキシルカルボジイミド 4 0 0 . 2 8 g (1 . 9 4 m o l) を G B L 4 0 0 g に溶解希釈したものを、氷冷下、3 0 分ほどかけて滴下投入し、続いて 4 , 4 ' - ジアミノジフェニルエーテル 1 8 5 . 9 7 g (0 . 9 3 m o l) を G B L 6 5 0 g に分散させたものを、6 0 分ほどかけて加えた。氷冷のまま 3 時間撹拌し、その後エタノールを 5 0 g 加え、氷冷バスを取り外し、更に 1 時間撹拌した。脱水縮合剤の析出物 (ジシクロヘキシルウレア) を加圧濾別して除去した後、反応液を 4 0 L のエタノールに滴下投入し、その際析出する重合体を分離、洗浄し、5 0 で 2 4 時間真空乾燥することにより、ポリアミド P - 6 を得た。実施例 1 と同様の条件で測定した P - 6 のポリスチレン換算 GPC 重量平均分子量が 9 2 6 0 0 であった。

【 0 0 9 6 】

< 樹脂組成物の調整 >

実施例 5

実施例 1 で得られたポリアミド (P - 1) 1 0 0 質量部、テトラエチレングリコールジメタクリレート 4 質量部、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 質量部、1 - フェニル - 5 - メルカプト - 1 , 2 , 3 , 4 - テトラゾール 1 質量部、N , N - ビス (2 - ヒドロキシエチル) アニリン 3 質量部、N - ニトロソジフェニルアミン 0 . 0 5 質量部、ヘキサメトキシメチル化メラミン 1 0 質量部を、N - メチル - 2 - ピロリドン 1 9 4 質量部とベンジルアルコール 4 8 質量部の混合溶媒に溶解させ、孔径 0 . 2 ミクロンのポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過し、ワニス状の樹脂組成物 V - 1 を得た。

【 0 0 9 7 】

実施例 6

P - 1 にかえて実施例 2 で得られたポリアミド (P - 2) を用いる以外は、実施例 5 と同様にして、ワニス状の樹脂組成物 V - 2 を得た。

【 0 0 9 8 】

実施例 7

P - 1 にかえて実施例 3 で得られたポリアミド (P - 3) を用いる以外は、実施例 5 と同様にして、ワニス状の樹脂組成物 V - 3 を得た。

【 0 0 9 9 】

実施例 8

P - 1 にかえて実施例 4 で得られたポリアミド (P - 4) を用いる以外は、実施例 5 と同様にして、ワニス状の樹脂組成物 V - 4 を得た。

【0100】

比較例3

P-1にかえて比較例1で得られたポリアミド(P-5)を用いる以外は、実施例5と同様に、ワニス状の樹脂組成物V-5を得た。

【0101】

比較例4

P-1にかえて比較例2で得られたポリアミド(P-6)を用いる以外は、実施例5と同様に、ワニス状の樹脂組成物V-6を得た。

【0102】

<ポリアミド樹脂膜の作製とリソグラフィ評価>

10

上述の実施例5～8、及び比較例3～4で得られたワニス状の樹脂組成物を、予め3-アミノプロピルトリエトキシシランで下地処理しておいた5インチシリコンウェハー上に、スピンコーター(東京エレクトロン製、型式名クリーントラックマーク7)を用いて塗布し、95℃で4分間プリベークし、初期膜厚10ミクロンの塗膜を得た。

この塗膜に、i線ステッパー露光機(ニコン製、型式名NSR2005i8A)により、評価用フォトマスクを通して、露光量を50～600mJ/cm²の範囲で50mJ/cm²ずつ段階的に変化させて露光した。露光から30分後、現像液としてガンマブチロラクトンとキシレンの50/50(体積%)混合溶媒を用いて、未露光部が完全に溶解消失するまでの時間に1.4を乗じた時間の回転スプレー現像を施し、引き続きイソプロパノールで10秒間回転スプレーリンスし、ポリアミド樹脂膜からなるレリーフパターンを得た。

20

得られたレリーフパターンを光学顕微鏡下で目視観察し、膨潤のないシャープなパターンが得られる最低露光量(感度)、該最低露光量照射時におけるパイアホール(矩形の現像溶出部)の寸法(解像度)を評価した。結果を表2に示す。

【0103】

<ポリアミドイミド樹脂膜の残留応力の測定>

残留応力測定装置(テンコール社製、型式名FLX-2320)を用いて、予め「反り量」を測定しておいた厚み625μm±25μmの5インチシリコンウエハー上に、上記実施例5～8、及び比較例3～4の各組成物を、上述のリソグラフィ評価と同様の方法で塗布、プリベークした後、縦型キュア炉(光洋リンドバーグ製、形式名VF-2000B)を用いて、窒素雰囲気下、350℃で2時間の加熱硬化処理を施し、硬化後膜厚10μmのポリアミドイミド樹脂(実施例5～8)またはポリイミド樹脂(比較例3～4)からなる膜のついたシリコンウェハーを作製した。このウェハーの残留応力を、前述の残留応力測定装置を用いて測定した。結果を表2に示す。

30

【0104】

<ポリアミドイミド樹脂膜のガラス転移温度T_gの測定>

上記実施例5～8、及び比較例3～4の各組成物を、上述のリソグラフィ評価と同様に、5インチシリコンウェハー上に塗布、プリベークした後、縦型キュア炉(光洋リンドバーグ製、形式名VF-2000B)を用いて、窒素雰囲気下、350℃で2時間の加熱硬化処理を施し、硬化後膜厚10μmのポリアミドイミド樹脂膜(実施例5～8)またはポリイミド樹脂(比較例3～4)を作製した。この樹脂膜を、ダイシングソー(ディスコ製、型式名DAD-2H/6T)を用いて3.0mm幅にカットし、フッ化水素酸水溶液に浸漬してシリコンウェハー上から剥離し、短冊状のフィルムサンプルとした。

40

このフィルムサンプルのガラス転移温度(T_g)を、熱機械分析装置(島津製作所製、形式名TMA-50)を用いて測定した。測定条件は、試料長10mm、定荷重200g/mm²、測定温度範囲25～450℃、昇温速度10℃/min、窒素雰囲気である。結果を表2に示す。

【0105】

本発明の実施例では、高い耐熱性の塗膜を得ることができる。更に、ジアミン化合物の一部としてジアミノポリシロキサンを用いた実施例(実施例6～8)では、高い耐熱性と

50

ともに低い残留応力の塗膜を得ることができる。

【 0 1 0 6 】

【表 1】

	酸成分 (モル%)		ジアミン成分 (モル%)	
	BPDA (50)	AIPA-M (50)	BAPS (100)	—
実施例 1	BPDA (80)	AIPA-M (20)	BAPS (87)	FM3311 (13)
実施例 2	BPDA (50)	AIPA-M (50)	BAPS (87)	FM3311 (13)
実施例 3	BPDA (50)	AIPA-N (50)	BAPS (87)	FM3311 (13)
比較例 1	BPDA (100)	—	BAPS (87)	FM3311 (13)
比較例 2	ODPA (100)	—	DADPE (100)	—

BPDA: ビフェニル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物

ODPA: ジフェニルエーテル-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物

AIPA-M: 5-アミノイソフタル酸の2-メタクリロイルオキシエチルイソシアネート封止体

AIPA-N: 5-アミノイソフタル酸の5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボン酸無水物 (イミド化) 封止体

BAPS: ビス〔4-(4-アミノフェノキシ)フェニル〕スルホン

FM3311: チッソ (株) 製ジアミノポリシロキサン、数平均分子量 1 0 0 0

DADPE: 4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル

10

20

【 0 1 0 7 】

【表 2】

	感度 (mJ/cm ²)	解像度 (μm)	残留応力 (MPa)	Tg (°C)
実施例 5	1 0 0	8	2 8	3 1 5
実施例 6	1 5 0	8	2 2	2 8 0
実施例 7	1 5 0	8	2 0	2 9 0
実施例 8	2 0 0	8	1 9	3 1 0
比較例 3	2 0 0	8	2 4	2 3 0
比較例 4	1 5 0	6	3 6	2 4 5

30

【産業上の利用可能性】

【 0 1 0 8 】

本発明のポリアミドは、電子部品や半導体装置における耐熱性塗膜の形成に好適である。

。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開2004-132995(JP,A)
特開平11-271973(JP,A)
特開2002-308986(JP,A)
特開2000-347404(JP,A)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C08G 69/00-73/26