



|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  |                                                                                                                       |                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------|
| (51) 国際特許分類6<br><b>G03F 7/039, 7/022, 7/004, C08L 79/08, C09D 179/08, C08G 73/10, H05K 3/28, 3/46, H01L 21/027</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |  | A1                                                                                                                    | (11) 国際公開番号<br><b>WO99/19771</b>    |
|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  |                                                                                                                       | (43) 国際公開日<br>1999年4月22日 (22.04.99) |
| (21) 国際出願番号<br>PCT/JP98/04577                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |  | (72) 発明者；および<br>(75) 発明者／出願人（米国についてのみ）<br>板谷 博(ITATANI, Hiroshi)[JP/JP]<br>〒272-0132 千葉県市川市湊新田二丁目1番25号<br>Chiba, (JP) |                                     |
| (22) 国際出願日<br>1998年10月12日 (12.10.98)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |  | (74) 代理人<br>弁理士 谷川英次郎(TANIGAWA, Hidejiro)<br>〒102-0072 東京都千代田区飯田橋4丁目5番12号<br>岩田ビル6階 谷川国際特許事務所 Tokyo, (JP)             |                                     |
| (30) 優先権データ<br>特願平9/315781 1997年10月13日 (13.10.97) JP<br>特願平9/320266 1997年10月16日 (16.10.97) JP<br>特願平9/353988 1997年11月17日 (17.11.97) JP<br>特願平9/353987 1997年11月17日 (17.11.97) JP<br>特願平9/363044 1997年11月25日 (25.11.97) JP<br>特願平9/363045 1997年11月25日 (25.11.97) JP<br>特願平9/363378 1997年11月26日 (26.11.97) JP<br>特願平9/365491 1997年12月2日 (02.12.97) JP<br>特願平9/370187 1997年12月22日 (22.12.97) JP<br>特願平10/31933 1998年1月5日 (05.01.98) JP<br>特願平10/108410 1998年3月16日 (16.03.98) JP |  | (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).               |                                     |
| (71) 出願人（米国を除くすべての指定国について）<br>株式会社 ピーアイ技術研究所(PI R&D CO., LTD.)[JP/JP]<br>〒236-0004 神奈川県横浜市金沢区福浦一丁目1番<br>横浜金沢ハイテクセンタービル5階 Kanagawa, (JP)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |  | 添付公開書類<br>国際調査報告書                                                                                                     |                                     |
| (54)Title: <b>POSITIVE PHOTOSENSITIVE POLYIMIDE COMPOSITION</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |  |                                                                                                                       |                                     |
| (54)発明の名称 ポジ型感光性ポリイミド組成物                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |  |                                                                                                                       |                                     |
| (57) Abstract<br>A photosensitive polyimide composition soluble in organic solvents, excellent in adhesiveness, heat resistance, mechanical characteristics and flexibility, and capable of exhibiting alkali-soluble, highly sensitive positive photoresist characteristics upon irradiation with light. The composition comprises a photoacid generator and a solvent soluble polyimide exhibiting positive photosensitivity in the presence of the generator.            |  |                                                                                                                       |                                     |

(57)要約

有機溶剤に可溶で、しかも接着性、耐熱性、機械的特性及びフレキシブル性に優れ、光照射によってアルカリ可溶の高感度ポジ型フォトレジストの特性を示す感光性ポリイミド組成物が開示されている。本発明の感光性ポリイミド組成物は、光酸発生剤と、該光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶のポリイミドを含む。

PCTに基づいて公開される国際出願のパフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

|                 |            |                      |               |
|-----------------|------------|----------------------|---------------|
| AE アラブ首長国連邦     | ES スペイン    | LI リヒテンシュタイン         | SG シンガポール     |
| AL アルバニア        | FI フィンランド  | LK スリ・ランカ            | SI スロヴェニア     |
| AM アルメニア        | FR フランス    | LR リベリア              | SK スロヴァキア     |
| AT オーストリア       | GA ガボン     | LS レソト               | SL シェラ・レオネ    |
| AU オーストラリア      | GB 英国      | LT リトアニア             | SN セネガル       |
| AZ アゼルバイジャン     | GD グレナダ    | LU ルクセンブルグ           | SZ スワジランド     |
| BA ボスニア・ヘルツェゴビナ | GE グルジア    | LV ラトヴィア             | TD チャード       |
| BB バルバドス        | GH ガーナ     | MC モナコ               | TG トーゴ        |
| BE ベルギー         | GM ガンビア    | MD モルドヴァ             | TJ タジキスタン     |
| BF ブルキナ・ファソ     | GN ギニア     | MG マダガスカル            | TM トルクメニスタン   |
| BG ブルガリア        | GW ギニア・ビサオ | MK マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国 | TR トルコ        |
| BJ ベナン          | GR ギリシャ    | ML マリ                | TT トリニダード・トバゴ |
| BR ブラジル         | HR クロアチア   | MN モンゴル              | UA ウクライナ      |
| BY ベラルーシ        | HU ハンガリー   | MR モーリタニア            | UG ウガンダ       |
| CA カナダ          | ID インドネシア  | MW マラウイ              | US 米国         |
| CF 中央アフリカ       | IE アイルランド  | MX メキシコ              | UZ ウズベキスタン    |
| CG コンゴ          | IL イスラエル   | NE ニジェール             | VN ヴィエトナム     |
| CH スイス          | IN インド     | NL オランダ              | YU ユーゴスラビア    |
| CI コートジボアール     | IS アイスランド  | NO ノールウェー            | ZA 南アフリカ共和国   |
| CM カメルーン        | IT イタリア    | NZ ニュー・ジーズランド        | ZW ジンバブエ      |
| CN 中国           | JP 日本      | PL ポーランド             |               |
| CU キューバ         | KE ケニア     | PT ポルトガル             |               |
| CY キプロス         | KG キルギスタン  | RO ルーマニア             |               |
| CZ チェッコ         | KP 北朝鮮     | RU ロシア               |               |
| DE ドイツ          | KR 韓国      | SD スーダン              |               |
| DK デンマーク        | KZ カザフスタン  | SE スウェーデン            |               |
| EE エストニア        | LC セントルシア  |                      |               |

## 明細書

### ポジ型感光性ポリイミド組成物

#### 技術分野

5 本発明は、ポジ型感光性ポリイミド組成物、それから形成された絶縁膜及びそれを用いる絶縁膜パターンの形成方法に関する。

#### 背景技術

感光性樹脂組成物は、A) 露光した部分の極性が変化し、溶解性に差の出る極性変化型、B) 露光により化学結合が切れ、露光部が可溶化する切断型、C) 架橋反応が進み露光部分が不溶化する架橋型に分類される。極性変化型は、現像液組成によって、ポジ型としてもネガ型としても利用できる。切断型はポジ型として、架橋型は原理上ネガ型として利用可能である。また、架橋型感光材料は、有機溶媒現像により、露光部の膨潤が起こるため高解度の微細加工を行う上で不利となる。

10

近年、フレキシブル配線板のオーバーコート材や多層基板の層間絶縁膜、半導体工業における固体素子への絶縁膜やパッシベーション膜の成型材料、及び半導体集積回路や多層プリント配線板等の層間絶縁材料は、耐熱性に富むことが要請され、また高密度化、高集積化の要求から感光性を有する耐熱材料が求められている。

15

マイクロ電子工業の半導体集積部品となる半導体基材は、フォトレジストで被覆する。フォトレジスト層の画像形成及び現像によって、フォトレジストレリーフ構造を作り出す。このレリーフ構造は、回路パターンを半導体基材上に作るためのマスクとして使用する。この加工サイクルによって、マイクロチップのレリーフ構造を基材に移すことができる。

20

フォトレジストには、異なる2種のフォトレジスト、ポジ型フォトレジストとネガ型フォトレジストがある。この違いは、ポジ型フォトレジストの露光域が現像プロセスによって除去され、未現像領域が基材上に残る。一方、ネガ型フォトレジストの照射域はレリーフ構造として残る。ポジ型フォトレジストは、本質的に高い画像分解能を有し、VLSI（超大規模集積回路）の製造に適する。

25

従来より用いられているポジ型フォトレジストは、水性アルカリに可溶な一種

のノボラック型樹脂と、アルカリ中においてこの樹脂の溶解度を低減させる感光性キノンジアジドを含有する。このフォトレジスト層を照射するとキノンジアジドは光励起してカルボン酸に構造変換し、露光域ではアルカリへの溶解度を増大する。従って、水性アルカリ現像をして、ポジ型フォトレジストレリーフ構造が得られる（USP 3 6 6 6 4 7 3 5 他）。

工業的实施に要するフォトレジスト組成物の特性は、塗布溶剤中でのフォトレジストの溶解度、フォトレジストの感光速度、現像コントラスト、環境面で許される現像液の溶解度、フォトレジストの密着性、高温での寸法安定性及び耐摩耗性である。

露光、現像によって得られたフォトレジストレリーフの構造は、通常、120℃乃至180℃の範囲内で熱処理（ポストバーク）を受ける。この目的は、基材に対するフォトレジストの接着性の向上、フォトレジスト構造の硬化及びその後続くエッチングによる浸蝕の低減をもたらすために、なお残る全ての揮発成分を除去することにある。

しかし、プラズマエッチングでは200℃を超える温度が基材に生じる。ノボラック樹脂に安定化改質剤をベースにするフォトレジストを180℃以上に熱安定化することはできない。

ポリイミド樹脂は、約400℃の高温に耐え、かつ、薬品に対しても安定である。従って、耐熱性フォトレジスト層の形成に有効である。

従来使用されているポリイミドのフォトレジストは、ネガ型の作用をする。このネガ型フォトレジストの基本系は光反応性側鎖を持つポリアミド酸ポリマーから成り立つ。しかし、この基材は、貯蔵安定性が悪く、感光速度が非常に遅く、且つ現像、硬化後に過大な構造収縮（ポストバーク後の収縮率が60%程度）を生じるという難点がある。この組成の材料は、高い分解度の構造体を得るためには10分間程度の露光処理が必要であり、厚膜フィルムを塗布する高濃度溶液では、特に貯蔵安定性が悪い。

ポジ型フォトレジストは、解像度が高く、短時間の露光、アルカリ現像性に優れている。フェノール基をもつポジ型高温型フォトレジストが開発された。3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルとイソフタル酸ジクロリドの

反応によるポリオキサゾール前駆体が合成された。この組成物は、オーキノンジ  
アジド又はナフトキノンジアジドと混合して、高感度のポジ型感光性ポリオキサ  
ゾール前駆体を作り、加工後にポリオキサゾールとしてポリイミド膜とほぼ同じ  
レベルの耐熱性、機械的特性を示す材料であることが示されている（USP 4 3  
3 9 5 2 1、USP 4 3 9 5 4 8 2）。

ヘキサフルオロー２、２ービス（ヒドロキシアミノフェノール）プロパンと  
ヘキサフルオロー２、２ービス（ジカルボキシフェニル）プロパン二無水物（6  
FDA）、又は３，４，３′，４′ーベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物  
（BTDA）、又は５，５′ーオキシビスー１，３ーイソベンゾフランジオン  
（４，４′ーオキシジフタル酸二無水物）とで溶剤可溶のポリイミドが合成され、  
これにオーナフトキノンジアジドが混合されてポジ型感光性ポリイミドとされた。  
この方法（特開昭６４ー６０６３０公報、USP 4 9 2 7 7 3 6）においては、  
フッ素原子含有のポリイミドは、極性溶媒に可溶である。ｐートルエンスルホン  
酸を触媒として、１４０～１６０℃に加熱して、直接ポリイミド溶液を合成する  
新規な方法が採用された。しかし、触媒とポリイミドとを分離するためにポリイ  
ミド溶液をメタノール中に注いでポリイミド樹脂を沈殿として回収し、ついで再  
溶解するという工業的に不適当な方法が採用されている。

フェノール基、又はカルボン酸基をテトラヒドロー２Ｈーピラニル基で保護し  
てアルカリ可溶性を消失させ、これに光酸発生剤を加え、光照射すると光で酸が  
発生し、この酸によってヒドロキシル基、又はカルボン酸基のブロックが分解し  
てアルカリ可溶となる。露光後に加熱処理を行うと酸が触媒的に複数のブロック  
を外して増幅効果が生じて高感度化される（T. Omote 他; Macromol., 23, 4788 (1  
990), K. Naitoh 他; Polym. Adv. Technol. 4, 294 (1993), K. Naitoh 他; J. Photop  
olym. Sci. Technol. 4, 294 (1993), T. Yamaoka 他; Photosensitive Polyimide  
s Fundamental & Application, 177-211, Technomic Publish Company Inc. USA  
(1995))。

ポリアミド酸のカルボキシ基を２ーニトロベンジルアルコールのエステルにし  
て、アルカリ可溶性を防ぎ、これに光照射することによって、２ーニトロベンジ  
ル基のエステルは分解してカルボン酸を生成することによりアルカリ可溶となる

ポジ型感光性ポリイミド酸が発表された(S. Kubota 他; J. Macromol. Sci. Chem. A24 (10) 1407 (1987)、山岡亜夫他; Polyfile 2, 14 (1990))。

#### 発明の開示

本発明の目的は、有機溶剤に可溶で、しかも接着性、耐熱性、機械的特性及び  
5 フレキシブル性に優れ、光照射によってアルカリ可溶の高感度ポジ型フォトレジ  
ストの特性を示す感光性ポリイミド組成物を提供することである。

本願発明者らは、鋭意研究の結果、溶剤可溶なポリイミドと光酸発生剤とを組  
み合わせることにより、光照射によってアルカリ可溶となる高感度のポジ型感光  
性ポリイミド組成物が得られ、該ポジ型感光性ポリイミド組成物から構成される  
10 絶縁膜が接着性、耐熱性、機械的特性及びフレキシブル性に優れていることを見  
出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、光酸発生剤と、該光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を  
示す溶剤可溶のポリイミドとを含むポジ型感光性ポリイミド組成物を提供する。

また、本発明は、溶剤に溶解した上記本発明の組成物を製膜したポジ型感光性樹  
脂フィルムを提供する。さらに、本発明は、溶剤に溶解した上記本発明の組成物  
15 を基材上に被覆し、乾燥し、光線又は電子線照射によって画像を露光し、その照  
射域をアルカリ性溶液現像液で除去して形成したパターンを有するポリイミド絶  
縁膜を提供する。さらに、本発明は、溶剤に溶解した上記本発明の組成物を基材  
上に被覆し、乾燥し、光線又は電子線照射によって画像を露光し、その照射域を  
20 アルカリ性溶液現像液で除去するポリイミド絶縁膜パターンの形成方法を提供す  
る。

本発明により、光照射によってアルカリ可溶となるポジ型感光性ポリイミド組  
成物が提供された。該ポジ型感光性ポリイミド組成物は、感度が高い、すなわち、  
極めて良好な画像解像度が得られる。本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物か  
25 ら構成される絶縁膜は接着性、耐熱性、機械的特性及びフレキシブル性に優れて  
いる。従って、該絶縁膜は、高温度耐熱性、電気絶縁性、接着性を有したポリイ  
ミド絶縁膜であり、半導体や電子部品等の製造分野に幅広く利用することができる。

#### 発明を実施する最良の形態

上述のように、本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物は、光酸発生剤と、該光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶のポリイミドとを含むものである。

ここで、光酸発生剤とは、光線又は電子線の照射を受けると酸を発生する化合物である。酸の作用により、ポリイミドは分解されてアルカリ可溶性になるので、  
5 本発明で採用される光酸発生剤は特に限定されず、光線又は電子線の照射を受けると酸を発生するいずれの化合物をも用いることができる。好ましい光酸発生剤として感光性キノンジアジド化合物及びオニウム塩を挙げることができる。

感光性キノンジアジド化合物の好ましい例として、1, 2-ナフトキノン-2  
10 -ジアジド-5-スルホン酸、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-4-スルホンの低分子芳香族ヒドロキシ化合物、例えば2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン並びに2-及び4-メチルフェノール、4, 4'-ヒドロキシープロパンのエステルを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

オニウム塩の好ましい例として、アリールジアゾニウム塩、例えば4-(N-フェニル)アミノフェニルジアゾニウム塩、ジアリールハロニウム塩、例えばジフェニルヨードニウム塩、トリフェニルスルホニウム塩、例えばビス{4-(ジフェニルスルホニオ)フェニル}スルフィド、ビスヘキサフルオロアンチモナートを挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

20 本発明のポリイミド組成物中に含まれるポリイミドは、本質的に芳香族ジアミン成分と芳香族酸成分とから成り、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸ジ無水物との直接的なイミド化反応により製造されるものである。

本発明のポリイミド組成物中に含まれるポリイミドを構成する芳香族ジアミン成分の好ましい例(モノマーの形態で記載)として、4, 4'-ジアミノジフェ  
25 ニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、ビス(4-フェノキシ)1, 4-ベンゼン、ビス(3-フェノキシ)1, 4-ベンゼン、ビス(3-フェノキシ)1, 3-ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(4-アミノフェノキシ)

4, 4'-ジフェニル、2, 2-ビス{(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオルプロパン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-  
5 -ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、ビス(4-アミノフェノキシ)-1, 3-(2, 2-ジメチル)プロパン及びジアミノシロキサンを挙げることができる。これらの芳香族ジアミン成分は、単独で又は組み合わせて採用することができる。

10 本発明のポリイミド組成物中に含まれるポリイミドを構成する芳香族酸成分の好ましい例(モノマーの形態で記載)として、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、ピロメリット酸ジ無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸  
15 ジ無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸ジ無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、ビスクロ(2, 2, 2)-  
-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物、4, 4'-  
{2及び2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン}ビス  
(1, 2-ベンゼンジカルボン酸ジ無水物)を挙げることができる。これらの芳香族酸成分は、単独で又は組み合わせて採用することができる。

20 ポリイミドを構成する芳香族ジアミンとして、カルボニル基、ニトロ基、メトキシ基、スルホン基、スルフィド基、アントラセン基又はフルオレン基が導入されたもの(以下、「光増感性芳香族ジアミン」ということがある)を用いると、光酸発生剤を添加して紫外線照射した際に、容易に光励起して、少ない線量で高感  
25 度高解像度の画像を形成することができるので好ましい。

光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、先ず、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニルスルホン及び3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノ-ビフェニルスルホンのようなジアルキル-ジアミノ-ビフェニルスルホン及びジアルコキシ-ジアミノ-ビフェニルスルホンを挙げることができる。こ

これらのビフェニルスルホンを含むポリイミドは、機械的強度が強く、弾性率が高い線状高分子となり、高弾性のポリイミド繊維として研究され、更にフィルム特性を示すためガス分離膜としても研究されている。繊維として、又フィルムとして使用が可能であり、感光性フィルムとしても使用できる。これらビフェニルスルホンを含むポリイミドは、下記実施例に示すように、増感剤のミヘラーケトンやラジカル発生剤を添加しても感光性は示さない。しかし、キノンジアジド化合物を添加して光照射すると、アルカリ可溶性になることが見出された。ポリイミドの分子量（スチレン換算）が、3万、5万、10万と変化しても光照射によってアルカリ可溶性になる。この事実からキノンジアジドが光分解してラジカルを発生すると同時にインデン酸となり、ポリイミド基、ビフェニルスルホン基と相互作用をして、ポリイミドがアルカリ可溶性になるものと考えられる。すなわち、紫外線照射によって、キノンジアジド化合物が光分解し、更にインデン酸が生成する。この結果、ビフェニル基のアルキル基又はアルコキシ基が活性化し、スルホン結合が開裂し、これにインデン酸の付加によってアルカリに対する溶解性を増大するものと推定される。

さらに、光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、9,9-ビス（アミノフェニル）フルオレン及び9,9-ビス（アミノアルキルフェニル）フルオレンを挙げることができる。これらのフルオレンを含むポリイミドは、機械的強度が強く、弾性率が高い線状高分子となり、フィルム特性の優れたポリイミドとなり、ガス分離膜としても優れた性能を示すことが認められている。繊維として、又フィルムとして使用が可能であり、感光性フィルムとしても使用できる。下記実施例に示すように、増感剤のミヘラーケトンを添加しても感光性は示さない。しかし、キノンジアジド化合物を添加して光照射すると、アルカリ可溶性の現像画像が鮮明になることが見出された。感光性ポリイミドの重量平均分子量（スチレン換算）が、3万、5万、10万と変化してもキノンジアジドが光分解してラジカルと酸になり、これらと相互作用してアルカリ可溶のポリイミドを生成して、鮮明なポジ型画像を形成する。すなわち、9,9-ビス（アミノフェニル）フルオレンは、酸触媒の存在下、フルオレノンとアニリンから合成される（Beilstein 13, III, 548a）。フルオレノンはミヘラーケトンやベンザンスロンと同様

に常用されている光増感剤である。フルオレノン含有のポリイミドは、光照射によって増感するけれども、通常光分解しない。しかし、キノンジアジドが共存する場合、キノンジアジドが光によりラジカルを発生しインデン酸となって相互作用を及ぼしてビス（アミノフェニル）フルオレン含有のポリイミドはアルカリ可溶になることが見出された。これはポリイミド鎖中にあるビス（アミノフェニル）フルオレン基の9位にあるSP<sup>3</sup>炭素構造が、一時的に共鳴安定化してSP<sup>2</sup>炭素構造に変化すると推定される。その結果、アニリン基は脱離し、ポリイミド鎖が開裂すると推定される。フルオレノンは各種の異性体が知られている。例えば、2-ニトロ、2,7-ジニトロ化合物、7-クロル化合物等がある。また、

5 アニリンも2-メチルアニリン、2-メトキシアニリン等の各種の異性体が知られている。上記フルオレノン誘導体とアニリン誘導体とから、酸触媒の存在下に各種の9,9-ビス（アミノフェニル）フルオレン誘導体が生成する。これらの誘導体もまたポジ型感光性組成物となる。フルオレノンの代わりにベンザンスロン化合物もポジ型感光性ポリイミド組成物となる。

15 さらに、光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、ニトロ芳香族ジアミンを挙げることができる。1,4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン、又は/及び、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミノビフェニルは、イミド基の中のN原子の付いたC原子の隣のC原子がニトロ化されている。ニトロ基とベンゼン環は、電子共鳴によって光照射すると励起すると共に、ニトロ基の酸素原子がイミド基

20 のN原子に作用して電子効果を大きくする。ジアゾキノンの光照射によって生成したプロトンはイミド結合のN原子を攻撃してイミド結合が切断してアミド結合となり、アルカリ可溶性になるものと推定される。ニトロ芳香族ジアミンの好ましい例として、1,4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン、1,5-ジアミノ-2-ニトロベンゼン、3-ニトロ-4,4'-ジアミノビフェニル、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミノビフェニル等を挙げることができ、これらのうち1,

25 4-ジアミノニトロベンゼン及び3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミノビフェニルが特に好ましい。

さらに、光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、1,5-ジアミノアントラキノン

トラキノン

を挙げることができる。1,5-ジアミノアントラキノン含有のポリ

イミドでは、アントラキノンは容易に光励起する。アントラキノンのN原子の付いたC原子の隣のC原子と結合したカルボニル基は、イミド結合のN原子に電子効果を及ぼし、ジアゾキノンの光照射によって生成したプロトンは、イミド結合のN原子を攻撃してイミド結合が切断して、アミド結合となり、アルカリ可溶性になるものと推定される。アントラキノンは、光増感剤でもあり、少ないエネルギー照射によって有効にポジ型パターンが形成される。1, 5—ジアミノアントラキノンの作用類似の化合物としては、2, 4—ジアミノアセトフェノン、2, 4—ジアミノベンゾフェノン、2—アミノ—4'—アミノベンゾフェノン、2—アミノ—5—アミノフルオレノン等があり、これらを用いることもできる、好ましくは、1, 5—ジアミノアントラキノンが用いられる。

さらに、光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、4, 4'—ジアミノジフェニルスルフィドのようなジフェニルスルフィド基含有ジアミンを挙げることができる。なお、この場合、ジフェニルスルフィド基は、主鎖中に含まれる。主鎖中にジフェニルスルフィドを含むポリイミドは、主鎖中のジフェニルスルフィドがキノンジアジドの存在下に光照射されることによって酸が生成し、この酸とスルフィド基が結合して、スルフィド基がチオールとなって開裂するものと考えられる。ポリイミド主鎖中のジフェニルスルフィド基は、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、4, 4'—ジアミノ—3, 3'—ジメチルスルフィド、ビス(4—アミノフェノキシフェニル)スルフィドやチオニン等のジアミノ化合物から由来するものであってよい。これらのうち、入手しやすく、かつ、効果の高い4, 4'—ジアミノジフェニルスルフィドが好ましい。

さらに、光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、4, 4'—ジアミノジフェニルジスルフィドのようなジフェニルジスルフィド基を含有するジアミンを挙げることができる。なお、この場合、ジフェニルジスルフィド基はポリイミドの主鎖中に含まれる。主鎖中にジフェニルジスルフィド基を含有するポリイミドは、キノンジアジドの光照射によって生成したプロトンと結合して容易に2分子のチオールとなると考えられる。事実、ジスルフィド化合物は、スルフィド化合物よりも容易に開裂し、さらに鋭いパターンを生成する。ポリイミド主鎖中のジ

フェニルジスルフィド基は、4, 4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、3, 4'-ジアミノジフェニルジスルフィド、4, 4'-ジアミノ-3, 3'-ジメチルジスルフィド、ビス(4-アミノフェノキシフェニル)ジスルフィドやチオニン等のジアミノ化合物から由来するものであってよい。これらのうち、入手し  
5 やすく、かつ、効果の高い4, 4'-ジアミノジフェニルジスルフィドが好ましい。

さらに、光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンを挙げることができる。芳香族ジアミンの一成分  
10 として、主鎖中に9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンを含有する溶剤可溶のポジ型感光性ポリイミドは、機械的強度が強く、弾性率が高い線状高分子となり、フィルム特性の優れたポリイミドとなり、ガス分離膜としても優れた性質を示すことが認められている。繊維として、又、フィルムとして使用が可能であり、感光性フィルムとしても使用できる。アントラキノンは、光照射すると容易に励起して増感剤として広く使用されている。9, 10-ビス(4-ア  
15 ミノフェニル)アントラセン基は、光照射によって増感し、活性化すると共に、キノンジアジドが共存すると、キノンジアジドが光分解して生成した酸と作用して、9位及び10位のアミノフェニル基がプロトンの攻撃を受けてアントラセン基から離脱してアントラキノンが生成すると推定される。この結果、ポリイミド主鎖は切断され、アルカリ可溶のポリイミドとなり、鮮明なポジ型画像を形成す  
20 ることができると考えられる。アントラキノンは、増感剤として知られているように、この系の光増感作用が大きく、特別に増感剤を併用する必要がなく、短時間、少ないエネルギーの照射によって、ポジ型のパターンが有効に形成される。

さらに、光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、ビスー{4-(3-アミノフェノキシ)ビフェニル}スルホン及びビスー{4-(4-アミノフェ  
25 ノキシ)ビフェニル}スルホンのような、ビフェニルスルホン基を持つ芳香族ジアミンを挙げることができる。なお、この場合、ビフェニルスルホン基はポリイミドの主鎖中に含まれる。ビフェニルスルホン基を主鎖中に含有するポリイミドは、機械的強度が強く、弾性率が高い線状高分子となり、高弾性のポリイミド織

維として研究され、更にフィルム特性を示すためガス分離膜としても研究されている。繊維として、又フィルムとして使用が可能であり、感光性フィルムとして使用ができる。また、実施例に示すように、ビフェニルスルホン基を主鎖中に含有するポリイミドは、キノンジアジド化合物を添加して光照射すると、アルカリ可溶性になることが見出された。ポリイミドの分子量（スチレン換算）が、4万、10万、15万と変化しても光照射によってアルカリ可溶性になる。この事実からキノンジアジドが光分解してラジカルを発生すると同時にインデン酸となり、光照射によって励起されるビフェニルスルホン基に作用をして、フェニルスルホン酸として分解し、ポリイミドがアルカリ可溶性になるものと考えられる。紫外線照射によって、キノンジアジド化合物が光分解し、更にインデン酸が生成する。この結果、ビフェニルスルホン基が活性化し、インデン酸の作用でスルホン結合が開裂し、フェニルスルホン酸となりアルカリに対する溶解性を増大するものと推定される。

さらに光増感性芳香族ジアミンの好ましい例として、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、オートリジンスルホン、4, 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、2—ニトロ—1, 4—ジアミノベンゼン、3, 3'—ジニトロ—4, 4'—ジアミノビフェニル、3, 3'—ジメトキシ—4, 4'—ジアミノビフェニル及び1, 5—ジアミノナフタリンを挙げることができる。

上記した各種の光増感性芳香族ジアミンは、単独でも2種以上を組み合わせても採用することができる。

また、ポリイミドを構成する芳香族ジアミンとして、ヒドロキシル基、ピリジン基、オキシカルボニル基又は第3級アミン基が導入されたもの（以下、便宜的に「アルカリ溶解性増大芳香族ジアミン」ということがある）を用いると、光発生酸と結合、又は相互作用してアルカリ易溶解となり、アルカリ処理によってホジ型の画像を形成しやすくなる。

アルカリ溶解性増大芳香族ジアミンの好ましい例として、先ず、ジアミノピリジン及びジアミノアクリジニウムを挙げることができる。ポリイミド主鎖中に含

まれるピリジン基が弱塩基であり、ジアゾナフトキノンの紫外線照射によって生成した酸と酸—塩基結合を生成してアルカリ可溶性となる性質を利用する。本発明のポリイミド主鎖中のジアミノピリジンとしては、2, 6—ジアミノピリジン、3, 5—ジアミノピリジン、3, 5—ジアミノ—2, 4—ジメチルピリジン等があるが、好ましくは、2, 6—ジアミノピリジン、3, 5—ジアミノピリジンが用いられる。また、ピリジン核を持つ化合物として、ジアミノアクリジウムがある。例えば、アクリフラビン、アクリジンイエロー、プロフラビン等があるが、アクリフラビンが好ましい。

さらに、アルカリ溶解性増大芳香族ジアミンの好ましい例として、ジアミノジヒドロキシベンゼン、ジアミノジヒドロキシビフェニル又はジアミノジアルコキシビフェニルであるヒドロキシル基又はアルコキシ基含有芳香族ジアミンを挙げることができる。これらのヒドロキシル基又はアルコキシ基含有芳香族ジアミンは、二成分以上の芳香族ジアミンを含むポリイミド中の一成分として含まれることが好ましい。これらの好ましい例として、1, 4—ジアミノ—2—ヒドロキシベンゼン、3, 3'—ジヒドロキシ—4, 4'—ジアミノビフェニル及び3, 3'—ジメトキシ—4, 4'—ジアミノビフェニルを挙げることができる。ポリイミド主鎖中のヒドロキシ基及びメトキシ基は、キノンジアジドの光照射によって生成した酸と結合してアルカリ可溶性になる。

さらに、アルカリ溶解性増大芳香族ジアミンの好ましい例として、1, 4—ビス—(3—アミノプロピル) ピペラジン（以降ジアミノピペラジンという）を挙げることができる。これは、ポリイミド主鎖中に、他の芳香族ジアミンと共に含まれることが好ましい。ポリイミド主鎖中に、芳香族ジアミンと共に含まれるジアミノピペラジンは、2つの第3級アミンをもつ強アルカリ性を示す化合物である。したがって、ジアゾナフトキノンの光照射によって生成したカルボン酸とピペラジン基が結合して、酸—塩基結合を形成してアルカリ可溶性を示す。

さらに、アルカリ溶解性増大芳香族ジアミンの好ましい例として、3, 9—ビス—(3—アミノプロピル)—2, 4, 8, 10—テトラオキサスピロー(5, 5)—ウンデカンを挙げることができる。これは、ポリイミド主鎖中に、他の芳香族ジアミンと共に含まれることが好ましい。ジアミノテトラオキサスピロウンデ

カンハ、酸の作用によって分解し、アルデヒドとアルコールになることが知られている。ジアミノテトラオキサスピロウンデカンを含むポリイミドは、ジアゾナフトキノンの照射によって生成したカルボン酸の作用によってポリイミド主鎖中にあるテトラオキサスピロ基が分解してアルカリ可溶性を示し、ポジ型の感光性フォトレジストの特性を示すものと推定される。

さらに、アルカリ溶解性増大芳香族ジアミンの好ましい例として、ジアミノ安息香酸の酸アミドを挙げることができる。この場合、ポリイミド主鎖中に、二成分以上の芳香族ジアミンを含み、その一つがジアミノ安息香酸の酸アミドであることが好ましい。ジアミノ安息香酸の酸アミドとしては3, 5-ジアミノ安息香酸のモルホリンアミド及びN-メチルピペラジニアミドが好ましい。もっとも、ジアミノ安息香酸の酸アミドは、これらに限定されるものではなく、酸アミドを形成するためのアミンとして、脂肪族第一級、第二級、及び第三級のアミンを用いることができ、これらの塩基を含むアルコール、脂肪族アミンを用いることもできる。ここで、「脂肪族アミン」の炭素数は、特に限定されないが、通常2ないし6程度が好ましい。

さらに、アルカリ溶解性増大芳香族ジアミンの好ましい例として、3, 5-ジアミノ安息香酸及び2-ヒドロキシ-1, 4-ジアミノベンゼンを挙げることができる。

上記した各種の光増感性芳香族ジアミンは、単独でも2種以上を組み合わせても採用することができる。

なお、上記のような光増感性芳香族ジアミン及び／又はアルカリ溶解性増大芳香族ジアミンの使用は必須的ではなく、上記した芳香族ジアミン成分及び芳香族酸成分の組合せから成るポリイミドを用いることができ、特に露光に電子ビームを用いる場合には、光増感性芳香族ジアミン及び／又はアルカリ溶解性増大芳香族ジアミンを用いずとも良好なポジ型画像を高感度に形成することができる。

また、ポリイミドのジアミン成分は、上記のような光増感性芳香族ジアミン及び／又はアルカリ溶解性増大芳香族ジアミンのみから成っていてもよいし、上記した芳香族ジアミン成分と共にポリイミドを構成していてもよい。光増感性芳香族ジアミン及び／又はアルカリ溶解性増大芳香族ジアミンの全芳香族ジアミン成

分中の含有量は、30～100モル%が好ましく、さらには50～100モル%が好ましい。

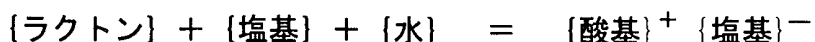
なお、上記した各種化合物又は成分において、アルキル基又はアルキル部分を含む基においては、特に断りがない限り、当該アルキル基又はアルキル部分の炭素数は1～6が好ましい。また、芳香族としては、特に断りがない限り、ベンゼン環、ナフタレン環及びアントラセン環並びにこれらの複素環が好ましい。

本発明の組成物中のポリイミドは、溶剤可溶である。ここで、「溶剤可溶」とは、N-メチル-2-ピロリドン（NMP）中に、5重量%以上、好ましくは10重量%以上の濃度で溶解することを意味する。

本発明の組成物中のポリイミドの分子量は、ポリスチレン換算の重量平均分子量として2万5千～40万が好ましく、さらに好ましくは3万～20万である。重量平均分子量が2万5千～40万の範囲内にあると、良好な溶剤可溶性と膜形成性、膜強度及び絶縁性を達成することができる。また、上記分子量範囲を満足すると共に、熱分解開始温度が450℃以上であることが耐熱性の観点から好ましい。

本発明の組成物中のポリイミドは、芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸ジ無水物により直接イミド化反応によって製造することができる。従来から用いられているネガ型ポリイミドフォトレジストは、光反応性側鎖をもつポリアミク酸を使用する。このポリアミク酸は、空气中で容易に分解し、貯蔵安定性が悪い。更に、このポリアミク感光性は、現像後に250—350℃に加熱してイミド化反応を必要とする。これに対し、本発明の組成物中のポリイミドは、ポリアミク酸を経由せずに芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸ジ無水物とのイミド化反応により直接製造されるものであり、この点で従来のネガ型感光性ポリイミドとは大きく異なる。

芳香族ジアミンと芳香族テトラカルボン酸ジ無水物との直接イミド化反応は、ラクトンと塩基と水との次の平衡反応を利用した触媒系を用いて行なうことができる。



この $\{\text{酸基}\}^+ \{\text{塩基}\}^-$ 系を触媒として、140—180℃に加熱してポリイ

ミド溶液を得ることができる。イミド化反応により生成する水は、トルエンと共沸させて反応系外へ除く。反応系のイミド化が終了した時点で、 $\{\text{酸基}\}^+ \{\text{塩基}\}^-$ はラクトンと塩基になり、触媒作用を失うと同時にトルエンと共に反応系外へ除かれる。この方法によるポリイミド溶液は、上記触媒物質が、反応後のポリイミド溶液に含まれないため高純度のポリイミド溶液として、そのまま工業的に使用可能となる。

上記イミド化反応に使われる反応溶媒は、上記したトルエンに加え、極性の有機溶媒が使用される。これらの有機溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等があげられる。

また、ラクトンとしてはγ-バレロラクトンが好ましく、塩基としてはピリジン及び／又はメチルモルフォリンが好ましい。

上記イミド化反応に供する芳香族酸ジ無水物と芳香族ジアミンとの混合比率（酸／ジアミン）は、モル比で1.05～0.95程度が好ましい。また、反応開始時における反応混合物全体中の酸ジ無水物の濃度は4～16重量％程度が好ましく、ラクトンの濃度は0.2～0.6重量％程度が好ましく、塩基の濃度は0.3～0.9重量％程度が好ましく、トルエンの濃度は6～15重量％程度が好ましい。また、反応時間は特に限定されず、製造しようとするポリイミドの分子量等により異なるが、通常2～10時間程度である。また、反応は攪拌下に行なうことが好ましい。

なお、ラクトン及び塩基から成る2成分系触媒を用いたポリイミドの製造方法自体は公知であり、例えば米国特許第5,502,143に記載されている。

上記のイミド化反応を、異なる酸ジ無水物及び／又は異なるジアミンを用いて逐次的に2段階行なうことにより、ブロック共重合ポリイミドを製造することができる。従来のポリアミック酸を経由するポリイミドの製造方法によれば、共重合体はランダム共重合体しか製造できなかった。任意の酸及び／又はジアミン成分を選択してブロック共重合ポリイミドを製造することができるので、接着性や寸法安定性の付与、低誘電率化等の任意の所望の性質又は機能をポリイミドに付与することができる。本発明の組成物では、このような共重合ポリイミドを好ま

しく採用することもできる。

ブロック共重合ポリイミドを製造する場合の好ましい方法として、上記のラク  
トンと塩基により生成した酸触媒を用いて、芳香族ジアミンとテトラカルボン酸  
ジ無水物のいずれかの成分を多量にして、ポリイミドオリゴマーとし、ついで芳  
5 香族ジアミン及び／又はテトラカルボン酸ジ無水物を加えて（全芳香族ジアミン  
と全テトラカルボン酸ジ無水物のモル比は、1.05—0.95である）2段階重  
縮合する方法を挙げることができる。

本発明の感光性ポリイミド組成物は、前記光酸発生剤を前記ポリイミドの重量  
に対し10から50重量%含むことが好ましい。

10 本発明の感光性ポリイミド組成物は、基材上に適用するのに適した、溶液の形  
態にあることができる。この場合、溶剤としては、イミド化反応の溶媒として用  
いられる、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセ  
トアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、テトラメチル尿素等の極性溶媒  
を用いることができる。溶液中のポリイミドの濃度は5重量%～50重量%が好  
15 ましく、さらに好ましくは10重量%～40重量%である。なお、上記のラク  
トンと塩基から成る触媒系を用いた直接イミド化反応により得られるポリイミドは、  
極性溶媒中に溶解された溶液の形態で得られ、しかも、ポリイミドの濃度も上記  
の好ましい範囲内で得られるので、上記方法により製造されたポリイミド溶液を  
そのまま好ましく用いることができる。もっとも、所望により、製造されたポ  
20 リイミド溶液を希釈剤により、さらに希釈することができる。希釈剤としては、  
溶解性を著しく減じないような溶剤、例えば、ジオキサン、ジオキソラン、ガン  
マーブチロラクトン、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエー  
テルアセテート、乳酸メチル、アニソール、酢酸エチル等があげられるが、特に  
これらに限定されない。

25 本発明の組成物は、それぞれの最終用途に適合するために、本発明の感光性ポ  
リイミドに光増感剤を付与してパターン解像の感度を高めることができる。この  
光増感剤としては、特に限定されないが、例えば、ミヒラーケトン、ベンゾイン  
エーテル、2-メチルアントラキノン、ベンゾフェノン等が用いられる。さらに、  
通常の感光性ポリイミドの中に添加される改質剤、例えば、カップリング剤、可

塑剤、膜形成樹脂、界面活性剤、安定剤、スペクトル感度調節剤等を添加してもよい。

溶液の形態にある本発明の感光性ポリイミド組成物を基材上に塗布し、乾燥し、選択露光し、現像することにより、基材上に任意のパターンを有するポリイミド膜を形成することができる。あるいは、ポリイミド組成物から押出し法等の常法によりポリイミドフィルムを形成し、これを基材上に接着し、選択露光し、現像することによっても、基材上に任意のパターンを有するポリイミド膜を形成することができる。このようなポリイミド膜は、耐熱性及び絶縁性を有するので、半導体装置等の絶縁膜又は誘電層としてそのまま利用することができるし、また、  
5  
10 基材を選択露光するためのフォトレジストとして利用することもできる。

本発明の感光性ポリイミドが使用される基材としては、半導体ディスク、シリコンウエハー、ゲルマニウム、ガリウム砒素、ガラス、セラミック、銅箔、プリント基板等を例示することができる。

被覆は、通常、浸漬、噴霧、ロール塗り、又はスピンコーティング等の方法によって行われる。また、接着フィルムは、通常熱圧着することによって、均一な被膜製品とすることができる。これらの方法によって、本発明の感光性ポリイミドは、0.1乃至200ミクロンの厚さを有する塗膜層、及びレリーフ構造を作るのに有効に使用できる。  
15

多層回路における薄膜は、例えば一時の間に合わせ用のフォトレジストとして、または絶縁膜層もしくは誘電層として使用される場合、厚さは0.1乃至5ミクロン程度が好ましい。厚い層、例えば、不動層としての使用のためには、半導体記憶要素をアルファ放射線から保護するために10—200ミクロンの厚さを有することが好ましい。  
20

感光性ポリイミドを基材に塗布した後、これを80乃至120℃の温度範囲で予備乾燥することが好ましい。この場合、オーブン又は加熱プレートが使用されるが、赤外線ヒーターによる加熱が望ましい。この場合の乾燥時間は、5—20分間程度でよい。  
25

この後、感光性ポリイミド層は、輻射を受ける。普通の場合、紫外線が用いられるが、高エネルギー放射線、例えば、X線または電子ビーム或いは超高圧水銀

灯の高出力発振線等を使用することもできる。照射又は露光はマスクを介して行うが、放射線ビームを感光性ポリイミド層の表面に当てることもできる。普通、放射は、250—450 nm、好ましくは300—400 nmの範囲における波長を発する紫外線ランプを用いて行われる。露光は単色、又は多色的な方法を用いても良い。市販で入手できる放射装置、例えば接触および層間露光器、走査投影型装置、またはウェハーステッパーを使用することが望ましい。

露光後、パターンはフォトレジスト層の照射域を、アルカリ水溶液性の現像液で感光性層を処理することにより、照射域の部分を取り除く事ができる。これら処理は、例えば、浸漬するか又は加圧噴霧することにより基材の露光部分を溶出させることによって可能となる。現像液として用いるアルカリとしては、特に限定されないが、アミノエタノールのようなアミノアルコール、メチルモルホリン、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム、ジメチルアミノエタノール、水酸化テトラメチルアンモニウム等を挙げることができ、また、これらのアルカリの現像液中の濃度は、特に限定されないが、通常30～50重量%程度である。

これらの現像時間は、露光エネルギー、現像液の強さ、現像の形式、予備乾燥温度、及び現像剤の処理温度等に依存する。一般には、浸漬現像においては、1—10分間程度であり、噴霧現像処理では10—60秒間程度である。現像は、不活性溶剤、例えばイソプロパノール、又は脱イオン水中への浸漬又はそれらの噴霧によって停止される。

本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物を用い、0.5—200ミクロンの層の厚さを有するポリイミド被膜、及び鋭い輪郭のつけられたレリーフ構造を作ることができる。

本発明の組成物中のポリイミドは、完全な線状ポリイミドから出来ているため水や熱に対して変化せず、保存安定性が良い。従って、感光性フィルムとして使用可能である。また、パターンの現像後は、従来のポリアミク酸分子のようなポストバーク温度250—450℃の加熱処理は必要でなく、120—200℃の加熱乾燥によって、溶剤を飛散させるだけでよい。また、パターン形成後のポリイミド膜は、強靱で高温度耐熱性、機械的特性に優れている。

ここに、ノボラック感光性材料とジアゾナフトキノンからなるフォトレジストは、ノボラックの分子量が1万以下であり、5000—10000の分子量の平均化した材料が、解像度、感光性共に優れているといわれている。

ポジ型感光性ポリイミドも、分子量及び分子量分布によって解像度、及び感光性感度が異なり、またポリイミドの耐熱性、耐薬品性、機械的強度が異なる。分子  
5 量が大きく、カルボン酸含量の小さい程、現像時間、アルカリ液の浸漬時間が長くなる傾向にある。

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明する。もっとも、下記実施例は例示のためにのみ記載するものであり、いかなる意味においても限定的に解  
10 釈してはならない。種々の酸ジ無水物、芳香族ジアミンの組み合わせによって、特性のある感光性ポリイミドが得られることは当業者にとって明らかである。

#### 実施例1

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた1リットルのセパラブル3つ  
口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。4, 4'-  
15 {2, 2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン}ビス(1, 2-ベンゼンジカルボン酸ジ無水物) (ヘキストセラニーズ社製品、分子量444.25、以降6FDAという) 22.21g (50ミリモル)、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25.93g (50ミリモル、以降HFBAPPという)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0  
20 g (10ミリモル) 及びピリジン1.6g (20ミリモル)、N-メチルピロリドン185g、トルエン30gを上記フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、180°Cに昇温し、180rpmで2.0時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であっ  
25 た。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー (東ソー社製) で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 57,800、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 108,100、Z平均分子量 ( $M_z$ ) 192,300、 $M_w/M_n=1.87$ 、 $M_z/M_n=3.33$ であった。なお、分子量の測定はより詳細には次のように行なった。すなわち、東ソー社製高速液体クロマ

トグラフィーで分子量を測定した。展開液は、LiBr 含有ジメチルホルムアミドを使用した。スチレン換算の分子量を測定し、数平均分子量 ( $M_n$ )、重量平均分子量 ( $M_w$ )、Z 平均分子量 ( $M_z$ )、 $M_w/M_n$  比及び  $M_z/M_n$  比を測定した。

### 実施例 2

5        基本的に実施例 1 と同様に操作した。

3, 4, 3', 4'—ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 (宇部興産株式会社製品、以下 BPDA という) 14.71 g (50 ミリモル)、2, 3—ジアミノジフェニルエーテル 5.00 g (25 ミリモル)、2, 2—ビス {4—(4—アミノフェノキシ)フェニル} プロパン 10.27 g (25 ミリモル、以降 BAPP という)、 $\gamma$ —バレロラクトン 0.5 g (5 ミリモル) 及びピリジン 0.8 g (10 ミリモル)、N—メチルピロリドン 113 g、トルエン 30 g をセパラブル 3 つ口フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 0.5 時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

15        このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。実施例 1 と同様に測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 26,000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 42,900、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) 60,800、 $M_w/M_n = 1.65$ 、 $M_z/M_n = 2.33$  であった。

### 実施例 3

20        基本的に実施例 1 と同様に操作した。

6FDA 8.89 g (20 モル)、HFBAPP 5.19 g (10 ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン 0.3 g (3 ミリモル) 及びピリジン 0.5 g (6 ミリモル)、N—メチルピロリドン 70 g、トルエン 20 g をセパラブル 3 つ口フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応後、トルエン—水の共沸分を除いた。

25        室温に冷却して、BPDA 2.94 g (10 ミリモル)、2, 2'—ビス (トリフルオロメチル—ベンチジン) 6.40 g (20 ミリモル)、N—メチルピロリドン 57 g、トルエン 10 g を加えて室温で 1 時間攪拌後、180°C、180

r p mで3.75時間攪拌した。反応後、トルエンー水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 24800、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 41700、Z平均分子量 ( $M_z$ ) 63300、 $M_w/M_n=1.68$ 、 $M_z/M_n=2.56$ であった。

#### 実施例4

基本的に実施例3と同様に操作した。

3, 4, 3', 4'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 (以下BTDAという) 9.67 g (30ミリモル)、2, 4—ジアミノトルエン4.89 g (40ミリモル)、ジアミノシロキサン (信越化学工業株式会社製品、アミン価440) 8.80 g (10ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン1.0 g (10ミリモル) 及びピリジン1.6 g (20ミリモル)、N—メチルピロリドン60 g、トルエン30 gをセパラブル3つ口フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 r p mで0.5時間攪拌した後、180°Cに昇温し、180 r p mで1時間攪拌した。反応中、トルエンー水の共沸分を除いた。

室温に冷却して、BPDA 14.71 g (50ミリモル)、3, 4'—ジアミノジフェニルエーテル4.00 g (20ミリモル)、BAPP 4.105 g (10ミリモル)、N—メチルピロリドン70 g、トルエン30 gを加えて室温で25分間攪拌後、180°C、180 r p mで4時間攪拌した。反応後、N—メチルピロリドン43 gを加えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 31700、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 56400、Z平均分子量 ( $M_z$ ) 88900、 $M_w/M_n=1.78$ 、 $M_z/M_n=2.81$ であった。

#### 実施例5 感光性組成物の調製及び選択露光によるパターン形成

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表1に示す成分を混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で

濾過して製造した。

表 1

| 成分                                             | 組成物                  |                      |                      |                      |
|------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                | I                    | II                   | III                  | IV                   |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                    | 実施例 1<br>15 g<br>3 g | 実施例 2<br>15 g<br>3 g | 実施例 3<br>20 g<br>3 g | 実施例 4<br>15 g<br>3 g |
| 1, 2—ナフトキノ<br>ン—2—ジアジド—5—スルホン<br>酸—O—クレゾールエステル | 0.9 g                | 0.9 g                | 0.9 g                | 0.9 g                |

(2) 画像形成

上記の感光性組成物を、表面処理した直径 5 cm の銅箔（日本電解株式会社製  
品、18 ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外  
線熱風乾燥機中で 90℃ 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミク  
ロンであった。

この感光性塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン（10、15、  
20、25、——、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパ  
ターン）を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JP-20  
00 G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。なお、波長領域は 320  
～ 390 nm で、ピークは 360 nm であった（以下の実施例においても同じ）。  
紫外線照射量と現像時間を下記表 2 に示す。

表 2

| 組成物        | I    | II  | III  | IV   |
|------------|------|-----|------|------|
| 紫外線照射 (mJ) | 1000 | 500 | 1000 | 1000 |
| 現像時間 (分)   | 25   | 5   | 3    | 7    |

現像液組成は、アミノエタノール 30 g、N—メチルピロリドン 30 g、水 3  
0 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、  
脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミ  
ド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、約 9 ミクロ  
ンであった。

組成物 I、II、III、IV 共にポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭  
く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドス

ースパターンでは、15ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例6

基本的に実施例1と同様に操作した。

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた1リットルのセパラブル3つ  
5 口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。

6FDA 17.77g(40ミリモル)、m-BAPS 8.65g(20  
ミリモル)、3,3'-ジメチルベンチジン4.25g(20ミリモル)、 $\gamma$ -  
バレロラクトン0.4g(4ミリモル)及びピリジン0.6g(8ミリモル)、  
N-メチルピロリドン117g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気  
10 下で180rpmで0.5時間攪拌した後、180°Cに昇温し、180rpmで  
4.75時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であつ  
た。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様に測定したところ、ポリス  
チレン換算分子量は、数平均分子量(Mn)67300、重量平均分子量(Mw  
15 )128300、Z平均分子量(Mz)219500、 $Mw/Mn=1.90$ 、  
 $Mz/Mn=3.26$ であった。

#### 実施例7

基本的に実施例6と同様に操作した。

ピロメリット酸ジ無水物13.09g(60ミリモル)、ビスクロ(2,2,  
20 2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物(以降B  
CDという)14.89g(60ミリモル)、m-BAPS61.9g(120  
ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.2g(12ミリモル)及びピリジン1.2  
g(24ミリモル)、N-メチルピロリドン302g、トルエン50gをセパラ  
ブル3口フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時  
25 間攪拌した後、180°Cに昇温し、180rpmで3.75時間攪拌した。反応  
中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であつ  
た。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様に測定したところ、ポリスチレ  
ン換算分子量は、数平均分子量(Mn)71100、重量平均分子量(Mw)1

13600、Z平均分子量 ( $M_z$ ) 167100、 $M_w/M_n=1.60$ 、 $M_z/M_n=2.35$ であった。

#### 実施例8

基本的に実施例3と同様に操作した。

- 5 BTDA 9.67 g (30モル)、3,5-ジアミノ安息香酸 9.13 g (60ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.2 g (12ミリモル) 及びピリジン 2.4 g (24ミリモル)、N-メチルピロリドン 150 g、トルエン 30 g をセパラブル3つ口フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応後、
- 10 トルエン-水の共沸分を除いた。室温に冷却して、BPDA 29.00 g (90ミリモル)、m-BAPS 12.98 g (30ミリモル)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン 10.46 g (30ミリモル)、N-メチルピロリドン 118 g、トルエン 20 g を加えて室温で 0.45 時間攪拌後、180°C、180 rpm で 2.60 時間攪拌した。反応後、トルエン-水の共沸分を除
- 15 いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 29900、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 77400、Z平均分子量 ( $M_z$ ) 175400、 $M_w/M_n=2.59$ 、 $M_z/M_n=5.86$ であった。

20

#### 実施例9

基本的に実施例3と同様に操作した。

- BTDA 12.89 g (40モル)、m-BAPS 8.65 g (20ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.4 g (4ミリモル) 及びピリジン 0.64 g (8ミリモル)、N-メチルピロリドン 77 g、トルエン 30 g をセパラブル3つ口フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応後、トルエン-水の共沸分を除いた。室温に冷却して、3,3'-ジヒドロオキシ-4,4'-ジアミノビフェニル 2.16 g (10ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェ
- 25

ニルエーテル 2.00 g (10ミリモル)、N-メチルピロリドン 20 g、トルエン 10 g を加えて室温で 0.45 時間攪拌後、180°C、180 rpm で 1.0 時間攪拌した。反応後、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソ製品）で測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 32300、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 140200、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) 442000、 $M_w/M_n=4.34$ 、 $M_z/M_n=13.68$  であった。

#### 実施例 10

基本的に実施例 5 と同様の操作を行った。

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 3 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表 3

| 成分                                              | 組成物                  |                      |                      |
|-------------------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|                                                 | V                    | VI                   | VII                  |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                     | 実施例 7<br>15 g<br>3 g | 実施例 8<br>20 g<br>3 g | 実施例 9<br>15 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸 -O-クレゾールエステル | 0.9 g                | 0.9 g                | 0.9 g                |

##### (2) 画像形成方法

上記の感光性組成物を、表面処理した直径 5 cm の銅箔（日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90°C 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソマスク用のテストパターン（10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン）を置き、2 kW 超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：J P-2000 G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。紫外線照射量と現像時間を下記表 4 に示す。

表 4

| 組成物        | V   | VI  | VII |
|------------|-----|-----|-----|
| 紫外線照射 (mJ) | 500 | 500 | 500 |
| 現像時間 (分)   | 15  | 8   | 8   |

現像液組成は、アミノエタノール 30 g、N-メチルピロリドン 70 g、水 30 g の混合液であった。

この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、  
5 赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、約 9 ミクロンであった。

組成物 V, VI, VII 共にポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドスペースパターンでは、15 ミクロンの線像が確認された。

#### 10 実施例 11

基本的に実施例 3 と同様に操作した。

BTDA 19.33 g (60 ミリモル)、4, 4'-ジアミノジフェニルスル  
フィド 14.97 g (90 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.5 g (15 ミリ  
モル) 及びピリジン 2.4 g (30 ミリモル)、N-メチルピロリドン 150 g、  
15 トルエン 30 g をセパラブル 3 つ口フラスコに仕込んだ。

室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

室温に冷却して、BPDA 26.48 g (90 ミリモル)、3, 3'-ジヒドロ  
オキシベンチジン 6.4 g (30 ミリモル)、m-BAPS 12.98 g (30  
20 ミリモル)、N-メチルピロリドン 85 g、トルエン 30 g を加えて室温で 25 分間攪拌後、180℃、180 rpm で 2 時間攪拌した。反応後、N-メチルピロリドン 79 g を加えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、ポリス  
チレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 24000、重量平均分子量 ( $M_w$ )  
25 48500、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) 82100、 $M_w/M_n=2.02$ 、 $M_z/M_n=3.41$  であった。

## 実施例 12

基本的に実施例 3 と同様に操作した。

BTDA 9.67 g (30 モル)、3, 5—ジアミノ安息香酸 9.13 g (60 ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン 1.2 g (12 ミリモル) 及びピリジン 2.0 g (24 ミリモル)、N—メチルピロリドン 150 g、トルエン 30 g をセパ  
5 ラブル 3 つ口フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応後、トルエン—水の共沸分を除いた。

室温に冷却して、BTDA 29.00 g (90 ミリモル)、m—BAPS 12.98 g (30 ミリモル)、3, 3'—ジハイドロオキシベンチジン 6.49 g (30 ミリモル)、N—メチルピロリドン 102 g、トルエン 20 g を加えて室温  
10 で 0.45 時間攪拌後、180°C、180 rpm で 2.50 時間攪拌した。反応後、トルエン—水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 24000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 45700、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) 82300、 $M_w/M_n=1.90$ 、 $M_z/M_n=3.42$  であった。

## 実施例 13

基本的に実施例 12 と同様に操作した。

ピロメリット酸ジ無水物 2.18 g (10 ミリモル)、2, 2'—ジトリフルオロメチルーベンチジン 6.40 g (20 ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン 0.4 g (4 ミリモル) 及びピリジン 0.8 g (10 ミリモル)、N—メチルピロリ  
ドン 86 g、トルエン 20 g をセパブル 3 つ口フラスコに仕込んだ。室温で窒  
25 素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1.0 時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

室温に冷却して、BPDA 8.83 g (30 ミリモル)、BAPP 4.79 g (11.67 ミリモル)、3, 5—ジアミノ安息香酸 1.52 g (10 ミリモル)、N—メチルピロリドン 30 g、トルエン 10 g を加えて室温で 0.5 時間攪

拌後、180℃、180rpmで3時間攪拌した。反応後、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量(M<sub>n</sub>)17800、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)31100、Z平均分子量(M<sub>z</sub>)48200、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.74、M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>=2.70であった。

#### 実施例14

基本的に実施例3と同様に操作した。

BPDA 2.94g (10mmol)、2,2'-ジトリフルオロメチルベンチジン 6.40g (20mmol)、γ-バレロラクトン 0.3g (3mmol) 及びピリジン 0.48g (6mmol)、N-メチルピロリドン 78g、トルエン 20g をセパラブル3つ口フラスコに仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応後、トルエン-水の共沸分を除いた。

室温に冷却して、BPDA 5.88g (20mmol)、BAPP 2.74g (6.67mmol)、3,5-ジアミノ安息香酸 0.76g (5mmol)、N-メチルピロリドン 20g、トルエン 10g を加えて室温で0.5時間攪拌後、マレイン酸無水物 0.33g (3.33mmol)、N-メチルピロリドン 10g を加えて室温で0.5時間攪拌し、180℃、180rpmで3時間攪拌した。反応後、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、ポリスチレン換算分子量は、数平均分子量(M<sub>n</sub>)17000、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)28000、Z平均分子量(M<sub>z</sub>)42300、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.54、M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>=2.48であった。

#### 実施例15

基本的に実施例5と同様の操作を行った。

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 5 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表 5

| 成分                                              | 組成物                   |                       |                       |                       |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                 | VIII                  | IX                    | X                     | XI                    |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                     | 実施例 11<br>15 g<br>3 g | 実施例 12<br>15 g<br>3 g | 実施例 13<br>20 g<br>3 g | 実施例 14<br>20 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸-1-クロレゾールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

## (2) 画像形成方法

- 5 上記の感光性組成物を、表面処理した直径 5 cm の銅箔（日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90℃ 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

- 10 この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン（10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン）を置き、2 kW 超高压水銀灯照射装置（オーク製作所製品：J P-2000 G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。紫外線照射量と現像時間を下記表 6 に示す。

表 6

| 組成物        | VIII | IX  | X   | XI  |
|------------|------|-----|-----|-----|
| 紫外線照射 (mJ) | 500  | 500 | 500 | 700 |
| 現像時間 (分)   | 1    | 1   | 5   | 11  |

- 15 現像液組成は、アミノエタノール 30 g、N-メチルピロリドン 30 g、水 30 g の混合液であった。

この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、約 9 ミクロンであった。

- 20 組成物 VIII, IX, X, XI 共にポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドスペース

ースパターンでは、15ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例16

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた1リットルのセパラブル3つ  
口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガス  
5 通しながら、シリコン浴中に上記フラスコをつけて加熱攪拌し、3, 4, 3',  
4' -ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 (Himie Linz Ges.  
m. b. H社製品、分子量322.23、以下BTDAという) 32.23g  
(100モル)、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン (和歌  
山精化株式会社製品、分子量432.5) 21.63g (50ミリモル)、3,  
10 3'-ジアミノ-4, 4'-ジメチルビフェニルスルホン (和歌山精化株式会社  
製品、分子量274.3、以下O-トリジンスルホンという) 13.27g (5  
0ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g (10ミリモル) 及びピリジン1.  
6g (20ミリモル)、N-メチルピロリドン257g、トルエン60gを仕込  
む。室温で窒素雰囲気下で200rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温 ( 15  
浴温度) し、180rpmで4.5時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン  
-水 (14ml) の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であつた。  
このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン  
換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 26760、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 3  
20 9540、Z平均分子量 ( $M_z$ ) 57160、 $M_w/M_n=1.48$ であった。  
このポリイミドを、メタノールに注ぎ粉末にして熱分析した。ポリイミドの分解  
開始温度は、484°Cであった。

#### 実施例17

基本的に実施例16と同様の操作を行なった。

25 ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた0.5リットルのセパラブル  
3口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガ  
スを通しながら加熱攪拌し、6FDA (ヘキストセラニーズ社製品) 17.77  
g (40ミリモル)、ビス {4-(3-アミノフェノキシ)フェニル} スルホン  
8.65g (20ミリモル)、O-トリジンスルホン5.49g (20ミリモル

）、 $\gamma$ -バレロラクトン0.5 g（5ミリモル）及びピリジン0.8 g（10ミリモル）、N-メチルピロリドン122 g、トルエン30 gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で200 rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpmで6.15時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

- 5       このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）66590、重量平均分子量（ $M_w$ ）102450、Z平均分子量（ $M_z$ ）148540、 $M_w/M_n=1.54$ であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ粉末にして熱分析した。ポリイミドの
- 10       分解開始温度は、431℃と506℃であった。

#### 実施例18

基本的に実施例16と同様な操作を行なった。

- 窒素ガスを通してながら加熱攪拌し、6FDA17.77 g（40ミリモル）、2,2-ビス-4（4'-アミノフェノキシ）フェニルプロパン（和歌山精化株式会社製品、分子量410.5）8.21 g（20ミリモル）、O-トリジンスルホン5.49 g（20ミリモル）、 $\gamma$ -バレロラクトン0.5 g（5ミリモル）及びピリジン0.8 g（10ミリモル）、N-メチルピロリドン120 g、トルエン30 gを仕込む。
- 15

- 室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpmで3.15時間攪拌した。反応中のトルエン-水の共沸分を除いた。このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）54400、重量平均分子量（ $M_w$ ）74800、Z平均分子量（ $M_z$ ）100200、 $M_w/M_n=1.37$ であった。
- 20

#### 25       実施例19

##### （1）感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表7に示す成分を混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表7

| 成分                                 | 組成物                    |                        |                        |
|------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                    | XII                    | XIII                   | XIV                    |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)        | 実施例 16<br>1 5 g<br>3 g | 実施例 17<br>1 5 g<br>3 g | 実施例 18<br>1 5 g<br>3 g |
| ナフトキノンジアジド-1, 2<br>, 5-オークレゾールエステル | 0. 9 g                 | 0. 9 g                 | 0. 9 g                 |

## (2) 画像形成方法

上記感光性組成物 XII、XIII、XIV を、表面処理した直径 5 cm の銅箔（日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90℃ 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、

この感光性塗布膜上に、ポジ型フォトリソマスク用のテストパターン（10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン）を置き、2 kw 超高压水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JP-2000 G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

組成物 XII は、300 mJ で照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 25 g、メタノール 25 g、水 10 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を 5 分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドスペースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

このポリイミド塗布膜を、150℃で30分間の赤外線加熱処理をすると、膜厚は8ミクロンで殆ど変化がなかった。さらに、このポリイミド塗布膜を、260℃で30分間の赤外線加熱処理すると、膜厚は6ミクロンとなった。

さらに、上記ポリイミド膜と銅箔との密着性を基盤目試験法で評価した。ナイフで塗布膜に、1 mm X 1 mm の基盤目の切り傷をつけ、セロテープで剥離する試験では、100/100（剥離部分なし）を示し、ポリイミド膜と銅箔は、充

分実用可能な密着性を示した。

また、本ポリイミド膜の、熱分解開始温度は、484℃であり、高温領域において良好な耐熱特性を示した。

#### 実施例 20

5       基本的に実施例 4 と同様に行った。

組成物 XIII は、500mJ で照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 25 g、メタノール 25 g、水 10 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を 2 分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。90℃で  
10       30 分間の乾燥処理で膜厚は、20 ミクロンであった。

このポリイミド膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 20 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例 21

15       基本的に実施例 4 と同様に行った。

組成物 XIV は、300mJ で照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 25 g、メタノール 25 g、水 10 g の混合液である。この液中に、上記照射後の塗布膜を 3 分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。90℃で  
20       30 分間の乾燥処理で膜厚は、11 ミクロンであった。

このポリイミド膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

#### 比較例 1

25       実施例 16 のポリイミド液 25 g (ポリイミド 5 g) にミヘラーケトン 1.5 g を加え、混合機で混合し、銅箔上に塗布膜の乾燥後の厚さが約 10 ミクロンの厚さになるようスピコートした。実施例 19 に準じて光照射して現像した。500mJ の照射では、画像は得られなかった。2、500mJ の照射でわずかな画像が認められた。

## 比較例 2

実施例 16 のポリイミド液 25 g (ポリイミド 5 g) に 2, 6-ビス (アジドベンジリデン) 4-メチルシクロヘキサノン 0.5 g、及びミヘラーケトン 1.5 g を加え、混合機で混合し、銅箔上に塗布膜の乾燥後の厚さが約 10 ミクロンの厚さになるようスピコートした。実施例 19 に準じて光照射して現像した。2500 mJ の照射では、画像は得られなかった。

## 実施例 22

実施例 16 のポリイミド液 25 g (ポリイミド 5 g) にミヘラーケトン 1.5 g 及びナフトキノンジアジド-1, 2, 5-オークレゾールエステル 1.5 g を加え、混合機で混合し、銅箔上に塗布膜の乾燥後の厚さが約 10 ミクロンの厚さになるようスピコートした。実施例 19 に準じて光照射して現像した。300 mJ の照射で、感度の良い画像が得られた。

## 実施例 23

実施例 16 のポリイミド液 25 g (ポリイミド 5 g) にナフトキノンジアジド-1, 2, 5-オークレゾールエステル 1.5 g を加え、混合機で混合し、均一な溶液とした。この溶液を実施例 19 に準じて、銅箔上に塗布膜の乾燥後の厚さが約 10 ミクロンの厚さになるようスピコートして得たポリイミド膜を赤外線炉で 90℃、10 分間乾燥して 300 mJ の紫外線を照射して、直ちに現像液で処理すると、約 30 秒で画像が現れ、水洗した。このものを乾燥後 150℃、30 分間熱処理した。スルーホールテストでは、20 ミクロンの細孔が確認されたが、鋭さに欠けていた。

これに対して、光照射後、150℃、10 分間赤外線炉で処理した後、現像し、ついで、150℃、30 分間熱処理した。ついで現像液で 5 分間処理、水洗し、ポジ型のテストマスクでは、15 ミクロンの細孔は確認できたが、10 ミクロンの細孔の確認は困難であった。従って、ネガ型のテストマスクを利用すると、細孔の部分が突起となり、10 ミクロンの鋭い突起物として観察され、10 ミクロンの画像が確認された。

## 実施例 24

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた 1 リットルのセパラブル 3 つ

ロフラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガスを通して加熱攪拌し、6FDA（ヘキストセラニーズ社製品）17.77g（40ミリモル）、m-BAPS 8.65g（20ミリモル）、9,9-ビス（4-アミノフェニル）フルオレン（和歌山精化株式会社製品、以降「FDA」という）6.97g（20ミリモル）、 $\gamma$ -バレロラクトン0.4g（4ミリモル）及びピリジン0.6g（8ミリモル）、N-メチルピロリドン128g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で200rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温し、180rpmで5.85時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）49700、重量平均分子量（ $M_w$ ）85200、Z平均分子量（ $M_z$ ）123000、 $M_w/M_n=1.71$ であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ粉末にして熱分析した。ポリイミドの分解開始温度は、540°Cであった。

## 実施例25

### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、実施例24で得られたポリイミド溶液15g（ポリイミド含量3g）と、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸-O-クレゾールエステル0.9gとを混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

### (2) 画像形成

上記の感光性組成物を、表面処理した直径5cmの銅箔（日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90°C10分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン（10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2kw超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JP-

2000G)を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

上記感光性組成物は、300mJで照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール25g、メタノール25g、水10gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を1分25秒間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドスペースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 比較例3

実施例24のポリイミド溶液15gにミヘラーケトン0.9gを加え、混合して均一な溶液とした後、2500mJの紫外線を照射し、実施例25で示したと同様に処理したが、画像は得られなかった。

#### 比較例4

実施例24のポリイミド溶液15gにミヘラーケトン0.9g、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0.3gを加え、混合して均一な溶液とした後、2500mJの紫外線を照射し、実施例25で示したと同様に処理したが、画像は得られなかった。

#### 実施例26

基本的に実施例24と同様に操作した。

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた1リットルのセパラブル3口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガスを通して加熱攪拌し、BTDA12.89g(40モル)、ビス[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン8.65g(20ミリモル)、9,9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン6.97g(20ミリモル)、γ-バレロラクトン0.4g(4ミリモル)及びピリジン0.6g(8ミリモル)、N-メチルピロリドン108g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で200rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温(浴温度)し、180rpm

で2時間攪拌した。トラップに溜まったトルエンー水（14ml）の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）32300、重量平均分子量（ $M_w$ ）83100、Z平均分子量（ $M_z$ ）196000、 $M_w/M_n=2.58$ であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ粉末にして熱分析した。ポリイミドの分解開始温度は、549℃であった。

## 実施例27

### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、実施例26で得られたポリイミド溶液15g（ポリイミド含量3g）と、1,2-ナフトキノンー2-ジアジドー5-スルホン酸ーO-クレゾールエステル0.9gとを混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

### (2) 画像形成

上記の感光性組成物を、表面処理した直径5cmの銅箔（日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。このフォトレジスト膜の厚さは、約10ミクロンであった。

このフォトレジスト配合塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン（10、15、20、25、——、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2kw超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JP-2000G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

感光性組成物は、300mJで照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール25g、メタノール25g、水10gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を3分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で20ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、15ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例 28

- 5 実施例26と同じ組成の出発混合物を室温で窒素雰囲気下で200rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温（浴温度）し、180rpmで2.4時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水（14ml）の共沸分を除きながら反応を終えた。

10 このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）46800、重量平均分子量（ $M_w$ ）214000、Z平均分子量（ $M_z$ ）738000、 $M_w/M_n=4.57$ 、 $M_z/M_n=15.74$ であった。

15 実施例26と同様にして、光照射し、現像を行った。500mJの光照射の後、同様の液で12分間浸漬処理し、水洗した。ラインアンドベースパターンでは、15ミクロンの鋭い線像が確認された。

#### 実施例 29

- (1) 9,9-ビス（3-メチル-4-アミノフェニル）フルオレンの合成

20 フルオレノン10g（55.5ミリモル）、オトリジン20g（186ミリモル）、パラトルエンスルホン酸1水塩3g（15.8ミリモル）、スルホラン100g、トルエン20gを加え、実施例24と同じ装置で180℃、2時間反応した。10%水酸化カリウム水溶液400mL、水200mL加えると、沈殿物ができた。この沈殿をデカントした後、熱水で4回洗った。さらに、熱水で2回洗い、減圧乾燥した。

- 25 (2) ポリイミドの合成

上記化合物7.53g（20ミリモル、分子量376.5）、BTDA12.89g（40ミリモル）、m-BAPS8.65g（20ミリモル）、 $\gamma$ -バレロラクトン0.4g（4ミリモル）及びピリジン0.6g（8ミリモル）、N-メチルピロリドン111g、トルエン30gを仕込み、180℃、180rpm

で3. 7時間、実施例24と同様に反応させた。

(3) 感光性組成物の調製及び画像形成

上記反応液15gと実施例26の反応液15gをとり、ナフトキノンジアジドスルホン酸- $\alpha$ -クレゾールエステル1.8gを加えて均一の溶液にした。実施例25と同様の操作を行い、100mJの光照射後、30秒間現像で高感度の解像度で良好な画像が得られた。

実施例30

基本的に実施例24と同様に操作した。

BTDA25.7g(80ミリモル)、FDA13.94g(40ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.8g(8ミリモル)及びピリジン1.2g(16ミリモル)、N-メチルピロリドン113g、トルエン30gを仕込み、180℃、180rpmで1時間、実施例24と同様に反応させた。

ついで室温に冷却し、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン16.42g(40ミリモル)、N-メチルピロリドン100g、トルエン20gを加え、室温で1時間反応後、180℃、180rpmで1.5時間反応させた。反応後、N-メチルピロリドン30gを追加した。この液の一部をガラス板の上にとり、130℃で乾燥すると強いフィルムとなる18%濃度のポリイミド溶液を得た。

このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn)26300、重量平均分子量(Mw)131700、Z平均分子量(Mz)445200、 $Mw/Mn=5.00$ 、 $Mz/Mn=15.91$ であった。このポリイミドの熱分解開始温度は559℃であった。

上記反応液20gをとり、ナフトキノンジアジドスルホン酸- $\alpha$ -クレゾールエステル2.8gを加えて均一の溶液にした。実施例25と同様の操作を行い、300mJの光照射後、170℃で5秒間加熱し、現像液に2.5分間浸漬し、水洗して赤外線乾燥した。ネガ型マスク及びポジ型マスクによって解像度を求めた。この結果、10ミクロンの鋭い円形の孔が、また、10ミクロンの鋭い線形の画像が高感度の解像度で良好な画像として得られた。

### 実施例 3 1

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた 1 リットルのセパラブル 3 つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガスを通して加熱攪拌し、BTDA 32.22 g (100 ミリモル)、2,6-ジアミノピリジン (Aldrich 社製品) 5.45 g (50 ミリモル)、m-BAPS 21.625 g (50 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10 ミリモル) 及びピリジン 1.6 g (20 ミリモル)、N-メチルピロリドン 223 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 3.5 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 10500、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 15800、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 22600、 $M_w/M_n = 1.51$ 、 $M_z/M_n = 2.15$  であった。

### 実施例 3 2

#### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、実施例 3 1 で得られたポリイミド溶液 15 g (ポリイミド含量 3 g) と、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸 -O-クレゾールエステル 0.9 g とを混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

#### (2) 画像形成

上記の感光性組成物を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90°C 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン (10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン) を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: J P-

2000G)を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

300mJで照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール10g、メタノール25g、水25gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を1分15秒間浸漬した後、脱イ  
5 オン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミ  
10 クロンの線像が確認された。

### 実施例33

基本的に実施例31と同様に操作した。

窒素ガスを通してながら加熱攪拌し、BPDA29.422g(100ミリモル)、2,6-ジアミノピリジン(Aldrich社製品)5.45g(50ミリ  
15 モル)、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン(和歌山精化株式会社製品)29.975g(50ミリモル)、γ-バレロラクトン1.0g(10ミリモル)及びピリジン1.6g(20ミリモル)、N-メチルピロリドン229g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分間攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで2.0  
20 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー(東ソ製品)で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )=9300、重量  
25 平均分子量( $M_w$ )=14600、Z平均分子量( $M_z$ )=21300、 $M_w/M_n=1.55$ 、 $M_z/M_n=2.26$ であった。

### 実施例34

#### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、実施例33で得られたポリイミド溶液15g(ポリイミド含量3g)と、1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホン酸-O-クレ

ゾールエステル0.9 gとを混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

## (2) 画像形成

実施例32(2)に記載した方法により感光性組成物膜を作製した。

5 この感光性組成物膜上に、ポジ型フォトリソマスク用のテストパターン(10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン)を置き、2kw超高压水銀灯照射装置(オーク製作所製品:JP-2000G)を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

10 200mJで照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、メタノール10g、15%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液20g、水40gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を5分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

15 このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

## 実施例35

基本的に実施例31と同様の操作を行った。

20 ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた1リットルのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガスを通しながら加熱攪拌し、BTDA19.33g(60ミリモル)、2,4-ジアミノトルエン3.66g(30ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g(10ミリモル)及びピリジン1.6g(20ミリモル)、N-メチルピロリドン100g、トルエン20gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分間攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

25 ついで、3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物8.827g(30ミリモル)、2,6-ジアミノピリジン3.274g(30ミリモル)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン(和歌山

精化株式会社製品) 12.315 g (30ミリモル)、N-メチルピロリドン 7 g、トルエン 10 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分間攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。この 2 段目の反応を 2 時間 10 分間行った。

- 5       このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 12300、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 20000、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 29900、 $M_w/M_n = 1.62$ 、 $M_z/M_n = 2.42$  であった。

## 10       実施例 36

### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、実施例 35 で得られたポリイミド溶液 15 g (ポリイミド含量 3 g) と、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸 -O-クレゾールエステル 0.9 g とを混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

### (2) 画像形成

実施例 32 (2) に記載した方法により感光性組成物膜を作製した。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン (10、15、20、25、——、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン) を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: J P-2000 G) を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

100 mJ で照射した後、実施例 32 で示した現像液で現像した。この液中に上記塗膜を、1 分間浸漬後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

## 実施例 37

基本的に実施例35と同様に2段階反応を行った。

ステンレススチール製の碓型攪拌器を取り付けた1リットルのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガスを通して加熱攪拌し、ビシクロ(2, 2, 2)−オクトー7エン−2, 3, 5, 6−テトラカルボン酸ジ無水物(Aldrich社製品) 9.93g(40ミリ  
5 モル)、3, 4′−ジアミノジフェニルエーテル4.00g(20ミリモル)、  
γ−バレロラクトン0.6g(10ミリモル)及びピリジン1.0g(12ミリモル)、N−メチルピロリドン76g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素  
雰囲気下で180rpmで30分間攪拌した後、180℃に昇温し、180rpm  
10 mで1時間攪拌した。反応中、トルエン−水の共沸分を除いた。

ついで、BTDA6.44g(20ミリモル)、2, 6−ジアミノピリジン2.18g(20ミリモル)、ビス{4−(3−アミノフェノキシ)フェニル}スルホン8.65g(20ミリモル)、N−メチルピロリドン40g、トルエン10gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分間攪拌した後、18  
15 0℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン−水の共沸分を除いた。この2段階目の反応を3時間行った。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )=10300、重量平均分子量( $M_w$ )  
20 =14000、Z平均分子量( $M_z$ )=18600、 $M_w/M_n=1.36$ 、 $M_z/M_n=1.81$ であった。

### 実施例38

#### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、実施例37で得られたポリイミド溶液15g(ポリイミド含  
25 量3g)と、1, 2−ナフトキノン−2−ジアジド−5−スルホン酸−O−クレゾールエステル0.9gとを混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

#### (2) 画像形成

実施例32(2)に記載した方法により感光性組成物膜を作製した。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソマスク用のテストパターン（10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2kw超高压水銀灯照射装置（オーク製作所製品：J P-2000G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

5 300mJで照射した後、下記現像液で現像した。現像液組成は、水酸化カリウム30g、水100gであった。この液中に上記塗膜を、3分間浸漬後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90度C、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

10 このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

### 実施例39

ステンレススチール製の碁型攪拌器を取り付けた0.5リットルのセパラブル  
15 3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。BTD  
A19.33g（60モル）、2,4-ジアミノフェノール2塩酸塩（東京化成株式会社製品）5.91g（30ミリモル）、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン（和歌山精化株式会社製品）2.98g（30ミリモル）、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g（10ミリモル）、N-メチルモルホリン10  
20 g（100ミリモル）、N-メチルピロリドン144g、トルエン40gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温（浴温度）し、180rpmで0.5時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。  
25 このポリイミドの分子量を、実施例1と同様に測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）=42500、重量平均分子量（ $M_w$ ）=66000、Z平均分子量（ $M_z$ ）=1007500、 $M_w/M_n=3.91$ 、 $M_z/M_n=11.96$ であった。このポリイミドの一部を、メタノールに注ぎ、濾過、赤外線乾燥炉で30分間200℃で乾燥してポリイミド粉末とした。

#### 実施例 40

基本的に実施例 39 と同様に操作した。

6FDA 26.66 g (60 ミリモル)、2, 4-ジアミノフェノールジ塩酸塩 (東京化成株式会社製品) 5.91 g (30 ミリモル)、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 (和歌山精化株式会社製品) 15.56 g (30 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10 ミリモル)、N-メチルモルホリン 10 g (100 ミリモル)、N-メチルピロリドン 184 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 70 分間攪拌した。  
N-メチルピロリドン 77 g を追加して加えた。また、反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 111500、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 303600、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 682400、 $M_w/M_n = 2.72$ 、 $M_z/M_n = 6.12$  であった。このポリイミドの一部を、メタノールに注ぎ粉末にした。

#### 実施例 41

基本的に実施例 39 と同様に操作した。

3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 17.65 g (60 モル)、2, 4-ジアミノフェノール 2 塩酸塩 5.91 g (30 ミリモル)、2, 2-ビス {4-(4-アミノフェノキシ) フェニル} プロパン (和歌山精化株式会社製品) 12.32 g (30 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10 ミリモル)、N-メチルモルホリン 10 g (100 ミリモル)、N-メチルピロリドン 135 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温 (浴温度) し、180 rpm で 1 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であっ

た。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 31700、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 57200、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 89500、 $M_w/M_n = 1.81$ 、 $M_z/M_n = 2.82$ であった。このポリイミドの一部を、メタノールに注ぎ、濾過後、赤外線乾燥炉で30分間200℃で乾燥してポリイミド粉末とした。

#### 実施例42

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表9及び表10に示す成分を混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表9

| 成分                                              | 組成物                   |                       |                       |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                 | XV                    | XVI                   | XVII                  |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                     | 実施例 39<br>15 g<br>3 g | 実施例 40<br>20 g<br>3 g | 実施例 41<br>15 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノン<br>-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸 -O-クレゾールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

表10

| 成分                                              | 組成物             |                 |                 |
|-------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
|                                                 | XVIII           | XIX             | XX              |
| ポリイミド粉末<br>ポリイミド重量                              | 実施例 39<br>3.0 g | 実施例 40<br>3.0 g | 実施例 41<br>3.0 g |
| 1, 2-ナフトキノン<br>-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸 -O-クレゾールエステル | 0.9 g           | 0.9 g           | 0.9 g           |
| N-メチルピロリドン                                      | 12 g            | 12 g            | 12 g            |

##### (2) 画像形成

上記6種類の感光性組成物を、表面処理した直径5cmの銅箔（日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。このフォトリジスト膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン（１０、１５、２０、２５、——、２００ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、２ｋｗ超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：ＪＰー２０００Ｇ）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

- 5 配合物 XV-XX は、それぞれ下記表 11 に示す適当量の紫外線照射量で照射した後、表 11 に示す条件で現像した。この液中に、紫外線照射後の塗布膜を表 11 に示す条件で浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

10 表 11

| 組成物         | XV  | XVI | XVII | XVIII | XIX | XX  |
|-------------|-----|-----|------|-------|-----|-----|
| 紫外線照射量 (mJ) | 500 | 300 | 300  | 500   | 500 | 300 |
| 浸漬時間 (秒間)   | 5   | 10  | 230  | 197   | 240 | 600 |
| 浸漬溶液組成      | 1   | 1   | 2    | 1     | 1   | 2   |

（組成 1 = N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 10 g、メタノール 25 g、水 25 g）

（組成 2 = 水酸化カリウム 3 g、水 100 g）

- このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で  
15 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例 43

基本的に実施例 39 と同様に操作した。

- 3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 11.77 g (4  
20 0 モル)、3, 3' - ジヒドロオキシ-4, 4' - ジアミノビフェニル（和歌山精化株式会社製品）4.29 g (20 ミリモル)、1, 3-ビス（4-アミノフェノキシ）ベンゼン（和歌山精化株式会社製品）5.85 g (20 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.8 g (8 ミリモル)、ピリジン 1.6 g (20 ミリモル)、N-メチルピロリドン 82 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180℃に昇温（浴温度）し、180  
25 rpm で 1 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きなが

ら反応を終えた。上記反応後、N-メチルピロリドン34gを添加した。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、18重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )=31800、重量平均分子量( $M_w$ )=59600、Z平均分子量( $M_z$ )=102300、 $M_w/M_n=1.87$ 、 $M_z/M_n=3.22$ であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ、濾過後、赤外線乾燥炉で30分間200℃で乾燥してポリイミド粉末とした。このポリイミド粉末を熱分析した。熱分解開始温度は、559℃であった。

#### 実施例44

基本的に実施例39と同様に操作した。

3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物12.87g(40モル)、3, 3'-ジヒドロオキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル(和歌山精化株式会社製品)4.29g(20ミリモル)、ビスー{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン(和歌山精化株式会社製品)8.65g(20ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.8g(8ミリモル)、ピリジン1.2g(16ミリモル)、N-メチルピロリドン98g、トルエン40gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温(浴温度)し、180rpmで1.5時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )=19000、重量平均分子量( $M_w$ )=35800、Z平均分子量( $M_z$ )=60300、 $M_w/M_n=1.86$ 、 $M_z/M_n=3.14$ であった。このポリイミドの一部を、メタノールに注ぎ、濾過後、赤外線乾燥炉で30分間200℃で乾燥してポリイミド粉末とした。このポリイミド粉末を熱分析した。熱分解開始温度は、552℃であった。

#### 実施例45

基本的に実施例39と同様に操作した。

6FDA17.77g(40モル)、3, 3'-ジヒドロオキシ-4, 4'-

ジアミノビフェニル（和歌山精化株式会社製品）4.29 g（20ミリモル）、  
 ビスー〔4―（3―アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン（和歌山精化株式会  
 社製品）8.65 g（20ミリモル）、 $\gamma$ ―バレロラクトン0.8 g（8ミリモ  
 ル）、ピリジン1.2 g（16ミリモル）、N―メチルピロリドン117 g、ト  
 ルエン40 gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した  
 後、180℃に昇温（浴温度）し、180 rpmで3.7時間攪拌した。トラッ  
 プに溜まったトルエン―水の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であつ  
 た。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレ  
 ン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）=111600、重量平均分子量（ $M_w$   
 ）=196000、Z平均分子量（ $M_z$ ）=311700、 $M_w/M_n=1.7$   
 6、 $M_z/M_n=2.79$ であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ、濾  
 過後、赤外線乾燥炉で30分間200℃で乾燥してポリイミド粉末とした。この  
 ポリイミド粉末を熱分析した。熱分解開始温度は、552℃であった。

#### 実施例46

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表12に示す成分を混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜  
 で濾過して製造した。

表12

| 成分                                             | 組成物                     |                       |                       |
|------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                | XXI                     | XXII                  | XXIII                 |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                    | 実施例 43<br>15 g<br>2.7 g | 実施例 44<br>15 g<br>3 g | 実施例 45<br>15 g<br>3 g |
| 1, 2―ナフトキノ<br>ン―2―ジアジド―5―スルホン<br>酸―O―クレゾールエステル | 0.9 g                   | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

##### (2) 画像形成

上記の感光性組成物（XXI、XXII、XXIII）を、表面処理した直径5 cmの銅箔  
 （日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗  
 布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。このフォトレ

ジスト膜の厚さは、約10ミクロンであった。

このフォトレジスト配合塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン（10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2kw超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JP-2000G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

組成物XXI、XXII、XXIIIは、それぞれ表13に示す適当量の紫外線照射量で照射した後、表13に示す条件で現像した。この液中に、紫外線照射後の塗布膜を表13に示す条件で浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

表13

| 組成物         | XXI | XXII | XXIII |
|-------------|-----|------|-------|
| 紫外線照射量 (mJ) | 200 | 300  | 300   |
| 浸漬時間 (秒間)   | 60  | 5    | 60    |
| 浸漬溶液組成      | 3   | 3    | 3     |

（組成3＝アミノエタノール20g、グリセリン10g、水50g）

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

上記ポリイミドの塗布膜は、260℃、30分間の赤外線乾燥機での熱処理をした後、このポリイミド膜と銅箔の密着性について、基盤目試験（1mm×1mm間隔クロス試験）を行い、100/100で好ましい密着性を示した。

#### 実施例47

基本的に実施例39と同様に操作した。

BTDA12.89g（40ミリモル）、ビスー〔4—（3—アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン8.65g（20ミリモル）、 $\gamma$ -バレロラクトン0.4g（4ミリモル）、ピリジン0.64g（8ミリモル）、N-メチルピロリドン77g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温（浴温度）し、180rpmで1時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きながら反応を終えた。

これに、3, 3'-ジヒドロオキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル 2.16 g (10ミリモル)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 2.00 g (10ミリモル)、N-メチルピロリドン 20 g、トルエン 10 g を加え、室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温 (浴温度) し、180 rpm で 1.0 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きながら反応を終えた。反応後、N-メチルピロリドン 41 g を加えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 32300、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 140200、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 442000、 $M_w/M_n = 4.34$ 、 $M_z/M_n = 13.68$  であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ、濾過後、赤外線乾燥炉で 30 分間 200 度 C で乾燥してポリイミド粉末とした。このポリイミド粉末を熱分析した。熱分解開始温度は、569°C であった。

#### 実施例 48

基本的に実施例 39 と同様に操作した。

ビスクロ (2, 2, 2)-オクト-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物 (Aldrich 社製品) 9.93 g (40ミリモル)、1, 3-ビス-(3-アミノフェノキシ)ベンゼン (三井東圧株式会社製品) 5.85 g (20ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.4 g (4ミリモル)、ピリジン 0.64 g (8ミリモル)、N-メチルピロリドン 55 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温 (浴温度) し、180 rpm で 1.0 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除く。冷却後、3, 3'-ジヒドロオキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル 4.32 g (20ミリモル)、N-メチルピロリドン 20 g、トルエン 10 g を仕込み、室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温 (浴温度) し、180 rpm で 1.45 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレ

ン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 54300、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 88400、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 130400、 $M_w/M_n = 2.16$ 、 $M_z/M_n = 2.40$ であった。このポリイミドを、メタノールに注ぎ、濾過後、赤外線乾燥炉で30分間200°Cで乾燥してポリイミド粉末とした。このポリイミド粉末を熱分析した。熱分解開始温度は、457°Cであった。

#### 実施例49

基本的に実施例47と同様に操作した。

ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物29.42g (100ミリモル)、ジアミノシラン (信越化学工業株式会社製品、アミン当量416) 41.6g (50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.5g (15ミリモル)、ピリジン2.4g (30ミリモル)、N-メチルピロリドン200g、トルエン100gを仕込んだ。

室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温 (浴温度) し、180rpmで1時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きながら反応を終えた。

これに、BTDA16.11g (50ミリモル)、3,3'-ジヒドロキシー4,4'-ジアミノビフェニル10.72g (50ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01g (50ミリモル)、N-メチルピロリドン210g、トルエン20gを加え、室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温 (浴温度) し、180rpmで3.0時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、10重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 33000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 66300、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 116700、 $M_w/M_n = 2.0$ 、 $M_z/M_n = 3.53$ であった。

#### 実施例50

実施例47、48、49のポリイミドについて、実施例46と同様な操作を行った。

## (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 1 4 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表 1 4

| 成分                                             | 組成物                   |                       |                       |
|------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                | XXIV                  | XXV                   | XXVI                  |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                    | 実施例 47<br>20 g<br>3 g | 実施例 48<br>15 g<br>3 g | 実施例 49<br>30 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸-4-クレゾールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

5

## (2) 画像形成

上記の感光性組成物 (XXIV、XXV、XXVI) を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90℃ 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

10

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン (10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン) を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: JP-2000G) を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

15

組成物 XXIV、XXV、XXVI は、それぞれ下記表 1 5 に示す適当量の紫外線照射量で照射した後、表 1 5 に示す条件で現像した。この液中に、紫外線照射後の塗布膜を表 1 5 に示す条件で浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

20

表 1 5

| 組成物         | XXIV | XXV | XXVI |
|-------------|------|-----|------|
| 紫外線照射量 (mJ) | 300  | 300 | 300  |
| 浸漬時間 (秒間)   | 170  | 30  | 4    |
| 浸漬溶液組成      | 1    | 1   | 3    |

(組成 1 = N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 10 g、メタノール

25 g、水25 g)

(組成3=アミノエタノール20 g、グリセリン10 g、水50 g)

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例51

基本的に実施例39と同様に操作した。

BTDA38.67 g (120ミリモル)、2,4-ジアミノトルエン11.00 g (90ミリモル)、3,3'-ジメトオキシ-4,4'-ジアミノビフェニル(和歌山精化株式会社製品)7.33 g (30ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.2 g (12ミリモル)、ピリジン1.9 g (24ミリモル)、N-メチルピロリドン211 g、トルエン40 gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温(浴温度)し、180 rpmで3.0時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除く。トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )=20300、重量平均分子量( $M_w$ )=40200、Z平均分子量( $M_z$ )=72200、 $M_w/M_n=1.98$ 、 $M_z/M_n=3.55$ であった。

#### 実施例52

6FDA26.66 g (60ミリモル)、ビス-[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン(和歌山精化株式会社製品)10.37 g (20ミリモル)、3,3'-ジメトキシ-4,4'-ジアミノビフェニル4.89 g (20ミリモル)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル4.25 g (20ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.6 g (6ミリモル)、ピリジン1.0 g (12ミリモル)、N-メチルピロリドン176 g、トルエン40 gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温(浴温度)し、180 rpmで1.75時間攪拌した。トラップに溜

まったトルエン—水の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 23600、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 34400、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 49600、 $M_w/M_n = 1.45$ 、 $M_z/M_n = 2.06$ であった。

### 実施例53

実施例51、52のポリイミドについて、実施例42と同様な操作を行った。

#### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表16に示す成分を混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表16

| 成分                                             | 組成物                |                    |
|------------------------------------------------|--------------------|--------------------|
|                                                | XXVII              | XXVIII             |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                    | 実施例51<br>15g<br>3g | 実施例52<br>15g<br>3g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン—2-ジアジド—5-スルホン<br>酸—O-クレゾールエステル | 0.9g               | 0.9g               |

#### (2) 画像形成

上記の感光性組成物 (XXVII、XXVIII) を、表面処理した直径5cmの銅箔（日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン（10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン）を置き、2kw超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JP-2000G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

組成物 XXVII、XXVIII は、それぞれ下記表17に示す適当量の紫外線照射量で照射した後、表17に示す条件で現像した。この液中に、紫外線照射後の塗布膜

を表17に示す条件で浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

表17

| 組成物        | XXVII | XXVIII |
|------------|-------|--------|
| 紫外線照射量(mJ) | 300   | 220    |
| 浸漬時間(秒間)   | 210   | 150    |
| 浸漬溶液組成     | 3     | 3      |

5 (組成3＝アミノエタノール20g、グリセリン10g、水50g)

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドスペースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例54

10 ステンレススチール製の碁型攪拌器を取り付けた1リットルのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。6FDA26.66g(60ミリモル)、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミノビフェニル5.48g(東京化成株式会社製品、20ミリモル)、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル(和歌山精化株式会社製品)8.49g(40ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.8g(8ミリモル)及びN-メチルモルホリン1.6g(16ミリモル)、N-メチルピロリドン154g、トルエン40gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで7.50時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

20 このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )=7100、重量平均分子量( $M_w$ )=10000、Z平均分子量( $M_z$ )=14000、 $M_w/M_n=1.41$ 、 $M_z/M_n=1.97$ であった。

#### 25 実施例55

基本的に実施例54と同様の操作を行った。

6FDA 26.66 g (60ミリモル)、3, 3'—ジニトロ—4, 4'—ジアミノビフェニル 5.48 g (20ミリモル)、3, 3'—ジメチル—4, 4'—ジアミノビフェニル 4.25 g (20ミリモル)、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 10.37 g (20ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン 0.8 g (8ミリモル) 及びピリジン 1.2 g (16ミリモル)、N—メチルピロリドン 178 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 4 時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 7400、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 9600、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 12400、 $M_w/M_n = 1.29$ 、 $M_z/M_n = 1.66$  であった。

#### 実施例 56

実施例 54 と同様の操作を行った。

BTDA 19.33 g (60モル)、3, 3'—ジニトロ—4, 4'—ジアミノビフェニル 5.48 g (20ミリモル)、2, 4—ジアミノトルエン (三井東圧化学株式会社製品) 2.44 g (20ミリモル)、ビス {4—(3—アミノフェノキシ)フェニル} スルホン 8.65 g (20ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン 0.8 g (8ミリモル) 及びピリジン 1.2 g (16ミリモル)、N—メチルピロリドン 123 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 4.25 時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 5300、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 7200、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 9600、 $M_w/M_n = 1.37$ 、 $M_z/M_n = 1.81$  であった。

#### 実施例 57

基本的に実施例54と同様の操作を行った。

6FDA 17.77 g (40モル)、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミノ  
ノビフェニル 5.48 g (20ミリモル)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェ  
エノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン 10.37 g (20ミリモル)、  
5  $\gamma$ -バレロラクトン 0.4 g (4ミリモル) 及び N-メチルモルホリン 0.8 g  
(8ミリモル)、N-メチルピロリドン 129 g、トルエン 40 g を仕込んだ。  
室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、1  
80 rpm で 5.50 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。  
このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。  
10 このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソ製品）で測定し  
たところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 4900、重量平均  
分子量 ( $M_w$ ) = 6700、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 9200、 $M_w/M_n = 1.37$ 、 $M_z/M_n = 1.89$  であった。

#### 実施例 58

15 基本的に実施例54と同様の操作を行った。

BTDA 16.11 g (50モル)、3,3'-ジニトロ-4,4'-ジアミ  
ノビフェニル 6.86 g (25ミリモル)、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)  
フェニル}スルホン 10.81 g (25ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.  
5 g (5ミリモル) 及び N-メチルモルホリン 1.0 g (10ミリモル)、N-  
20 メチルピロリドン 128 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で  
180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 5.75  
時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であっ  
た。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレ  
ン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 4300、重量平均分子量 ( $M_w$ ) =  
25 6100、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 8500、 $M_w/M_n = 1.40$ 、 $M_z/M_n = 1.95$  であった。

#### 実施例 59

(1) 感光性組成物の調製

感光性組成物（XXIX～XXXIII）は、上記実施例 54～58 で得られたポリイミド溶液を下記表 18 に示すように他の成分と混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表 18

| 成分                                                | 組成物                   |                       |                       |                       |                       |
|---------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                   | XXIX                  | XXX                   | XXXI                  | XXXII                 | XXXIII                |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                       | 実施例 54<br>15 g<br>3 g | 実施例 55<br>15 g<br>3 g | 実施例 56<br>15 g<br>3 g | 実施例 57<br>15 g<br>3 g | 実施例 58<br>15 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-<br>スルホン酸-4-<br>クロールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

## (2) 画像形成

上記の感光性組成物（XXIX～XXXIII）を、表面処理した直径 5 cm の銅箔（日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90℃10 分間乾燥した。このフォトレジスト膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

このフォトレジスト配合塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン（10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン）を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JP-2000G）を用いて、画像が得られる下記表 19 に示す露光量で照射した。

組成物（XXIX～XXXIII）は、表 19 に示す条件で紫外線照射した後、表 19 に示す条件で現像した。

表 19

| 組成物               | XXIX | XXX | XXXI | XXXII | XXXIII |
|-------------------|------|-----|------|-------|--------|
| 紫外線照射量 (mJ)       | 500  | 600 | 500  | 300   | 500    |
| 現像時間 (分間)<br>(秒間) | 3    | 5   | 3    | 54    | 37     |
| 現像液組成             | 1    | 1   | 1    | 2     | 2      |

現像液組成 1 は、苛性カリ 30 g、水 100 g、現像液組成 2 は、N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 10 g、メタノール 10 g、水 25 g の混合液である。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記現像時間浸漬した後、脱イ

オン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例60

基本的に実施例54と同様の操作を行った。

6FDA 22.21 g (50モル)、2-ニトロ-1,4-ジアミノベンゼン 3.83 g (25ミリモル)、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 12.96 g (25ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.5 g (5ミリモル) 及びN-メチルモルホリン 1.0 g (10ミリモル)、N-メチルピロリドン 149 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpmで4時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 4800、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 6400、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 9600、 $M_w/M_n = 1.43$ 、 $M_z/M_n = 2.00$ であった。

#### 実施例61

基本的に実施例54と同様の操作を行った。

3,4,3',4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 14.71 g (50モル)、2-ニトロ-1,4-ジアミノベンゼン 3.83 g (25ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル 5.01 g (25ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.5 g (5ミリモル) 及びN-メチルモルホリン 1.0 g (10ミリモル)、N-メチルピロリドン 87 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpmで4時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソ製品）で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）=2900、重量平均分子量（ $M_w$ ）=3700、Z平均分子量（ $M_z$ ）=4900、 $M_w/M_n$  = 1.25、 $M_z/M_n$  = 1.69であった。

#### 実施例62

基本的に実施例54と同様の操作を行った。

BTDA 16.11 g（50モル）、2—ニトロ—1,4—ジアミノトルエン 3.83 g（25ミリモル）、ビス{4—（3—アミノフェノキシ）フェニル}スルホン 10.81 g（25ミリモル）、3,4'—ジアミノジフェニルエーテル 5.01 g（25ミリモル）、 $\gamma$ —バレロラクトン 0.5 g（5ミリモル）及びN—メチルモルホリン 1.0 g（10ミリモル）、N—メチルピロリドン 116 g、トルエン 40 gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpmで3時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）=4300、重量平均分子量（ $M_w$ ）=5800、Z平均分子量（ $M_z$ ）=7700、 $M_w/M_n$  = 1.34、 $M_z/M_n$  = 1.78であった。

#### 実施例63

実施例60～62で作成したポリイミド溶液を用いて実施例59と同様の感光性組成物を作成し、2 KW超高压水銀灯照射で、表20に示す条件で画像を形成する操作を行った。

表20

| ポリイミド溶液     | 実施例 60 | 実施例 61 | 実施例 62 |
|-------------|--------|--------|--------|
| 紫外線照射量 (mJ) | 500    | 550    | 350    |
| 現像時間 (秒間)   | 130    | 180    | 30     |
| 現像液組成       | 3      | 3      | 3      |

現像液組成3は、N—メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 10 g、メ

タノール25 g、水25 gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記表20に示す現像時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

- 5        このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例64

基本的に実施例54と同様の操作を行った。

- 10        6FDA22.21 g (50モル)、1,5-ジアミノアントラキノン(東京化成株式会社製品)5.96 g (25ミリモル)、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12.96 g (25ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.5 g (5ミリモル)及びピリジン0.8 g (10ミリモル)、N-メチルピロリドン157 g、トルエン40 gを仕込んだ。室温  
15        で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpmで7時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

- このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )=4600、重量平均分子量( $M_w$ )=6500、Z平均分子量( $M_z$ )=8800、 $M_w/M_n=1.42$ 、 $M_z/M_n=1.93$ であった。
- 20

#### 実施例65

基本的に実施例54と同様の操作を行った。

- BTDA19.33 g (60モル)、1,5-ジアミノアントラキノン7.14 g (30ミリモル)、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン12.98 g (30ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.6 g及びピリジン1.0 g、N-メチルピロリドン149 g、トルエン40 gを仕込んだ。室温で窒素  
25        雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpmで3時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 3800、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 5500、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 7500、 $M_w/M_n = 1.43$ 、 $M_z/M_n = 1.94$ であった。

#### 実施例66

基本的に実施例54と同様の操作を行った。

3, 4, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 17.65 g (60モル)、1, 5 - ジアミノアントラキノ 7.14 g (30ミリモル)、2, 2 - ビス {4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル} プロパン 12.32 g (20ミリモル)、 $\gamma$  - バレロラクトン 0.6 g 及びピリジン 1.0 g、N - メチルピロリドン 140 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 7 時間攪拌した。反応中、トルエン - 水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 3300、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 4800、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 6700、 $M_w/M_n = 1.43$ 、 $M_z/M_n = 2.01$ であった。

#### 実施例67

実施例64～66で作成したポリイミド溶液を用いて実施例59と同様の感光性組成物を作成し、2KW超高压水銀灯照射で、表21に示す条件で画像を形成する操作を行った。

表21

| ポリイミド溶液     | 実施例 64 | 実施例 65 | 実施例 66 |
|-------------|--------|--------|--------|
| 紫外線照射量 (mJ) | 500    | 300    | 300    |
| 現像時間 (秒間)   | 34     | 35     | 88     |
| 現像液組成       | 4      | 4      | 4      |

現像液組成4は、メタノール 10 g、水 40 g、15% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド溶液 20 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗

布膜を上記表 2 1 2 示す現像時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例 6 8

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた 1 リットルのセパラブル 3 つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。6FDA 26.66 g (60 ミリモル)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド 4.33 g (20 ミリモル)、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 (和歌山精化株式会社製品) 20.74 g (40 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.6 g (6 ミリモル) 及びピリジン 1.0 g (12 ミリモル)、N-メチルピロリドン 198 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpm で 2.25 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 33900、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 57200、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 94200、 $M_w/M_n = 1.75$ 、 $M_z/M_n = 2.78$  であった。

#### 実施例 6 9

基本的に実施例 6 8 と同様の操作を行なった。

BTDA 19.33 g (60 ミリモル)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド 4.33 g (20 ミリモル)、ビス {4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン (和歌山精化株式会社製品) 17.3 g (40 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.6 g (6 ミリモル) 及びピリジン 1.0 g (12 ミリモル)、N-メチルピロリドン 155 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpm で 2.

4時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 42200、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 126500、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 334900、 $M_w/M_n = 3.00$ 、 $M_z/M_n = 7.93$ であった。

#### 実施例70

基本的に実施例68と同様の操作を行なった。

3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物17.65g (60ミリモル)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド4.33g (20ミリモル)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル(三井石油化学株式会社製品)8.01g (40ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.6g (6ミリモル)及びピリジン0.96g、N-メチルピロリドン111g、トルエン40gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で200rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温し、180rpmで2.0時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 44000、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 136200、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 368800、 $M_w/M_n = 3.10$ 、 $M_z/M_n = 8.38$ であった。

#### 実施例71

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表22に示す成分を混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表22

| 成分            | 組成物            |                |                |
|---------------|----------------|----------------|----------------|
|               | XL             | XLI            | XLII           |
| ポリイミド溶液<br>重量 | 実施例 68<br>15 g | 実施例 69<br>15 g | 実施例 70<br>15 g |

| (ポリイミド含有量)                                              | 3 g   | 3 g   | 3 g   |
|---------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸- $\alpha$ -クレゾールエステル | 0.9 g | 0.9 g | 0.9 g |

## (2) 画像形成

上記の感光性組成物 (XL, XLI, XLII) を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90°C 10 分間乾燥した。このフォトレジスト膜の厚さは、各約 10 ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン (10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン) を置き、2 kW 超高圧水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: JP-2000G) を用いて、画像が得られる露光量で照射した。3 種類の塗布膜とも 300 mJ で照射した後、現像液で 28 分間 (組成物 IL)、8 分間 (組成物 ILI) 又は 13 分間 (組成物 ILII) 現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 10 g、メタノール 25 g、水 25 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90°C、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

実施例 72

基本的に実施例 68 と同様に操作した。

BCD 9.93 g (40 モル)、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド 12.98 g (60 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.2 g (12 ミリモル) 及びピリジン 1.4 g (18 ミリモル)、N-メチルピロリドン 150 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温 (浴温度) し、180 rpm で 2 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン-水 (15 ml) の共沸分を除きながら反応を終えた。

室温に冷やし、3, 4, 3', 4'—ベンゾフェノンテトラカルボン酸ジ無水物 23.53 g (80ミリモル)、1, 3—ビス(4—アミノフェノキシ)ベンゼン(和歌山精化株式会社製品) 17.54 g (60ミリモル)、N—メチルピロリドン 89 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、170°C に昇温(浴温度)し、180 rpm で 4 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン—水の共沸分を除きながら、N—メチルピロリドン 100 g を追加して反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー(東ソ製品)で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ ) = 22700、重量平均分子量( $M_w$ ) = 40800、Z 平均分子量( $M_z$ ) = 65600、 $M_w/M_n = 1.80$ 、 $M_z/M_n = 2.89$ であった。

### 実施例 73

基本的に実施例 72 と同様に操作した。

BCD 19.86 g (80モル)、4, 4'—ジアミノジフェニルスルフィド 25.96 g (120ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン 2.4 g (24ミリモル)、N—メチルモルホリン 4.86 g (48ミリモル)、N—メチルピロリドン 250 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温(浴温度)し、180 rpm で 1 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン—水の共沸分を除きながら反応を終えた。

室温に冷やし、BPDA 47.08 g (160ミリモル)、ビス{4—(3—アミノフェノキシ)フェニル}スルホン 49.26 g (120ミリモル)、N—メチルピロリドン 284 g、トルエン 30 g を仕込んだ。

室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温(浴温度)し、180 rpm で 3.20 時間攪拌した。トラップに溜まったトルエン—水の共沸分を除きながら、N—メチルピロリドン 223 g を追加して反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様に測定したところ、スチレ

ン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 39600、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 61500、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 83400、 $M_w/M_n = 1.55$ 、 $M_z/M_n = 2.11$ であった。

#### 実施例 74

##### 5 (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 23 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表 23

| 成分                                              | 組成物                   |                       |
|-------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                 | XLIII                 | XLIV                  |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                     | 実施例 72<br>20 g<br>3 g | 実施例 73<br>20 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸 -O-クレゾールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

##### (2) 画像形成

10 上記の感光性組成物 (XLIII, XLIV) を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90°C 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

15 この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン (10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン) を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: JP-2000G) を用いて、画像が得られる露光量で照射した。紫外線照射量は 300 mJ であり、現像時間は 24 分間 (組成物 XLIII) 又は 5 分間 (組成物 XLIV) であった。現像液組成は、N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 10 g、  
20 メタノール 25 g、水 25 g の混合液であった。

この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90°C、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、各約 9 ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で

20ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、15ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例75

ステンレススチール製の碗型攪拌器を取り付けた0.5リットルのセパラブル  
5 3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。

BTDA 32.22 g (100ミリモル)、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン(東京化成株式会社製品) 10.01 g (50ミリモル)、ビス  
{4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン(和歌山精化株式会社製品)  
21.6 g (50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)  
10 及びピリジン 1.6 g (20ミリモル)、N-メチルピロリドン 240 g、トル  
エン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、  
180°C に昇温し、180 rpm で 3 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共  
沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であっ  
15 た。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレ  
ン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ ) = 6100、重量平均分子量( $M_w$ ) =  
8700、Z平均分子量( $M_z$ ) = 11600、 $M_w/M_n = 1.42$ 、 $M_z/M_n = 1.90$ であった。

#### 実施例76

20 基本的に実施例75と同様の操作を行なった。

BPDA 23.54 g (80ミリモル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)  
ピペラジン 4.01 g (20ミリモル)、ビス{4-(3-アミノフェノキシ)  
フェニル}スルホン 24.63 g (60ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.  
8 g (8ミリモル) 及びピリジン 1.0 g (12ミリモル)、N-メチルピロリ  
25 ドン 262 g、トルエン 40 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm  
で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 2.3 時間攪拌した。  
反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15重量%であっ  
た。

## 実施例 7 7

## (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 2 6 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

5 表 2 6

| 成分                                             | 組成物                    |                        |
|------------------------------------------------|------------------------|------------------------|
|                                                | XLVIII                 | XLIX                   |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                    | 実施例 75<br>1 5 g<br>3 g | 実施例 76<br>2 0 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸-〇-クレゾールエステル | 0. 9 g                 | 0. 9 g                 |

## (2) 画像形成

上記の感光性組成物 (XLVIII, XLIX) を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、1 8 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 9 0 °C 1 0 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 1 0 ミクロンであった。

10

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン (1 0、1 5、2 0、2 5、—、2 0 0 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン) を置き、2 k w 超高压水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: J P-2 0 0 0 G) を用いて、画像が得られる下記表 2 7 に示す露光量で照射した。

15 表 2 7

| 組成物         | XLVIII | XLIX |
|-------------|--------|------|
| 紫外線照射量 (mJ) | 300    | 500  |
| 現像時間 (分間)   | 2. 75  | 7. 5 |

現像液組成は、N-メチルピロリドン 4 0 g、アミノエタノール 1 0 g、メタノール 2 5 g、水 2 5 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 9 0 °C、3 0 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

20

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で

15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例 7 8

基本的に実施例 7 5 と同様の操作を行なった。

- 5       ピロメリット酸ジ無水物 13.09 g (60 ミリモル)、ジアミノシラン (信越化学株式会社製品、アミン価 416) 29.46 g (30 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10 ミリモル) 及びピリジン 1.6 g (20 ミリモル)、N-メチルピロリドン 150 g、トルエン 70 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

- 10       室温に冷やし、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物 8.83 g (30 ミリモル)、1, 3-ビス (3-アミノプロピル) ピペラジン 6.01 g (30 ミリモル)、2, 2-ビス {4- (4-アミノフェノキシ) フェニル} プロパン 12.32 g (30 ミリモル)、N-メチルピペラジン 98 g、トルエン 20 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 4 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

- 15       このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 16200、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 22200、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 29200、 $M_w/M_n = 1.37$ 、 $M_z/M_n = 1.80$  であった。

#### 実施例 7 9

##### (1) 感光性組成物の調製

- 25       実施例 7 8 で得られたポリイミド溶液を用い、実施例 7 8 と同様にして感光性組成物を調製した。

##### (2) 画像形成

上記の感光性組成物を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外

線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン（10、15、20、25、——、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2kw超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JPR-2000G）を用いて、画像が得られる露光量、すなわち、紫外線照射量100mJで照射した。次いで22秒間現像を行なった。現像液組成は、アミノエタノール30g、エタノール50g、水15gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例80

実施例75と同様の操作を行なった。

BTDA25.78g（80ミリモル）、3,9-ビス（3-アミノプロピル）-2,4,8,10-テトラオキサスピロー（5,5）-ウンデカン10.97g（40ミリモル）、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン17.3g（40ミリモル）、 $\gamma$ -バレロラクトン0.8g（8ミリモル）及びピリジン1.3g（16ミリモル）、N-メチルピロリドン205g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で200rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで3時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）=50300、重量平均分子量（ $M_w$ ）=226600、Z平均分子量（ $M_z$ ）=712900、 $M_w/M_n=4.42$ 、 $M_z/M_n=14.15$ であった。

### 実施例 8 1

基本的に実施例 8 0 と同様に操作した。

6FDA 17.77 g (40 ミリモル)、3, 4-ビス (3-アミノプロピル) — 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロー (5, 5) —ウンデカン 5.49 g (20 ミリモル)、ビス {4- (3-アミノフェノキシ) フェニル} スルホン 8.65 g (20 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.4 g (4 ミリモル) 及びピリジン 0.6 g (8 ミリモル)、N-メチルピロリドン 122 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1.75 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー (東ソ製品) の紫外線検出器で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 21200、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 33500、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 48500、 $M_w/M_n = 1.58$ 、 $M_z/M_n = 2.28$  であった。

### 実施例 8 2

基本的に実施例 8 0 と同様に操作した。

6FDA 35.45 g (80 ミリモル)、3, 9-ビス (3-アミノプロピル) — 2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロー (5, 5) —ウンデカン 10.97 g (40 ミリモル)、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 20.74 g (40 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.8 g (8 ミリモル) 及びピリジン 1.2 g (16 ミリモル)、N-メチルピロリドン 286 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 3 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様に測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 64300、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 129100、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 239500、 $M_w/M_n = 2.01$ 、

$M_z/M_n = 3.73$ であった。

### 実施例 83

#### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 28 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜  
5 で濾過して製造した。

表 28

| 成分                                                      | 組成物                   |                       |                       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                         | L                     | LI                    | LII                   |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                             | 実施例 80<br>15 g<br>3 g | 実施例 81<br>15 g<br>3 g | 実施例 82<br>15 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸- $\alpha$ -クレゾールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

#### (2) 画像形成

上記の感光性組成物 (L, LI, LII) を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本  
電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。  
10 ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90°C 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、  
約 10 ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン (10、  
15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドベー  
スパターン) を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: J P-  
15 2000 G) を用いて、画像が得られる露光量、すなわち、紫外線照射量 300  
mJ で照射した。次いで、現像時間 3.0 分間 (組成物 L)、1.0 分間 (組成物  
LI) 又は 1.5 分間 (組成物 LII) で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリ  
ドン 40 g、アミノエタノール 10 g、メタノール 25 g、水 25 g の混合液で  
あった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で  
20 水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90°C、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で  
15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミ  
クロンの線像が確認された。

#### 実施例 8 4

基本的に実施例 7 8 と同様に操作した。

BTDA 19.33 g (60 ミリモル)、2, 4—ジアミノトルエン 3.67 g (30 ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン 1.0 g (10 ミリモル) 及びピリジン 1.2 g (15 ミリモル)、N—メチルピロリドン 100 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

室温に冷やし、BTDA 9.67 g (30 ミリモル)、3, 9—ビス (3—アミノプロピル)—2, 4, 8, 10—テトラオキサスピロー (5, 5)—ウンデカン 8.23 g (30 ミリモル)、2, 2—ビス {4— (4—アミノフェノキシ) フェニル} プロパン 12.32 g (30 ミリモル)、N—メチルピロリドン 100 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 2 時間攪拌後、N—メチルピロリドン 60 g を加え、さらに 1 時間加熱し、モルホリン 2.5 g を加えた。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、10 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 41800、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 155200、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 414100、 $M_w/M_n = 3.71$ 、 $M_z/M_n = 9.90$  であった。

#### 実施例 8 5

基本的に実施例 7 8 と同様に操作した。

ピロメリット酸ジ無水物 13.09 g (60 ミリモル)、ジアミノシラン (アミン当量 416) 24.96 g (30 ミリモル)、 $\gamma$ —バレロラクトン 1.0 g (10 ミリモル) 及びピリジン 1.2 g (15 ミリモル)、N—メチルピロリドン 160 g、トルエン 60 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

室温に冷やし、BTDA 9.67 g (30ミリモル)、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロー(5,5)-ウンデカン 8.23 g (30ミリモル)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン 12.32 g (30ミリモル)、N-メチルピロリドン 100 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpm で 3.15 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ ) = 37600、重量平均分子量( $M_w$ ) = 83200、Z平均分子量( $M_z$ ) = 156000、 $M_w/M_n = 2.11$ 、 $M_z/M_n = 4.14$ であった。

#### 実施例 86

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 29 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表 29

| 成分                                                     | 組成物                   |                       |
|--------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                        | LIII                  | LIV                   |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                            | 実施例 84<br>30 g<br>3 g | 実施例 85<br>15 g<br>3 g |
| 1,2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸- $\alpha$ -クレゾールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

##### (2) 画像形成

上記の感光性組成物(LIII, LIV)を、表面処理した直径 5 cm の銅箔(日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ)の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90℃ 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン(10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドバー

スパターン)を置き、2kw超高压水銀灯照射装置(オーク製作所製品:JP-2000G)を用いて、画像が得られる露光量、すなわち、紫外線量200mJで照射した。次いで、現像時間90秒間(組成物LIII)又は50秒間(組成物LIV)で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール10g、メタノール25g、水25gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例87

基本的に実施例75と同様の操作を行なった。

BTDA32.22g(100ミリモル)、3,7-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロー(5,5)-ウンデカン13.72g(50ミリモル)、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン13.72g(50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g(10ミリモル)及びピリジン1.6g(20ミリモル)、N-メチルピロリドン309g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で200rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1.5時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15.4重量%であった。

#### 実施例88

基本的に実施例78と同様に操作した。

BTDA9.67g(30ミリモル)、3,9-ビス(3-アミノプロピル)-2,4,8,10-テトラオキサスピロー(5,5)-ウンデカン8.23g(30ミリモル)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン12.32g(30ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g(10ミリ

モル) 及びピリジン 1.6 g (20 ミリモル)、N-メチルピロリドン 103 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

- 5 室温に冷やし、N-メチルピロリドン 89 g とモルホリン 2.0 g を加え、BTDA 19.32 g (60 ミリモル)、1,4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン 3.0 g (15 ミリモル)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン 6.16 g (15 ミリモル)、N-メチルピロリドン 119 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30  
10 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 2.45 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15 重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー(東ソ製品)の紫外線検出器で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ ) =  
15 19700、重量平均分子量( $M_w$ ) = 30700、Z 平均分子量( $M_z$ ) = 45400、 $M_w/M_n = 1.55$ 、 $M_z/M_n = 2.30$ であった。

### 実施例 89

#### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 30 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜  
20 で濾過して製造した。

表 30

| 成分                                            | 組成物                   |                       |
|-----------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                               | LV                    | LVI                   |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                   | 実施例 87<br>20 g<br>3 g | 実施例 88<br>20 g<br>3 g |
| 1,2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸-O-クレゾールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

#### (2) 画像形成

上記の感光性組成物(LV, LVI)を、表面処理した直径 5 cm の銅箔(日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ)の表面上に、スピンコート法で塗布した。

ついで、赤外線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン（10、15、20、25、——、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2kw超高压水銀灯照射装置（オーク製作所製品：J P 2000G）を用いて、画像が得られる露光量、すなわち、紫外線量100mJ（組成物LV）又は200mJ（組成物LVI）で照射した。次いで、35秒間現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール10g、メタノール25g、水25gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例90

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた1リットルのセパラブル3つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。6FDA 26.66g（60ミリモル）、ビス〔4-（3-アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン17.3g（40ミリモル）、9,10-ビス（4-アミノフェニル）アントラキノン（和歌山精化株式会社製品、以降ADAという）7.21g（20ミリモル）、γ-バレロラクトン0.6g（6ミリモル）及びピリジン1.0g（12ミリモル）、N-メチルピロリドン196g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで2.50時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、紫外線検出器を用いた高速液体クロマトグラフィー（東ソ製品）で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）=31700、重量平均分子量（ $M_w$ ）=49400、Z平均分子量（ $M_z$

) = 72400、 $M_w/M_n = 1.56$ 、 $M_z/M_n = 2.29$ であった。

#### 実施例 9 1

基本的に実施例 9 0 と同様の操作を行った。

BTDA 19.33 g (60 ミリモル)、ビス {4—(3—アミノフェノキシ)  
5 ) フェニル} スルホン 17.3 g (40 ミリモル)、ADA 7.21 g (20 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.6 g (6 ミリモル) 及びピリジン 1.0 g (12 ミリモル)、N-メチルピロリドン 236 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 2.5 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

10 このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、15 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 47100、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 135600、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) = 347000、 $M_w/M_n = 2.88$ 、 $M_z/M_n = 7.28$ であった。

#### 15 実施例 9 2

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表 3 1 に示す成分を混合し、3 ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表 3 1

| 成分                                                      | 組成物                   |                       |
|---------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|
|                                                         | LVII                  | LVIII                 |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)                             | 実施例 90<br>15 g<br>3 g | 実施例 91<br>20 g<br>3 g |
| 1, 2-ナフトキノ<br>ン-2-ジアジド-5-スルホン<br>酸- $\alpha$ -クレゾールエステル | 0.9 g                 | 0.9 g                 |

##### 20 (2) 画像形成

上記の感光性組成物 (LVII, LVIII) を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90°C 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソマスク用のテストパターン（10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2kw超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：J P—2000G）を用いて、画像が得られる露光量で照射した。下記表32に示す条件で紫外線照射した後、表32に示す条件で現像した。

表32

| 組成物         | LVII | LVIII |
|-------------|------|-------|
| 紫外線照射量 (mJ) | 500  | 300   |
| 現像時間 (分間)   | 3    | 6.3   |

現像液組成は、N—メチルピロリドン40g、アミノエタノール10g、メタノール25g、水25gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記現像時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

### 実施例93

基本的に実施例90と同様の操作を行った。

BTDA14.89g（60ミリモル）、2,6—ジアミノトルエン3.67g（30ミリモル）、 $\gamma$ —バレロラクトン0.9g（9ミリモル）及びピリジン1.0g（12ミリモル）、N—メチルピロリドン100g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

ついで室温に冷却し、BTDA9.67g（30ミリモル）、ビス〔4—（3—アミノフェノキシ）フェニル〕スルホン12.98g（30ミリモル）、ADA10.82g（30ミリモル）、N—メチルピロリドン95g、トルエン10gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで60分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで2.15時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。反応後、N—メチルピロリドン100gを追加した。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、14重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 18600、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 80700、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 342200、 $M_w/M_n = 4.34$ 、 $M_z/M_n = 18.42$ であった。

#### 実施例94

##### (1) 感光性組成物の調製

実施例93で得られたポリイミド溶液19g (ポリイミド含量2.7g)と1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホン酸-O-クレゾールエステル0.8gとを混合して感光性組成物を調製した。

##### (2) 画像形成

実施例92と基本的に同様にして上記感光性組成物に対して画像形成を行なった。ただし、紫外線照射量は300mJ、現像時間は6分間、現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール10g、メタノール25g、水25gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記現像時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドスペースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例95

基本的に実施例93と同様の操作を行った。

ビスクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物14.89g (40ミリモル)、3, 4'-ジアミノ-ビフェニルエーテル6.01g (30ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.6g (6ミリモル)及びピリジン1.0g (12ミリモル)、N-メチルピロリドン100g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン-

水の共沸分を除いた。

ついで室温に冷却し、6FDA 13.33 g (30ミリモル)、2,2-ビス  
[4-(3-アミノフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン 21.26  
g (41ミリモル)、ADA 6.96 g (19ミリモル)、N-メチルピロリド  
ン 13.7 g、トルエン 10 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で  
60分攪拌した後、180℃に昇温し、180 rpm で 2.15時間攪拌した。  
反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であつた。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソ製品）で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) = 62100、重量平均分子量 ( $M_w$ ) = 35000、Z平均分子量 ( $M_z$ ) = 123300、 $M_w/M_n = 2.00$ 、 $M_z/M_n = 13.53$ であった。

#### 実施例 96

##### (1) 感光性組成物の調製

実施例 95 で得られたポリイミド溶液を用い、実施例 92 と同様にして感光性組成物を調製した。

##### (2) 画像形成

実施例 92 と基本的に同様にして上記感光性組成物に対して画像形成を行なった。ただし、紫外線照射量は 300 mJ、現像時間は 8.45 分間、現像液組成は、N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 10 g、メタノール 25 g、水 25 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記現像時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10 ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例 97

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた 1 リットルのセパラブル 3 つ

口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガスを通して、シリコン浴中に上記フラスコをつけて攪拌し、BPD A 58.845 g (200モル)、ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニルスルホン(和歌山精化株式会社製品) 43.25 g (100ミリモル)、2,2-ビス-4-(3-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロパン(和歌山精化株式会社製品) 51.85 g (100ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 2.0 g (20ミリモル)及びピリジン 3.2 g (40ミリモル)、N-メチルピロリドン 587 g、トルエン 50 g を仕込む。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温(浴温度)し、180 rpm で 3 時間攪拌した。

10    トラップに溜まったトルエン-水の共沸分を除きながら反応を終えた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn) 52600、重量平均分子量(Mw) 80300、Z平均分子量(Mz) 105800、 $M_w/M_n=1.53$ 、 $M_z/M_n=2.01$ であった。

15

#### 実施例 98

基本的に実施例1と同様な操作を行なった。

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた0.5リットルのセパラブル3口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。BPD A 26.48 g (90ミリモル)、ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン 12.98 g (30ミリモル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン 14.90 g (60ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 1.0 g (10ミリモル)及びピリジン 1.7 g (20ミリモル)、N-メチルピロリドン 205 g、トルエン 50 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 3 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

20

25

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn) 18700、重量平均分子量(Mw) 2

9300、Z平均分子量(M<sub>z</sub>)39700、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.52、M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>=2.13であった。

#### 実施例99

実施例97と同様な操作を行なった。

5       BPDA26.48g(90ミリモル)、2,2-ビス-4(4'-アミノフェノキシ)フェニルプロパン(和歌山精化株式会社製品)12.32g(30ミリモル)、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン14.90g(60ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g(10ミリモル)及びピリジン1.2g(15ミリモル)、N-メチルピロリドン182g、トルエン40gを仕込んだ。室温  
10       で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで3時間攪拌した。反応中のトルエン-水の共沸分を除いた。

          このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量(M<sub>n</sub>)33300、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)4  
15       3400、Z平均分子量(M<sub>z</sub>)55400、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.30、M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>=1.66であった。

#### 実施例100

実施例97と同様な操作を行なった。

          BTDA96.67g(300ミリモル)、ビス-4-{(3-アミノフェノキシ)フェニル}スルホン47.58g(110ミリモル)、ビス(3,3'-  
20       ジアミノプロピル)シラン(信越化学工業株式会社製品、アミン当量890)178g(200ミリモル)、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物3.28g(20ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン3.0g(30ミリモル)及びピリジン4.0g(50ミリモル)、N-メチルピロリドン473g、トルエン1  
25       00gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで5.5時間攪拌した。反応中のトルエン-水の共沸分を除いた。反応後、ベンジルアルコール73gを加えた。

          このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、40重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレ

ン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 22800、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 41400、Z平均分子量 ( $M_z$ ) 67000、 $M_w/M_n=1.81$ 、 $M_z/M_n=2.44$ であった。

#### 実施例101

5 基本的に実施例1と同様な操作を行なった。

ピロメリット酸ジ無水物13.09g (60ミリモル)、ビスクロ(2, 2, 2)ーオクトー7ーエンー2, 3, 5, 6ーテトラカルボン酸ジ無水物 (Aldrich社製品) 14.89g (60ミリモル)、ビスー4ー[(3ーアミノフェノキシ)フェニル]スルホン61.9g (120ミリモル)、 $\gamma$ ーバレロラク  
10 トン1.2g (12ミリモル) 及びピリジン1.12g (24ミリモル)、Nーメチルピロリドン302g、トルエン50gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温し、180rpmで3.75時間攪拌した。反応中のトルエンー水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 71100、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 113600、Z平均分子量 ( $M_z$ ) 167200、 $M_w/M_n=1.60$ 、 $M_z/M_n=2.35$ であった。

#### 実施例102

20 (1)感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表33に示成分を混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表33

| 成分                              | 組成物                   |                       |                       |                         |                        |
|---------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-------------------------|------------------------|
|                                 | LIX                   | LX                    | LXI                   | LXII                    | LXIII                  |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)     | 実施例 97<br>15 g<br>3 g | 実施例 98<br>15 g<br>3 g | 実施例 99<br>15 g<br>3 g | 実施例 100<br>7.5 g<br>3 g | 実施例 101<br>15 g<br>3 g |
| ナフトキノンジ<br>アジドー1, 2<br>, 5ーOークレ | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                 | 0.9 g                   | 0.9 g                  |

|         |  |  |  |  |  |
|---------|--|--|--|--|--|
| ゾールエステル |  |  |  |  |  |
|---------|--|--|--|--|--|

## (2) 画像形成

上記5種類の感光性組成物を、表面処理した直径5 cmの銅箔（日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン（10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2kw超高压水銀灯照射装置（オーク製作所製品：JP-2000G）を用いて、下記表34に示す、画像が得られる露光量で照射した。

表34

| 組成物        | LIX | LX   | LXI | LXII | LXIII |
|------------|-----|------|-----|------|-------|
| 紫外線照射量(mJ) | 300 | 500  | 500 | 300  | 200   |
| 現像時間(分間)   | 4.5 | 3.15 | 2.3 | 6.3  | 1.1   |

現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール10g、メタノール25g、水25gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

このポリイミド塗布膜を、150℃で30分間の赤外線加熱処理をすると、膜厚は8ミクロンで殆ど変化がなかった。さらに、このポリイミド塗布膜を、260℃で30分間の赤外線加熱処理すると、膜厚は6ミクロンとなった。さらに、上記ポリイミド膜と銅箔との密着性を基盤目試験法で評価した。ナイフで塗布膜に、1mm×1mmの基盤目の切り傷をつけ、セロテープで剥離する試験では、100/100（剥離部分なし）を示し、ポリイミド膜と銅箔は、充分実用可能な密着性を示した。

実施例103

基本的に実施例97と同様な操作を行なった。

BTDA 38.62 g (120ミリモル)、ジアミノトルエン7.33 g (60ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.8 g (18ミリモル)及びピリジン2.4 g (36ミリモル)、N-メチルピロリドン100 g、トルエン30 gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温し、180 rpmで1時間攪拌した。反応中のトルエン-水の共沸分を除いた。

ついで室温に冷却し、ビス-4-[(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン12.32 g (30ミリモル)、2,2-ビス-4-(4'-アミノフェノキシ)フェニルプロパン12.96 g (30ミリモル)、N-メチルピロリドン94 g、トルエン20 gを仕込んだ。その後、室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温し、180 rpmで2.8時間攪拌した。反応中のトルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、25重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn)36000、重量平均分子量(Mw)158800、Z平均分子量(Mz)559200、 $Mw/Mn=4.40$ 、 $Mz/Mn=15.52$ であった。

#### 実施例104

基本的に実施例103と同様な操作を行なった。

窒素ガスを通しながら、BTDA 38.67 g (120ミリモル)、ビス-4-[(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン25.95 g (60ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.8 g (18ミリモル)及びピリジン2.9 g (36ミリモル)、N-メチルピロリドン200 g、トルエン40 gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180 rpmで30分攪拌した後、180°Cに昇温し、180 rpmで1時間攪拌した。反応中のトルエン-水の共沸分を除いた。

ついで室温に冷却し、BPDA 17.65 g (60ミリモル)、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル12.01 g (60ミリモル)、2,2-ビス-4-(4'-アミノフェノキシ)フェニルプロパン24.63 g (60ミリモル)、N-メチルピロリドン250 g、トルエン20 gを仕込む。その後、室温で窒素雰

雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで3時間攪拌した。反応中のトルエンー水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、25重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソ製品）で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）39700、重量平均分子量（ $M_w$ ）113800、Z平均分子量（ $M_z$ ）270000、 $M_w/M_n=2.86$ 、 $M_z/M_n=6.80$ であった。

#### 実施例105

基本的に実施例103と同様な操作を行なった。

窒素ガスを通しながら、BTDA48.34g（150ミリモル）、2,4-ジアミノトルエン9.165g（75ミリモル）、 $\gamma$ -バレロラクトン1.5g（15ミリモル）及びピリジン1.78g（30ミリモル）、N-メチルピロリドン130g、トルエン70gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1.3時間攪拌した。反応中のトルエンー水の共沸分を除いた。

ついで室温に冷却し、ビス-4-[(3-アミノフェノキシ)フェニル]スルホン32.44g（75ミリモル）、N-メチルピロリドン67g、トルエン40gを仕込んだ。その後、室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで4.5時間攪拌した。反応中のトルエンー水の共沸分を除いた。反応後、N-メチルピロリドン52gを追加した。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、25重量%であった。このポリイミドの分子量を、高速液体クロマトグラフィー（東ソ製品）で測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量（ $M_n$ ）21900、重量平均分子量（ $M_w$ ）59000、Z平均分子量（ $M_z$ ）146600、 $M_w/M_n=2.70$ 、 $M_z/M_n=6.71$ であった。

#### 実施例106

##### (1) 感光性組成物の調製

感光性組成物は、下記表35に示成分を混合し、3ミクロン細孔径の濾過膜で濾過して製造した。

表 3 5

| 成分                                     | 組成物                    |                        |                        |
|----------------------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|                                        | LXIV                   | LXV                    | LXVI                   |
| ポリイミド溶液<br>重量<br>(ポリイミド含有量)            | 実施例 103<br>20 g<br>5 g | 実施例 104<br>20 g<br>5 g | 実施例 105<br>20 g<br>5 g |
| ナフトキノンジアジド<br>ー1, 2, 5—O—ク<br>レゾールエステル | 1. 5 g                 | 1. 5 g                 | 1. 5 g                 |

## (2) 画像形成

上記 3 種類の感光性組成物を、表面処理した直径 5 cm の銅箔（日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ）の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、  
5 赤外線熱風乾燥機中で 90℃ 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソマスク用のテストパターン（10、15、20、25、——、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン）を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置（オーク製作所製品：J P—2000 G）を用いて、画像が得られる露光量、すなわち、紫外線照射量 300 mJ で照射した。次いで、現像時間 2. 0 分間（組成物 LXIV）、2. 8 分間（組成物 LXV）又は 0. 15 分間（組成物 LXVI）で現像した。現像液組成は、N—メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 25 g、メタノール 25 g、水 10 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を上記時間浸漬した後、脱イ  
10 オン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリイミド塗布膜の 90℃、30 分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9 ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で 15 ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、F 及び  
20 G の組成では、10 ミクロンの線像が、H においては 15 ミクロンの線像が確認された。

実施例 107

ステンレススチール製の碇型攪拌器を取り付けた 1 リットルのセパラブル 3 つ口フラスコに、水分分離トラップを備えた玉付冷却管を取り付けた。窒素ガスを

通しながら、BTDA 6.44 g (20ミリモル)、3,5-ジアミノ安息香酸 (以下DABZという) 6.09 g (40ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.6 g (6ミリモル) 及びピリジン 3.2 g (40ミリモル)、N-メチルピロリドン 60 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 200 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。ついで、N-メチルピロリドン 192 g を追加した。

室温に冷却し、6FDA 17.77 g (40ミリモル)、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 10.37 g (20ミリモル)、N-メチルピロリドン 94 g、トルエン 10 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 2.7 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

さらに、室温に冷却後、モルホリン 3.8 g (40ミリモル)、N-メチルピロリドン 10 g を加え 30 分間攪拌し、ついで 130°C で 130 rpm 攪拌で 1 時間反応した。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、10 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 13400、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 23700、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) 37300、 $M_w/M_n = 1.77$ 、 $M_z/M_n = 2.79$  であった。

上記 2 段目の反応時間を 2.7 時間よりも長くすると、 $M_w$  は 50000 以上になった。

#### 実施例 108

基本的に実施例 107 と同様に操作した。

BTDA 6.44 g (20ミリモル)、DABZ 6.09 g (40ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 0.6 g (6ミリモル) 及びピリジン 3.2 g (40ミリモル)、N-メチルピロリドン 60 g、トルエン 30 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 1 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

室温に冷却し、BTDA 12.89 g (40ミリモル)、2,2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン 8.21 g (20ミリモル)、N-メチルピロリドン 223 g、トルエン 10 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 0.5 時間攪拌した後、180°C に昇温し、180 rpm で 2.7 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

さらに、室温に冷却後、N-メチルピペラジン 4.41 g (44ミリモル)、N-メチルピロリドン 10 g を加え 30 分間攪拌し、ついで 120°C で 120 rpm 攪拌で 1 時間反応した。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、10 重量%であった。このポリイミドのジメチルホルムアミドに不溶で分子量は測定できなかった。

#### 実施例 109

##### (1) 感光性組成物の調製

実施例 107 又は 108 で得たポリイミド溶液 30 g (ポリイミド含有量はいずれも 3 g) と、1,2-ナフトキノーン-2-ジアジド-5-スルホン酸 -O-クレゾールエステル 0.9 g とを混合し、感光性組成物 LXVII (実施例 107) 及び感光性組成物 LXVIII (実施例 108) を調製した。

##### (2) 画像形成

上記 2 種類の感光性組成物を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90°C 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン (10、15、20、25、——、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン) を置き、2 kW 超高压水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: J P - 2000 G) を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

組成物 LXVII は、500 mJ で照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン 40 g、アミノエタノール 10 g、メタノール 25 g、水 25 g の混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を 3 分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。このポリ

イミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

組成物 LXVIII は、500mJ で照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール10g、メタノール25g、水25gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を1.5分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。

このポリイミド塗布膜の90℃、30分間の乾燥処理におけるポリイミド膜厚は、9ミクロンであった。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で10ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、10ミクロンの線像が確認された。

#### 実施例 110

基本的に実施例 107 と同様の操作を行った。

6FDA 17.77g (40ミリモル)、DABZ 3.04g (20ミリモル)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル6.01g (30ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.8g (8ミリモル) 及びピリジン1.3g (16ミリモル)、N-メチルピロリドン107g、トルエン25gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで2時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn) 14800、重量平均分子量(Mw) 25400、Z平均分子量(Mz) 62500、 $Mw/Mn=1.71$ 、 $Mz/Mn=4.21$ であった。

#### 実施例 111

##### (1) 感光性組成物の調製

実施例110で得られたポリイミド溶液15g(ポリイミド含有量3g)と、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸-オークレゾールエステル0.9gとを混合して感光性組成物を調製した。

## (2) 画像形成

(1)で調製した感光性組成物を、表面処理した直径5cmの銅箔(日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ)の表面上に、スピコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン(10、15、20、25、——、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドスペースパターン)を置き、2kw超高压水銀灯照射装置(オーク製作所製品:JP-2000G)を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

300mJで照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、アミノエタノール30g、エタノール50g、水15gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を1.25分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。この結果、シャープさにはやや劣るもののパターンに対応した画像が認められた。

また、この感光性組成物は500mJで照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、N-メチルピロリドン40g、アミノエタノール10g、メタノール25g、水15gの混合液である。この液中に、上記照射後の塗布膜を2.5分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。この結果、シャープさにはやや劣るもののパターンに対応した画像が認められた。

## 実施例112

基本的に実施例107と同様の操作を行った。

ビスクロー(2,2,2)-オクト-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸ジ無水物24.82g(100ミリモル)、DABZ7.61g(50ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.5g(15ミリモル)及びピリジン2.4g(30ミリモル)、N-メチルピロリドン120g、トルエン30gを仕込んだ。

室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

室温に冷却し、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物14.71g(50ミリモル)、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル10.01g(50ミリモル)、2, 2-ビス{4-(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン20.53g(50ミリモル)、N-メチルピロリドン109g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで2時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量(Mn)46700、重量平均分子量(Mw)102600、Z平均分子量(Mz)82400、 $Mw/Mn=2.20$ 、 $Mz/Mn=3.90$ であった。

### 実施例113

#### (1) 感光性組成物の調製

実施例112で得られたポリイミド溶液15g(ポリイミド含有量3g)と、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸-オ-クレゾールエステル0.9gとを混合して感光性組成物を調製した。

#### (2) 画像形成

(1)で得られた上記感光性組成物を、表面処理した直径5cmの銅箔(日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ)の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90度C10分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトリソ用のテストパターン(10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン)を置き、2kw超高圧水銀灯照射装置(オーク製作所製品:JP-2000G)を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

300mJで照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、アミノエタノ

ール30g、エタノール50g、水15gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を6分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。この結果、シャープさにはやや劣るもののパターンに対応した画像が認められた。

#### 5 実施例114

基本的に実施例1と同様に操作した。

BTDA11.11g(50ミリモル)、DABZ3.80g、ビス{4—(3—アミノフェノキシ)フェニル}スルホン10.81g(25ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン1.0g(10ミリモル)及びピリジン2.9g(30ミリモル)、N-メチルピロリドン106g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで3時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

室温に冷却し、モルホリン2.61g(30ミリモル)、N-メチルピロリドン210gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで0.5時間攪拌した後、160℃に昇温し、180rpmで1時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量( $M_n$ )13100、重量平均分子量( $M_w$ )22400、Z平均分子量( $M_z$ )36700、 $M_w/M_n=1.71$ 、 $M_z/M_n=2.65$ であった。

#### 実施例115

基本的に実施例1と同様に操作した。

BTDA29.00g(90ミリモル)、DABZ6.85g(45ミリモル)、ビス{4—(3—アミノフェノキシ)フェニル}スルホン19.46g(45ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン0.9g(9ミリモル)及びピリジン3.6g(45ミリモル)、N-メチルピロリドン208g、トルエン30gを仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で180rpmで30分攪拌した後、180℃に昇温し、180rpmで2時間攪拌した。反応中、トルエン—水の共沸分を除いた。

室温に冷却し、N-メチルピペリジン5.41 g (54ミリモル)、トルエン10 gを加え、室温で窒素雰囲気下で160 rpmで1.3時間攪拌し、反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、20重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例1と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量(M<sub>n</sub>)5200、重量平均分子量(M<sub>w</sub>)8900、Z平均分子量(M<sub>z</sub>)13000、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.71、M<sub>z</sub>/M<sub>n</sub>=2.50であった。

#### 実施例116

##### (1) 感光性組成物の調製

実施例114又は115で得たポリイミド溶液15 g (ポリイミド含有量はいずれも3 g)と、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸-4-クレゾールエステル0.9 gとを混合し、感光性組成物LXIX(実施例114)及び感光性組成物LXX(実施例115)を調製した。

##### (2) 画像形成

上記2種類の感光性組成物を、表面処理した直径5 cmの銅箔(日本電解株式会社製品、18ミクロン厚さ)の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で90℃10分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約10ミクロンであった。

この感光性組成物塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン(10、15、20、25、—、200ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン)を置き、2 kw超高压水銀灯照射装置(オーク製作所製品:JP-2000G)を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

2種類の組成物とも300 mJで照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、アミノエタノール30 g、エタノール50 g、水15 gの混合液であった。この液中に、上記照射後の塗布膜を組成物LXIXは15秒間、LXXは2.5分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。

このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、鋭く輪郭の丸みの切り口で15ミクロン口径の孔が確認された。ラインアンドベースパターンでは、15ミ

クロンの線像が確認された。

#### 実施例 117

基本的に実施例 107 と同様に操作した。

BTDA 96.67 g (300 ミリモル)、DABZ 22.82 g (150 ミリモル)、ビス {4—(3—アミノフェノキシ)フェニル} スルホン 64.88 g (150 ミリモル)、 $\gamma$ -バレロラクトン 3.0 g (30 ミリモル) 及びピリジン 12 g (150 ミリモル)、N-メチルピロリドン 405 g、トルエン 50 g を仕込んだ。室温で窒素雰囲気下で 180 rpm で 30 分攪拌した後、180 °C に昇温し、180 rpm で 2.7 時間攪拌した。反応中、トルエン-水の共沸分を除いた。

このようにして得られたポリイミド溶液のポリマー濃度は、30 重量%であった。このポリイミドの分子量を、実施例 1 と同様にして測定したところ、スチレン換算分子量は、数平均分子量 ( $M_n$ ) 20100、重量平均分子量 ( $M_w$ ) 42700、Z 平均分子量 ( $M_z$ ) 19800、 $M_w/M_n = 2.12$ 、 $M_z/M_n = 3.97$  であった。

#### 実施例 118

##### (1) 感光性組成物の調製

実施例 117 で得られたポリイミド溶液 10 g (ポリイミド含有量 3 g) と、1,2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホン酸-オクレゾールエステル 0.9 g とを混合して感光性組成物を調製した。

##### (2) 画像形成

上記 (1) で調製した感光性組成物を、表面処理した直径 5 cm の銅箔 (日本電解株式会社製品、18 ミクロン厚さ) の表面上に、スピンコート法で塗布した。ついで、赤外線熱風乾燥機中で 90 °C 10 分間乾燥した。この感光性膜の厚さは、約 10 ミクロンであった。

このフォトレジスト配合塗布膜上に、ポジ型フォトマスク用のテストパターン (10、15、20、25、—、200 ミクロンのスルーホール及びラインアンドベースパターン) を置き、2 kw 超高圧水銀灯照射装置 (オーク製作所製品: JP-2000G) を用いて、画像が得られる露光量で照射した。

紫外線量 300 mJ で照射した後、下記条件で現像した。現像液組成は、アミノエタノール 30 g、エタノール 50 g、水 15 g の混合液である。この液中に、上記照射後の塗布膜を 6.5 分間浸漬した後、脱イオン水で水洗し、赤外線ランプで乾燥後、解像度を観察した。

- 5 このポリイミド塗布膜のスルーホールパターンは、コントラストがやや悪いものの、パターンに対応した画像が得られた。

#### 産業上の利用可能性

- 10 以上の通り、本発明によれば、芳香族酸ジ無水物、芳香族ジアミンを原料とし、酸触媒の存在下直接重縮合した溶剤可溶のポリイミドは、酸発生剤の存在下に紫外線照射することによって、極めて良好な画像解像度が得られた。本発明の感光性ポリイミドを、耐熱性絶縁膜として利用する場合は、分子量が 2 万 5000—20 万のポリイミドが、高温耐熱性、電気絶縁性、接着性を有した絶縁膜となり、半導体や電子部品等の製造分野に幅広く利用することができる。

## 請求の範囲

1. 光酸発生剤と、該光酸発生剤の存在下にポジ型感光性を示す溶剤可溶のポリイミドとを含むポジ型感光性ポリイミド組成物。

2. 前記ポリイミドは、光増感性芳香族ジアミン及び／又は光分解酸によりアルカリ可溶性を示す芳香族ジアミンをジアミン成分として含む請求項1記載の組成物。

3. 前記光増感性芳香族ジアミンが、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、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'-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ジスルフィド、4, 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、1, 5-ジアミノアントラキノン、2-ニトロ-1, 4-ジアミノベンゼン、3, 3'-ジニトロ-4, 4'-ジアミノビフェニル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル、1, 5-ジアミノナフタリン、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン及び9, 10-ビス(4-アミノフェニル)アントラセンから成る群より選ばれる少なくとも1種である請求項2記載の組成物。

4. 光分解酸によりアルカリ可溶性を示す前記芳香族ジアミンが、3, 5-ジアミノ安息香酸、3, 5-ジアミノ安息香酸のモルホリンアミド、3, 5-ジアミノ安息香酸のN-メチルピペリジンアミド、2, 6-ジアミノピリジン、3, 5-ジアミノピリジン、2-ヒドロキシ-1, 4-ジアミノベンゼン及び3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルから成る群より選ばれる少なくとも1種である請求項2又は3記載の組成物。

5. 前記ポリイミドは、芳香族ジアミン成分として、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、ビス(4-フェノキシ)1, 4-ベンゼン、ビス(3-フェノキシ)1, 4-ベンゼン、ビス(3-フェノキシ)1, 3-ベンゼン、2, 2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロ-2-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、ビス(4-アミノフェノキシ)

4, 4'-ジフェニル、2, 2-ビス{(4-アミノフェノキシ)フェニル}プロパン、2, 2-ビス{(4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオルプロパン、1, 3-ジアミノベンゼン、1, 4-ジアミノベンゼン、2, 4-ジアミノトルエン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノビフェニル、2, 2'-  
5 -ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン、 $\alpha$ ,  $\alpha'$ -ビス(4-アミノフェニル)-1, 4-ジイソプロピルベンゼン、ビス(4-アミノフェノキシ)-1, 3-(2, 2-ジメチル)プロパン及びジアミノシロキサンから成る群より選ばれる少なくとも1種を含む、請求項1ないし4のいずれか1項に記載の組成物。

6. 前記ポリイミドは、酸成分として、3, 4, 3', 4'-ベンゾフェノンテ  
10 トラカルボン酸ジ無水物、3, 4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物、ピロメリット酸ジ無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルエーテルテトラカルボン酸ジ無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸ジ無水物、2, 3, 5, 6-ピリジンテトラカルボン酸ジ無水物、3, 4, 3', 4'-  
15 -ビフェニルスルホンテトラカルボン酸ジ無水物、ビスクロ(2, 2, 2)-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸ジ無水物、4, 4'-{2及び2, 2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン}ビス(1, 2-ベンゼンジカルボン酸ジ無水物)から成る群より選ばれる少なくとも1種を含む請求項1ないし5のいずれか1項に記載の組成物。

7. 前記ポリイミドは、芳香族ジアミンの一成分として、ジアルキル-ジアミノ  
20 -ビフェニルスルホン及び/又はジアルコオキシ-ジアミノ-ビフェニルスルホンを含有する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

8. 前記ジアルキル-ジアミノ-ビフェニルスルホン及び/又はジアルコオキシ-  
25 -ジアミノ-ビフェニルスルホンが、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノ-ビフェニルスルホン及び/又は3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノ-ビフェニルスルホンである請求項7に記載の組成物。

9. 前記ポリイミドは、芳香族ジアミンの一成分として、9, 9-ビス(アミノ  
フェニル)フルオレン及び/又は9, 9-ビス(アミノアルキル-フェニル)フルオレンを含有する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

10. 前記9, 9-ビス(アミノフェニル)フルオレン及び/又は9, 9-ビス

(アミノアルキルフェニル)フルオレンが、9, 9-ビス(4-アミノフェニル)フルオレン及び/又は9, 9-ビス(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレンである請求項9記載の組成物。

5 11. 前記ポリイミドは、芳香族ジアミンの一成分としてジアミノピリジン及び/又はジアミノアクリジニウムを含有する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

12. 前記ジアミノピリジン及び/又はジアミノアクリジニウムが、2, 6-ジアミノピリジン及び/又はアクリフラビンである請求項11記載の組成物。

10 13. 前記ポリイミドは、二成分以上の芳香族ジアミンを含み、その一つがジアミノジヒドロキシベンゼン、ジアミノジヒドロキシビフェニル及びジアミノジアルコキシビフェニルから成る群より選ばれる少なくとも1種のヒドロキシル基又はアルコキシル基含有芳香族ジアミンである請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

15 14. 前記ヒドロキシル基又はアルコキシル基含有芳香族ジアミンが、1, 4-ジアミノ-2-ヒドロキシベンゼン、3, 3'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジアミノビフェニル及び3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノビフェニルから成る群より選ばれる少なくとも1種である請求項13記載の組成物。

15. 前記ポリイミドは、芳香族ジアミンの一成分として、ニトロ芳香族ジアミンを含有する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

20 16. 前記ニトロ芳香族ジアミン成分が、1, 4-ジアミノ-2-ニトロベンゼン及び/又は3, 3'-ジニトロ-4, 4'-ジアミノビフェニルである請求項15記載の組成物。

17. 前記ポリイミドは、芳香族ジアミンの一成分として、1, 5-ジアミノアントラキノンを含む請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

25 18. 前記ポリイミドは、ポリイミド主鎖中に、ジフェニルスルフィド基を含有する請求項1ないし6のいずれか1項に記載の組成物。

19. ジフェニルスルフィド基が、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド中のジフェニルスルフィド基である請求項18記載の組成物。

20. 前記ポリイミドは、ポリイミド主鎖中に、ジフェニルジスルフィド基を含

有する請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

21. 前記ジフェニルジスルフィド基が、4, 4'—ジアミノジフェニルジスルフィド中のジフェニルジスルフィド基である請求項 20 記載の組成物。

5 22. 前記ポリイミドは、ポリイミド主鎖中に、芳香族ジアミンと共に 1, 4—ビス—(3—アミノプロピル) ピペラジンを含む請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

23. 前記ポリイミドは、ポリイミド主鎖中に、芳香族ジアミン成分と共に 3, 9—ビス(3—アミノプロピル)—2, 4, 8, 10—テトラオキサスピロ—(5, 5)—ウンデカンを含む請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

10 24. 前記ポリイミドは、ポリイミド主鎖中に、芳香族ジアミンの一成分として、9, 10—ビス(4—アミノフェニル) アントラセンを含有する請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

25. 前記ポリイミドは、ポリイミド主鎖中にビフェニルスルホン基を持つ芳香族ジアミンを含有する請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

15 26. ビフェニルスルホン基を持つ前記芳香族ジアミン成分が、3, 3'—ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'—ジアミノジフェニルスルホン、ビス—{4—(3—アミノフェノキシ) ビフェニル} スルホン及びビス—{4—(4—アミノフェノキシ) ビフェニル} スルホンから成る群より選ばれる少なくとも 1 種である請求項 25 記載の組成物。

20 27. 前記ポリイミドは、ポリイミド主鎖中に、二成分以上の芳香族ジアミンを含み、その一つがジアミノ安息香酸の酸アミドである請求項 1 ないし 6 のいずれか 1 項に記載の組成物。

28. 前記ジアミノ安息香酸の酸アミドが 3, 5—ジアミノ安息香酸のモルホリンアミド及び／又は N—メチルピペラジンアミドである請求項 27 記載の組成物。

25 29. 前記ポリイミドは、3 成分以上により構成された請求項 2 ないし 4 のいずれか 1 項に記載の組成物。

30. 前記ポリイミドは、ラクトンと塩基により生成した酸触媒の存在下に、極性溶媒中で加熱して、酸ジ無水物と芳香族ジアミンをモル比が 1.05~0.95 となるように加えて、加熱、脱水して得られたものである請求項 1 ないし 29 のいず

れか 1 項に記載の組成物。

31. 前記ラク톤はγ-バレロラク톤であり、前記塩基はピリジン及び／又はメチルモルフォリンである請求項 30 記載の組成物。

5 32. 前記ポリイミドは、ジアミン成分としての芳香族ジアミンと酸成分としてのテトラカルボン酸ジ無水物のいずれかの成分を多量にして、ポリイミドオリゴマーとし、ついで芳香族ジアミン又は／及びテトラカルボン酸ジ無水物を加えて二段階重縮合して得られた、全芳香族ジアミンと全テトラカルボン酸ジ無水物のモル比が 1.05—0.95 であるポリイミドブロック共重合体である請求項 30 又は 31 記載の組成物。

10 33. 前記ポリイミドのポリスチレン換算の重量平均分子量が 2 万 5000 乃至 40 万であり、その熱分解開始温度が 450℃以上である請求項 1 ないし 32 のいずれか 1 項に記載の組成物。

34. 前記重量平均分子量が 3 万ないし 20 万である請求項 33 記載の組成物。

15 35. 前記光酸発生剤を前記ポリイミドの重量に対し 10 から 50 重量%含む請求項 1 ないし 34 のいずれか 1 項に記載の組成物。

36. 前記光酸発生剤はキノンジアジド化合物である請求項 1 ないし 35 のいずれか 1 項に記載の組成物。

37. 溶媒に溶解された溶液の形態にあり、かつ、前記ポリイミドの含有量が 5 重量%以上である請求項 1 ないし 36 のいずれか 1 項に記載の組成物。

20 38. 請求項 37 の組成物を製膜したポジ型感光性樹脂フィルム。

39. 請求項 37 記載の組成物を基材上に被覆し、乾燥し、光線又は電子線照射によって画像を露光し、その照射域をアルカリ性溶液現像液で除去して形成したパターンを有するポリイミド絶縁膜。

25 40. 請求項 37 記載の組成物を基材上に被覆し、乾燥し、光線又は電子線照射によって画像を露光し、その照射域をアルカリ性溶液現像液で除去するポリイミド絶縁膜パターンの形成方法。

41. 波長 250～450 nm の光線を照射することにより画像を露光する請求項 40 記載の方法。

42. 請求項 2 ないし 4、7 ないし 28 のいずれか 1 項に記載された組成物中に

含まれるポリイミド。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP98/04577

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                       |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b><br>Int.Cl <sup>6</sup> G03F7/039, G03F7/022, G03F7/004, C08L79/08, C09D179/08, C08G73/10, H05K3/28, H05K3/46, H01L21/027<br>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                       |
| <b>B. FIELDS SEARCHED</b><br>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>Int.Cl <sup>6</sup> G03F7/039, G03F7/022, G03F7/004, C08L79/08, C09D179/08, C08G73/10, H05K3/28, H05K3/46, H01L21/027<br>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched<br>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                       |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                       |
| Category*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | Relevant to claim No. |
| X<br>Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | JP, 3-209478, A (Nissan Chemical Industries, Ltd.),<br>12 September, 1991 (12. 09. 91),<br>Page 5, lower right column, line 15 to page 9,<br>lower right column, line 6<br>& EP, 424940, A & US, 5288588, A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1, 2<br>3-42          |
| X<br>Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | JP, 4-46345, A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.),<br>17 February, 1992 (17. 02. 92),<br>Page 3, upper left column, line 12 to page 5,<br>lower left column, line 20<br>& EP, 459395, A & US, 5449584, A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1, 2<br>3-42          |
| X<br>Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | JP, 4-110348, A (Ube Industries, Ltd.),<br>10 April, 1992 (10. 04. 92),<br>Page 2, lower right column, line 19 to page 5,<br>upper right column, line 8 (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 1, 2<br>3-42          |
| X<br>Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | JP, 4-284455, A (Toshiba Corp.),<br>9 October, 1992 (09. 10. 92),<br>Par. Nos. [0007] to [0027] (Family: none)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 1, 2<br>3-42          |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                       |
| *                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Special categories of cited documents:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier document but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |                       |
| Date of the actual completion of the international search<br>11 December, 1998 (11. 12. 98)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | Date of mailing of the international search report<br>22 December, 1998 (22. 12. 98)                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                       |
| Name and mailing address of the ISA/<br>Japanese Patent Office                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   | Authorized officer                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                       |
| Facsimile No.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | Telephone No.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |                       |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP98/04577

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X<br>Y    | JP, 4-363361, A (Nitto Denko Corp.),<br>16 December, 1992 (16. 12. 92),<br>Par. Nos. [0007] to [0027]<br>& EP, 502400, A           | 1, 2<br>3-42          |
| X<br>Y    | JP, 5-45882, A (Fujitsu Ltd.),<br>26 February, 1993 (26. 02. 93),<br>Par. Nos. [0013] to [0024] (Family: none)                     | 1, 2<br>3-42          |
| X<br>Y    | JP, 8-44062, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.),<br>16 February, 1996 (16. 02. 96),<br>Par. Nos. [0006] to [0056] (Family: none) | 1, 2<br>3-42          |
| X<br>Y    | JP, 8-104808, A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.),<br>23 April, 1996 (23. 04. 96),<br>Par. Nos. [0006] to [0035] (Family: none)   | 1, 2<br>3-42          |

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G03F7/039, G03F7/022, G03F7/004,  
C08L79/08, C09D179/08, C08G73/10,  
H05K3/28, H05K3/46, H01L21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>6</sup> G03F7/039, G03F7/022, G03F7/004,  
C08L79/08, C09D179/08, C08G73/10,  
H05K3/28, H05K3/46, H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

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

## C. 関連すると認められる文献

| 引用文献の<br>カテゴリー* | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                                                         | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
|-----------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| X<br>Y          | J P, 3-209478, A (日産化学工業株式会社)、<br>12. 9月. 1991 (12. 09. 91)、第5頁右下欄第15<br>行-第9頁右下欄第6行、& EP, 424940, A&US, 52<br>88588, A   | 1, 2<br>3-42     |
| X<br>Y          | J P, 4-46345, A (住友ベークライト株式会社)、<br>17. 2月. 1992 (17. 02. 92)、第3頁左上欄第12<br>行-第5頁左下欄第20行、& EP, 459395, A&US, 5<br>449584, A | 1, 2<br>3-42     |

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

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

11. 12. 98

国際調査報告の発送日

22.12.98

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子

2H

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3231

| C (続き) . 関連すると認められる文献 |                                                                                              |                  |
|-----------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 引用文献の<br>カテゴリー*       | 引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示                                                            | 関連する<br>請求の範囲の番号 |
| X<br>Y                | J P, 4-110348, A (宇部興産株式会社)、<br>10. 4月. 1992 (10. 04. 92)、第2頁右下欄第19<br>行-第5頁右上欄第8行、(ファミリーなし) | 1, 2<br>3-42     |
| X<br>Y                | J P, 4-284455, A (株式会社東芝)、<br>9. 10月. 1992 (09. 10. 92)、【0007】-【0<br>027】、(ファミリーなし)          | 1, 2<br>3-42     |
| X<br>Y                | J P, 4-363361, A (日東電工株式会社)、<br>16. 12月. 1992 (16. 12. 92)、【0007】-<br>【0027】、&EP, 502400, A  | 1, 2<br>3-42     |
| X<br>Y                | J P, 5-45882, A (富士通株式会社)、26. 2月. 19<br>93 (26. 02. 93)、【0013】-【0024】、(ファ<br>ミリーなし)          | 1, 2<br>3-42     |
| X<br>Y                | J P, 8-44062, A (日本合成ゴム株式会社)、<br>16. 2月. 1996 (16. 02. 96)、【0006】-【0<br>056】、(ファミリーなし)       | 1, 2<br>3-42     |
| X<br>Y                | J P, 8-104808, A (日本合成ゴム株式会社)、<br>23. 4月. 1996 (23. 04. 96)、【0006】-【0<br>035】、(ファミリーなし)      | 1, 2<br>3-42     |