



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 G03F 7/039	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/18607 (43) 国際公開日 1994年8月18日 (18.08.94)									
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00104</p> <p>(22) 国際出願日 1994年1月26日 (26. 01. 94)</p> <p>(30) 優先権データ</p> <table border="0"> <tr> <td>特願平5/16302</td> <td>1993年2月3日 (03. 02. 93)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平5/63894</td> <td>1993年3月23日 (23. 03. 93)</td> <td>JP</td> </tr> <tr> <td>特願平5/90130</td> <td>1993年4月16日 (16. 04. 93)</td> <td>JP</td> </tr> </table> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者; および</p> <p>(75) 発明者/出願人 (米国についてののみ)</p> <p>江口益市 (EGUCHI, Masuichi) [JP/JP] 〒601 京都府京都市南区大蔵2丁目177-1 Kyoto, (JP)</p> <p>浅野昌也 (ASANO, Masaya) [JP/JP] 〒520-21 滋賀県大津市大萱2丁目34-1-601 Shiga, (JP)</p> <p>草野一孝 (KUSANO, Kazutaka) [JP/JP] 〒520 滋賀県大津市園山2丁目10-A5-14 Shiga, (JP)</p> <p>(81) 指定国 KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>		特願平5/16302	1993年2月3日 (03. 02. 93)	JP	特願平5/63894	1993年3月23日 (23. 03. 93)	JP	特願平5/90130	1993年4月16日 (16. 04. 93)	JP	
特願平5/16302	1993年2月3日 (03. 02. 93)	JP									
特願平5/63894	1993年3月23日 (23. 03. 93)	JP									
特願平5/90130	1993年4月16日 (16. 04. 93)	JP									
<p>(54) Title: PROCESS FOR FORMING POSITIVE POLYIMIDE PATTERN</p> <p>(54) 発明の名称 ポジ型ポリイミドパターンの形成方法</p> <p>(57) Abstract</p> <p>A process for forming a positive polyimide pattern which comprises forming a coating of a actinic-ray-sensitive polyimide precursor composition on a substrate, exposing the coating to actinic rays selectively, treating the resultant coating so that the unexposed area will be more highly hardened than the exposed area, and removing the coating of the exposed area. The invention process has brought about such an unexpected effect that a positive polyimide pattern can be formed by using the conventional actinic-ray-sensitive polyimide precursor composition that has been primarily used for forming a negative polyimide pattern. This process can provide readily a positive polyimide pattern having excellent performance.</p>											

(57) 要約

本発明は、化学線感応型ポリイミド前駆体組成物の被膜を基板上に形成し、化学線で選択的に露光した後、未露光部の被膜が露光部の被膜より硬化度が高くなる処理を施し、つづいて該露光部の被膜を除去する工程を含むことを特徴とするポジ型ポリイミドパターンの形成方法に関する。本発明によると、本来ネガ型として使用される化学線感応型ポリイミド前駆体組成物を用いて、ポジ型のポリイミドパターンを形成できるという予想外の効果を得ることができたものである。本発明におけるポジ型のポリイミドパターンは容易に形成できるものであり、かつ得られるパターンは性能が優れたものである。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のハンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュー・ジーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コートジボアール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明細書

ポジ型ポリイミドパターンの形成方法

技術分野

5 本発明は、化学線感応型ポリイミド前駆体組成物を用いたポリイミドパターンの形成方法に関するものであり、さらに詳しくは、化学線感応型ポリイミド前駆体組成物を用いたポジ型ポリイミドパターンの形成方法に関するものである。

背景技術

10 化学線感応型ポリイミド前駆体組成物を用いたポリイミドパターンの形成方法としては次の方法が知られていた。

(A) ポリアミド酸に化学線により2量化又は重合可能な炭素-炭素二重結合およびアミノ基又はその四級化塩を添加した組成物を用いたポリイミドパターンの形成方法(例えばUSP4243743号明細書)。

15 (B) ポリアミド酸にアクリルアミド類を添加した組成物を用いたポリイミドパターンの形成方法(例えばEP公開430220号)。

(C) ポリアミド酸にエステル基で感光性基を導入した化学線感応型ポリイミド前駆体組成物を用いたポリイミドパターンの形成方法。

20 しかしながら、これらの方法はいずれも、露光部の被膜が未露光部の被膜より硬化度が高い状態で現像するので、露光した部分が残るネガ型であった。ネガ型の場合、露光時に使用するマスクなどにダストなどが付着しているとその部分が欠陥となり、ポリイミド被膜にピンホールが形成される。そのため、とくにポリイミド被膜を半導体素子の保護膜や、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜として用いた場合は、歩留まりの低下や信頼性が低下するという問題があり、化学線感
25 応型ポリイミド前駆体組成物を用いたポジ型のポリイミドパターンの形成方法が求められていた。

また、化学線感応型ポリイミド前駆体組成物を用いたポジ型のポリイミドパターンの形成方法としては、次のものが知られていた。

(D) ポリアミド酸にエステル基で光分解性の感光性を導入した化学線感応型ポ

リイミド前駆体組成物を用いたポリイミドのパターンの形成方法（例えば、特開平1-61747号公報）。

5 (E) 特定の構造のポリアミド酸に特定の構造のナフトキノンジアジド化合物を添加し、露光後に特定の温度範囲で熱処理し、ポジ型のポリイミドのパターンを形成する方法（例えば、高分子学会予稿集、40巻、3号、821（1991））。

しかしながら、これらの方法はいずれも化学線感応型ポリイミド前駆体組成物の製造方法が繁雑であったり、感光性能（感度）などで問題があり、実用化されていないのが現状である。

10 本発明の第一の目的は、製造の容易な化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を用いて、優れたポジ型のポリイミドパターンを形成する方法を提供することにある。

本発明のもう一つの目的は、感光性能（感度など）の優れたポジ型のポリイミドパターンを形成する方法を提供することにある。

15 本発明の他の目的は、ポリイミド被膜を半導体素子の保護膜や高密度実装基板用多層配線の層間絶縁膜として用いた場合に歩留まりの低下や信頼性の低下を防止することにある。

発明の開示

20 本発明によると、本来ネガ型として使用される化学線感応型ポリイミド前駆体組成物を用いて、ポジ型のポリイミドパターンを形成できるという予想外の効果を得ることができたものである。

本来ネガ型として使用される化学線感応型ポリイミド前駆体組成物は、従来ポジ型として知られている組成物と比較して製造が容易であるので、実用的である

25 °
また、本発明によってポジ型のポリイミドパターンを形成すると、感光性能（感度など）が優れたものとなる。

このようにポジ型のポリイミドパターンを容易かつ性能よく形成することができるので、ポリイミド被膜を半導体素子の保護膜や高密度実装基板用多層配線の

層間絶縁膜として用いた場合の歩留まりの低下や信頼性の低下は起こらない。

発明を実施するための最良の形態

本発明の目的は、化学線感応型ポリイミド前駆体組成物の被膜を基板上に形成し、化学線で選択的に露光した後、未露光部の被膜が露光部の被膜より硬化度が高くなる処理を施し、つづいて該露光部の被膜を除去する工程を含むことを特徴とするポジ型ポリイミドパターンの形成方法により達成される。

すなわち、本発明者らは、上記目的を達成するため、鋭意検討した結果、未露光部の被膜と露光部の被膜の硬化度の差を利用し、露光部を除去するという従来全く知られていなかったメカニズムにより、ポジ型ポリイミドパターンが形成できることを見出し、本発明に到達したものである。

本発明における化学線感応型ポリイミド前駆体組成物としては、

(1) ポリアミド酸に光反応性基とアミノ基を有する化合物を添加した組成物（例えば、USP 4 2 4 3 7 4 3号明細書、USP 4 4 5 1 5 5 1号明細書）、

(2) ポリアミド酸にアクリルアミド類を添加した組成物（例えば、EP公開 4 3 0 2 2 0号）、

(3) ポリアミド酸にエステル基で感光性基を導入した化学線感応型ポリイミド前駆体組成物、

(4) ポリアミド酸にアミノ基とアジド基を有する化合物および／またはビスアジド化合物を添加した組成物（例えば、USP 4 4 5 1 5 5 1号明細書、EP公開 6 5 3 5 2号）などが挙げられるがこれらに限定されない。

本発明において好ましい化学線感応型ポリイミド前駆体組成物としては、

(a) 一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマ(A)、および



(ただし、式中R¹は少なくとも2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基、R²は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基、R³はアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、水素、または炭素数1～30の有機基を表す。

nは1または2である。)

(b) アミノ基またはアミド基を有する化合物 (B)

を含有するものである。

5 本発明における一般式 (1) で表される構造単位を主成分とするポリマ (A) とは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環や、その他の環状構造を有するポリマ (以後、ポリアイミド系ポリマという) となり得るものである。

10 上記一般式 (1) 中、 R^1 は少なくとも2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基である。耐熱性の面から、 R^1 は芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ、炭素数6~30の3価または4価の基が好ましい。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基などが挙げられるが、これらに限定されない。

15 上記一般式 (1) 中、 R^2 は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基であるが、耐熱性の面から、 R^2 は芳香族環または芳香族複素環を含有し、かつ炭素数6~30の2価の基が好ましい。具体的には、フェニル基、ビフェニル基、ターフェニル基、ナフタレン基、ペリレン基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルスルホン基、ジフェニルプロパン基、ベンゾフェノン基、ビフェニルトリフルオロプロパン基などが挙げられるが、これらに限定されない。

20 さらに、基板との接着性を向上させるために、耐熱性を低下させない範囲で R^1 、 R^2 としてシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合していてもよい。具体的には、ビス (プロピル) テトラメチルジシロキサン基などを1~10モル%共重合したものなどがあげられる。

25 R^3 はアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、水素、または炭素数1~30の有機基を表す。 R^3 の好ましい例として、水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、ブチル基、メタクリル酸エチル基、アクリル酸エチル基、O-ニトロベンジル基などが挙げられるが、これらに限定されない。とくに R^3 として水素が好ましい。

ポリマ (A) は、 R^1 、 R^2 、 R^3 がこれらのうち各々1種から構成されてい

ても良いし、各々2種以上から構成される共重合体であってもよい。

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

ポリマ(A)の具体的な例として、

ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

10 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

15 3,3',4,4'-ビフェニルトリフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

3,3',4,4'-ビフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、

ピロメリット酸二無水物と3,3' (または4,4')-ジアミノジフェニルスルホン、

20 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3,3' (または4,4')-ジアミノジフェニルスルホン、

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と3,3' (または4,4')-ジアミノジフェニルスルホン、

ピロメリット酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

25 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、

3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とパラフェニ

レンジアミン、

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン、

5 3, 3', 4, 4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン、

3, 3', 4, 4'-ビフェニルトリフルオロプロパンテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン、

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とターフェニルジアミン、

10 3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン、

ピロメリット酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と3, 3'- (または4, 4') ジアミノジフェニルエーテル

15 、

ピロメリット酸二無水物および3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物とパラフェニレンジアミン、

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

20

ピロメリット酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と4, 4'-ジアミノジフェニルエーテルおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、

25

などから合成されたポリアミド酸およびそのエステル化物が挙げられるが、これらに限定されない。

これらのポリアミド酸およびそのエステル化物は公知の方法によって合成される。すなわち、ポリアミド酸の場合はテトラカルボン酸二無水物とジアミンを選

括的に組み合わせ、これらをN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミドなどを主成分とする極性溶媒や、 γ -ブチロラクトン中で反応させることにより合成される。ポリアミド酸のエステル化物は例えば、特開昭61-72022号公報、特公昭55-30207号公報に記載されている方法などで合成される。

5

アミノ基またはアミド基を有する化合物(B)について説明する。

アミノ基としては、第1~4級アミノ基またはピリジン環などの塩基性を示す環などがあげられる。アミド基としては、ウレア基および/またはウレタン基などを含んでいてもよい。これらのアミノ基またはアミド基を有し、かつ炭素原子を有する有機基を有するものが好ましい。より好ましくは、炭素数2~30の有機基からなる化合物であり、アミノ基またはアミド基が脂肪族性の基と結合しているものがさらに好ましい。

10

アミノ基またはアミド基を有する化合物の中でも、光反応性基を有する化合物が好ましい。

15

本発明における光反応性基とはエチレン性不飽和二重結合、芳香族アジド基、芳香族スルホニルアジド基などをいう。光反応性基とアミノ基またはアミド基を有する化合物の好ましい具体的な例として、アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N,N-ジメチルメタクリルアミド、N,N-ジエチルアクリルアミド、N,N-ジエチルメタクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-イソプロピルメタクリルアミド、N-イソプロピルアクリルアミド、N-ブチルメタクリルアミド、N-ブチルアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド、ジアセトンメタクリルアミド、N-シクロヘキシルメタクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド、アクリロイルモルホリン、メタクリロイルモルホリン、アクリロイルピペリジン、メタクリロイルピペリジン、クロトンアミド、N-メチルクロトンアミド、N-エチルクロトンアミド、N-ブチルクロトンアミド、酢酸アリルアミド、プロピオン酸アリルアミド、アリルアミン、ジアリルアミン、トリアリルアミン、メタリルアミン、ビニルピリジン、アクリル酸ジメチルアミノエチル、アクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエ

20

25

5 チルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノプロピル、N, N-ジメチルア
ミノエチルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピルメタクリルアミ
ド、N, N-ジエチルアミノエチルメタクリルアミド、N, N-ジエチルアミノ
10 プロピルメタクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチルアクリルアミド、N
, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、N, N-ジエチルアミノエチル
アクリルアミド、N, N-ジエチルアミノプロピルアタクリルアミド、メタクリ
ル酸エチルトリメチルアンモニウム塩、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル
トリメチルアンモニウム塩、エチル-N-(2-メタクリロイルオキシエチル)
ウレタン、1-プロピル-3-(2-メタクリロイルオキシエチル)ウレアなど
15 のエチレン性不飽和二重結合を有するもの、パラ(またはメタ)アジドジメチル
アミノエチル安息香酸、パラ(またはメタ)アジドジエチルアミノエチル安息香
酸、パラ(またはメタ)アジドジメチルアミノプロピル安息香酸、パラ(または
メタ)アジドジエチルアミノプロピル安息香酸などの芳香族アジド基を有するも
の、パラ(またはメタ)スルホニルアジドジメチルアミノエチル安息香酸、パラ
20 (またはメタ)スルホニルアジドジエチルアミノエチル安息香酸、パラ(または
メタ)スルホニルアジドジメチルアミノプロピル安息香酸、パラ(またはメタ)
スルホニルアジドジエチルアミノプロピル安息香酸などの芳香族スルホニルアジ
ド基を有するものが挙げられるがこれらに限定されない。

上記の中でも、とくにアミノ基またはアミド基を有し、光反応性基がエチレン
25 性不飽和二重結合である化合物が好ましい。さらに、エチレン性不飽和二重結合
が、アクリル基、メタクリル基である化合物がより好ましい。

なお、光反応性基を有しないアミノ基またはアミド基を有する化合物の例とし
ては、トリエチルアミン、プロピルアミン、シクロヘキシルアミン、酢酸ジメチ
ルアミノエチル、酢酸ジエチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、プロ
30 ピオン酸ジメチルアミノエチル、アセトアミド、N-メチルアセトアミド、N-
エチルアセトアミド、N-メチルホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N,
N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられるが
、これらに限定されない。アミド基を有する化合物の一部はN, N-ジメチルア
セトアミド、N, N-ジメチルホルムアミドのようにポリイミド前駆体を溶解す

る溶剤としても作用するものがある。

上述のアミノ基またはアミド基を有する化合物は単独もしくは2種以上の混合物として使用される。

5 アミノ基またはアミド基を有する化合物で、N，N-ジメチルアセトアミド、N，N-ジメチルホルムアミドのようにそれ自身がポリイミド前駆体を溶解する溶剤として作用する化合物は、ポリマ成分中の全カルボキシル基の5%、好ましくは30%に相当する当量以上でかつ、ポリマ濃度1.0重量%以上となるように混合されているのが望ましい。この範囲をはずれると感度が悪くなったり、塗布時に膜厚が薄くなりすぎ、塗布への制約が多くなる。

10 アミノ基またはアミド基を有する化合物で、それ自身がポリイミド前駆体を溶解しない化合物は、ポリマ成分の全構成単位の5%、好ましくは30%に相当する当量以上で、かつポリマ成分中の全カルボキシル基の当量の5倍以下の割合で、混合されているのが望ましい。この範囲をはずれると感度が悪くなったり、現像への制約が多くなる。

15 化学線感応型ポリイミド前駆体組成物は、光開始剤、増感剤、光反応性モノマを含有することが好ましい。

20 光開始剤としてはミヒラーズケトン、4，4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、N-フェニルジエタノールアミン、N-フェニルグリシンなど芳香族アミン化合物、1-フェニルプロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム、1-フェニル-1，2-ブタンジオン-2-(O-メトキシカルボニル)オキシム、1-フェニルプロパンジオン-2-(O-ベンゾイル)オキシム、1-2-ジフェニル-エタンジオン-1-(O-ベンゾイル)オキシムに代表される鎖状オキシムエステル化合物、3-フェニル-5-イソオキサゾロンに代表される環状オキシムエステル化合物が有効であるがこれらに限定されない。とくにオキシムエステル化合物が感度面で望ましい。これらの光開始剤は単独あるいは25 種以上混合して使用される。

光開始剤の量としては、ポリマ成分に対して1~100重量%、好ましくは1~50重量%混合されているのが望ましい。この範囲をはずれると感度が悪くなったり、現像への制約が多くなる。

増感剤としてはミヒラーズケトン、4,4'-ジエチルアミノベンゾフェノン、3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン)、コダック社(株)の“クマリン”339、“クマリン”338、“クマリン”314、“クマリン”7などが有効であるがこれらに限定されない。これらの増感剤は単独あるいは2
5 種以上の混合物として使用される。

増感剤の量としては、ポリマ成分に対して0.1~20重量%、好ましくは0.2~10重量%混合されているのが感度面で望ましい。

光開始剤としてオキシムエステル化合物、増感剤としてクマリン化合物を組み合わせたものがとくに有効である。

10 光反応性モノマとしては2-ヒドロキシエチルメタクリレート、メタクリル酸、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレートなどがあげられる。これらの光反応性モノマは単独あるいは2種以上混合して使用される。これらの光反応性モノマはポリマ成分に対して1~20重量%添加するとさらに感度の向上が期待
15 できる。

上記のポリマ(A)、化合物(B)、必要に応じて光開始剤、増感剤、光反応性モノマを溶媒と混合することにより化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を得る。

20 このとき用いられる溶媒としては、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホロトリアミド、 γ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアクリルアミドなどの非プロトン性極性溶媒が単独もしくは二種以上の混合物として好ましく用いられるが、これらに限定されない。

25 また、必要に応じ、上記のポリイミド前駆体組成物に基板との濡れ性を向上させる界面活性剤や、 SiO_2 、 TiO_2 などの無機粒子、あるいはポリイミドの粒子を添加してもよい。

以下、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を用いてポジ型のポリイミドパターンを形成する方法について説明する。

該化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を基板上に塗布する。基板としてはシ

リコン、アルミニウム、窒化アルミ、アルミナセラミックス、ガラスセラミックス、サファイヤ、半導体を形成した基板などが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法としては、スピナーを用いた回転塗布、スプレーコータ、浸漬、ロールコーティングなどがあげられるが、これらに限定されない。また、塗布膜厚は、塗布手段、組成物の固形分濃度、粘度等によって異なるが、通常、乾燥後の膜厚が、0.1～150 μmになるように塗布される。

次に、ポリイミド前駆体組成物を塗布した基板を乾燥し、ポリイミド前駆体組成物被膜を得る。乾燥は、50～100℃の範囲で1分～数時間行なうのが好ましい。

次に、この被膜上に所望のパターンを有するマスクを置き、それを介して化学線を照射し露光する。露光に用いられる化学線としては、紫外線、可視光線、電子線、X線などが挙げられる。とくに紫外線、可視光線が好ましい。

本発明においては、露光後に未露光部の被膜が露光部の被膜より、硬化度が高くなる処理を施すことが重要である。未露光部の被膜が露光部の被膜より、硬化度が高くなる処理としては、熱処理、赤外線照射処理、マイクロ波照射処理などが有効であり、特に熱処理が簡便な点で望ましい。熱処理は前記乾燥の工程と同じか、それより高い温度で1分～数時間行なうのが好ましい。具体的には60～180℃、さらに好ましくは90～170℃の温度である。露光後に、これらの処理を行うことによって、未露光部の被膜が露光部の被膜より硬化度が高くなるので現像液に対する耐性が高くなり、現像すると露光部の方が未露光部より速く除去され、ポジ型の像が形成される。

ここでいう硬化とはポリイミド前駆体組成物の被膜から、ポリイミド以外の成分、例えば、アミノ基またはアミド基を有する化合物、光開始剤、光反応性のモノマ類、溶剤、閉環水などが揮発することをいう。ポリイミド前駆体組成物の被膜は硬化が進むほど、膜厚が薄くなり、硬化が完了した時点、すなわち、ポリイミド被膜になった時点で、ある一定の膜厚になる。硬化度が高くなる処理を施した後の未露光部の被膜と露光部の被膜との硬化度の違いを膜厚の比（すなわち、硬化度比＝未露光部被膜の膜厚÷露光部被膜の膜厚）で示す。硬化度比は露光量および硬化を進める処理条件により異なるが、0.98以下が望ましい。さらに好ま

しくは0.97以下である。硬化を進める処理を施さない場合（硬化度比1.000）は、現像の初期にネガ像が一瞬形成されるが、やがて消失する。

5 処理後、現像を行い、露光部の被膜を除去する。除去は、剥離、溶解、エッチングなどにより行うことができる。具体的には、機械的に剥離する、プラズマエッチング、現像液による方法などが挙げられるが、とくに現像液による方法が簡便な点で望ましい。

現像液としては、アミノアルコール類を0.5～30重量%、およびアミノアルコール類以外のアルカリを含有するアルカリ水溶液、または有機アンモニウムヒドロキシド水溶液が好ましい。

10 アミノアルコール類としては、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジメチルアミノエタノール、トリエタノールアミン、2-ヒドロキシメチルアミノエタノール、N-イソブチルジエタノールアミン、2-アミノシクロヘキサノール、2-アミノメチルシクロヘキサノールなどが挙げられるが、もちろんこれらに限定されない。好ましくは、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、イソプロパノールアミンである。

15 該アミノアルコール類の含有量は、現像液中0.5～30重量%が好ましい。より好ましくは、1.5～20重量%である。該含有量が0.5重量%より少ない場合は、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体の種類、乾燥条件、露光条件によって、現像時間が大きく変化し、プロセスが不安定性になる。特に、感光性ポリイミド前駆体の皮膜の膜厚が厚くなると、現像が進みにくく、現像時間が著しく長くなる問題がある。また、30重量%を越えると現像時間が速くなりすぎる欠点があり、現像時間のコントロールが困難になる問題を生じる。

20 アミノアルコール類以外のアルカリとしては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、コリン水溶液などの有機アンモニウムヒドロキシド水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化バリウム水溶液、水酸化リチウム水溶液、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸バリウム水溶液、炭酸リチウム水溶液、などが挙げられる。好ましくは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、

テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、コリン水溶液などの有機アンモニウムヒドロキシド水溶液である。これらのアルカリは、一種または二種以上混合して用いられる。

5 現像液中のアミノアルコール類以外のアルカリの濃度は、0.5～15重量%が好ましい。更に好ましくは、1.5～10重量%である。該濃度が0.5重量%より少ない場合、感光性ポリイミド前駆体の現像がほとんど進行せず、15重量%を越えると、該現像が速くなり、現像時間のコントロールが困難になる。また、本来、残存すべき未露光部までも溶解し、良好なポジ型のパターン形成が困難になる。

10 また、有機アンモニウムヒドロキシド水溶液は、アミノアルコール類と混合しない場合にも現像液として用いることができる。有機アンモニウムヒドロキシド水溶液はポジ型フォトレジストの分野で一般的に使用されているものであり、例えば、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、コリン水溶液などが例として挙げられる。水溶液の濃度
15 としては、0.05～15重量%が好ましい。具体的には、東京応化工業（株）製NMD-3（テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%水溶液）が使用できる。

本発明にかかる現像液は、本発明の効果を損なわない範囲で、添加成分を含んでいてもよい。

20 現像後、水またはメタノール、エタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコールでリンスをすることが好ましい。

さらに、キュアすることによりポリイミド前駆体のイミド化を行い、ポリイミド絶縁膜を得る。現像後のキュアは温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分～5時間実施する。このキュアの最高温度
25 は、250～500℃、好ましくは、300～450℃で行うのがよい。例えば、130℃、200℃、400℃で各々30分熱処理する。また、室温から400℃まで2時間かけて直線的に昇温してもよい。

以下、実施例に基づいて本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されない。

実施例 1

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 80.55 g, ピロメリット酸二無水物 54.53 g をエタノール 2.3 g, N-メチル-2-ピロリドン 549 g と共に、70℃で3時間反応させた。その後20℃に冷却し、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 95.10 g およびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 6.20 g を添加し、さらに60℃で3時間反応させ、粘度122ポアズ(25℃)のポリマ(A)溶液を得た。この溶液にメタクリルアミド85.11 g (ポリマ中の全カルボキシル基と当量)、3-フェニル-5-イソオキサゾロン 23.6 g、3, 3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン) 2.36 g およびγ-ブチロラクトン 315 g を添加し、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を得た。

4インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、60℃で30分窒素雰囲気中で乾燥し、膜厚5.28μmの被膜を形成した。キャノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して1000mJ/cm²(365nmの紫外線強度)露光した。露光後、ホットプレートで140℃で3分熱処理を施し、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体被膜を得た。この処理により未露光部の被膜は4.13μm、露光部の被膜は4.42μmの膜厚となり、硬化度比は0.934であった。次にテトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬したところ露光部が溶解し、未露光部が2.34μm残存した像が形成された。水でリンス後、窒素ブローして乾燥した。この様にして、得られたポジ型のパターンを130℃、200℃、400℃で各々30分窒素雰囲気中でキュアし、ポジ型のポリイミドパターンを形成した。

比較例 1

実施例1において露光後の熱処理を施さないで(硬化度比1.000)、テトラメチルアンモニウムヒドロオキサイドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬したところ、未露光部が溶解し、露光部が残存したネガ型像が一時形成されたが、現像の進行と共に未露光部、露光部とも溶解し、ポジ型のパターンは形成できなかった。

実施例 2

実施例1で得たポリマ溶液に1-フェニルプロパンジオン-2-(O-エトキシカルボニル)オキシム 23.6 g、コダック社(株)の“クマリン” 339 2.36 g、 γ -ブチロラクトン 315 gおよびアクリルアミドをポリマ中の全カルボキシル基に対して当量(71.08 g)添加した化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

5

4インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで80℃で3分乾燥し、膜厚5.43 μ mポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して1000 mJ/cm²(365nmの紫外線強度)露光した。露光後、ホットプレートで140℃で3分熱処理を施し、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体被膜を得た。この処理により未露光部の被膜は4.30 μ m、露光部の被膜は4.64 μ mの膜厚となり、硬化度比は0.927であった。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型のポリイミドパターンを形成した。

10

実施例3

15

実施例1で得たポリマ溶液に3-フェニル-5-イソオキサゾロン 23.6 g、3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン) 2.36 g、 γ -ブチロラクトン 315 gおよびジアセトンアクリルアミドをポリマ中の全カルボキシル基に対して当量(169.22 g)添加した化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

20

4インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで80℃で3分乾燥し、膜厚6.83 μ mポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して1000 mJ/cm²(365nmの紫外線強度)露光した。露光後、ホットプレートで140℃で3分熱処理を施し、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体被膜を得た。この処理により未露光部の被膜は4.54 μ m、露光部の被膜は5.51 μ mの膜厚となり、硬化度比は0.823であった。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型のポリイミドパターンを形成した。

25

実施例4

実施例1で得たポリマ(A)溶液に3-フェニル-5-イソキサゾロン 23.6 g、3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン) 2.36 g、 γ -ブチロラクトン 315 gおよびN-メチルメタクリルアミドをポリマ中の全カルボキシル基に対して当量(85.11 g)添加した化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

4インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで80°Cで3分乾燥し、膜厚4.55 μ mポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して1000 mJ/cm²(365nmの紫外線強度)露光した。露光後、ホットプレートで140°Cで3分熱処理を施し、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体被膜を得た。この処理により未露光部の被膜は3.61 μ m、露光部の被膜は4.44 μ mの膜厚となり、硬化度比は0.813であった。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型のポリイミドパターンを形成した。

実施例5

実施例1においてメタクリルアミドのかわりに、アクリロイルモルホリンを141.17 g添加し、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

4インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで80°Cで3分乾燥し、膜厚4.54 μ mポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して1000 mJ/cm²(365nmの紫外線強度)露光した。露光後、ホットプレートで140°Cで3分熱処理を施し、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体被膜を得た。この処理により未露光部の被膜は3.55 μ m、露光部の被膜は4.02 μ mの膜厚となり、硬化度比は0.883であった。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型の像ポリイミドパターンを形成した。

実施例6

実施例1においてメタクリルアミドのかわりに、N-イソプロピルアクリルアミ

ドを 113.16 g 添加し、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

5 4 インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで 80°C で 3 分乾燥し、膜厚 5.18 μm ポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン (株) 製紫外線露光機 PLA-501F を用い、クロム製のフォトマスクを介して 1000 mJ/cm^2 (365nm の紫外線強度) 露光した。露光後、ホットプレートで 140°C で 3 分熱処理を施し、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体被膜を得た。この処理により未露光部の被膜は 4.12 μm 、露光部の被膜は 4.44 μm の膜厚となり、硬化度比は 0.928 であった。次に N-メチル-2-ピロリドン 1000 g, キシレン 700 g, 水 100 g から成る現像液に浸漬現像し、エタノールで

10 リンス後、窒素ブローし、ポジ型のポリイミドパターンを形成した。

実施例 7

実施例 1 においてメタクリルアミドのかわりに、アセトアミド 59.07 g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート を 260.0 g 添加し、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

15 4 インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで 80°C で 3 分乾燥し、膜厚 5.44 μm ポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン (株) 製紫外線露光機 PLA-501F を用い、クロム製のフォトマスクを介して 1000 mJ/cm^2 (365nm の紫外線強度) 露光した。露光後、ホットプレートで 140°C で 3 分熱処理を施し、ポジ型の感光性ポリイミド前駆体被膜を得た。この処理により未露光部の被膜は 3.96 μm 、露光部の被膜は 4.38 μm の膜厚となり、硬化度比は 0.905 であった。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシサドの 2.38% の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型のポリイミドパターンを形成した。

20

実施例 8

25 3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 80.55 g, ピロメリット酸二無水物 54.53 g をエタノール 2.3 g, N-メチル-2-ピロリドン 549 g と共に、70°C で 3 時間反応させた。その後 20°C に冷却し、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 95.10 g およびビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 6.20 g を添加し、さらに 60°C で 3 時間反応させ、粘度

1 2 2 ポアズ (25°C) のポリマ (A) 溶液を得た。この溶液にメタクリル酸ジメチルアミノエチル 157.3 g (ポリマ中の全カルボキシル基と当量)、3-フェニル-5-イソキサゾロン 47.27 g、3, 3'-カルボニルビス (ジエチルアミノクマリン) 2.36 g および N-メチル-2-ピロリドン 190 g を添加し、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を得た。

4 インチシリコンウエハー上にこの感光性ポリイミド前駆体組成物を塗布、60°C で 30 分窒素雰囲気中で乾燥し、膜厚 4.72 μm の感光性ポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン (株) 製紫外線露光機 PLA-501F を用い、クロム製のフォトマスクを介して 600 mJ/cm² (365 nm の紫外線強度) 露光した。露光後、ホットプレートで 140°C で 3 分熱処理を施した。この処理により未露光部の被膜は 3.64 μm、露光部の被膜は 4.08 μm の膜厚となり、硬化度比は 0.892 であった。次にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38% の水溶液からなる現像液に浸漬したところ露光部が溶解し、未露光部が残存した像が形成された。水でリンス後、窒素ブローして乾燥した。この様にして、得られたポジ型のパターンを 130°C、200°C、400°C で各々 30 分窒素雰囲気中でキュアし、ポジ型のポリイミドパターンを形成した。

比較例 2

実施例 8 において露光後の熱処理を施さないで、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38% の水溶液からなる現像液に浸漬したところ、未露光部が溶解し、露光部が残存した像 (ネガ型) が一時形成されたが、現像の進行と共に未露光部、露光部とも溶解し、パターンは形成できなかった。

実施例 9 ~ 11、比較例 3

3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 80.55 g, ピロメリット酸二無水物 54.53 g をエタノール 2.3 g, N-メチル-2-ピロリドン 549 g と共に、70°C で 3 時間反応させた。その後 20°C に冷却し、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル 95.10 g およびビス (3-アミノプロピル) テトラメチルジシロキサン 6.20 g を添加し、さらに 60°C で 3 時間反応させ、粘度 1 2 2 ポアズ (25°C) のポリマ (A) 溶液を得た。この溶液に 3-フェニル-5-イソキサゾロン 47.27 g、3, 3'-カルボニルビス (ジエチルアミノク

マリン) 2.36 g、N-メチル-2-ピロリドン 190 g およびメタクリル酸ジメチルアミノエチル (DMM) をそれぞれポリマ中の全カルボキシル基に対して、0当量 (比較例3)、0.25当量 (実施例9)、0.50当量 (実施例10) および2.00当量 (実施例11) を添加し、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

4インチシリコンウエハー上にこれらのポリイミド前駆体組成物を塗布、60℃で30分窒素雰囲気中で乾燥し、膜厚5.00μm前後の感光性ポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン (株) 製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して露光量を変えて露光した。露光後、ホットプレートで140℃で3分熱処理を施した。次にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローして乾燥した。熱処理後の硬化度比および現像結果を表1に示す。

表1

	硬化度比 (注)	現像結果
比較例3	1.00	2000mJ/cm ² でも像が得られず。
実施例9	0.97	2000mJ/cm ² でポジ型の像が得られた。
実施例10	0.92	1000mJ/cm ² でポジ型の像が得られた。
実施例11	0.87	200mJ/cm ² でポジ型の像が得られた。

(注) 2000mJ/cm²での値を示す。

実施例12

実施例8で得たポリマ(A)溶液に3-フェニル-5-イソキサゾロン 47.27g、3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン) 2.36g、N-メチル-2-ピロリドン 190g および酢酸ジメチルアミノエチルをポリマ中の全カ

ルボキシル基に対して当量、トリメチロールプロパントリメタクリレートをポリマに対して15%添加した化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

5 4インチシリコンウエハー上にこの感光性ポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで80℃で3分乾燥し、膜厚5.00 μ mポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して2000mJ/cm²(365nmの紫外線強度)露光した。露光後、ホットプレートで140℃で3分熱処理を施した。この処理により、未露光部の被膜は、3.90 μ m、露光部の被膜は4.02 μ mの膜厚となり、硬化度比は0.970であった。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型の像を得た。

実施例13

15 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物 161.1g, エタノール 2.3g, N-メチル-2-ピロリドン 549gと共に、70℃で3時間反応させた。その後20℃に冷却し、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 95.10gおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 6.20gを添加し、さらに60℃で3時間反応させ、粘度100ポアズ(25℃)のポリマ(A)溶液を得た。この溶液にメタクリル酸ジメチルアミノエチル 157.3g(ポリマ中の全カルボキシ基と当量), N-フェニルグリシン 52.48g, 3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマリン) 2.62g、およびN-メチル-2-ピロリドン 190gを添加し、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

20 4インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで80℃で3分乾燥し、膜厚5.0000 μ mポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して2000mJ/cm²(365nmの紫外線強度)露光した。露光後、ホットプレートで140℃で3分熱処理を施した。この処理により、未露光部の被膜は、3.88 μ m、露光部の被膜は4.03 μ mの膜厚となり、硬化度比は0.963であった。次にテトラメチルアンモニウムハイドロオキシドの2.38%の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型の像を得た。

実施例 1 4

実施例 1 3 において N-フェニルグリシン および 3, 3'-カルボニルビス (ジエチルアミノクマリン) の代わりに、ミヒラーズケトン を 5.25 g 添加し、化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

5 4 インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで 80°C で 3 分乾燥し、膜厚 5.00 μm ポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン (株) 製紫外線露光機 PLA-501F を用い、クロム製のフォトマスクを介して 2000 mJ/cm^2 (365nm の紫外線強度) 露光した。露光後、ホットプレートで 130°C で 5 分熱処理を施した。この処理により、未露光部の被膜は、3.85 μm 、露光部の被膜は 4.01 μm の膜厚となり、硬化度比は 0.960 であ

10 った。次にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38% の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型の像を得た。

実施例 1 5

実施例 8 で得たポリマ (A) 溶液に 3-フェニル-5-イソオキサゾロン 47.27 g、コダック社 (株) の "クマリン" 339 を 2.36 g、N-メチル-2-ピロリドン 190 g およびジメチルアミノプロピルメタクリルアミドを全カルボキシル基に対して当量、2-ヒドロキシエチルメタクリレート をポリマに対して 10% 添加した化学線感応性ポリイミド前駆体組成物を調整した。

15

4 インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、ホットプレートで 80°C で 3 分乾燥し、膜厚 5.00 μm ポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン (株) 製紫外線露光機 PLA-501F を用い、クロム製のフォトマスクを介して 600 mJ/cm^2 (365nm の紫外線強度) 露光した。露光後、ホットプレートで 130°C で 7 分熱処理を施した。この処理により、未露光部の被膜は、3.64 μm 、露光部の被膜は 4.10 μm の膜厚となり、硬化度比は 0.888 であ

20 った。次にテトラメチルアンモニウムヒドロキシドの 2.38% の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型の像を得た。

25

実施例 1 6

3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 147.1 g, エタノール 4.6 g, N-メチル-2-ピロリドン 599 g と共に、70°C で 3 時間反応さ

5 せた。その後20℃に冷却し、パラフェニレンジアミン 54.05 gを添加し、さらに60℃で3時間反応させ、粘度500ポアズ(25℃)のポリマ(A)溶液を得た。この溶液にメタクリル酸ジエチルアミノエチル185.3 g(ポリマ中の全カルボキシル基と当量)、3-フェニル-5-イソオキサゾロン 30.17 g、および

10 東レ(株)製接着改良剤AP-400を処理した4インチシリコンウエハー上にこのポリイミド前駆体組成物を塗布、乾燥機で60℃で30分乾燥し、膜厚5.00μmポリイミド前駆体被膜を形成した。キャノン(株)製紫外線露光機PLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して1000mJ/cm²(365nmの紫外線強度)露光した。露光後、ホットプレートで120℃で15分熱処理を施した。この処理により、未露光部の被膜は、3.74μm、露光部の被膜は4.19μmの膜厚となり、硬化度比は0.893であった。次にコリンの5%の水溶液からなる現像液に浸漬現像し、水でリンス後、窒素ブローし、ポジ型の像を得た。

15 参考例1

化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(A)の合成

実施例8と同様にして化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(A)を得た。

参考例2

化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(B)の合成

20 3,3',4,4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物161.1gをエタノール2.3g、N-メチル-2-ピロリドン549gと共に70℃で3時間反応させた。その後、20℃に冷却し、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル95.1gおよびビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン6.2gを添加し、更に60℃で3時間反応させ、粘度100ポアズ(25℃)の

25 ポリマ溶液を得た。この溶液にメタクリル酸ジメチルアミノエチル157.3g(ポリマ中のカルボキシル基と当量)、3-フェニル-5-イソオキサゾロン42.27g、3,3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマロリン)2.62gおよびN-メチル-2-ピロリドン190gを添加し化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(B)を得た。

参考例3

化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(C)の合成

5
10
3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物147.1gをエタノール4.6g, N-メチル-2-ピロリドン599gと共に70℃で3時間反応させた。その後、20℃に冷却し、パラフェニレンジアミン54.05gを添加し、更に60℃で3時間反応させ、粘度500ポアズ(25℃)のポリマ溶液を得た。この溶液にメタクリル酸ジメチルアミノエチル185.3g(ポリマ中のカルボキシル基と当量)、3-フェニル-5-イソオキサゾロン30.17g、3, 3'-カルボニルビス(ジエチルアミノクマロリン)2.62gおよびN-メチル-2-ピロリドン250gを添加し化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(C)を得た。

実施例17

15
テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの濃度が2.5重量%である該水溶液中に、モノエタノールアミンを15重量%含有した化学線感応型ポリイミド前駆体用現像液を作製した。

20
次に、4インチのシリコンウエハー上に、参考例1で得られた化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(A)をスピンコートし、オープン中で60℃で30分の乾燥を行った。この時の膜厚は、6.4μmであった。その後に、キャノン(株)製コンタクトライナーPLA-501Fを用い、クロム製のフォトマスクを介して、365nmの波長で200mJ/cm²の露光を行った。露光後、ホットプレートで、140℃で3分熱処理を施した。この試料を該現像液中で浸漬し、水でリンス後、窒素ブローして乾燥した。

25
現像を3分行った結果を光学顕微鏡で観察すると、10μmのスルホール部が完全に解像し、ウエハーの中央部から周辺部まで一様な解像をしていた。また、現像後の膜厚は、5.6μmであり現像前の膜厚に対し、膜厚保持率は87.5%と良好であった。

実施例18

コリンの濃度が5重量%である該水溶液中に、モノエタノールアミンを15重量%含有した化学線感応型ポリイミド前駆体用現像液を用いた他は、実施例17

と全く同じ条件でパターン加工を行った。

5 現像を3分行った結果を光学顕微鏡で観察すると、10 μm のスルホール部が完全に解像し、ウエハの中央部から周辺部まで一様な解像をしていた。また、現像後の膜厚は、5.9 μm であり現像前の膜厚に対し、膜厚保持率は92%と良好であった。

実施例19

参考例1で得られた化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(A)の塗布、乾燥後の膜厚を12.3 μm とした他は、実施例17と全く同じ条件でパターン加工を行った。

10 現像を4分行った結果を光学顕微鏡で観察すると、20 μm のスルホール部が完全に解像し、ウエハの中央部から周辺部まで一様な解像をしていた。また、現像後の膜厚は、11.5 μm であり現像前の膜厚に対し、膜厚保持率は94%と良好であった。

実施例20

15 参考例2で得られた化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(B)を用いた他は、実施例17と全く同じ条件でパターン加工を行った。

20 現像を3分行った結果を光学顕微鏡で観察すると、10 μm のスルホール部が完全に解像し、ウエハの中央部から周辺部まで一様な解像をしていた。また、現像後の膜厚は、5.5 μm であり現像前の膜厚に対し、膜厚保持率は86%と良好であった。

実施例21

参考例3で得られた化学線感応型ポリイミド前駆体組成物(C)を用いた他は、実施例17と全く同じ条件でパターン加工を行った。

25 現像を2分行った結果を光学顕微鏡で観察すると、10 μm のスルホール部が完全に解像し、ウエハの中央部から周辺部まで一様な解像をしていた。また、現像後の膜厚は、5.5 μm であり現像前の膜厚に対し、膜厚保持率は86%と良好であった。

産業上の利用可能性

本発明の方法によって得られるポジ型のポリイミド絶縁膜は、半導体のパッシベーション膜、半導体素子の保護膜や、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜などの用途として用いられる。

請求の範囲

1. 化学線感応型ポリイミド前駆体組成物の被膜を基板上に形成し、化学線で選択的に露光した後、未露光部の被膜が露光部の被膜より硬化度が高くなる処理を施し、つづいて該露光部の被膜を除去する工程を含むことを特徴とするポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

5

2. 未露光部の被膜が露光部の被膜より硬化度が高くなる処理が、熱処理、赤外線照射処理およびマイクロ波照射処理の群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第1項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

10

3. 化学線感応型ポリイミド前駆体組成物が、

(a) 一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマ(A)、および



15

(ただし、式中 R^1 は少なくとも2個の炭素原子を有する3価または4価の有機基、 R^2 は少なくとも2個の炭素原子を有する2価の有機基、 R^3 はアルカリ金属イオン、アンモニウムイオン、水素、または炭素数1~30の有機基を表す。

n は1または2である。)

(b) アミノ基またはアミド基を有する化合物(B)

20

を含有することを特徴とする請求の範囲第1項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

4. 一般式(1)中、 R^3 が水素であることを特徴とする請求の範囲第3項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

25

5. アミノ基またはアミド基を有する化合物(B)が、光反応性基と、アミノ基またはアミド基を有する化合物であることを特徴とする請求の範囲第3項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

6. 光反応性基がエチレン性不飽和二重結合であることを特徴とする請求の範囲第5項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

7. 化学線感応型ポリイミド前駆体組成物が、さらに、光開始剤を含有することを特徴とする請求の範囲第3項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

8. 化学線感応型ポリイミド前駆体組成物が、さらに、増感剤を含有することを特徴とする請求の範囲第3項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

9. 化学線感応型ポリイミド前駆体組成物が、さらに、光反応性モノマを含有することを特徴とする請求の範囲第3項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

5

10. 露光部の被膜を除去する際に、アルカリ水溶液を用いて現像することを特徴とする請求の範囲第1項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

11. アルカリ水溶液が、アミノアルコール類を0.5~30重量%、およびアミノアルコール類以外のアルカリを含有することを特徴とする請求の範囲第10項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

10

12. アミノアルコール類以外のアルカリが、有機アンモニウムヒドロキシドであることを特徴とする請求の範囲第11項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

13. 有機アンモニウムヒドロキシドが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドおよびコリンの群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第12項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

15

14. アミノアルコール類以外のアルカリの濃度が、0.5~15重量%であることを特徴とする請求の範囲第11項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

20

15. アルカリ水溶液が有機アンモニウムヒドロキシド水溶液であることを特徴とする請求の範囲第10項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

16. 有機アンモニウムヒドロキシドが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシドおよびコリンの群から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求の範囲第15項記載のポジ型ポリイミドパターンの形成方法。

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00104

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int. Cl ⁵ G03F7/039 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int. Cl ⁵ G03F7/039 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 62-135824 (International Business Machines Corp.), June 18, 1987 (18. 06. 87), (Family: none)	1-16
Y	JP, A, 62-145239 (Mitsubishi Electric Corp.), June 29, 1987 (29. 06. 87), (Family: none)	1-16
Y	JP, A, 64-61747 (Mitsubishi Electric Corp.), March 8, 1989 (08. 03. 89), (Family: none)	1-16
Y	JP, A, 2-126974 (Toray Industries, Inc.), May 15, 1990 (15. 05. 90), (Family: none)	1-16
Y	JP, A, 2-181149 (CIBA-Geigy AG.), July 13, 1990 (13. 07. 90) & US, A, 5104768 & EP, A, 368800 & DE, A, 3837612	1-16
Y	JP, A, 2-186350 (Fujitsu Ltd.), July 20, 1990 (20. 07. 90), (Family: none)	1-16
<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: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search March 10, 1994 (10. 03. 94)		Date of mailing of the international search report April 5, 1994 (05. 04. 94)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office Facsimile No.		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00104

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, A, 4-31860 (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), February 4, 1992 (04. 02. 92) & EP, A, 459395	1-16
Y	JP, A, 2-135449 (International Business Machines Corp.), May 24, 1990 (24. 05. 90) & US, A, 4877718 & EP, A, 375838	1-16

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl ⁵ G 03 F 7 / 0 3 9		
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 ⁵ G 03 F 7 / 0 3 9		
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		
国際調査で使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 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 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 62-135824 (インターナショナル・ビジネス・マシーニズ・コーポレーション), 18. 6月. 1987 (18. 06. 87) (ファミリーなし)	1-16
Y	JP, A, 62-145239 (三菱電機株式会社), 29. 6月. 1987 (29. 06. 87) (ファミリーなし)	1-16
Y	JP, A, 64-61747 (三菱電機株式会社), 8. 3月. 1989 (08. 03. 89) (ファミリーなし)	1-16
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> 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」 先行文献ではあるが、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 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
10. 03. 94	05. 04. 94	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 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) 後 藤 千 恵 子	2 H 9 0 1 9
	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 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 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 2-126974 (東レ株式会社), 15. 5月. 1990 (15. 05. 90) (ファミリーなし)	1-16
Y	JP, A, 2-181149 (チバガイギー アクチエンゲゼルシヤ フト), 13. 7月. 1990 (13. 07. 90) & US, A, 5104768 & EP, A, 368800 & DE, A, 3837612	1-16
Y	JP, A, 2-186350 (富士通株式会社), 20. 7月. 1990 (20. 07. 90) (ファミリーなし)	1-16
Y	JP, A, 4-31860 (住友ベークライト株式会社), 4. 2月. 1992 (04. 02. 92) & EP, A, 459395	1-16
Y	JP, A, 2-135449 (インターナショナル・ビジネス・マシ ーンズ・コーポレーション), 24. 5月. 1990 (24. 05. 90) & US, A, 4877718 & EP, A, 375838	1-16