

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第4595412号
(P4595412)

(45) 発行日 平成22年12月8日(2010.12.8)

(24) 登録日 平成22年10月1日(2010.10.1)

(51) Int.Cl.	F 1
G 0 3 F 7/0 2 3 (2006.01)	G 0 3 F 7/0 2 3
G 0 3 F 7/0 0 4 (2006.01)	G 0 3 F 7/0 0 4 5 0 1
G 0 3 F 7/0 8 5 (2006.01)	G 0 3 F 7/0 8 5
H 0 1 L 21/0 2 7 (2006.01)	H 0 1 L 21/3 0 5 0 2 R

請求項の数 3 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2004-202743 (P2004-202743)	(73) 特許権者	000003159 東レ株式会社 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号
(22) 出願日	平成16年7月9日(2004.7.9)	(72) 発明者	藤田 陽二 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(65) 公開番号	特開2005-43883 (P2005-43883A)	(72) 発明者	弓場 智之 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
(43) 公開日	平成17年2月17日(2005.2.17)	(72) 発明者	諫訪 充史 滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株式会社滋賀事業場内
審査請求日	平成19年6月29日(2007.6.29)		
(31) 優先権主張番号	特願2003-194160 (P2003-194160)		
(32) 優先日	平成15年7月9日(2003.7.9)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
		審査官	中村 博之

最終頁に続く

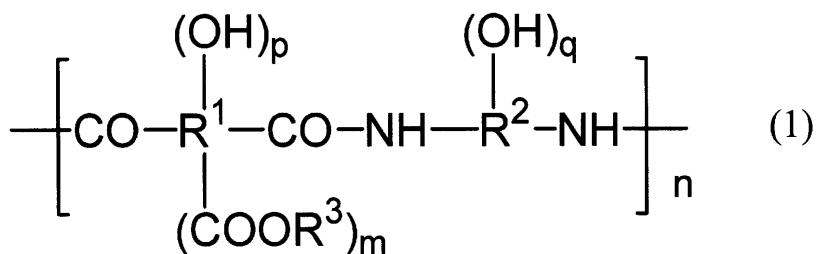
(54) 【発明の名称】感光性樹脂前駆体組成物

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(a) 一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマー、(b) 2種以上の光酸発生剤、(c) アルコキシメチル基含有化合物を含有し、(b) 2種以上の光酸発生剤のうち、少なくとも1種がキノンジアジド化合物であり、少なくとも1種がトリアリールスルホニウム塩であることを特徴とする感光性樹脂前駆体組成物。

【化1】



10

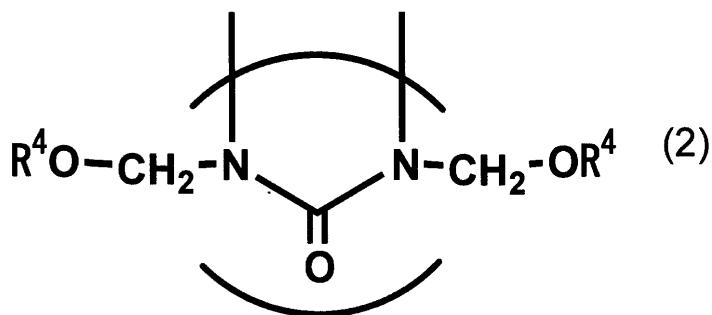
(式中 R^1 は 2 個以上の炭素原子を有する 2 値から 8 値の有機基、 R^2 は 2 個以上の炭素原子を有する 2 値から 6 値の有機基、 R^3 は水素、または炭素数 1 から 20 までの有機基のいずれかであって、水素、または水素原子と炭素数 1 から 20 までの有機基を混在させたものを示す。n は 10 から 1000000 までの範囲、m は 1 または 2、p、q は 0 から 4 までの整数を示す。ただし $p+q > 0$ である。)

20

【請求項 2】

(c) アルコキシメチル基含有化合物が、フェノール性水酸基を含有した化合物および/または一般式(2)で表される尿素系有機基を含有する化合物であることを特徴とする請求項1記載の感光性樹脂前駆体組成物。

【化2】



10

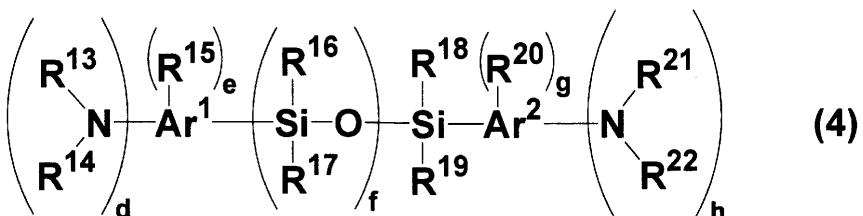
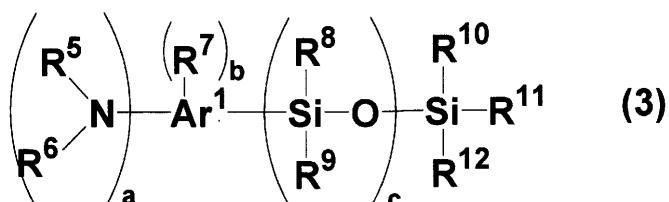
(式中、R⁴は炭素数1から20までのアルキル基を示す。)

【請求項 3】

(d) 一般式(3)で表される化合物、一般式(4)で表される化合物、ビニルシラン化合物から選ばれる化合物の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項1または2記載の感光性樹脂前駆体組成物。

【化3】

20



30

(Ar¹、Ar²は6個以上の炭素原子を有する芳香族環、または2個以上の炭素原子を有する芳香族複素環構造を表す。R⁵、R⁶、R¹²、R¹⁴、R²¹、R²²はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、または炭素数1~4の有機基を表す。R⁷、R¹⁵、R²⁰はそれぞれ同じでも異なっていてもよく炭素数1~6の有機基を表し、R⁸~R¹¹、R¹⁶~R¹⁹はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、炭素数1~6の炭化水素基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基から選ばれ、R⁸~R¹¹およびR¹⁶~R¹⁹の少なくとも1つは炭素数1~6のアルコキシ基である。a、d、f、hは1以上の整数、b、c、e、gは0以上の整数を表す。1≤a+b≤4、1≤d+e≤4、1≤g+h≤4である。)

40

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、半導体素子の表面保護膜、層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などに適した、紫外線で露光した部分がアルカリ現像液に溶解するポジ型の感光性樹脂前駆体組成物に関する。

50

【背景技術】**【0002】**

露光した部分が現像により溶解するポジ型の耐熱性樹脂前駆体組成物としては、ポリアミド酸にキノンジアジドを添加したもの、水酸基を有した可溶性ポリイミドにキノンジアジドを添加したもの、水酸基を有したポリアミドにキノンジアジドを添加したものなどが知られていた。

【0003】

しかしながら、通常のポリアミド酸にキノンジアジドを添加したものはキノンジアジドのアルカリに対する溶解阻害効果よりポリアミド酸のカルボキシル基の溶解性が高いために、ほとんどの場合希望するパターンを得ることが出来ないという問題点があった。また、主鎖に水酸基を有した可溶性ポリイミド樹脂を添加したものは、今述べたような問題点は少なくなったが、可溶性にするために構造が限定されること、得られるポリイミド樹脂の耐溶剤性が悪い点などが問題であった。水酸基を有したポリアミド樹脂にキノンジアジドを添加したものは、溶解性を出すために構造が限定されること、そのために熱処理後に得られる樹脂の耐溶剤性に劣ることなどが問題であった。

10

【0004】

そこで、ポリアミド酸のアルカリ溶解性をコントロールするために、ポリアミド酸のカルボキシル基を、エステル基で保護したポリアミド酸誘導体が開発された。しかしながら、このポリアミド酸誘導体にナフトキノンジアジドを添加したものでは、ナフトキノンジアジドのアルカリに対する溶解阻害効果が非常に大きくなり、ほとんどの場合、希望するパターンを得ることはできるが、非常に大きな感度低下を招くという問題点があった。

20

【0005】

最近高感度化の手法として、ポリアミド酸エステルおよび/またはポリアミド酸ポリマーにフェノール性水酸基含有熱架橋性化合物を添加したもの（特許文献1参照）、ポリアミド酸エステルに溶解阻害剤としてヨードニウム塩を添加したもの（特許文献2、3参照）、ポリアミドに溶解阻害剤としてヨードニウム塩を添加したもの（特許文献4参照）、ポリアミド酸エステルに光酸発生剤、ビニルオキシ基含有化合物を添加したもの（特許文献5参照）、酸解離性基を有したポリアミド酸エステルに光酸発生剤を添加したもの（特許文献6参照）が開発されており、これらは露光直後に現像すると希望通りの感度が得られるが、露光後数時間～数日放置した後現像すると著しく感度が低下する問題があった。

30

【0006】

また、耐熱性樹脂組成物を半導体用途に用いる場合、加熱硬化後の樹脂はデバイス内にパーマネント被膜として残るため、加熱硬化膜と基材との接着性は非常に重要であるが、これら上記の樹脂組成物は十分な基板との接着性を有しているとは言えず、実用に不向きであった。

【特許文献1】特開2002-328472号公報（請求項1）

【特許文献2】特開2001-42527号公報（請求項10～12）

【特許文献3】特開2003-140340号公報（請求項2、14）

【特許文献4】特開2002-169283号公報（請求項6、7）

【特許文献5】特開2002-122993号公報（請求項1）

40

【特許文献6】特開2002-284875号公報（請求項15、19）

【発明の開示】**【発明が解決しようとする課題】****【0007】**

高感度化をはかるこれまでの技術では、露光後数時間～数日放置した後現像すると著しく感度が低下したり、半導体装置に用いた場合、十分な基板との接着性が確保できないという問題があった。本発明は、高感度を維持し、露光後放置安定性が良好な、さらに基板との密着性も確保できる感光性樹脂前駆体組成物を提供することを目的とする。

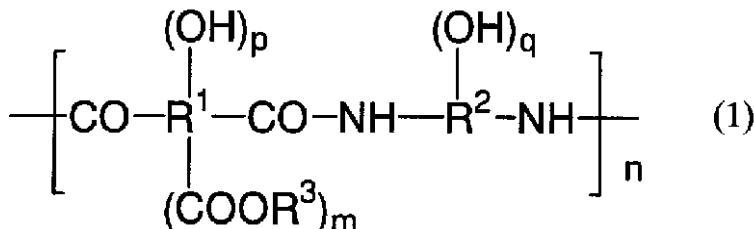
【課題を解決するための手段】**【0008】**

50

すなわち本発明は、(a)一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマー、(b)2種以上の光酸発生剤、(c)アルコキシメチル基含有化合物を含有し、(b)2種以上の光酸発生剤のうち、少なくとも1種がキノンジアジド化合物であり、少なくとも1種がトリアリールスルホニウム塩であることを特徴とする感光性樹脂前駆体組成物である。

【0009】

【化1】



10

【0010】

(R¹は2個以上の炭素原子を有する2価から8価の有機基、R²は2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基、R³は水素、または炭素数1から20までの有機基のいずれかであって、水素、または水素原子と炭素数1から20までの有機基を混在させたものを示す。nは10から100000までの範囲、mは1または2、p、qは0から4までの整数を示す。ただし p+q > 0 である。)

20

【発明の効果】

【0011】

本発明によれば、アルカリ水溶液で現像でき、解像度、感度に優れるだけでなく、特に露光後放置安定性に優れ、基板との密着性も良好なポジ型の感光性樹脂前駆体組成物を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

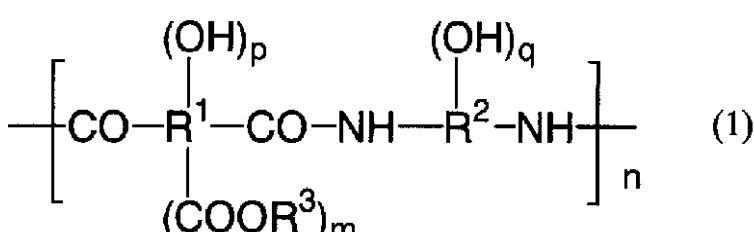
【0012】

本発明の(a)一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーとは、加熱あるいは適当な触媒により、イミド環、オキサゾール環、その他の環状構造を有するポリマーとなり得るものであり、好ましくはポリイミド前駆体のポリアミド酸、ポリアミド酸エステル、ポリベンゾオキサゾール前駆体のポリヒドロキシアミドが挙げられる。環構造となることで、耐熱性、耐溶剤性が飛躍的に向上する。

30

【0013】

【化2】



40

【0014】

R¹は2個以上の炭素原子を有する2価から8価の有機基、R²は2個以上の炭素原子を有する2価から6価の有機基、R³は水素、または炭素数1から20までの有機基のいずれかであって、水素、または水素原子と炭素数1から20までの有機基を混在させたものを示す。nは10から100000までの範囲、mは1または2、p、qは0から4ま

50

での整数を示す。ただし $p+q > 0$ である。

【0015】

上記一般式(1)中、 R^1 は 2 個以上の炭素原子を有する 2 値～8 値の有機基を示し、酸の構成成分を表している。2 値のものは、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)プロパンなどの芳香族ジカルボン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などを挙げることができる。3 値のものは、トリメリット酸、トリメシン酸などのトリカルボン酸、4 値のものはピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸などのテトラカルボン酸を挙げができる。また、ヒドロキシフタル酸、ヒドロキシトリメリット酸などの水酸基を有する酸も用いることができる。またこれら酸成分は単独または 2 種以上混合しても構わないが、テトラカルボン酸を 1～40 モル% 共重合して用いることが好ましい。
10

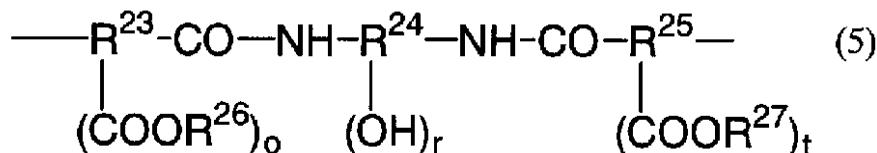
【0016】

テトラカルボン酸は芳香族環を含有し、かつ水酸基を 1 個～4 個有した 2 個以上の炭素原子を有する 3 値～8 値の有機基があることが好ましく、炭素数 6～30 の 3 値または 4 値の有機基がさらに好ましい。具体的には、一般式(1)の $R^1 (COOR^3)^m (OH)^p$ が、一般式(5)で示されるような構造のものが好ましい。

【0017】

【化3】

20



【0018】

R^{23} 、 R^{25} は同じでも異なっていてもよく、炭素数 2～20 より選ばれる 2 値～4 値の有機基を示し、 R^{24} は炭素数 3～20 より選ばれる水酸基を有した 3 値～6 値の有機基を示し、 R^{26} 、 R^{27} は同じでも異なっていてもよく、水素、炭素数 1～20 までの有機基のいずれかを示す。 o 、 t は 0 から 2 までの整数、 r は 1～4 までの整数を示す。
30

【0019】

得られるポリマーの耐熱性の点から、芳香族環を含んだものがさらに好ましく、その中でも特に好ましい構造としてトリメリット酸、トリメシン酸、ナフタレントリカルボン酸残基などが挙げられる。また R^{24} は炭素数 3～20 より選ばれる水酸基を有した 3 値～6 値の有機基を示している。さらに、水酸基はアミド結合と隣り合った位置にあることが好ましい。このような例として、フッ素原子を含んだ、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を含まない、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(3-ヒドロキシ-4-アミノフェニル)プロパン、3,3'-ジアミノ-4,4'-ジヒドロキシビフェニル、3,3'-ジヒドロキシ-4,4'-ジアミノビフェニル、2,4-ジアミノ-フェノール、2,5-ジアミノフェノール、1,4-ジアミノ-2,5-ジヒドロキシベンゼンのアミノ基が結合したものなどを挙げることができる。
40

【0020】

また、一般式(5)の R^{26} 、 R^{27} は同じでも異なっていてもよく、水素、炭素数 1～20 までの有機基のいずれかを示している。炭素数 20 を超えるとアルカリ現像液に対する溶解性が低下する。 o 、 t は 0～2 までの整数を示しているが、好ましくは 1～2 の

50

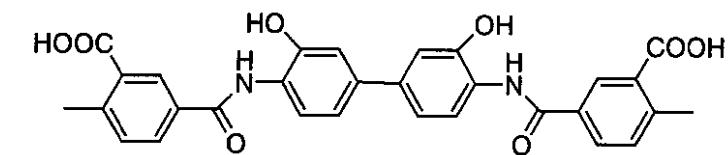
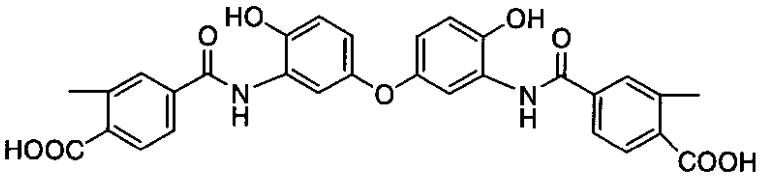
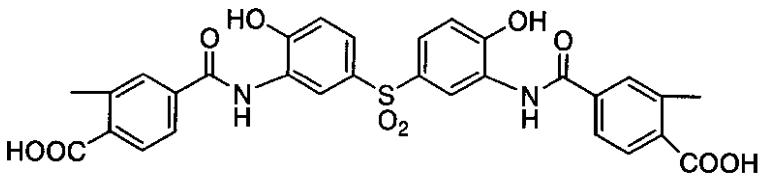
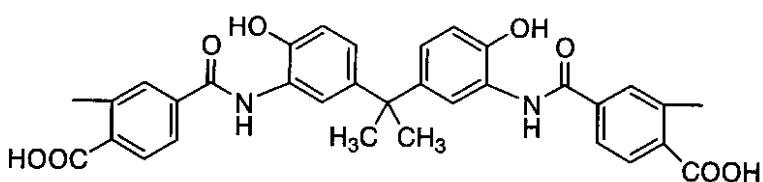
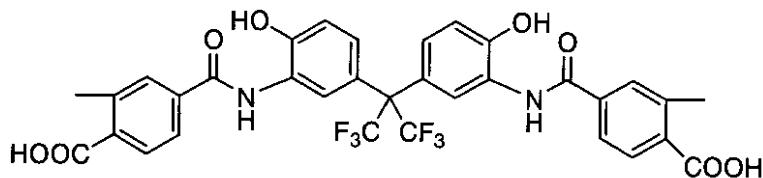
整数から選ばれる。また r は 1 ~ 4 までの整数を表している。 r が 5 以上になると、得られる耐熱性樹脂膜の特性が低下する。

【0021】

一般式 (5) で表される化合物の中で、好ましい化合物を例示すると下記に示したような構造が挙げられるが、これらに限定されない。

【0022】

【化4】



【0023】

また、アルカリに対する溶解性、感光性能、耐熱性を損なわない範囲で、水酸基を有していないテトラカルボン酸、ジカルボン酸で変性することもできる。この例は、ピロメリット酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸、ビフェニルテトラカルボン酸、ジフェニルエーテルテトラカルボン酸、ジフェニルスルホンテトラカルボン酸などの芳香族テトラカルボン酸やそのカルボキシル基 2 個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、ブantanテトラカルボン酸、シクロヘキサンテトラカルボン酸などの脂肪族のテトラカルボン酸やそのカルボキシル基 2 個をメチル基やエチル基にしたジエステル化合物、テレフタル酸、イソフタル酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸などの脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。これらは、酸成分の 50 モル% 以下の変性が好ましいが、さらに好ましくは 30 モル% 以下である。50 モル% より大きい量で変性を行うと、アルカリに対する溶解性、感光性が損なわれる恐れがある。

【0024】

一般式 (1) 中、 R^2 は 2 個以上の炭素原子を有する 2 ~ 6 価の有機基を示しており、

10

20

30

40

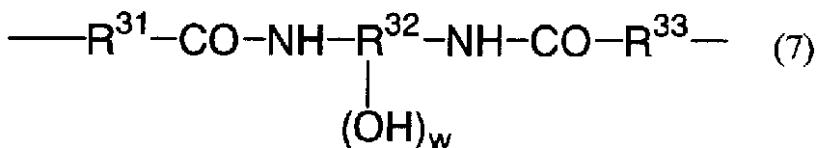
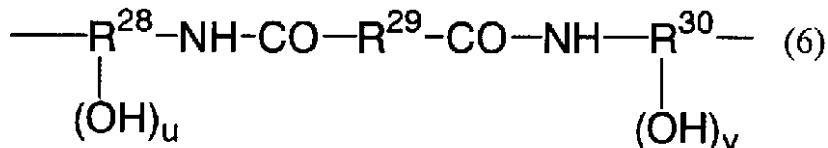
50

ジアミンの構造成分を表している。この中で、R²の好ましい例としては、得られるポリマーの耐熱性の点より、芳香族を有し、かつ水酸基またはカルボキシル基を有するものが好ましく、具体的な例としてはフッ素原子を有した、ビス(アミノ-ヒドロキシ-フェニル)ヘキサフルオロプロパン、フッ素原子を有さない、ジアミノジヒドロキシピリミジン、ジアミノジヒドロキシピリジン、ヒドロキシ-ジアミノ-ピリミジン、ジアミノフェノール、ジヒドロキシベンチジン、ジアミノ安息香酸、ジアミノテレフタル酸などの化合物や一般式(1)のR²(OH)_qが、一般式(6)、(7)、(8)で示される構造のものをあげることができる。

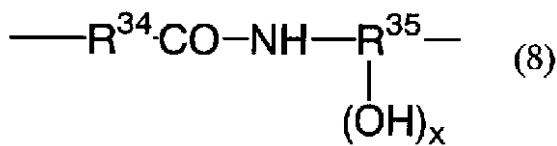
【0025】

【化5】

10



20



【0026】

一般式(6)のR²⁸、R³⁰は同じでも異なっていてもよく、炭素数2～20より選ばれる水酸基を有した3価～4価の有機基を示し、R²⁹は炭素数2～30より選ばれる2価の有機基を示す。u、vは1あるいは2の整数を示す。一般式(7)のR³¹、R³³は同じでも異なっていてもよく、炭素数2～20までの2価の有機基を示し、R³²は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。wは1～4までの整数を示す。一般式(8)のR³⁴は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を示し、R³⁵は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示す。xは1～4までの整数を示す。

30

【0027】

一般式(6)において、R²⁸、R³⁰は炭素数2～20より選ばれる水酸基を有した3価～4価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性の点より芳香族環を有したもののが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。R²⁹は炭素数2～30より選ばれる2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性の点より芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などがあげられるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。

40

50

【0028】

一般式(7)において、 R^{3-1} 、 R^{3-3} は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性より芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などがあげられるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。 R^{3-2} は、炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などを表す。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0029】

一般式(8)において R^{3-4} は炭素数2～20より選ばれる2価の有機基を表している。得られるポリマーの耐熱性から芳香族を有した2価の基がよく、このような例としてはフェニル基、ビフェニル基、ジフェニルエーテル基、ジフェニルヘキサフルオロプロパン基、ジフェニルプロパン基、ジフェニルスルホン基などをあげることができるが、これ以外にも脂肪族のシクロヘキシル基なども使用することができる。 R^{3-5} は炭素数3～20より選ばれる水酸基を有した3価～6価の有機基を示しており、得られるポリマーの耐熱性より芳香族環を有したものが好ましい。具体的にはヒドロキシフェニル基、ジヒドロキシフェニル基、ヒドロキシナフチル基、ジヒドロキシナフチル基、ヒドロキシビフェニル基、ジヒドロキシビフェニル基、ビス(ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)プロパン基、ビス(ヒドロキシフェニル)スルホン基、ヒドロキシジフェニルエーテル基、ジヒドロキシジフェニルエーテル基などがあげられる。また、ヒドロキシシクロヘキシル基、ジヒドロキシシクロヘキシル基などの脂肪族の基も使用することができる。

【0030】

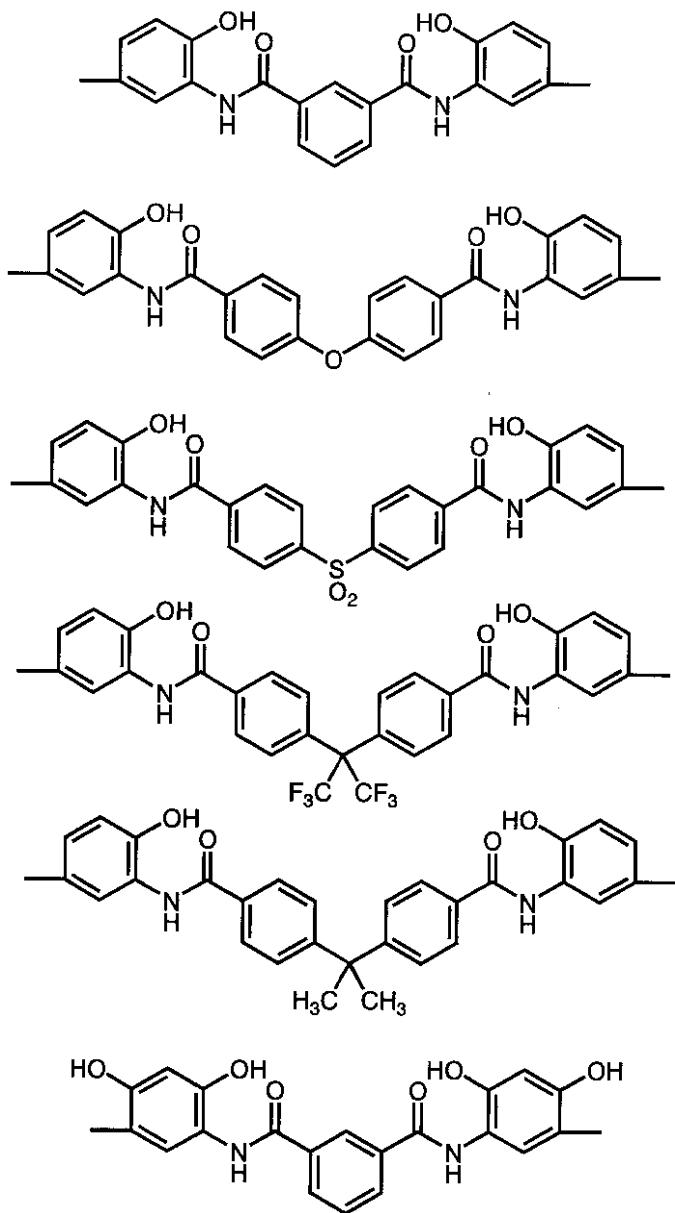
また一般式(6)のu、vは1あるいは2の整数を示し、一般式(7)のw、一般式(8)のxは1～4までの整数を示す。

【0031】

一般式(6)で表される化合物の中で、好ましい化合物を例示すると下記に示したような構造が挙げられるが、これらに限定されない。

【0032】

【化6】

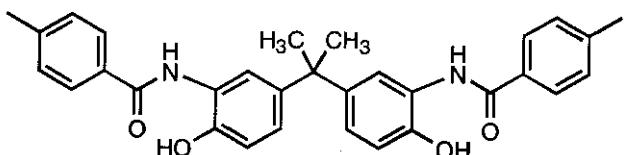
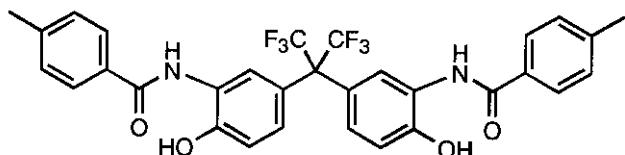


【0033】

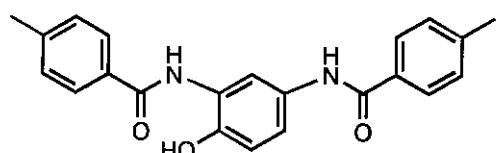
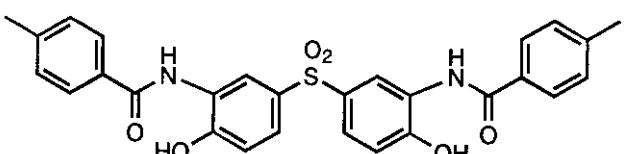
また、一般式(7)で表される化合物の中で、好ましい化合物を例示すると下記に示したような構造が挙げられるが、これらに限定されない。

【0034】

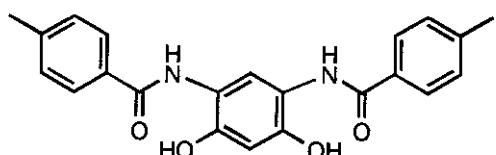
【化 7】



10



20



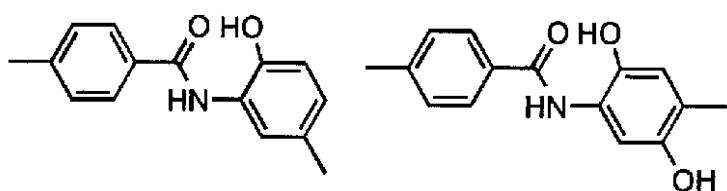
〔 0 0 3 5 〕

一般式(8)で表される化合物の中で、好ましい化合物を例示すると下記に示したような構造が挙げられるが、これらに限定されない。

30

〔 0 0 3 6 〕

【化 8】



40

〔 0 0 3 7 〕

一般式(6)、(7)、(8)で表されるジアミンに対して、1～40モル%の範囲で、他のジアミン成分を用いて変性することもできる。このような例として、フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルエーテル、アミノフェノキシベンゼン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、ビス(トリフルオロメチル)ベンチジン、ビス(アミノフェノキシフェニル)プロパン、ビス(アミノフェノキシフェニル)スルホンあるいはこれらの芳香族環にアルキル基やハロゲン原子で置換した化合物、脂肪族のシクロヘキシリジアミン、メチレンビスシクロヘキシリアミン、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。

50

げられる。このような脂肪族のジアミン成分を40モル%を超えて共重合すると、得られるポリマーの耐熱性が低下するので注意を要する。

【0038】

一般式(1)のR³は水素、炭素数1~20の有機基のいずれかを示している。得られる感光性樹脂前駆体溶液の溶液安定性(solution stability)からは、R³は有機基が好ましいが、アルカリ水溶液の溶解性より水素が好ましい。本発明においては、水素原子と有機基を混在させることができ。このR³の水素と有機基の量を制御することで、アルカリ水溶液に対する溶解速度が変化するので、この調整により適度な溶解速度を有した感光性樹脂前駆体組成物を得ることができる。好ましい範囲は、R³の各々10%~90%が水素原子である。R³の炭素数が20を越えるとアルカリ水溶液に溶解しなくなる。10以上よりR³は、炭素数1~16までの炭化水素基を少なくとも1つ以上含有し、その他は水素原子であることが好ましい。

【0039】

また一般式(1)のmはカルボキシル基の数を示しており、1または2を示している。二般式(1)のp、qは0から4までの整数を示し、p+q>0である。一般式(1)のnは本発明のポリマーの構造単位の繰り返し数を示しており、10~100000の範囲であることが好ましい。

【0040】

ポリアミド酸と類似の耐熱性高分子前駆体としてポリヒドロキシアミドをポリアミド酸の代わりに使用することも出来る。このようなポリヒドロキシアミドは、ビスマスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させる方法で得ることが出来る。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスマスアミノフェノール化合物を加える方法やピリジンなどの3級アミンを加えたビスマスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下するなどがある。20

【0041】

ポリヒドロキシアミドを使用する場合、ポリヒドロキシアミドの溶液にナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのような感光剤を加えることで、紫外線で露光した部分をアルカリ水溶液で除去できるポジ型の感光性耐熱性樹脂前駆体組成物を得ることが出来る。

【0042】

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一般式(1)のR¹、R²にシロキサン構造を有する脂肪族の基を共重合してもよい。具体的には、ジアミン成分として、ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン、ビス(p-アミノ-フェニル)オクタメチルペンタシロキサンなどを1~10モル%共重合したものなどがあげられる。30

【0043】

本発明の感光性樹脂前駆体組成物は一般式(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50モル%以上含有していることが好ましく、70モル%以上、さらには90モル%以上含有していることがより好ましい。共重合あるいはブレンドに用いられる構造単位の種類および量は最終加熱処理によって得られるポリイミド系ポリマーの耐熱性を損なわない範囲で選択することが好ましい。40

【0044】

また、本発明は、一般式(1)のポリマーの末端に末端封止剤を反応させることができる。末端封止剤は、モノアミン、酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物、モノ活性エステル化合物などを用いることができる。末端封止剤を反応させることにより、(a)成分の構造単位の繰り返し数、すなわち分子量を好ましい範囲に制御できる点で好ましい。また、(a)成分の末端に末端封止剤を反応させることにより、末端基として種々の有機基を導入することができる。一般式(1)のポリマーに末端封止剤を反応させた例は、一般式(9)~(12)で表される構造を有する樹脂が好ましい。

【0045】

10

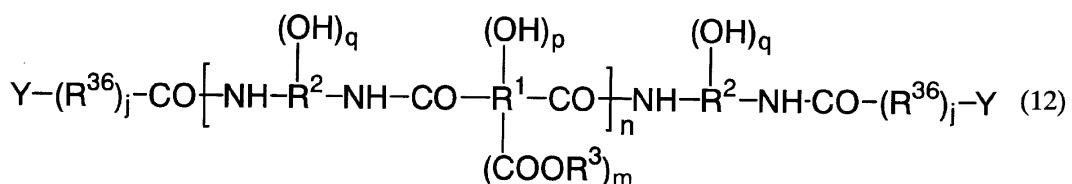
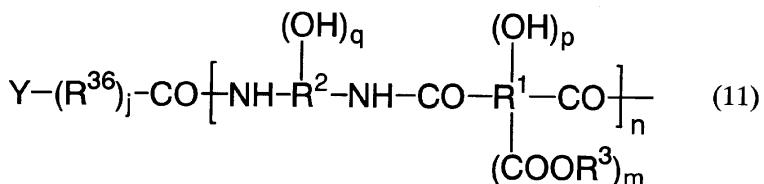
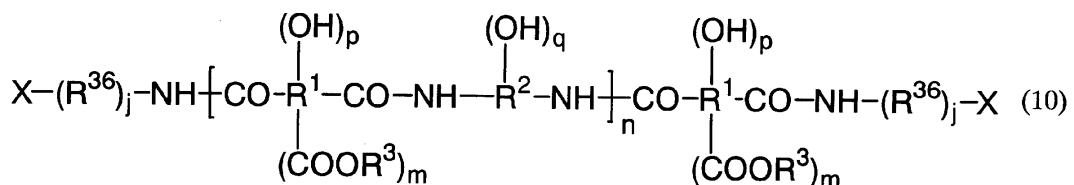
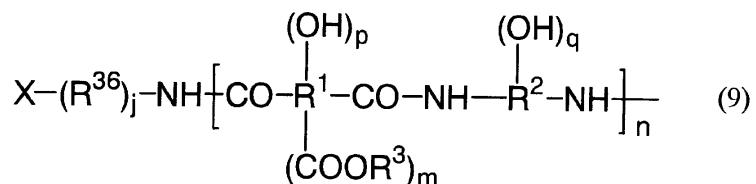
20

30

40

50

【化9】



【0046】

一般式(9)～(12)のR³⁶は、-CR³⁷R³⁸-、-CH₂O-および-CH₂SO₂-より選ばれる2価の基を示す。R³⁷、R³⁸は水素原子および炭素数1から10までの炭化水素基より選ばれる1価の基を示す。なかでも水素原子または炭素数1から4の炭化水素基が好ましく、特に好ましくは水素原子、メチル基またはt-ブチル基である。jは0から10までの整数であり、好ましくは0から4の整数である。

【0047】

一般式(9)、(10)における-NH-(R³⁶)_j-Xは、末端封止剤である1級モノアミンに由来する成分であり、一般式(11)、(12)における-CO-(R³⁶)_j-Yは、末端封止剤である酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物またはモノ活性エステル化合物に由来する成分である。

【0048】

末端封止剤に用いられるモノアミンは、5-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、4-アミノ-8-ヒドロキシキノリン、1-ヒドロキシ-8-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-3-アミノナフタレン、1-ヒドロキシ-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-ヒドロキシナフタレン、2-ヒドロキシ-7-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-6-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-5-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-4-アミノナフタレン、2-ヒドロキシ-3-アミノナフタレン、1-アミノ-2-ヒドロキシナフタレン、1-カルボキシ-8-アミノナフタレン、1-カルボキシ-7-アミノナフタレン、1-カルボキシ-6-アミノナフタレン、1-カルボキシ-5-アミノナフタレン、1-カルボキシ-4-アミノナフタレン、1-カルボキシ-3-アミノナフタレン、1-カルボキシ-2-アミノナフタレン、1-アミノ-7-カルボキシナフタレン、2-カルボキシ-7-アミノナフタレン、2-カルボキシ-6-アミノナフタレン、2-カルボキシ-5-

10

20

30

40

50

- アミノナフタレン、2 - カルボキシ - 4 - アミノナフタレン、2 - カルボキシ - 3 - アミノナフタレン、1 - アミノ - 2 - カルボキシナフタレン、2 - アミノニコチン酸、4 - アミノニコチン酸、5 - アミノニコチン酸、6 - アミノニコチン酸、4 - アミノサリチル酸、5 - アミノサリチル酸、6 - アミノサリチル酸、3 - アミノ - 0 - トルイック酸、アメライド、2 - アミノ安息香酸、3 - アミノ安息香酸、4 - アミノ安息香酸、2 - アミノベンゼンスルホン酸、3 - アミノベンゼンスルホン酸、4 - アミノベンゼンスルホン酸、3 - アミノ - 4 , 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - アミノフェノール、3 - アミノフェノール、4 - アミノフェノール、5 - アミノ - 8 - メルカプトキノリン、4 - アミノ - 8 - メルカプトキノリン、1 - メルカプト - 8 - アミノナフタレン、1 - メルカプト - 7 - アミノナフタレン、1 - メルカプト - 6 - アミノナフタレン、1 - メルカプト - 5 - アミノナフタレン、1 - メルカプト - 4 - アミノナフタレン、1 - メルカプト - 3 - アミノナフタレン、1 - メルカプト - 2 - アミノナフタレン、1 - アミノ - 7 - メルカプトナフタレン、2 - メルカプト - 7 - アミノナフタレン、2 - メルカプト - 6 - アミノナフタレン、2 - メルカプト - 5 - アミノナフタレン、2 - メルカプト - 4 - アミノナフタレン、2 - メルカプト - 3 - アミノナフタレン、1 - アミノ - 2 - メルカプトナフタレン、3 - アミノ - 4 , 6 - ジメルカプトピリミジン、2 - アミノチオフェノール、3 - アミノチオフェノール、4 - アミノチオフェノール、2 - エチニルアニリン、3 - エチニルアニリン、4 - エチニルアニリン、2 , 4 - ジエチニルアニリン、2 , 5 - ジエチニルアニリン、2 , 6 - ジエチニルアニリン、3 , 4 - ジエチニルアニリン、3 , 5 - ジエチニルアニリン、1 - エチニル - 2 - アミノナフタレン、1 - エチニル - 3 - アミノナフタレン、1 - エチニル - 4 - アミノナフタレン、1 - エチニル - 5 - アミノナフタレン、1 - エチニル - 6 - アミノナフタレン、1 - エチニル - 7 - アミノナフタレン、1 - エチニル - 8 - アミノナフタレン、2 - エチニル - 1 - アミノナフタレン、2 - エチニル - 3 - アミノナフタレン、2 - エチニル - 4 - アミノナフタレン、2 - エチニル - 5 - アミノナフタレン、2 - エチニル - 6 - アミノナフタレン、2 - エチニル - 7 - アミノナフタレン、2 - エチニル - 8 - アミノナフタレン、3 , 5 - ジエチニル - 1 - アミノナフタレン、3 , 5 - ジエチニル - 2 - アミノナフタレン、3 , 6 - ジエチニル - 1 - アミノナフタレン、3 , 6 - ジエチニル - 2 - アミノナフタレン、3 , 7 - ジエチニル - 1 - アミノナフタレン、3 , 7 - ジエチニル - 2 - アミノナフタレン、4 , 8 - ジエチニル - 1 - アミノナフタレン、4 , 8 - ジエチニル - 2 - アミノナフタレン等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。 10 20 30

【0049】

これらのうち、5 - アミノ - 8 - ヒドロキシキノリン、1 - ヒドロキシ - 7 - アミノナフタレン、1 - ヒドロキシ - 6 - アミノナフタレン、1 - ヒドロキシ - 5 - アミノナフタレン、1 - ヒドロキシ - 4 - アミノナフタレン、2 - ヒドロキシ - 7 - アミノナフタレン、2 - ヒドロキシ - 6 - アミノナフタレン、2 - ヒドロキシ - 5 - アミノナフタレン、1 - カルボキシ - 7 - アミノナフタレン、1 - カルボキシ - 6 - アミノナフタレン、1 - カルボキシ - 5 - アミノナフタレン、2 - カルボキシ - 7 - アミノナフタレン、2 - カルボキシ - 5 - アミノナフタレン、2 - アミノ安息香酸、3 - アミノ安息香酸、4 - アミノ安息香酸、4 - アミノサリチル酸、5 - アミノサリチル酸、6 - アミノサリチル酸、2 - アミノベンゼンスルホン酸、3 - アミノベンゼンスルホン酸、4 - アミノベンゼンスルホン酸、3 - アミノ - 4 , 6 - ジヒドロキシピリミジン、2 - アミノフェノール、3 - アミノフェノール、4 - アミノフェノール、2 - アミノチオフェノール、3 - アミノチオフェノール、4 - アミノチオフェノール、3 - エチニルアニリン、4 - エチニルアニリン、3 , 4 - ジエチニルアニリン、3 , 5 - ジエチニルアニリン等が好ましい。 40

【0050】

末端封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物およびモノ活性エステル化合物から選ばれた化合物は、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3 - ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無 50

水物、2-カルボキシフェノール、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、2-カルボキシチオフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-8-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-4-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-3-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-2-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-8-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-4-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-3-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-2-カルボキシナフタレン、2-カルボキシベンゼンスルホン酸、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸、2-エチニル安息香酸、3-エチニル安息香酸、4-エチニル安息香酸、2,4-ジエチニル安息香酸、2,5-ジエチニル安息香酸、2,6-ジエチニル安息香酸、3,4-ジエチニル安息香酸、3,5-ジエチニル安息香酸、2-エチニル-1-ナフト工酸、3-エチニル-1-ナフト工酸、4-エチニル-1-ナフト工酸、5-エチニル-1-ナフト工酸、6-エチニル-1-ナフト工酸、7-エチニル-1-ナフト工酸、8-エチニル-1-ナフト工酸、2-エチニル-2-ナフト工酸、3-エチニル-2-ナフト工酸、4-エチニル-2-ナフト工酸、5-エチニル-2-ナフト工酸、6-エチニル-2-ナフト工酸、7-エチニル-2-ナフト工酸、8-エチニル-2-ナフト工酸等のモノカルボン酸類およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、およびテレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、3-ヒドロキシフタル酸、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸、1,2-ジカルボキシナフタレン、1,3-ジカルボキシナフタレン、1,4-ジカルボキシナフタレン、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、1,8-ジカルボキシナフタレン、2,3-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレン、2,7-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類のモノカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物、が挙げられる。

【0051】

30

これらのうち、無水フタル酸、無水マレイン酸、無水ナジック酸、シクロヘキサンジカルボン酸無水物、3-ヒドロキシフタル酸無水物等の酸無水物、3-カルボキシフェノール、4-カルボキシフェノール、3-カルボキシチオフェノール、4-カルボキシチオフェノール、1-ヒドロキシ-7-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-6-カルボキシナフタレン、1-ヒドロキシ-5-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-7-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-6-カルボキシナフタレン、1-メルカプト-5-カルボキシナフタレン、3-カルボキシベンゼンスルホン酸、4-カルボキシベンゼンスルホン酸、3-エチニル安息香酸、4-エチニル安息香酸、3,4-ジエチニル安息香酸、3,5-ジエチニル安息香酸等のモノカルボン酸類、およびこれらのカルボキシル基が酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、テレフタル酸、フタル酸、マレイン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、1,5-ジカルボキシナフタレン、1,6-ジカルボキシナフタレン、1,7-ジカルボキシナフタレン、2,6-ジカルボキシナフタレン等のジカルボン酸類のモノカルボキシル基だけが酸クロリド化したモノ酸クロリド化合物、モノ酸クロリド化合物とN-ヒドロキシベンゾトリアゾールやN-ヒドロキシ-5-ノルボルネン-2,3-ジカルボキシイミドとの反応により得られる活性エステル化合物等が好ましい。

【0052】

40

末端封止剤に用いられるモノアミンの導入割合は、全アミン成分に対して、0.1~60モル%の範囲が好ましく、特に好ましくは5~50モル%である。末端封止剤として用いられる酸無水物、モノカルボン酸、モノ酸クロリド化合物およびモノ活性エステル化合物から選ばれた化合物の導入割合は、ジアミン成分に対して、0.1~100モル%の範

50

團が好ましく、特に好ましくは5～90モル%である。複数の末端封止剤を反応させることにより、複数の異なる末端基を導入しても良い。

【0053】

ポリマー中に導入された末端封止剤は、以下の方法で容易に検出できる。例えば、末端封止剤が導入されたポリマーを酸性溶液に溶解し、ポリマーの構成単位であるアミン成分と酸無水成分に分解、これをガスクロマトグラフィー(GC)や、NMR測定することにより、末端封止剤を容易に検出できる。その他に、末端封止剤が導入されたポリマー成分を直接、熱分解ガスクロマトグラフ(PG C)や赤外スペクトルおよびC¹³ NMRスペクトル測定でも、容易に検出可能である。

【0054】

本発明の、一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーは次の方法により合成される。ポリアミド酸またはポリアミド酸エステルの場合、例えば、低温中でテトラカルボン酸2無水物とジアミン化合物を反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後アミンと縮合剤の存在下で反応させる方法、テトラカルボン酸2無水物とアルコールとによりジエステルを得、その後残りのジカルボン酸を酸クロリド化し、アミンと反応させる方法などがある。

10

【0055】

ポリヒドロキシアミドは、ビスアミノフェノール化合物とジカルボン酸を縮合反応させる製造方法によって、得ることが出来る。具体的には、ジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC)のような脱水縮合剤と酸を反応させ、ここにビスアミノフェノール化合物を加える方法やピリジンなどの3級アミンを加えたビスアミノフェノール化合物の溶液にジカルボン酸ジクロリドの溶液を滴下する方法などがある。

20

【0056】

本発明では(b)成分として光酸発生剤を2種以上用いる。少なくとも1種はポジ型の感光性を発現する目的であり、少なくとも1種は該ポジ型を発現する光酸発生剤が露光によって発生させた酸成分を適度に安定化させる目的で用いる。この結果、露光後放置安定性に優れた感光性樹脂組成物を得ることができる。ポジ型の感光性を発現する光酸発生剤は、キノンジアジド化合物である。該キノンジアジド化合物はポリヒドロキシ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステルで結合したもの、ポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がスルホンアミド結合したもの、ポリヒドロキシポリアミノ化合物にキノンジアジドのスルホン酸がエステル結合および/またはスルホンアミド結合したものなどが挙げられる。これらポリヒドロキシ化合物やポリアミノ化合物の全ての官能基がキノンジアジドで置換されていても良いが、官能基全体の50モル%以上がキノンジアジドで置換されていることが好ましい。50モル%未満であるとアルカリ現像液に対する溶解性が高くなり過ぎ、未露光部とのコントラストが得られず、所望のパターンを得られない可能性がある。このようなキノンジアジド化合物を用いることで、一般的な紫外線である水銀灯のi線(365nm)、h線(405nm)、g線(436nm)に感光するポジ型の感光性樹脂前駆体組成物を得ることができる。

30

【0057】

ポリヒドロキシ化合物は、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TrisP-HAP、TrisP-PA、TrisP-SA、TrisOCR-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、DML-MBPC、DML-MBOC、DML-OCHP、DML-PCHP、DML-PC、DML-PTBP、DML-34X、DML-EP、DML-POP、ジメチロール-BisOC-P、DML-PFP、DML-PSBP、DML-MTrisPC、TriML-P、TriML-35XL、TML-BP、TML-HQ、TML-pp-BPF、TML-BPA、TMOM-BP、HML-TPPHBA、HML-TPHAP(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP

40

50

、 B I P - B I O C - F 、 4 P C 、 B I R - B I P C - F 、 T E P - B I P - A 、 4 6 D M O C 、 4 6 D M O E P 、 T M - B I P - A (以上、商品名、旭有機材工業(株)製)、2, 6 -ジメトキシメチル - 4 - t - ブチルフェノール、2, 6 -ジメトキシメチル - p - クレゾール、2, 6 -ジアセトキシメチル - p - クレゾール、ナフトール、テトラヒドロキシベンゾフェノン、没食子酸メチルエステル、ビスフェノールA、ビスフェノールE、メチレンビスフェノール、B i s P - A P (商品名、本州化学工業(株)製)などが挙げられるが、これらに限定されない。

【0058】

ポリアミノ化合物は、1, 4 - フェニレンジアミン、1, 3 - フェニレンジアミン、4, 4' - ディアミノジフェニルエーテル、4, 4' - ディアミノジフェニルメタン、4, 4' - ディアミノジフェニルスルホン、4, 4' - ディアミノジフェニルスルフィド等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0059】

また、ポリヒドロキシポリアミノ化合物は、2, 2 - ビス(3 - アミノ - 4 - ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、3, 3' - ディヒドロキシベンジジン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0060】

本発明においてキノンジアジドは5 - ナフトキノンジアジドスルホニル基、4 - ナフトキノンジアジドスルホニル基のいずれも好ましく用いられる。4 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のi線領域に吸収を持っており、i線露光に適している。5 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物は水銀灯のg線領域まで吸収が伸びており、g線露光に適している。本発明においては、露光する波長によって4 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物、5 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を選択することが好ましい。また、同一分子中に4 - ナフトキノンジアジドスルホニル基、5 - ナフトキノンジアジドスルホニル基を併用した、ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を得ることもできるし、4 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物と5 - ナフトキノンジアジドスルホニルエステル化合物を混合して使用することもできる。

【0061】

また、キノンジアジド化合物の分子量が1500より大きいと、その後の熱処理においてキノンジアジド化合物が十分に熱分解しないために、得られる膜の耐熱性が低下する、機械特性が低下する、接着性が低下するなどの問題が生じる可能性がある。このような観点より見ると、好ましいキノンジアジド化合物の分子量は300~1500である。さらに好ましくは、350~1200である。

【0062】

また、キノンジアジド化合物の添加量は、ポリマー100重量部に対して、好ましくは1以上50以下重量部であり、さらに好ましくは3以上40以下重量部の範囲である。

【0063】

本発明で用いるキノンジアジド化合物は特定のフェノール化合物から、次の方法により合成される。例えば5 - ナフトキノンジアジドスルホニルクロライドとフェノール化合物をトリエチルアミン存在下で反応させる方法などがある。フェノール化合物の合成方法は、酸触媒下で、- (ヒドロキシフェニル)スチレン誘導体を多価フェノール化合物と反応させる方法などがある。

【0064】

本発明の(b)成分として用いる光酸発生剤のうち、露光によって発生させた酸成分を適度に安定化させる光酸発生剤は、トリアリールスルホニウム塩である。これを用いることで露光後放置安定性が著しく向上する。本発明の感光性樹脂前駆体組成物から得られる樹脂組成物は永久膜として使用するため、リン等が残存することは環境上好ましくなく、また膜の色調も考慮する必要がある。

【0072】

10

20

30

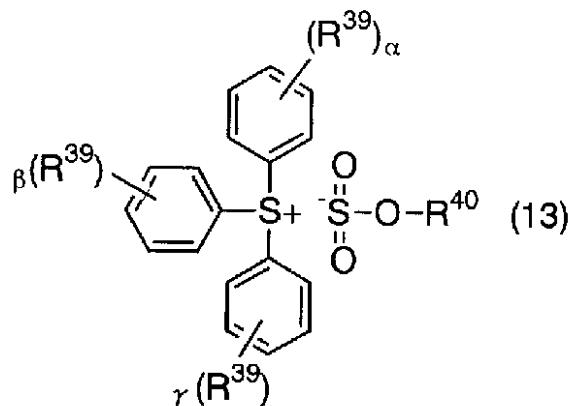
40

50

特に好ましいものとして、一般式(13)で表されるトリアリールスルホニウム塩が挙げられる。

【0073】

【化14】



【0074】

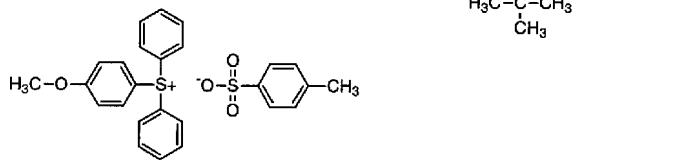
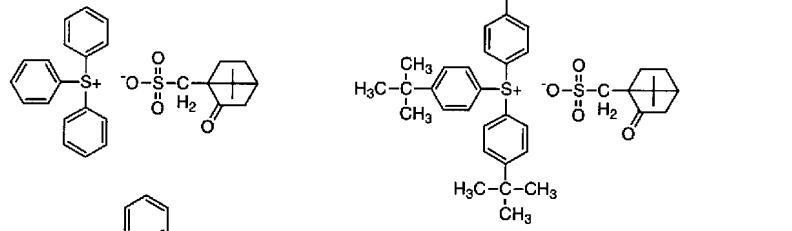
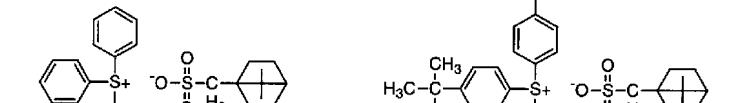
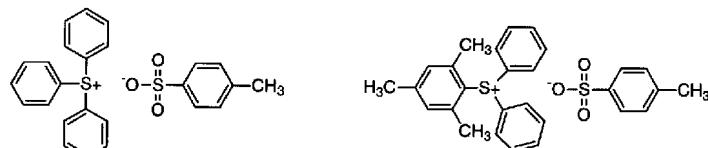
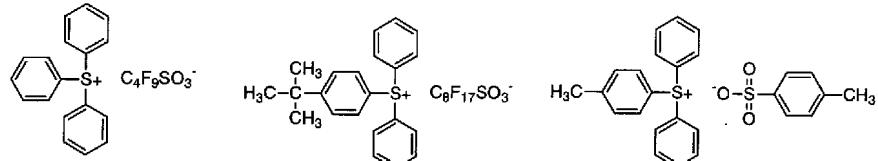
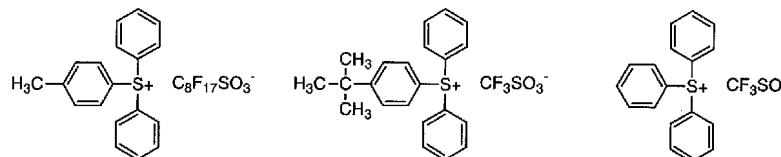
式中 R^{39} は各々同一であっても異なっていてもよく、水素または炭素数 1 から 20 までの有機基のいずれかを示す。 R^{40} は炭素数 1 から 20 までの有機基を示す。 、
、 はそれぞれ 0 から 5 までの整数を示す。

【0075】

一般式(13)で表されるトリアリールスルホニウム塩の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

【0076】

【化15】



10

30

【0077】

本発明で(b)成分として用いられる光酸発生剤の添加量は、各々ポリマー100重量部に対して、好ましくは0.01以上50以下重量部である。このうち、キノンジアジド化合物は3以上40以下重量部の範囲が好ましく、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩から選ばれる化合物は0.05以上10以下重量部の範囲が好ましい。

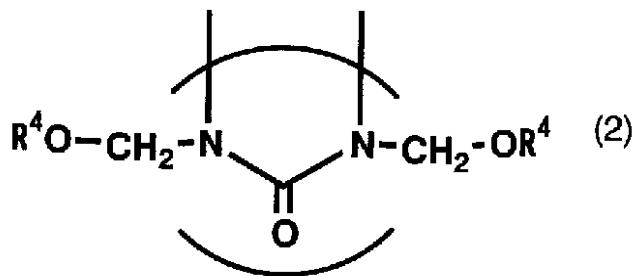
【0078】

本発明では(c)成分としてアルコキシメチル基含有化合物が使用される。アルキル基が付いていない場合、すなわちメチロール基の場合、露光後放置安定性が損なわれるため好ましくない。アルコキシメチル基含有化合物は、フェノール性水酸基を有する化合物および/または一般式(2)で示された尿素系有機基を含有する化合物が好ましい。

【0079】

40

【化16】



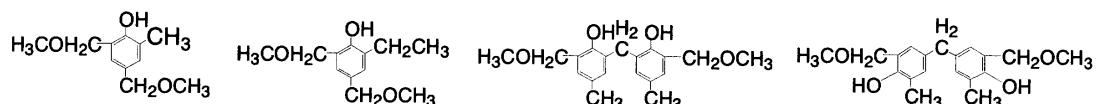
10

【0080】

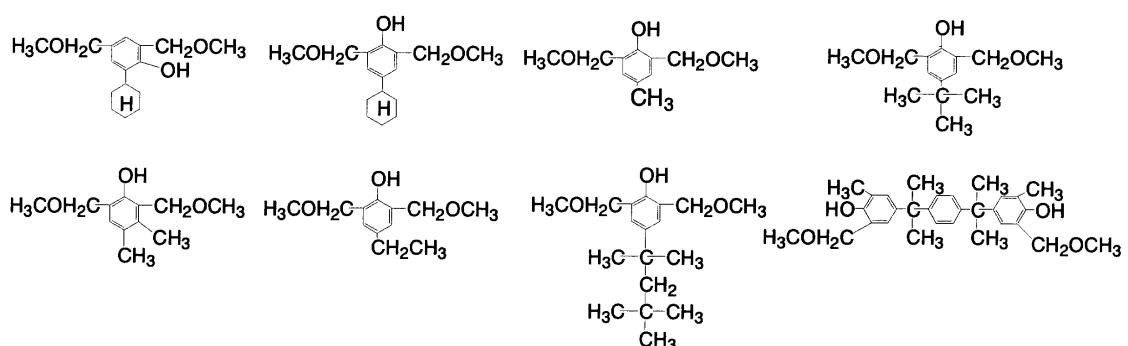
フェノール性水酸基を有するものとしては、以下の化合物が挙げられるが、これらに限定されない。

【0081】

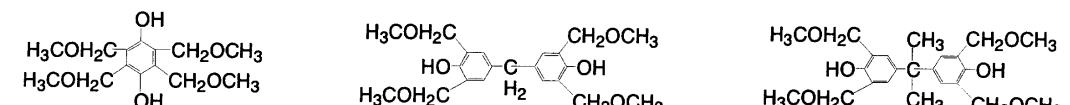
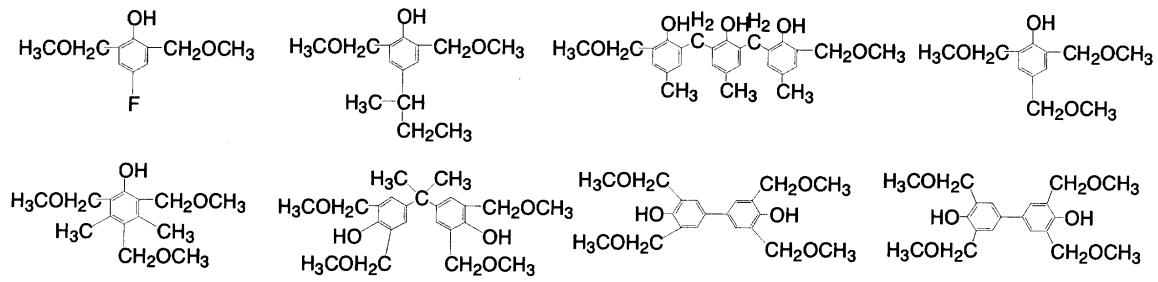
【化17】



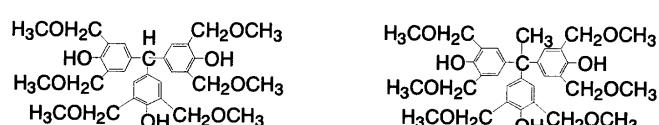
20



30



40



【0082】

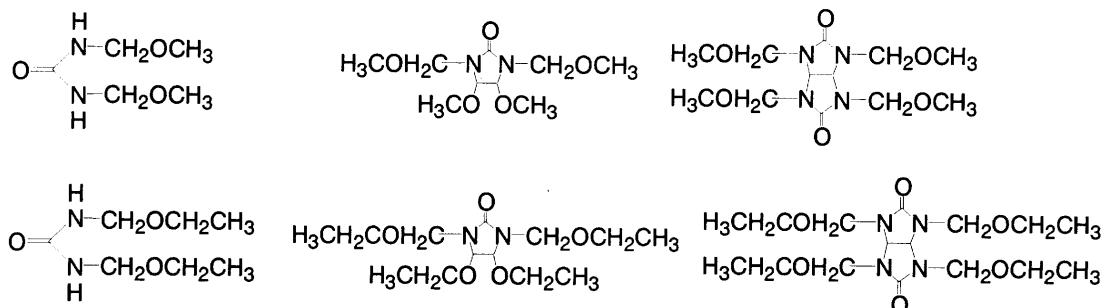
一般式(2)のR⁴は炭素数1から20までのアルキル基を示すが、樹脂組成物との溶解性の点から炭素数1から10までのアルキル基が好ましく、炭素数1から3までのアル

50

キル基がより好ましい。(c)成分が一般式(2)で表される尿素系有機基を含有する化合物の具体例を下記に示すが、これらに限定されない。

【0083】

【化18】



10

【0084】

これらの熱架橋性を奏する化合物を添加することで、得られる感光性樹脂前駆体組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像ができる、加えて、キュア後の収縮率が少なくなる。

【0085】

20

特に一般式(2)で表される基を含有する化合物の場合、芳香族の熱架橋性化合物と比較して、露光波長の光に対して吸収がきわめて小さく、それ故、露光すると感光剤の感光効率が上がり、容易にアルカリ現像液に溶解するようになり、短時間で現像ができる。また、脂肪族系に比較して脂環式系であるために耐熱性に優れる。

【0086】

アルコキシメチル基含有化合物の添加量は、ポリマー100重量部に対して、好ましくは0.5以上50以下重量部であり、さらに好ましくは3以上40以下重量部の範囲である。

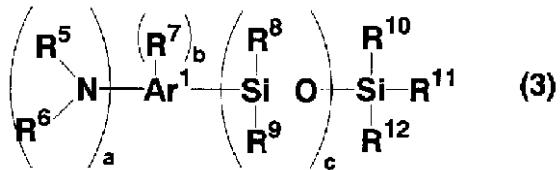
【0087】

30

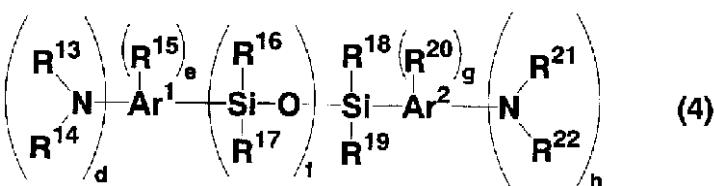
本発明は(d)成分として、下記一般式(3)、(4)で表される化合物、ビニルシラン化合物から選ばれる化合物を少なくとも1種有する。これは基板との密着改良成分となりうる。

【0088】

【化19】



(3)



(4)

40

【0089】

一般式(3)、(4)のAr¹、Ar²は6個以上の炭素原子を有する芳香族環、また

50

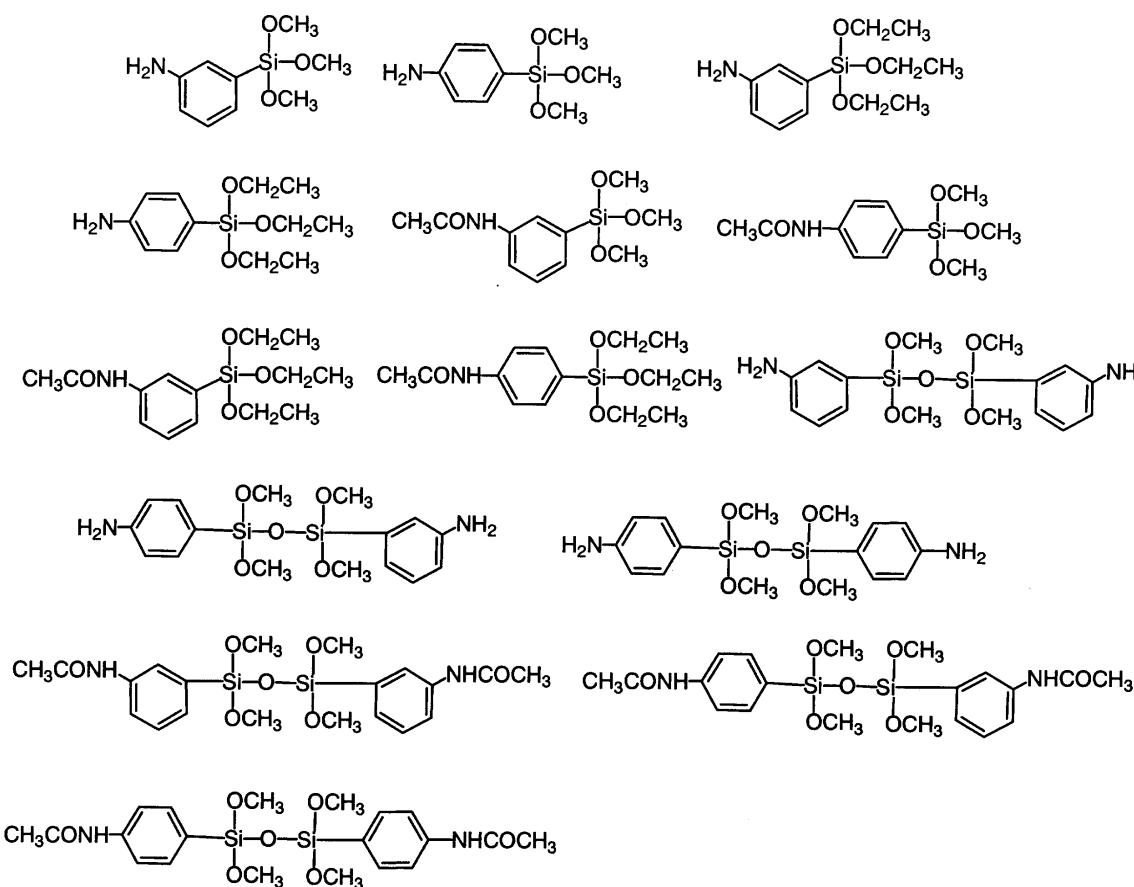
は2個以上の炭素原子を有する芳香族複素環構造を表す。具体例としてはフェニル基、ナフタレン基、ビフェニル基、トリアジン基、ピリジン基などが挙げられるが、これらに限定されない。

〔 0 0 9 0 〕

一般式(3)、(4)のR⁵、R⁶、R¹⁻²、R¹⁻⁴、R²⁻¹、R²⁻²はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、水素、または炭素数1~4の有機基を表す。炭素数1~4までの有機基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基などの炭化水素、アセチル基などのカルボニル基などが挙げられる。炭素数5以上になると、キュア時の膜収縮が大きくなってしまうので注意を要する。R⁷、R¹⁻⁵、R²⁻⁰はそれぞれ同じでも異なっていてもよく炭素数1~6の有機基を表し、R⁸~R¹⁻²、R¹⁻⁶~R¹⁻⁹はそれぞれ同じでも異なっていてもよく、炭素数1~6の炭化水素基、炭素数1~6のアルコキシ基、またはフェニル基を表す。さらに、R⁸~R¹⁻²およびR¹⁻⁶~R¹⁻⁹のうち少なくとも1つが炭素数1~6のアルコキシ基を有する。炭化水素基の具体例は、メチル基、エチル基、プロピル基などが挙げられるがこれらに限定されない。アルコキシ基の具体例はメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、イソブトキシ基などが挙げられるがこれらに限定されない。炭化水素基やアルコキシ基の炭素数が7以上になると、キュア時の膜収縮が大きくなってしまうので注意を要する。この化合物の好ましい具体例は下記の構造が挙げられるがこれらに限定されない。

〔 0 0 9 1 〕

【化 2 0】

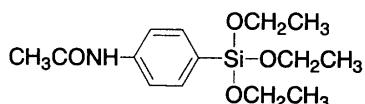
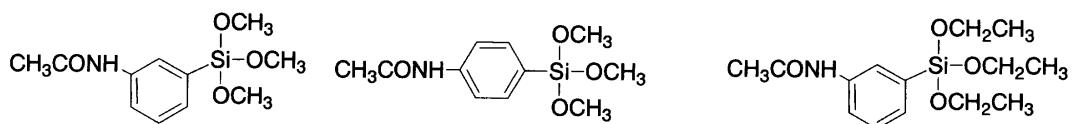
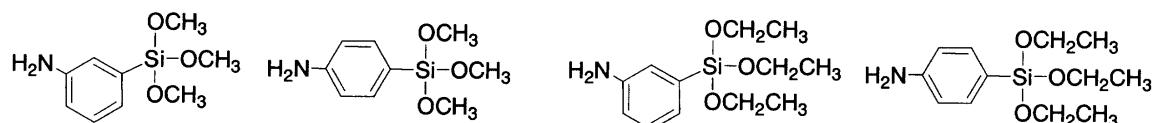


【 0 0 9 2 】

なかでも最も好ましくは下記に示された構造である。

〔 0 0 9 3 〕

【化 2 1】



10

【0094】

また、ビニルシラン化合物は、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(- メトキシエトキシ)シラン等が挙げられるが、この他にも、3 - メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン、3 - アクリロキシプロピルトリメトキシシラン、p - スチリルトリメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジメトキシシラン、3 - メタクリロキシプロピルメチルジエトキシシラン等の炭素 - 炭素不飽和結合含有シラン化合物を用いることができる。好ましくはビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシランが挙げられる。

20

【0095】

上記の一般式(3)、(4)で表される化合物、ビニルシラン化合物はそれぞれ単独で用いても併用してもよく、いずれの場合でも各種基板に対して良好な密着性を発現する。

【0096】

上記の一般式(3)、(4)で表される化合物、ビニルシラン化合物はポリマー100重量部に対してそれぞれ0.001以上30以下重量部添加する。好ましくは0.005以上20以下重量部、より好ましくは0.01以上15以下重量部である。この量より少ないと接着改良効果が見られず、この量より多いと組成物の耐熱性を悪くする恐れがあるので注意を要する。

30

【0097】

また本発明は、ポリマーの重合終了後の組成物に上記成分(d)を添加することが好ましい。ポリマー重合時に上記成分(d)に該当する化合物を添加すると、ポリマー中に共有結合によってポリマー主鎖中に取り込まれて、接着効果が低下するおそれがある。また、ポリマーを再沈する場合は、再沈時に上記化合物の未反応物等が除去されて接着効果が低下したり、またアルコキシ基の縮合によるゲル化などの問題が生じる。好ましい添加の方法は、再沈したポリマーを溶剤に再溶解させる際、あるいは再溶解させた後に加えるのが良い。

40

【0098】

また、必要に応じて上記、感光性樹脂前駆体組成物の感度を向上させる目的で、フェノール性水酸基を有する化合物を添加することができる。

【0099】

このフェノール性水酸基を有する化合物は、たとえば、Bis-Z、BisOC-Z、BisOPP-Z、BisP-CP、Bis26X-Z、BisOTP-Z、BisOCHP-Z、BisOCR-CP、BisP-MZ、BisP-EZ、Bis26X-CP、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisCR-IPZ、BisOCP-IPZ、BisOIPP-CP、Bis26X-IPZ、BisOTP-CP、TekP-4H

50

BPA(テトラキスP-DO-BPA)、TriSP-HAP、TriSP-PA、TriSP-SA、TriSOCR-PA、BisOFP-Z、BisRS-2P、BisPG-26X、BisRS-3P、BisOC-OCHP、BisPC-OCHP、Bis25X-OCHP、Bis26X-OCHP、BisOCHP-OC、Bis236T-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BisRS-OCHP、(以上、商品名、本州化学工業(株)製)、BIR-OC、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-PCHP、BIP-BIOC-F、4PC、BIR-BIPI-F、TEP-BIP-A(以上、商品名、旭有機材工業(株)製)が挙げられる。

【0100】

これらのうち、本発明で用いる好ましいフェノール性水酸基を有する化合物は、たとえば、Bis-Z、BisP-EZ、TekP-4HBPA、TriSP-HAP、TriSP-PA、BisOCHP-Z、BisP-MZ、BisP-PZ、BisP-IPZ、BisOCP-IPZ、BisP-CP、BisRS-2P、BisRS-3P、BisP-OCHP、メチレントリス-FR-CR、BisRS-26X、BIP-PC、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-F等が挙げられる。これらのうち、特に好ましいフェノール性水酸基を有する化合物は、たとえば、Bis-Z、TekP-4HBPA、TriSP-HAP、TriSP-PA、BisRS-2P、BisRS-3P、BIR-PC、BIR-PTBP、BIR-BIPC-Fである。このフェノール性水酸基を有する化合物を添加することで、得られる樹脂組成物は、露光前はアルカリ現像液にほとんど溶解せず、露光すると容易にアルカリ現像液に溶解するために、現像による膜減りが少なく、かつ短時間で現像が容易になる。

【0101】

このようなフェノール性水酸基を有する化合物の添加量は、ポリマー100重量部に対して、好ましくは1以上50以下重量部であり、さらに好ましくは3以上40以下重量部の範囲である。

【0102】

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

【0103】

さらにシリコンウエハーなどの下地基板との接着性を高めるために、下地基板を本発明で使用する密着改良成分で前処理したりすることもできる。この場合、上記で述べた密着改良成分をイソプロパノール、エタノール、メタノール、水、テトラヒドロフラン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテル、乳酸エチル、アジピン酸ジエチルなどの溶媒に0.5から20重量%溶解させた溶液をスピンドルコート、浸漬、スプレー塗布、蒸気処理などで表面処理をする。場合によっては、その後50から300までの温度をかけることで、基板と上記密着改良成分との反応を進行させる。

【0104】

本発明の組成物には加熱処理後の耐熱性樹脂皮膜を着色させる目的で、必要に応じて(e)成分として着色剤を添加することができる。着色剤としては、(e1)染料、(e2)有機顔料、(e3)無機顔料、(e4)加熱により発色する熱発色性化合物が挙げられる。

【0105】

(e1)の染料としては前記(a)一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマーを溶解する有機溶剤に可溶でかつ樹脂と相溶するものが好ましい。好ましい染料は例えば油溶性染料、分散染料、反応性染料、酸性染料もしくは直接染料等が挙げられる。

10

20

30

40

50

染料の骨格構造としては、アントラキノン系、アゾ系、フタロシアニン系、メチニ系、オキサジン系さらにはこれら各染料の含金属錯塩系を用いることができ、その中でもフタロシアニン系、および含金属錯塩系のものが耐熱性、耐光性に優れより好ましい。具体的には、Sumilan、Lanyl染料(住友化学工業(株)製)、Orasol、Oracet、Filamid、Irgasperse染料(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ(株)製)Zapon、Neozapon、Neptune、Acidol染料(BASF(株)製)Kayaset、Kayakalan染料(日本化薬(株)製)、Valifast colors染料(オリエント化学工業(株)製)Saviny、Sandoplast、Polysynthren、Lanasyn染料(クラリアントジャパン(株)製)、Aizen Spilon染料(保土谷化学工業(株)製)等が挙げられる。これらの染料は単独でもしくは混合して用いられる。

【0106】

10

(e2)の有機顔料は、発色性が高く耐熱性の高い顔料が好ましく、特にカーボンブラックおよび/または2種以上の有機顔料組み合わせが好ましい。上記カーボンブラックは、例えば、HCF、MCF、LFF、RCF、SAF、ISAF、HAF、XCF、FEF、GPF、SRF等のファーネスブラック、FT、MT等のサーマルブラック、チャンネルブラック、およびアセチレンブラック等を挙げることができる。これらのカーボンブラックは単独で、または2種以上混合して用いることができる。

【0107】

本発明に用いる有機顔料は、耐熱性に優れた物が好ましい。代表的な顔料の具体的な例をカラーインデックス(CI)ナンバーで示す。黄色顔料の例は、ピグメントイエロー-12、13、14、17、20、24、31、55、83、86、93、94、109、110、117、125、137、138、139、147、148、150、153、154、155、166、168、173、180、185などが挙げられる。橙色顔料の例は、ピグメントオレンジ13、31、36、38、40、42、43、51、55、59、61、64、65、71などが挙げられる。赤色顔料の例は、ピグメントレッド9、97、122、123、144、149、166、168、176、177、180、190、192、209、215、216、224、242、254などが挙げられる。紫色顔料の例は、ピグメントバイオレット19、23、29、32、33、36、37、38などが挙げられる。青色顔料の例はピグメントブルー15(15:3、15:4、15:6など)、21、22、60、64などが挙げられる。緑色顔料の例はピグメントグリーン7、10、36、47、などが挙げられる。

20

【0108】

30

(e3)の無機顔料は、絶縁性金属化合物が好ましい。電気絶縁性に乏しい無機顔料を用いると、絶縁層としての機能が不十分となる。例えば有機電界発光表示装置の発光素子を作製した場合、電気的短絡等を招き重大な問題を生じる。絶縁性金属化合物は、マンガン酸化物、チタン酸化物、チタン酸窒化物、クロム酸化物、バナジウム酸化物、鉄酸化物、コバルト酸化物もしくはニオブ酸化物等が挙げられる。特にマンガン酸化物とチタン酸窒化物は本発明において好適に用いられる。マンガン酸化物は、一般に Mn_xO_y ($1 < y < x < 2$)の組成からなる。具体的には $-MnO_2$ 、 $-MnO_2$ 、 $-MnO_2$ 、 Mn_2O_3 、 Mn_3O_4 などであり、さらには、非晶性の Mn_xO_y ($1 < y < x < 2$)も用いられる。マンガン酸化物粉末の一時粒子径100nm以下が好ましく、より好ましくは60nm以下である。なお一次粒子径は電子顕微鏡による算術平均により求めることが出来る。

40

【0109】

本発明において好適に用いられるチタン酸窒化物は一般に TiN_O ($0 < x < 2$ 、 $0 < y < 2$)の組成からなる。チタン酸窒化物の一次粒子径は、マンガン酸化物と同様に100nm以下、より好ましくは60nm以下が好ましい。

【0110】

50

(e4)の加熱により発色する熱発色性化合物は、一般の感熱色素または感圧色素であっても良いし、その他の化合物であっても良い。これらの熱発色性化合物は加熱時に系中に共存する酸性基の作用により、その化学構造や電荷状態を変化させることによって発色

チルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス[2-(メチルエチル)フェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)メチレン]ビス[2-(メチルエチル)フェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス[2-(メチルエチル)フェノール]、2, 2' - [(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5, 6-トリメチルフェノール]、2, 2' - [(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5, 6-トリメチルフェノール]、2, 2' - [(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル)メチレン]ビス[2-(メチルエチル)フェノール]、2, 2' - [(4-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル)メチレン]ビス[2, 3, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-5-メチルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [(2-ヒドロキシ-3-メトキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [(3-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル)メチレン]ビス[2-(1, 1-ジメチルエチル)-6-メチルフェノール]、4, 4' - [(4-ヒドロキシ-3-エトキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、4, 4', 4" - メチリデントリス[2-シクロヘキシル-5-メチルフェノール]、2, 2' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5-ジメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-(メチルエチル)フェノール]、2, 2' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[3, 5, 6-トリメチルフェノール]、4, 4' - [(3, 4-ジヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[2-シクロヘキシルフェノール]、3, 3' - [(2-ヒドロキシフェニル)メチレン]ビス[5-メチルベンゼン-1, 2-ジオール]、4, 4' - [4- [ビス(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル]フェニル]メチレン]ビス[1, 3-ベンゼンジオール]、4, 4' - メチレンビス[2- [ジ(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メチル]フェノール]、4, 4' - メチレンビス[2- [ジ(4-ヒドロキシ-2, 5-ジメチルフェニル)メチル]フェノール]、4, 4' - メチレンビス[2- [ジ(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル]フェノール]、4, 4' - メチレンビス[2- [ジ(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)メチル]フェノール]、4, 4' - メチレンビス[2- [ジ(3-シクロヘキシル-4-ヒドロキシ-6-メチルフェニル)メチル]フェノール]、4, 4' - (3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニルメチレン) - ビス(2, 6-ジメチルフェノール)、3, 3 - ビス(p-ジメチルアミノフェニル) - 6 - メチルアミノフタリド、3, 6 - ビス(ジメチルアミノ)フルオラン - - (4' - ニトロ) - アミノラクタム、2 - (2-クロロアニリノ) - 6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - (2-クロロアニリノ) - 6 - ジブチルアミノフルオラン、2 - N, N - ジベンジルアミノ - 6 - ジエチルアミノフルオラン、6 - ジエチルアミノ - ベンゾ[a] - フルオラン、2, 2' - ビス(2-クロロフェニル) - 4, 4', 5, 5' - テトラフェニル-1, 2' - ビ(イミダゾール)、1, 3 - ジメチル-6 - ジエチルアミノフルオラン、2 - アニリノ - 3 - メチル - 6 - ジブチルアミノフルオラン、3, 7 - ビス(ジメチルアミノ) - 10 - ベンゾイルフェノチアジン、3 - ジエチルアミノ - 6 - クロロ - 7 - (- エトキシエチルアミノ)フルオラン、3 - ジエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン、3 - トリエチルアミノ - 6 - メチル - 7 - アニリノフルオラン等が挙げられる。

これらのうち、トリアリールメタン骨格を有する水酸基含有化合物は、熱発色温度が高く耐熱性に優れるため特に好ましい。これらは単独でもしくは混合して用いられる。なお、トリアリールメタン骨格を有する水酸基含有化合物は、当該化合物にナフトキノンジアジドのスルホン酸をエステル結合させて、キノンジアジド化合物として用いても良い。

【0112】

本発明で用いる(e)着色剤の使用量は、(a)一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマー 100 重量部に対して、1~300 重量部が好ましく、特に 10~200 重量部の使用が好ましい。(a)一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマー 100 重量部に対する(e)着色剤の使用量が 300 重量部より大きくなると、樹脂比率が少なくなり、感光性樹脂被膜と基板の密着強度が低下する。

10

【0113】

本発明の組成物に(e)成分を用いる場合、(e 1)~(e 4)から選ばれる少なくとも 1 種であればよく、例えば、1 種の染料または有機顔料を用いる方法、2 種以上の染料または有機顔料を混合して用いる方法、1 種以上の染料と 1 種以上の有機顔料を組み合わせて用いる方法、1 種以上の熱発色性化合物と 1 種以上の染料を組み合わせて用いる方法、1 種以上の無機顔料と 1 種以上の熱発色性化合物を組み合わせて用いる方法等が挙げられる。

【0114】

本発明に用いられる溶媒は、N-メチル-2-ピロリドン、-ブチロラクトン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性の非プロトン性溶媒、テトラヒドロフラン、ジオキサン、プロピレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン、ジイソブチルケトン、ジアセトンアルコールなどのケトン類、酢酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチルなどのエステル類、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素類などの溶剤を単独、または混合して使用することができる。

20

本発明で用いられる溶媒の使用量は、(a)一般式(1)で表される構造単位を主成分とするポリマー 100 重量部に対して、50~2000 重量部が好ましく、特に 100~1500 重量部が好ましい。

【0115】

次に、本発明の感光性樹脂前駆体組成物を用いて耐熱性樹脂パターンを形成する方法について説明する。

30

【0116】

感光性樹脂前駆体組成物を基板上に塗布する。基板はシリコンウエハー、セラミックス類、ガリウムヒ素、金属、ガラス、金属酸化絶縁膜、窒化ケイ素、ITOなどが用いられるが、これらに限定されない。塗布方法はスピナ用いた回転塗布、スプレー塗布、ロールコーティング、スリットダイコーティングなどの方法がある。また、塗布膜厚は、塗布手法、組成物の固形分濃度、粘度などによって異なるが通常、乾燥後の膜厚が、0.1 から 150 μm になるように塗布される。

【0117】

次に感光性樹脂前駆体組成物を塗布した基板を乾燥して、感光性樹脂前駆体組成物被膜を得る。乾燥はオープン、ホットプレート、赤外線などを使用し、50 から 150 の範囲で 1 分から数時間行うのが好ましい。

40

【0118】

次に、この感光性樹脂前駆体組成物被膜上に所望のパターンを有するマスクを通して化学線を照射し、露光する。露光に用いられる化学線としては紫外線、可視光線、電子線、X 線などがあるが、本発明では水銀灯の i 線(365 nm)、h 線(405 nm)、g 線(436 nm)を用いるのが好ましい。

【0119】

感光性樹脂前駆体組成物被膜から耐熱性樹脂のパターンを形成するには、露光後、現像液を用いて露光部を除去することによって達成される。現像液は、テトラメチルアンモニ

50

ウムの水溶液、ジエタノールアミン、ジエチルアミノエタノール、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、トリエチルアミン、ジエチルアミン、メチルアミン、ジメチルアミン、酢酸ジメチルアミノエチル、ジメチルアミノエタノール、ジメチルアミノエチルメタクリート、シクロヘキシルアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなどのアルカリ性を示す化合物の水溶液が好ましい。また場合によつては、これらのアルカリ水溶液にN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、-ブチロラクトン、ジメチルアクリルアミドなどの極性溶媒、メタノール、エタノール、イソプロパノールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類、シクロペニタノン、シクロヘキサン、イソブチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン類などを単独あるいは数種を組み合わせたものを添加してもよい。現像後は水にてリシス処理をする。ここでもエタノール、イソプロピルアルコールなどのアルコール類、乳酸エチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートなどのエステル類などを水に加えてリシス処理をしても良い。

【0120】

現像後、200から500の温度を加えて耐熱性樹脂被膜に変換する。この加熱処理は温度を選び、段階的に昇温するか、ある温度範囲を選び連続的に昇温しながら5分から5時間実施する。一例としては、130、200、350で各30分ずつ熱処理する。あるいは室温より400まで2時間かけて直線的に昇温するなどの方法が挙げられる。

【0121】

本発明による感光性耐熱性前駆体組成物により形成した耐熱性樹脂被膜は、半導体のパッセーション膜、半導体素子の保護膜、高密度実装用多層配線の層間絶縁膜、有機電界発光素子の絶縁層などの用途に用いられる。

【実施例】

【0122】

以下実施例等をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。なお、実施例中の感光性樹脂前駆体組成物の評価は以下の方法である。

(1) パターン加工性評価

感光性樹脂前駆体膜の作製

6インチシリコンウエハー上に、感光性樹脂前駆体組成物（以下ワニスと呼ぶ）をプリベーク後の膜厚が7μmとなるように塗布し、ついでホットプレート（東京エレクトロン（株）製の塗布現像装置Mark-7）を用いて、120で3分プリベークすることにより、感光性樹脂前駆体膜を得た。

【0123】

膜厚の測定方法

大日本スクリーン製造（株）製ラムダエースSTM-602を使用し、プリベーク後および現像後の膜は、屈折率1.629で測定し、キュア膜は屈折率1.773で測定した。

【0124】

露光

露光機（GCA社製i線ステッパーDSW-8000）に、パターンの切られたレチクルをセットし、365nmの強度で露光時間を変化させて感光性樹脂前駆体膜をi線で露光した。

【0125】

現像

東京エレクトロン（株）製Mark-7の現像装置を用い、50回転で水酸化テトラメチルアンモニウムの2.38%水溶液を10秒間、露光後の膜に噴霧した。この後、0回転で60秒間静置し、400回転で水にてリシス処理、3000回転で10秒振り切り乾燥した。

10

20

30

40

50

【0126】

感度の算出

露光および現像後、 $50\text{ }\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン($1\text{ L} / 1\text{ S}$)が、1対1の幅に形成される露光時間(以下、これを最適露光時間という)を求めた。

【0127】

解像度の算出

露光および現像後、 $50\text{ }\mu\text{m}$ のライン・アンド・スペースパターン($1\text{ L} / 1\text{ S}$)が、1対1の幅に形成される最適露光時間における最小のパターン寸法を解像度とした。

【0128】

キュア

10

作製された感光性樹脂前駆体膜を、光洋サーモシステム(株)製イナートオーブンIN H-21CDを用いて、窒素気流下(酸素濃度 20 ppm 以下)、 140 で 30 分、その後 350 まで1時間で昇温して 350 で1時間熱処理をし、キュア膜(耐熱性樹脂膜)を作製した。

【0129】

収縮率の算出

キュア膜を作製した後、収縮率は以下の式に従って算出した。

収縮率(%) = (プリベーク後の膜厚 - キュア後の膜厚) ÷ プリベーク後の膜厚 × 100

(2) 露光後放置安定性評価

20

露光後 48 時間イエロールーム内(23 、 45% RH)に放置した後現像を行い、前述のようにワニスの感度、収縮率、解像度について評価を行った。

(3) 基板との密着性評価

キュア膜に 2 mm 間隔で 10 行 10 列の碁盤目状の切り込みをいれ、 100 時間のプレッシャークリッカーテスト(PCT)処理を行った後にセロテープ(登録商標)による引き剥がしテストを行った。引き剥がしテストで剥がれ個数が 10 未満を良好、 10 以上を不良とした。PCT処理は 121 、 2 気圧の飽和条件で行った。

【0130】

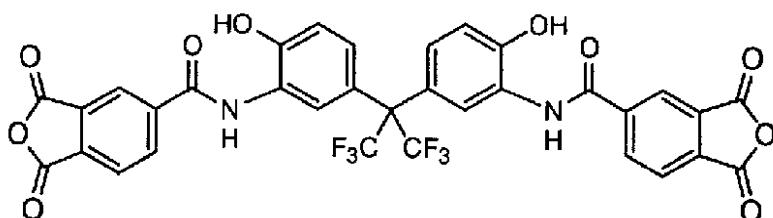
合成例1 ヒドロキシル基含有酸無水物(a)の合成

乾燥窒素気流下、 $2,2$ -ビス(3 -アミノ- 4 -ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(BAHF) 18.3 g (0.05 モル)とアリルグリシジルエーテル 34.2 g (0.3 モル)をガンマブチロラクトン 100 g に溶解させ、 -15 に冷却した。ここにガンマブチロラクトン 50 g に溶解させた無水トリメリット酸クロリド 22.1 g (0.11 モル)を反応液の温度が 0 を越えないように滴下した。滴下終了後、 0 で 4 時間反応させた。この溶液をロータリーエバポレーターで濃縮して、トルエン 1 L に投入して酸無水物(a)を得た。

30

【0131】

【化22】



酸無水物(a)

40

【0132】

合成例2 ヒドロキシル基含有ジアミン化合物(b)の合成

BAHF 18.3 g (0.05 モル)をアセトン 100 mL 、プロピレンオキシド 17

50

.4 g (0.3モル)に溶解させ、-15に冷却した。ここに4-ニトロベンゾイルクロリド20.4 g (0.11モル)をアセトン100mLに溶解させた溶液を滴下した。滴下終了後、-15で4時間反応させ、その後室温に戻した。析出した白色固体をろ別し、50で真空乾燥した。

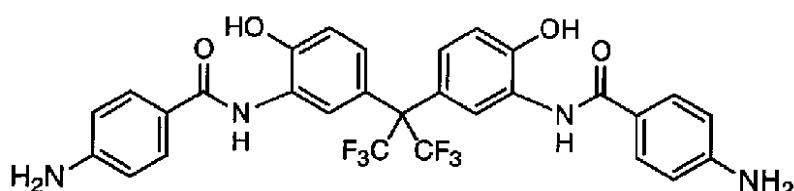
【0133】

固体30 gを300mLのステンレスオートクレープに入れ、メチルセルソルブ250mLに分散させ、5%パラジウム-炭素を2 g加えた。ここに水素を風船で導入して、還元反応を室温で行った。約2時間後、風船がこれ以上しほまないことを確認して反応を終了させた。反応終了後、ろ過して触媒であるパラジウム化合物を除き、ロータリーエバポレーターで濃縮し、ジアミン化合物(b)を得た。得られた固体をそのまま反応に使用した。

10

【0134】

【化23】



20

ジアミン (b)

【0135】

合成例3 ヒドロキシル基含有ジアミン(c)の合成

2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4 g (0.1モル)をアセトン50mL、プロピレンオキシド30 g (0.34モル)に溶解させ、-15に冷却した。ここにイソフタル酸クロリド11.2 g (0.055モル)をアセトン60mLに溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15で4時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。

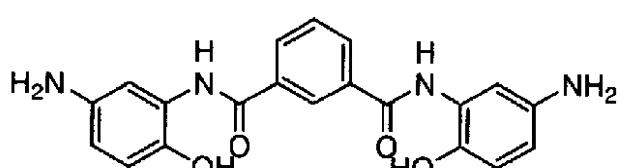
30

【0136】

この沈殿をGBL200mLに溶解させて、5%パラジウム-炭素3 gを加えて、激しく攪拌した。ここに水素ガスを入れた風船を取り付け、室温で水素ガスの風船がこれ以上縮まない状態になるまで攪拌を続け、さらに2時間水素ガスの風船を取り付けた状態で攪拌した。攪拌終了後、ろ過でパラジウム化合物を除き、溶液をロータリーエバポレーターで半量になるまで濃縮した。ここにエタノールを加えて、再結晶を行い、目的の化合物の結晶を得た。

【0137】

【化24】



40

ジアミン (c)

【0138】

合成例4 ヒドロキシル基含有ジアミン(d)の合成

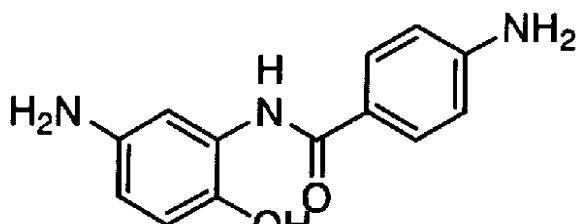
2-アミノ-4-ニトロフェノール15.4 g (0.1モル)をアセトン100mL、

50

プロピレンオキシド 17.4 g (0.3 モル) に溶解させ、-15 に冷却した。ここに 4-ニトロベンゾイルクロリド 20.4 g (0.11 モル) をアセトン 100 mL に溶解させた溶液を徐々に滴下した。滴下終了後、-15 で 4 時間反応させた。その後、室温に戻して生成している沈殿をろ過で集めた。この後、合成例 2 と同様にして目的の化合物の結晶を得た。

【0139】

【化25】



ジアミン (d)

10

【0140】

合成例 5 キノンジアジド化合物 (e) の合成

20

乾燥窒素気流下、BisP-RS (商品名、本州化学工業(株)製) 16.10 g (0.05 モル) と 5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド 26.86 g (0.1 モル) を 1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合させたトリエチルアミン 10.12 g を系内が 35 以上にならないよう滴下した。滴下後 30 で 2 時間攪拌した。トリエチルアミン塩を濾過し、ろ液を水に投入させた。その後、析出した沈殿をろ過で集めた。この沈殿を真空乾燥機で乾燥させ、キノンジアジド化合物 (e) を得た。

【0141】

【化26】



30

【0142】

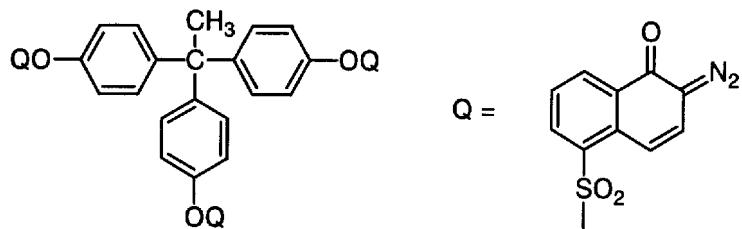
合成例 6 キノンジアジド化合物 (f) の合成

40

乾燥窒素気流下、TriisP-HAP (商品名、本州化学工業(株)製)、15.31 g (0.05 モル) と 5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド 40.28 g (0.15 モル) を 1,4-ジオキサン 450 g に溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン 50 g と混合させたトリエチルアミン 15.18 g を用い、合成例 5 と同様にしてキノンジアジド化合物 (f) を得た。

【0143】

【化27】



キノンジアジド化合物(f)

10

【0144】

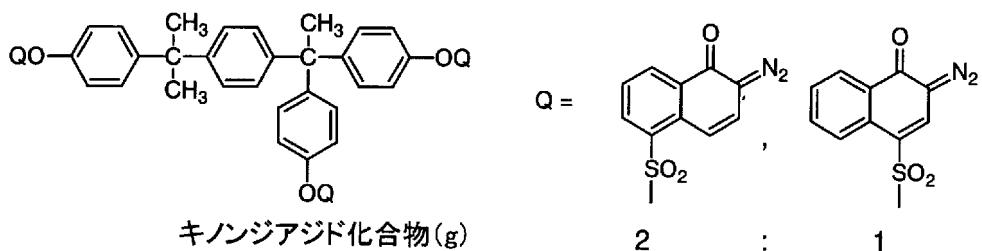
合成例7 キノンジアジド化合物(g)の合成

乾燥窒素気流下、TriisP-PA（商品名、本州化学工業（株）製）、21.22g（0.05モル）と5-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド26.86g（0.10モル）、4-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド13.43g（0.05モル）を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン12.65gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(g)を得た。

【0145】

【化28】

20



キノンジアジド化合物(g)

【0146】

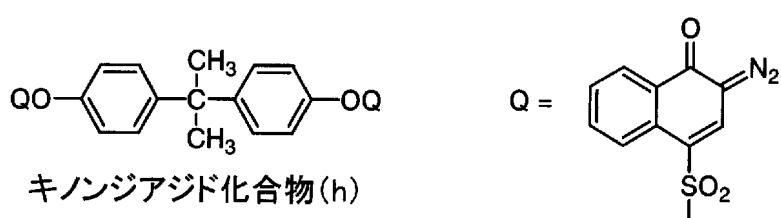
30

合成例8 キノンジアジド化合物(h)の合成

乾燥窒素気流下、11.41g（0.05モル）のビスフェノールAと4-ナフトキノンジアジドスルホニル酸クロリド26.86g（0.1モル）を1,4-ジオキサン450gに溶解させ、室温にした。ここに、1,4-ジオキサン50gと混合させたトリエチルアミン10.12gを用い、合成例5と同様にしてキノンジアジド化合物(h)を得た。

【0147】

【化29】



キノンジアジド化合物(h)

40

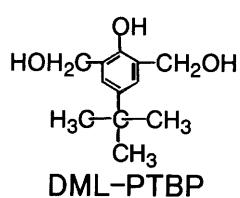
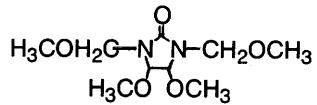
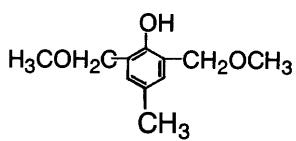
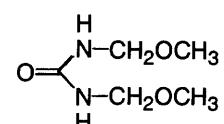
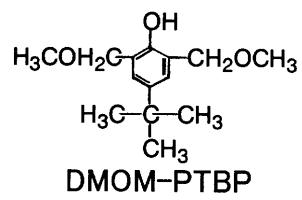
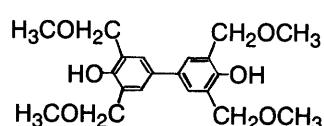
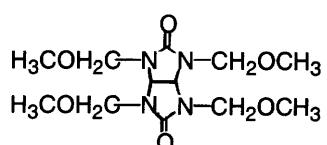
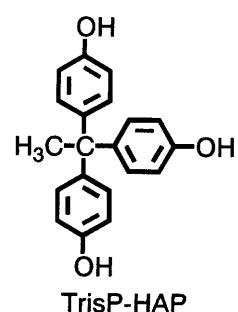
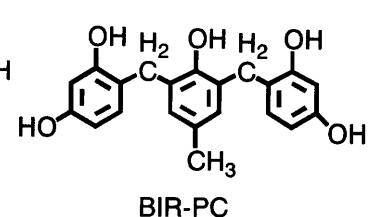
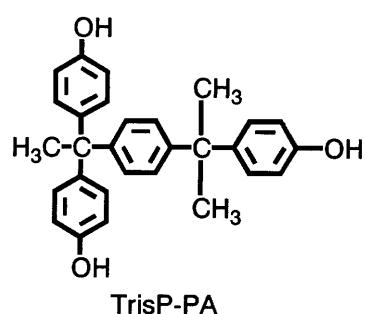
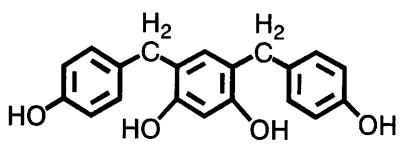
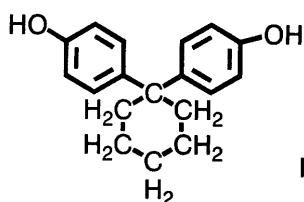
【0148】

各実施例、比較例に使用したフェノール性水酸基を有する化合物、光酸発生剤、熱架橋性化合物を下記に示した。

50

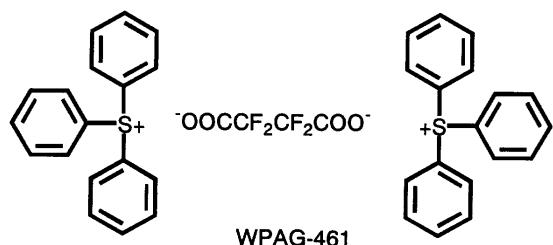
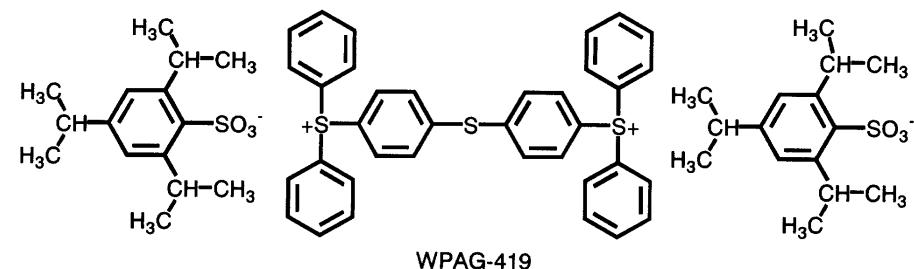
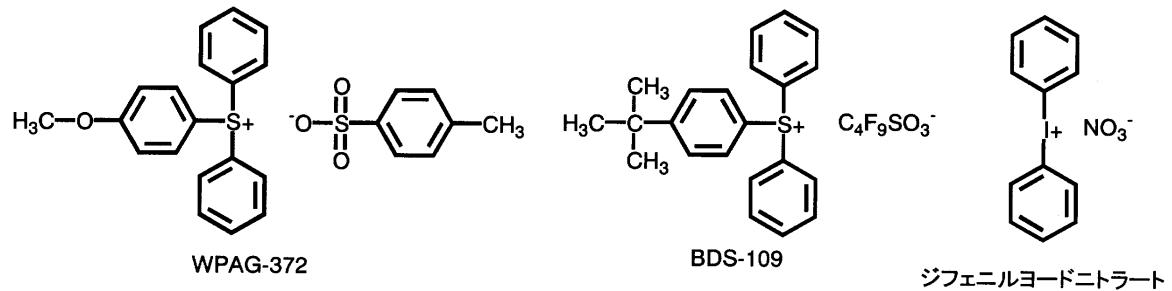
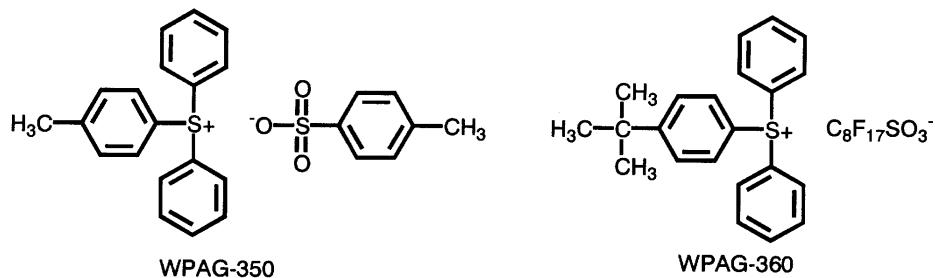
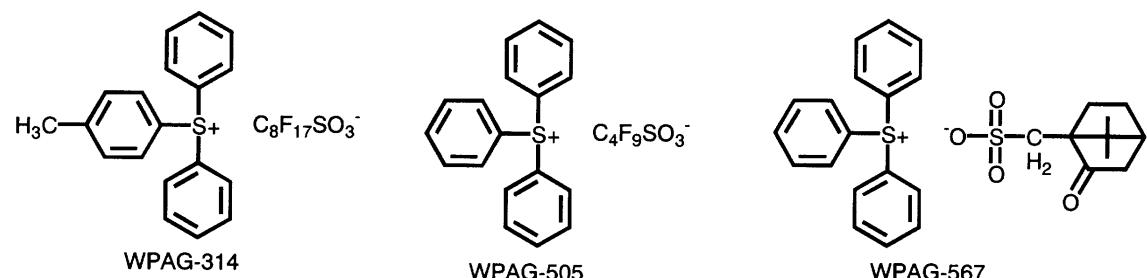
【 0 1 4 9 】

【 化 3 0 】



【 0 1 5 0 】

【化31】



【0151】

実施例1

乾燥窒素気流下、4,4'-ジアミノフェニルエーテル5.01g(0.025モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24g(0.005モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシ基含有酸無水物(a)21.4g(0.03モル)をNMP14gとともに加えて、20で1時間反応させ、次いで50で4時間反応させた。その後、N,N-ジメチルホルムアミドジメチルアセタール7.14g(0.06モル)をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50で3時間攪拌し、ポリマー溶液Aを得た。

【0152】

得られたポリマー溶液A40gに合成例5で得られたキノンジアジド化合物(e)2g、W P A G - 3 1 4(商品名、和光純薬工業(株)製)0.01g、熱架橋性化合物としてニカラックMX-270(商品名、(株)三和ケミカル製)1.2g、密着改良成分としてビニルトリメトキシシラン0.1gを加えて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスAを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0153】

実施例2

乾燥窒素気流下、合成例2で得られたヒドロキシル基含有ジアミン(b)15.1g(0.025モル)をN-メチル-2-ピロリドン(NMP)50gに溶解させた。ここに合成例1で得られたヒドロキシ基含有酸無水物(a)17.5g(0.025モル)をピリジン30gとともに加えて、60で6時間反応させた。反応終了後、溶液を水2Lに投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を80の真空乾燥機で20時間乾燥しポリマーBを得た。

【0154】

このようにして得たポリマーBの固体10gを計り、合成例6で得られたキノンジアジド化合物(f)2g、W P A G - 5 0 5(商品名、和光純薬工業(株)製)0.1g、熱架橋性化合物T M O M - B P(商品名、本州化学工業(株)製)2g、B i s - Z(商品名、本州化学工業(株)製)1.5g、m-アミノフェニルトリメトキシシラン0.2gとをG B L 3 0 gに溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスBを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0155】

実施例3

乾燥窒素気流下、合成例3で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物(c)17g(0.045モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン1.24g(0.005モル)をNMP50gに溶解させた。ここに3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸無水物(ODPA)12.4g(0.04モル)をNMP21gとともに加えて、20で1時間反応させ、次いで50で2時間反応させた。ここに無水マレイン酸0.98g(0.01モル)を加え、50で2時間攪拌後、N,N-ジメチルホルムアミドジエチルアセタール14.7g(0.1モル)をNMP5gで希釈した溶液を10分かけて滴下した。滴下後、50で3時間攪拌し、ポリマー溶液Cを得た。

【0156】

得られたポリマー溶液C30gに合成例7で得られたキノンジアジド化合物(g)1.6g、W P A G - 5 6 7(商品名、和光純薬工業(株)製)0.05g、熱架橋性化合物D M O M - P T B P(商品名、本州化学工業(株)製)1g、p-アミノフェニルトリメトキシシラン0.5gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスCを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0157】

10

20

30

40

50

実施例 4

乾燥室素気流下、合成例 4 で得られたヒドロキシル基含有ジアミン化合物 (d) 6.08 g (0.025 モル) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 4.51 g (0.0225 モル) と 1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 0.62 g (0.0025 モル) を NMP 70 g に溶解させた。ヒドロキシル基含有酸無水物 (a) 24.99 g (0.035 モル)、3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物 4.41 g (0.015 モル) を室温で NMP 25 g とともに加え、そのまま室温で 1 時間、その後 50 度で 2 時間攪拌した。ついで、グリジルメチルエーテル 17.6 g (0.2 モル) を NMP 10 g で希釈した溶液を加え、70 度で 6 時間攪拌し、ポリマー溶液 D を得た。

10

【0158】

このポリマー溶液 D 40 g に合成例 8 で得られたキノンジアジド化合物 (h) 2.5 g、W P A G - 350 (商品名、和光純薬工業(株)製) 0.2 g、熱架橋性化合物ニカラック MX - 290 (商品名、(株)三和ケミカル製) 1.5 g、m-アセチルアミノフェニルトリメトキシラン 0.5 g を溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス D を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0159】

実施例 5

乾燥室素気流下、ヒドロキシル基含有ジアミン (b) 13.60 g (0.018 モル)、1,3-ビス(3-アミノプロピル)テトラメチルジシロキサン 0.50 g (0.002 モル) を NMP 50 g に溶解させた。ここにヒドロキシ基含有酸無水物 (a) 17.86 g (0.025 モル) をピリジン 30 g とともに加えて、60 度で 2 時間反応させた。次に末端封止剤として 4-エチニルアニリン 0.59 g (0.005 モル) を加えさらに 60 度で 2 時間反応させた。反応終了後、溶液を水 2 L に投入して、ポリマー固体の沈殿をろ過で集めた。ポリマー固体を 80 度の真空乾燥機で 20 時間乾燥し、ポリマー E を得た。

20

【0160】

このようにして得たポリマー E の固体 10 g を計り、キノンジアジド化合物 (e) 2 g、W P A G - 360 (商品名、和光純薬工業(株)製) 0.01 g、熱架橋性化合物 D M O M - P C (商品名、本州化学工業(株)製) 2 g、T P P A (商品名、本州化学工業(株)製) 1.5 g、3,3'-ジアミノジフェニルテトラメトキシジシロキサン 0.5 g とを G B L 30 g に溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス E を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

30

【0161】

実施例 6

実施例 5 の末端封止剤の 4-エチニルアニリン 0.59 g を 3-アミノフェノール 0.54 g (0.005 モル) とした他は、実施例 5 と同様にしてポリマー F を得た。このようにして得たポリマー F の固体 10 g を計り、キノンジアジド化合物 (f) 2 g、W P A G - 372 (商品名、和光純薬工業(株)製) 0.005 g、熱架橋性化合物ニカラック MX - 280 (商品名、(株)三和ケミカル製) 2 g、B I R - P C (商品名、本州化学工業(株)製) 1.5 g、3,3'-ジアセチルアミノジフェニルテトラメトキシジシロキサン 0.5 g とを G B L 30 g に溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス F を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

40

【0162】

実施例 7

実施例 2 で得られたポリマー B の固体 10 g を計り、キノンジアジド化合物 (g) 2 g、W P A G - 314 (商品名、和光純薬工業(株)製) 0.01 g、熱架橋性化合物ニカ

50

ラック MX - 270 を 0.5 g、DMOM - PC を 1 g、ビニルトリエトキシシラン 0.5 g、3,3'-ジアセチルアミノジフェニルテトラメトキシジシロキサン 0.5 g とを GBL 30 g に溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス G を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0163】

実施例 8

実施例 3 で得られたポリマー溶液 C 30 g にキノンジアジド化合物 (g) 1.6 g、BDS - 109 (商品名、みどり化学(株)製) 0.01 g、WPAG - 567 (商品名、和光純薬工業(株)製) 0.01 g、熱架橋性化合物 DMOM - PTBP (商品名、本州化学工業(株)製) 1 g、m-アセチルアミノフェニルトリメトキシシラン 0.5 g を溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス H を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0164】

参考例 1

乾燥室素気流下、BAHF 18.3 g (0.05 モル) を NMP 50 g、グリシジルメチルエーテル 26.4 g (0.3 モル) に溶解させ、溶液の温度を -15 まで冷却した。ここにジフェニルエーテルジカルボン酸ジクロリド 14.7 g (0.050 モル) を GBL 25 g に溶解させた溶液を内部の温度が 0 を越えないように滴下した。滴下終了後、6 時間 -15 で攪拌を続けた。反応終了後、溶液を水 3 L に投入して白色の沈殿を集めた。この沈殿をろ過で集めて、水で 3 回洗浄した後、80 の真空乾燥機で 20 時間乾燥し、ポリマー G を得た。

【0165】

GBL 30 g に、得られたポリマー G の固体 10 g、キノンジアジド化合物 (f) 2 g、WPAG - 314 (商品名、和光純薬工業(株)製) 0.01 g、熱架橋性化合物 DMOM - PC (商品名、本州化学工業(株)製) 1 g、p-アミノフェニルトリメトキシシラン 0.5 g を溶解させて感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物のワニス I を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0166】

比較例 1

実施例 1 の WPAG - 314 とビニルトリメトキシシランを用いない他は実施例 1 と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス J を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0167】

比較例 2

実施例 2 の WPAG - 505 と m-アミノフェニルトリメトキシシランを用いない他は実施例 2 と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス K を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0168】

比較例 3

実施例 3 の WPAG - 567 を用いず、熱架橋性化合物 DMOM - PTBP の代わりに DML - PTBP (商品名、本州化学工業(株)製) を用いた他は実施例 3 と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス L を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0169】

比較例 4

乾燥室素気流下、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

10

20

30

40

50

24.82g(0.08モル)、n-ブチルアルコール11.86g(0.16モル)、トリエチルアミン0.4g(0.004モル)、NMP110gを仕込、室温で8時間攪拌し反応させて、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルのNMP溶液を得た。

【0170】

次いで、フラスコを0に冷却した後、塩化チオニル17.13g(0.144モル)を滴下して1時間反応させて、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液を得た。次いで、攪拌機、温度計を備えた0.5リットルのフラスコ中に、N-メチルピロリドン105gを仕込み、BAHF26.37g(0.072モル)を添加し、攪拌溶解した後、ピリジン22.78g(0.288モル)を添加し、温度を0~5に保ちながら、3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボン酸ジn-ブチルエステルジクロリドの溶液を20分間で滴下した後、温度を30にして1時間攪拌を続けた。溶液を3リットルの水に投入し、析出物を回収、洗浄した後、ポリマー固体を80の真空乾燥機で20時間乾燥し、ポリマーHを得た。

【0171】

NMP30gに、得られたポリマーHの固体10g、キノンジアジド化合物(g)2g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.10g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂のエピコート828(商品名、ジャパンエポキシレジン(株)製)1gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスMを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0172】

比較例5

NMP30gに、比較例4で得られたポリマーHの固体10g、キノンジアジド化合物(h)2g、ジフェニルヨードニウムニトラート0.10g、ジメチロール尿素0.50gを溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスNを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0173】

比較例6

比較例5のジメチロール尿素の代わりに1,4-ビス(メトキシフェノキシ)ベンゼンとした他は、比較例5と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスOを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0174】

比較例7

比較例4のエピコート828を用いない他は、比較例4と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスPを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0175】

比較例8

乾燥室素気流下、ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物32.2g(0.1モル)とNMP200gとp-ヒドロキシベンジルアルコール26.06g(0.21モル)を加えて攪拌し、続けてトリエチルアミン21.2g(0.21モル)を30分間で滴下した。この状態で3時間放置し、反応終了後に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル20.02g(0.1モル)を加えて30分間攪拌し溶解させた。次に、ジフェニル(2,3-ジヒドロ-2-チオキソ-3-ベンゾオキサゾール)ホスホナート0.21モルを5回に分けて添加し、その状態で5時間縮合反応させた。得られたスラリー状の混合物を大量的メタノール中に投入して洗浄し、ポリマー固体を80の真空乾燥機で20時間乾燥し、一般式(1)のp+q=0であるポリマーIを得た。

【0176】

10

20

30

40

50

NMP 30 g に、得られたポリマー I の固体 10 g 、キノンジアジド化合物 (g) 2 g 、トリエチレングリコールジビニルエーテル 5 g を溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス Q を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0177】

比較例 9

乾燥窒素気流下、1,4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン 3.44 g (0.0117 モル)、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 9.42 g (0.0470 モル) および NMP 140 g を入れ、徐々に攪拌させて完全に溶かした後、室温で維持しながらピロメリット酸二無水物 1.24 g (0.0056 モル) および ODP A 15.92 g (0.0513 モル) を徐々に添加して攪拌させた。2 時間攪拌後、5-ノルボルネン-2,3-ジカルボン酸無水物 0.49 g (0.0029 モル) を徐々に添加して、室温で 16 時間攪拌させた。その後、溶液の温度を -25 で維持させながら、NMP 50 g を添加して前記混合溶液の濃度を薄くし、続けて室温を保持しながらトリエチルアミン 7.26 g (0.0717 モル) を NMP 30 g に希釈させて徐々に添加しながら攪拌させた。さらにクロロメチルエチルエーテル 7.18 g (0.0759 モル) を NMP 30 g に希釈させて徐々に添加した。2 時間攪拌させた後、低温を維持しながら濾過してトリエチルアンモニウムクロライド塩を除去し、その濾液をメタノール 1 L と蒸留水 2 L との混合液に徐々に注いで白色の微細な固体状に沈澱させた。濾過して約 5 L の蒸留水で洗浄し、80 の真空乾燥機で 20 時間乾燥し、一般式 (1) の $p + q = 0$ であるポリマー J を得た。

【0178】

NMP 30 g に、得られたポリマー J の固体 10 g 、キノンジアジド化合物 (h) 2 g 、W P A G - 314 (商品名、和光純薬工業(株)製) 0.01 g を溶解させて感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス R を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0179】

比較例 10

実施例 1 で合成したポリマー A のヒドロキシ基含有酸無水物 (a) の代わりに ODP A を用いた他は実施例 1 と同様にして、一般式 (1) の $p + q = 0$ であるポリマー溶液 K を得た。得られたポリマー溶液 K をポリマー溶液 C の代わりに用いた他は実施例 3 と同様にして感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス S を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0180】

実施例 9

実施例 1 の熱架橋性化合物ニカラック MX - 270 の代わりに熱架橋性化合物 D M O M - P T B P を用い、密着改良成分のビニルトリメトキシシランを除いた他は実施例 1 と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス T を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0181】

実施例 10

実施例 2 の W P A G - 505 と熱架橋性化合物 T M O M - B P の代わりに W P A G - 567 と熱架橋性化合物 D M O M - P C を用い、密着改良成分の m-アミノフェニルトリメトキシシランを除いた他は実施例 2 と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニス U を得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0182】

実施例 11

実施例 1 の W P A G - 314 の代わりに W P A G - 315 を用いた他は実施例 1 と同様

10

20

30

40

50

を行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスVを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0183】

実施例12

実施例2のW P A G - 5 0 5 と熱架橋性化合物T M O M - B P の代わりにW P A G - 4 1 9 と熱架橋性化合物ニカラックM X - 2 8 0 を用いた他は実施例2と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスWを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0184】

実施例13

10

実施例4のW P A G - 3 5 0 の代わりにW P A G - 4 6 1 を用いた他は実施例4と同様に行い、感光性ポリイミド前駆体組成物のワニスXを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0185】

参考例2

参考例1のW P A G - 3 1 4 の代わりにW P A G - 4 2 2 を用いた他は参考例1と同様に行い、感光性ポリベンゾオキサゾール前駆体組成物のワニスYを得た。得られたワニスを用いて前記のように、パターン加工性評価、露光後放置安定性評価、基板との密着性評価を行った。

【0186】

20

実施例1～13、参考例1～2、比較例1～10のワニス組成については以下の表1に、評価結果については以下の表2に示した。

【0187】

【表1】

試験番号	樹脂名	ポリマー	光酸発生剤	成分(c)	成分(d)	溶解調整剤
実施例1	A	A	キノシジアジド(e)	WPAG-314	ニカラックMX-270	ビニルトリメチキシラジン
実施例2	B	B	キノシジアジド(f)	WPAG-505	TMOM-BP	m-アミニフェニルトリメチキシラジン
実施例3	C	C	キノシジアジド(g)	WPAG-567	DMOM-PTBP	p-アミニフェニルトリメチキシラジン
実施例4	D	D	キノシジアジド(h)	WPAG-350	ニカラックMX-290	m-アセチルアミノフェニルトリメチキシラジン
実施例5	E	E	キノシジアジド(e)	WPAG-360	DMOM-PC	3,3'-ジアミジフェニルトリメチキシラジオキサン
実施例6	F	F	キノシジアジド(f)	WPAG-372	ニカラックMX-280	3,3'-ジアセチルアミノジフェニルテトラメチキシラジオキサン
実施例7	G	B	キノシジアジド(g)	WPAG-314	ニカラックMX-270	ビニルトリエトキシラジン
実施例8	H	C	キノシジアジド(g)	BDS-109 WPAG-567	DMOM-PTBP	3,3'-ジアセチルアミノジフェニルテトラメチキシラジオキサン
参考例1	I	G	キノシジアジド(f)	WPAG-314	DMOM-PC	m-アセチルアミノフェニルトリメチキシラジン
比較例1	J	A	キノシジアジド(e)		DMOM-PC	p-アミニフェニルトリメチキシラジン
比較例2	K	B	キノシジアジド(f)		DMOM-PC	ニカラックMX-270
比較例3	L	C	キノシジアジド(g)		DMOM-PC	ニカラックMX-270
比較例4	M	H	キノシジアジド(g)	”エピコート”828	TMOM-BP	”エピコート”828
比較例5	N	H	キノシジアジド(h)	”エピコート”828	DML-PTBP	p-アミニフェニルトリメチキシラジン
比較例6	O	H	キノシジアジド(h)	”エピコート”828	”エピコート”828	”エピコート”828
比較例7	P	H	キノシジアジド(g)	”エピコート”828	”エピコート”828	”エピコート”828
比較例8	Q	I	キノシジアジド(g)	”エピコート”828	”エピコート”828	”エピコート”828
比較例9	R	J	キノシジアジド(h)	WPAG-314	”エピコート”828	”エピコート”828
比較例10	S	K	キノシジアジド(g)	WPAG-567	DMOM-PTBP	p-アミニフェニルトリメチキシラジン
実施例9	T	A	キノシジアジド(e)	WPAG-314	ニカラックMX-270	”エピコート”828
実施例10	U	B	キノシジアジド(f)	WPAG-567	DMOM-PC	”エピコート”828
実施例11	V	A	キノシジアジド(e)	WPAG-315	ニカラックMX-270	”エピコート”828
実施例12	W	B	キノシジアジド(f)	WPAG-419	ニカラックMX-280	m-アミニフェニルトリメチキシラジン
実施例13	X	D	キノシジアジド(h)	WPAG-461	ニカラックMX-290	m-アセチルアミノフェニルトリメチキシラジン
参考例2	Y	G	キノシジアジド(f)	WPAG-422	DMOM-PC	p-アミニフェニルトリメチキシラジン

【表2】

	ワニス	ノバーン加工性			露光後放置安定性(露光48h後)			基板との密着性	
		感度(msec)	解像度(μm)	収縮率(%)	感度(msec)	解像度(μm)	PCT0h後	PCT100h後	
実施例1	A	550	5	23	550	6	0	0	0
実施例2	B	500	5	24	500	5	0	0	0
実施例3	C	450	4	24	500	4	0	0	0
実施例4	D	400	4	23	450	4	0	0	0
実施例5	E	550	3	22	550	3	0	0	0
実施例6	F	500	3	24	550	4	0	0	0
実施例7	G	400	5	21	450	5	0	0	0
実施例8	H	400	5	23	450	5	0	0	0
参考例1	I	600	5	23	650	5	0	6	6
比較例1	J	900	10	27	1300	20	0	0	63
比較例2	K	950	10	25	1400	20	0	0	92
比較例3	L	850	10	24	2000	20	0	0	10
比較例4	M	650	5	27	2000	15	0	0	30
比較例5	N	700	5	26	1700	15	0	0	46
比較例6	O	750	5	26	1300	10	0	0	100
比較例7	P	650	5	32	1300	15	0	0	32
比較例8	Q	ノバーンできず			ノバーンできず			0	66
比較例9	R	ノバーンできず			ノバーンできず			0	88
比較例10	S	ノバーンできず			ノバーンできず			0	4
実施例9	T	550	5	24	550	5	0	0	10
実施例10	U	500	5	22	500	5	0	0	14
実施例11	V	550	5	24	600	5	0	0	0
実施例12	W	550	5	23	600	5	0	0	0
実施例13	X	550	5	25	600	5	0	0	0
参考例2	Y	600	5	25	650	6	0	4	4

フロントページの続き

(56)参考文献 特開2001-312063(JP,A)
特開2001-312051(JP,A)
特開平07-168359(JP,A)
特開平06-201901(JP,A)
特開2002-328472(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

G 03 F 7 / 004 - 7 / 18