

ポリ(ヒドロキシイミド)を用いたアルカリ現像可能な  
ネガ型感光性ポリイミドの開発

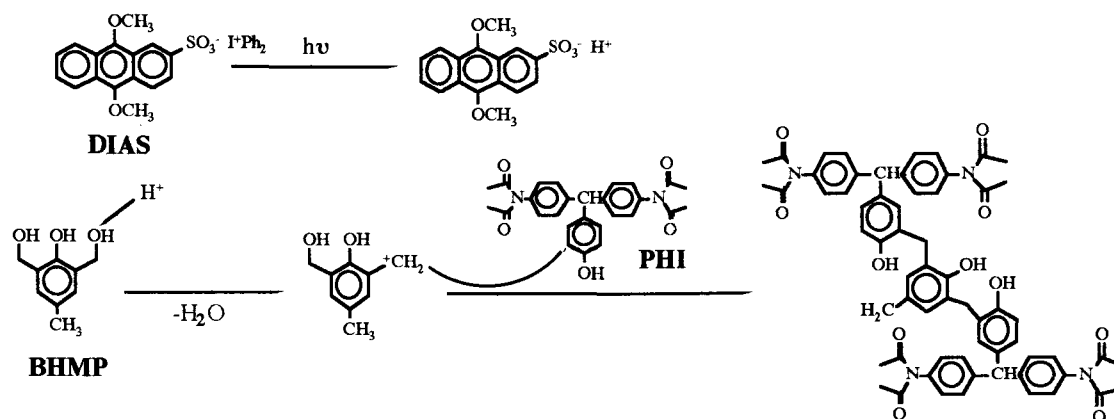
山形大工 ○中山 寛晴 上田 充

要旨

4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビス(フタル酸無水物) (6FDA)と4,4'-ジアミノ-4''-ヒドロキシトリフェニルメタン(DHTM)との開環重付加反応、脱水閉環反応によってポリ(ヒドロキシイミド) (PHI)を合成した。得られたPHIに多官能ベンジルアルコールと光酸発生剤を混合した三元系感光性ポリイミドについて検討を行い、アルカリ現像可能な高感度、高コントラストネガ型レジストととしての有用性を見出した。

1 緒言

ポリ(ヒドロキシイミド) (PHI)はアルカリ可溶性であるのに加え、微細加工用レジスト材料に用いられているポリ(4-ヒドロキシスチレン) 同様側鎖にフェノール基を有するため、フォトレジストに用いられている画像形成機構の導入が容易に行える利点がある。中でも、Frechetらが報告したポリ(4-ヒドロキシスチレン)に多官能ベンジルアルコールと光酸発生剤を混合した3元系レジストは多官能ベンジルアルコールが酸性条件下で脱水してベンジルカチオンを生成し、これがフェノール成分を求電子的に攻撃し、橋架けする興味深い系である<sup>(1)</sup>。そこで、本研究では、*p*-ヒドロキシフェニル基を有するPHIをマトリックスに2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール(BHMP)の酸触媒架橋反応を用いた新しいネガ型でアルカリ現像が可能な感光性ポリイミドの開発を目的とした(Scheme 1)。

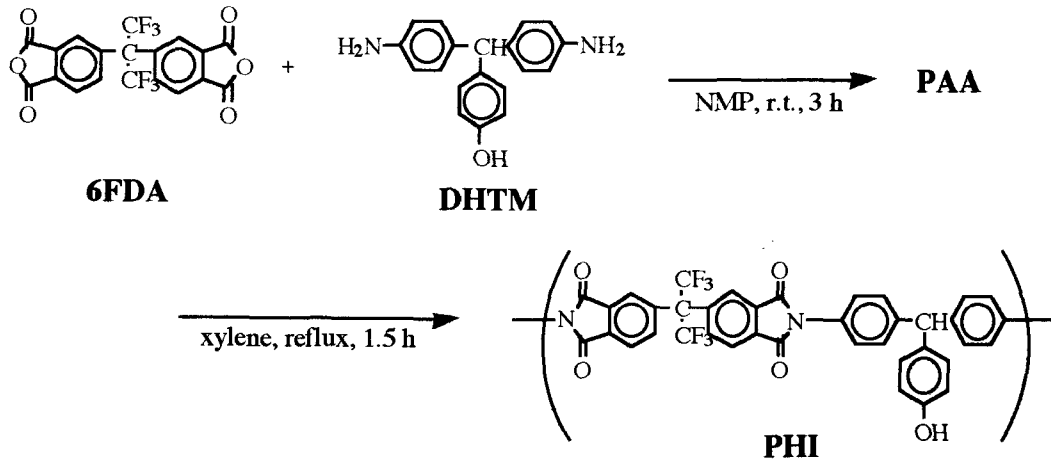


Scheme 1 Crosslinking process via electrophilic aromatic substitution

2 実験

2.1 ポリマー合成

酸二無水物モノマーとして4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビス(フタル酸無水物)(6FDA)とジアミンモノマーとして4,4'-ジアミノ-4''-ヒドロキシトリフェニルメタン(DHTM)との開環重付加反応によって、ポリアミック酸(PAA)を合成した。単離したPAAをキシレン中で共沸脱水することによって赤色粉末状のPHIを得た(Scheme2)。収率は73%であった。



## 2. 2 架橋剤、光酸発生剤の合成

架橋剤として用いたBHMPと光酸発生剤として用いたジフェニルヨードニウム 9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート(DIAS)は引用文献に従って合成した<sup>(2),(3)</sup>。

## 2. 3 感光特性評価

重量比PHI : BHMP : DIAS = 70 : 20 : 10のポリマーフィルムを2-メトキシエタノール溶液からスピンコーティングによってSi基板上に作製した。予備乾燥は80°C10分間行った。これにi-線フィルターを介して超高圧水銀灯による露光を行い、露光後加熱(PEB)後2.5%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液(TMAHaq)、40°Cで現像を行った。

## 3 結果と考察

### 3. 1 ポリマーのキャラクタリゼーション

得られたPHIの対数粘度は  $\eta_{inh} = 0.48$  dL/gで、GPC測定(PSt換算)から  $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ はそれぞれ61,000、104,000、分子量分布は1.7であることがわかった。このポリマーはNMP、DMAc、ジグライム、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート(PMA)、2-メトキシエタノール、シクロヘキサノンやアセトンに室温で溶解し、これらの溶媒を用いてポリマー溶液から容易に透明なフィルムが得られた。PHIの構造決定はIRスペクトル、ならびに元素分析により行った。

TG/DTA測定 (10°C/min)からPHIの10%重量減少温度は窒素中で490°C、空気中で480°Cであった。

### 3. 2 光特性

PHIの光吸収をUV-visibleスペクトルを用いて測定した(Figure1)。膜厚1 $\mu$ mのPHIフィルムの紫外線透過率は400 nm以上の波長域で95%以上、i線(365 nm)付近でも85%と高い

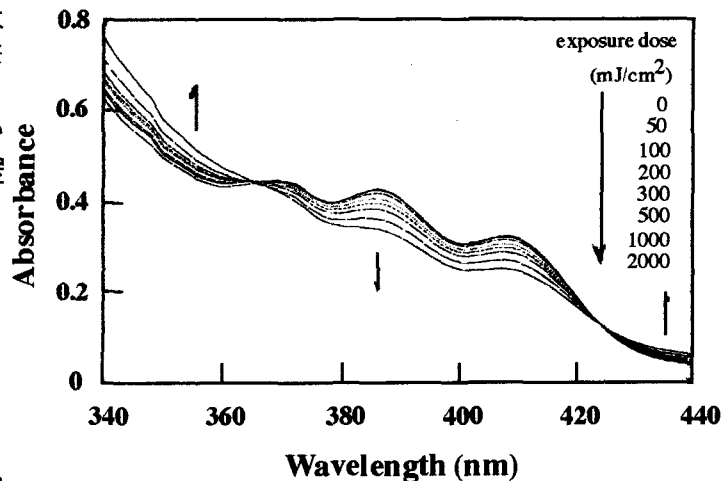


Figure 1 UV visible spectra of PHI film containing with BHMP and DIAS

透明性を示した。一方、光酸発生剤であるDIASは370, 390, 410 nmに3つピークを示し、PHIフィルム中でもi-線(365nm)照射によりピークの減少が確認された。

### 3. 3 溶解速度のPEB依存性

PHI (マトリックス) : BHMP (架橋剤) : PAG (光酸発生剤) = 70 : 20 : 10 (重量比) のフィルムに200 mJ/cm<sup>2</sup>照射後、PEB(120°C)、現像(2.5% TMAHaq, 40 °C, 100 sec)の順に行い、露光部と未露光部の溶解速度をプロットした(Figure 2)。その結果、PEB時間の経過に伴い露光部の溶解速度は著しく低下し、5分経過した時の溶解速度差が50倍と最も大きくなった。これはPEBにより酸が拡散し架橋反応を促進したためだと思われる。

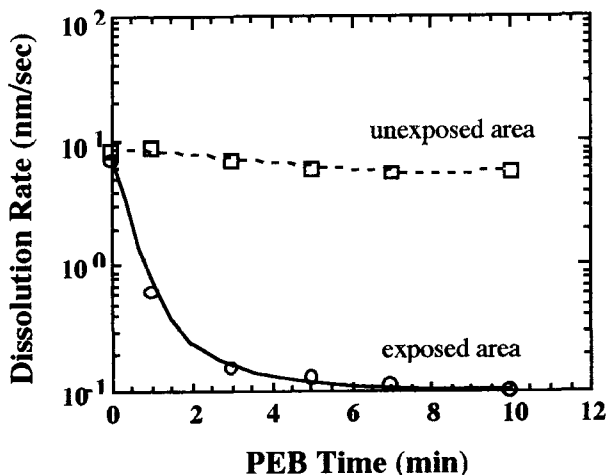


Figure 2 Relationship between dissolution rate and PEB time of PHI films containing BHMP and DIAS

### 3. 4 感度曲線

PHI : BHMP : PAG = 70 : 20 : 10 (重量比) のフィルム (膜厚2 μm) に紫外線を照射後、PEB (120°C、5分)、2.5%TMAHaqによる現像の順に行い、露光部及び現像前の膜厚を測定した。この結果を基に現像前のフィルム膜厚を1とした時の残膜率 (規格化膜厚) を計算しプロットした(Figure 3)。得られた感度曲線より感度及びγ値はそれぞれ70 mJ/cm<sup>2</sup>、3.8であることがわかった。Figure 4に200 mJ/cm<sup>2</sup>照射した時に得られたパターンの走査型電子顕微鏡(SEM)写真を示した。膜厚3 μmで解像度が8 μmの膜減り、膨潤のない良好なネガ型パターンであった。これらの結果からこの感光性ポリイミドは高感度、高コントラストを示すことがわかった。また、得られたパターンを350°Cで30分間熱処理しても著しい変形や膜減りは見られず高いコントラストのパターンが維持された。

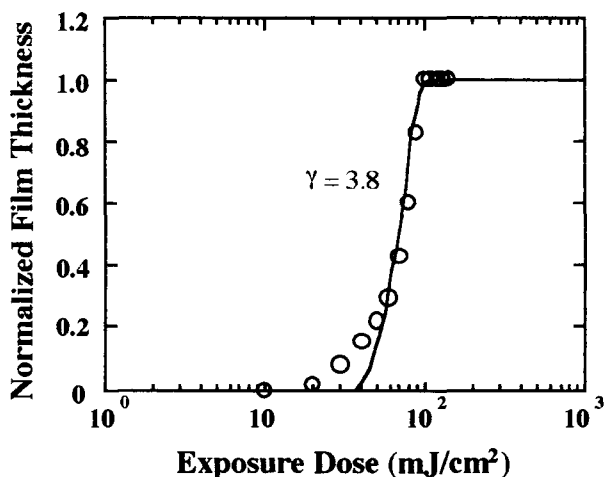


Figure 3 Sensitivity curve of PHI film containing with DIAS and BHMP (70:20:10)

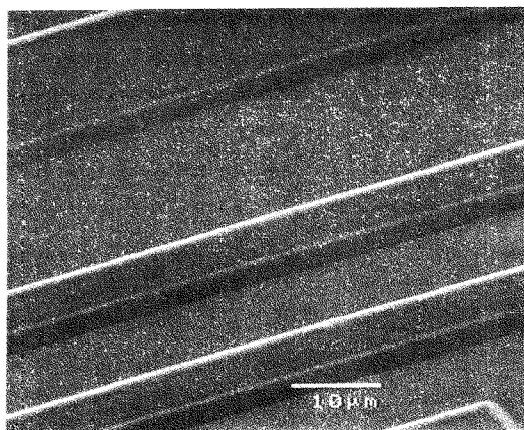


Figure 4 Scanning electron micrograph of negative pattern on PHI film

### 3. 5 画像形成機構の解明

画像形成機構を解明するためにBHMPに代えて単官能ベンジルアルコールである2,4-ジメチル-6-(ヒドロキシメチル)フェノール(DHP)を用いたモデル反応を行った。PHI : DHP : DIAS = 70 : 20 : 10の未露光フィルムと500 mJ/cm<sup>2</sup>照射後120 °Cで10分間PEBを行ったフィルムの<sup>1</sup>H-NMRスペクトルをDMSO-d<sub>6</sub>中で測定した。露光後のフィルムでは、未露光フィルムで見られたDHPのヒドロキシメチル基のヒドロキシのピーク a (δ 5.22) およびメチレンのプロトンに起因するピーク c (δ 4.53) は減少し、その他に新たにO-アルキル化ポリマーのピーク b (δ 4.97)、ジベンジルエーテルのピーク d (δ 4.47)、C-アルキル化ポリマーのピーク e (δ 3.77) が見られた (Scheme 3, Figure 6)。この結果から光照射によって生成した9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホン酸によって酸触媒反応が起こり、C-アルキル化もしくはO-アルキル化の形で架橋構造をとって画像が形成されたことが明らかとなった。

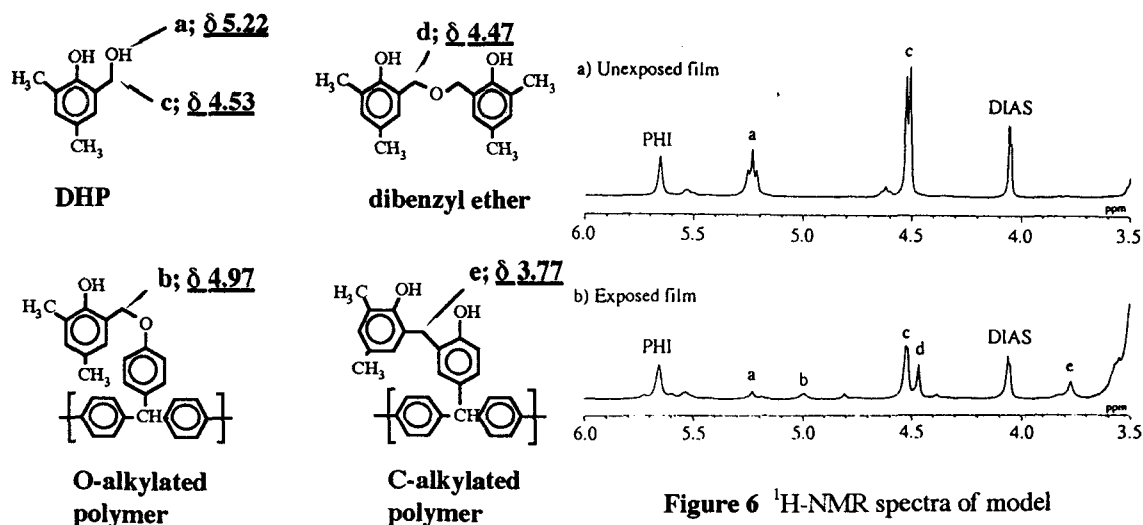


Figure 6 <sup>1</sup>H-NMR spectra of model study with DHP and DIAS

### 4 結論

パーフルオロアルキル基を有する酸無水物と

-ヒドロキシフェニル基を有するジアミンとの開環重付加反応、脱水閉環反応によってポリ(ヒドロキシイミド)(PHI)を合成した。得られたPHIは溶解性、膜形成性に優れ、そのフィルムは350 nm以上の波長の光に対して高い透過性を示し、マトリックスにPHI、架橋剤にBHMP、光酸発生剤にDIASを用いることにより高感度、高コントラストのネガ型感光性ポリイミドの開発に成功した。また、この系は加熱キュア後のパターンの膜減りや変形なども小さいことから新規の感光性ポリイミドの系として非常に有用であると思われる。

#### (Reference)

- (1) S. Ming Lee and Jean M. J. Frechet, *Macromolecules*, 27, 5160 (1994)
- (2) K. E. Konig, G. M. Lein, P. Stuckler, T. Kaneda and D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.*, 24, 1741 (1979)
- (3) K. Naitoh, T. Yamaoka and A. Umehara, *Chem. Lett.*, 1869 (1991)