

ポリアミック酸-ジアゾナフトキノン系からのアルカリ現像可能な

ポジ型感光性ポリイミドの開発

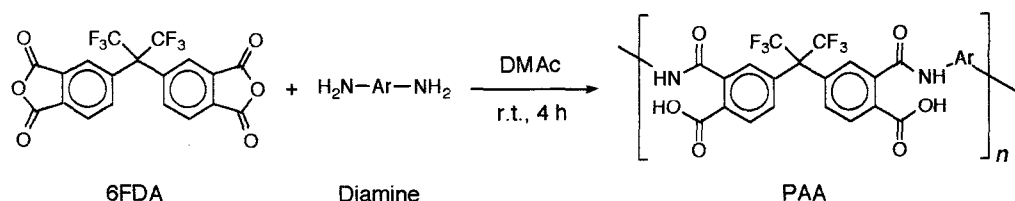
山形大工 岡崎 真喜, 中山 寛晴, 羽場 修, 上田 充

1. 緒言

近年、現像に有機溶媒を用いるネガ型感光性ポリイミドに代わって、マイクロリソグラフィ用フォトレジストと同様に、希薄なアルカリ水溶液で現像可能なポジ型感光性ポリイミド(PSPI)が、注目されている。これまでにポジ型感光性ポリイミドとして報告されているものの多くは、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸(PAA)のカルボキシル基をエステルへと誘導し、光反応により露光部をポリアミド酸へと変換させるという機構により感光性を付与しているが、工程が煩雑であるうえに、脱離基の分子量が大きいと最終膜厚の現象が大きいという欠点を有している。1) PAAは各種有機溶媒に可溶で、加工性に優れており、またアルカリ水溶液に可溶であることから、PAAをマトリックスとして、溶解抑制剤との組み合わせにより感光性ポリイミド材料の開発ができればより工程が短縮できる。しかしPAAをマトリックスとして用いた感光性ポリイミドは、PAAのアルカリ水溶液に対する溶解性が大きすぎるためジアゾナフトキノン(DNQ)などの溶解抑制剤を用いても画像形成することが困難である。そこで、DNQの存在下ブリアークによってPAAを部分イミド化させたり、露光後加熱によりアルカリ溶解性を下げる方法が報告されている。2)本研究では、PAAの疎水性を高めることによって、部分イミド化などの処理なしに適度なアルカリ可溶性を持つPAAと溶解抑制剤である2,3,4-トリス(1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-5-スルフォキシ)ベンゾフェノン(D5SB)の組み合わせにより、アルカリ現像可能なポジ型感光性ポリイミドを開発することを目的とした。

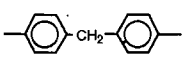
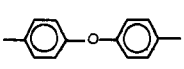
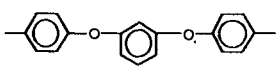
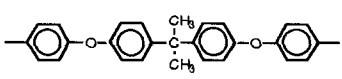
2. ポリマー合成

ポリアミド酸のジカルボン酸成分としては、透明性に優れ、また低誘電率のポリイミドを与える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)を用いた。ジアミン成分としては疎水性の異なる4,4'-メチレンジアニリン(MDA)、4,4'-オキシジアニリン(ODA)、1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン(TPE-R)および2,2-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP)の4種を用いた。ポリアミド酸PAA-1~4を、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)と相当するジアミンとの開環重付加反応により合成した。重合は両成分をDMAc中室温で4時間攪拌することにより行った。いずれの重合も定量的に進行し、生成したポリアミド酸の対数粘度は0.26~0.50 dL・g⁻¹であった(Table 1)。いずれのポリマーのIRスペクトルにおいてもカルボキシル基のC=Oによる吸収が1720 cm⁻¹にみられ、目的のポリアミド酸であることを確認した。PAA-1~4のフィルム、および20 wt%のD5SBを混合したフィルムの0.1 wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に対する溶解性を検討した。その結果、PAA-1およびPAA-2はTMAH水溶液に対して高い溶解性を示したが、D5SBを添加しても溶解性は変わらず抑制効果が見られなかった。ジアミン成分の疎水性を増したPAA-3は、TMAH水溶液に可溶であるが、D5SBの添加により溶解性の低下が見られた。さらにジアミン成分が疎水性となるPAA-4では、D5SBを添加せずともTMAH水溶液には溶解せず膨潤するのみであった。また、感光性ポリイミドに要求される耐熱性を調べるため、PAA-3から合成したポリイミドの熱分析を



Scheme 1

Table 1. Syntheses and Evaluation of Solubilities of PAA1-4 in TMAH aq.

Polymer	Ar	η_{inh}^a (dL/g)	Solubility ^b	
			film(1) ^c	film(2) ^c
PAA-1	 MDA	0.33	S	S
PAA-2	 ODA	0.32	S	S
PAA-3	 TPE-R	0.50	S	IS
PAA-4	 BAPP	0.26	SW	IS

(a) Measured at concentration of 0.5 g/dL at 30 °C in NMP.

(b) To 0.1 % TMAH aq., S; soluble, SW; swelling, IS; insoluble.

(c) Film(1); PAA only, film(2); containing 20 wt% of D5SB.

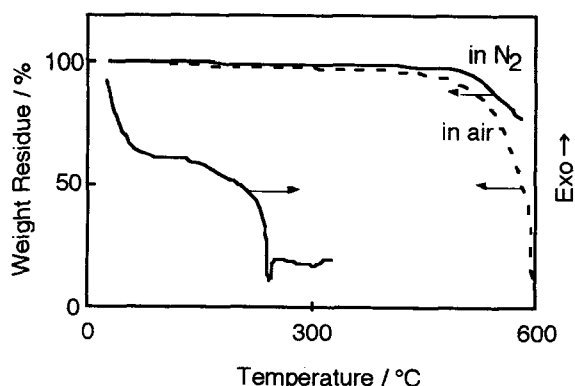


Figure 1. TG and DSC curves of polyimide (6FDA/TPE-R)

行った (Figure 1)。10% 重量減少温度は、窒素中 520 °C、空气中 510 °C であった。また、ガラス転移温度 (T_g) は、240 °C であり、いずれもよい熱的性質を示した。これらの知見から、PAA-3 は TMAH 水溶液に対して高い溶解性を有するが、溶解抑制剤による溶解抑制効果が大きく、さらに極めて高い熱安定性を有するポリイミドへ誘導することが可能であるとわかった。従って、PAA-3 はポジ型感光性ポリイミドとしての利用に非常に適していると判断し、マトリックスポリマーに選択した。

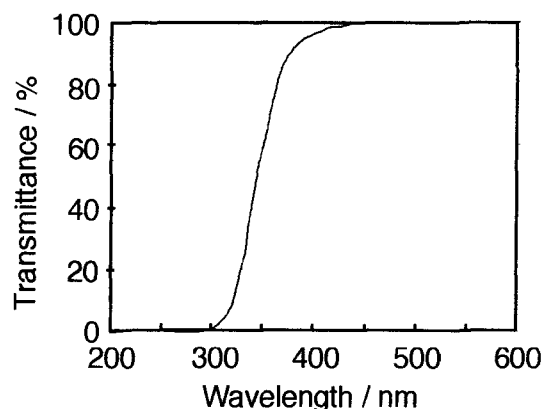


Figure 2. UV spectrum of PAA-3 film (thickness 3 μ m).

3. 感光性ポリマーとしての評価

次に、PAA-3 でパターン形成を行うにあたって露光条件を決定するために、PAA-3 フィルムの光特性評価を行った。まず、露光波長の検討を行うため、石英セル上にキャストした PAA-3 フィルムの UV スペクトルを測定した (Figure 2)。PAA-3 フィルムは 350 nm 以上の波長領域で優れた透明性を示し、i-線 (365 nm) 付近でも 80% 以上の透過率を有するため、i-線露光が可能であることがわかった。次に、露光量を決定するため、20 wt% の D5SB を混合した PAA-3 フィルムに i-線を照射し、その UV スペクトルを測定することにより D5SB の光分解について検討した (Figure

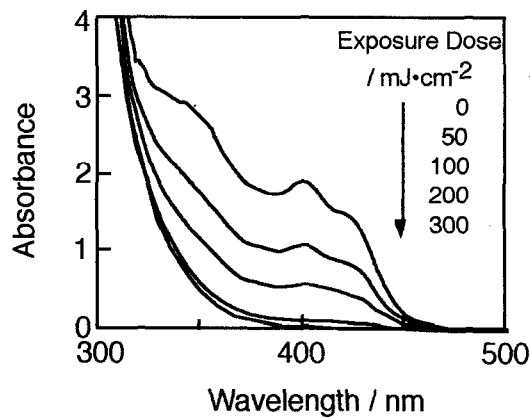


Figure 3. UV spectrum of PAA-3 film containing 20 wt % of D5SB.

3)。未露光時には 320 - 460 nm の広い範囲に D5SB による吸収が見られた。この吸収は i 線の照射量に応じて徐々に減少し、300 mJ·cm⁻² で完全に消失した。従って、300 mJ·cm⁻² 以上の i 線照射により完全に D5SB が光分解されることがわかった。

次に、プリバーク温度を決定するため、フィルムの溶解速度に対するプリバーク温度の影響について調べた。PAA-3 (20 wt% D5SB) フィルムを 400 mJ·cm⁻² の i 線によって露光し、各温度でプリバークを 10 分間行った後、0.1 % TMAH aq. に対する溶解速度を測定した (Figure 4)。プリバーク温度が 90 °C 以下では露光部の溶解速度はほぼ一定であったが、100 °C 以上になると溶解速度が減少し始め、120 °C では 1/10 以下になった。この理由としては PAA-3 の部分イミド化あるいは D5SB の熱分解が考えられる。イミド化の有無を確認するため、80 °C ~ 120 °C でプリバーク後の IR スペクトル測定を行った (Figure 5)。プリバーク温度が 100 °C までは 1781 cm⁻¹ のイミドのカルボニル基によるピークは観察されなかったが、110 及び 120 °C では若干のイミド化がみられた。2113 cm⁻¹ の D5SB によるピークはほとんど変化がなかった。したがって、プリバーク温度 120 °C での溶解速度の低下は部分イミド化によるものであったが、100 °C まではイミド化が起きていないことがわかった。一方、未露光部は現像液に対して不溶であった (Figure 4)。

以上の知見よりプリバーク条件としては 100 °C、10 分が最適であると判断し、Table 2 に示す条件で調整したポリマー溶液から求めた感度曲線を Figure 6 に

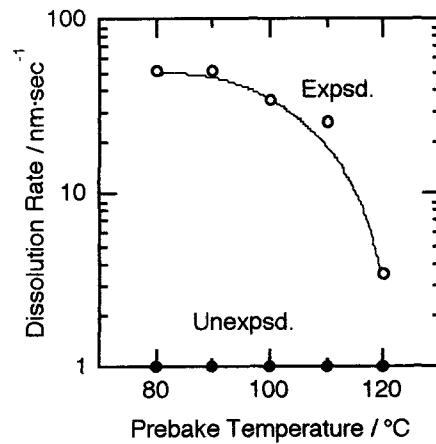


Figure 4. Relationship between prebake temperature and dissolution rate of the PAA-3 film containing 20 wt% of D5SB to 0.1 % TMAH aq. (○: exposed area, ●: unexposed area).

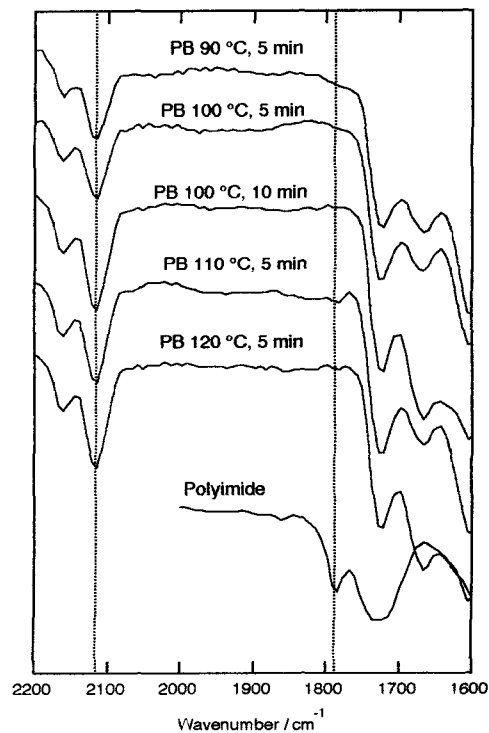


Figure 5. IR spectra of PAA-3 films after prebake at various temperature.

Table 2. Processing condition in lithographic evaluation of PAA

PAA	6FDA/TPE-R
Photosensitizer	D5SB (5-sulfonate), 20 wt%
Coating solvent	Bis(2-methoxyethyl) ether, 20 wt%
Prebake	100 °C, 10 min
Exposure	i-line (365 nm)
Developer	0.1 % TMAH aq., r.t.

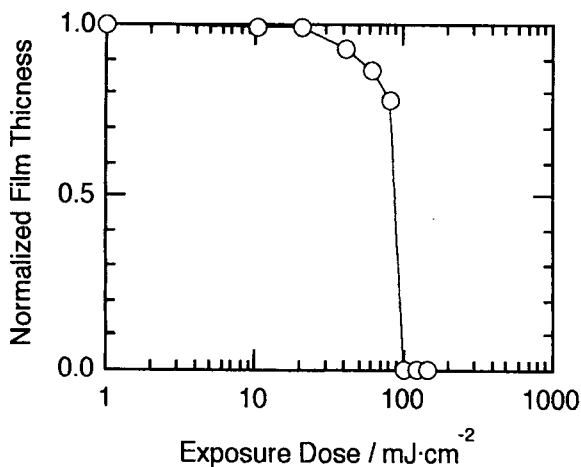


Figure 6. Photosensitive curve for PSPI film

示す。この結果、感度は $100 \text{ mJ} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 γ 値は 7.1 であり、高感度、高解像度であることがわかった。同じ条件でポリマーフィルムを作成してパターンニングを行ったところ、Figure 7 に示すように膜厚 $3 \mu\text{m}$ で解像度 $10 \mu\text{m}$ の良好なパターンが得られた。

画像形成膜の熱安定性を評価するために、加熱キュア前後の熱重量分析を行った (Figure 8)。イミド化前のフィルムでは 100°C 以上で D5SB の分解による重量減少が観測され、さらに 300°C 以上でイミド化に伴う水の放出が見られたが、それ以外の分解は見られず、D5SB の混入による熱安定性の低下は見られなかった。イミド化条件を 300°C 、1 時間としてイミド化を行ったイミド化フィルムの TG 曲線は Figure 1 に示したものとほぼ一致しており、高い熱安定性を有する画像形成膜を生成することができることがわかった。得られた画像形成膜のイミド化を 200°C 、24 時間で行ったがイミド化に伴うパターンの流れは見られなかった。

4. 結論

フッ素含有酸二無水物 (6FDA) とジアミン (TPE-R) から合成された PAA は、溶解性に優れ、希薄なアルカリ現像液に対しても適度な溶解性を持つことがわかった。また、相当するポリマーは、 350 nm 以上の波長領域で優れた透明性と高い熱安定性を示した。この PAA に溶解抑制剤として D5SB を混合したフィルムは、*i*-線照射、アルカリ現像によって高感度で、良好なポジ型パターンを与えた。この結果から、各種酸二無水物とジアミンの組み合わせで、PAA の疎水性をコントロールすることにより、適度なアルカリ溶解性を有する PAA が得られることが分かった。この方法

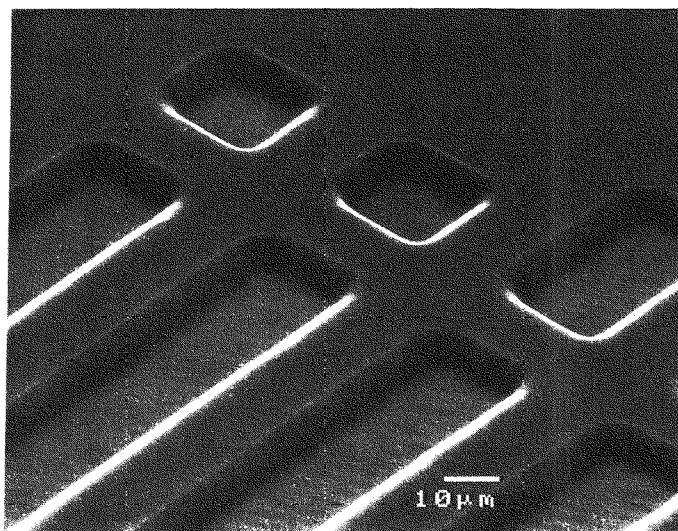


Figure 7. Scanning electron micrographs of line and space patterns on PAA-3 films containing 20 wt% of D5SB

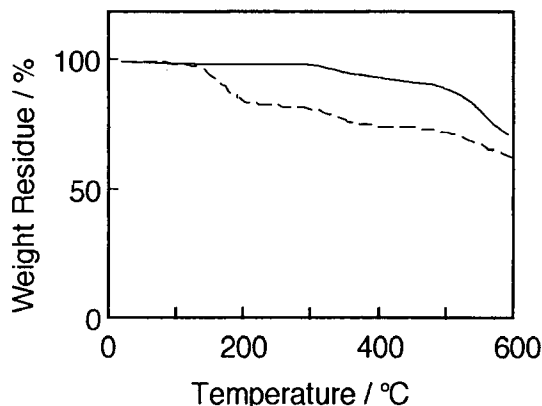


Figure 8. TG curves of polyimide films from PAA-3 after cured at 300°C for 1 h (solid line) and after development (broken line)

により、アルカリ現像ができる PAA が更に多く開発されることが期待される。

- 1) (a) S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando and A. Fukami, *J. Appl. Sci.*, **33**, 1763 (1987), (b) S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando and A. Fukami, *J. Macromol. Sci.*, **A24**, 1407 (1987), (c) H. Fuji-i, T. Omote and S. Hayashi, *Polym. Prepr. Jpn.*, **42**, 2685 (1993), (d) H. Fuji-i, T. Omote and S. Hayashi, *Polym. Prepr. Jpn.*, **42**, 2688 (1993), (e) R. Hayase, N. Kihara, N. Oyasato, S. Matake and M. Oba, *J. Appl. Polymer. Sci.*, **51**, 1971 (1994).
- 2) T. Omote and T. Yamaoka, *Polym. Engr. Sci.*, **32**, 1634 (1992), (b) W. H. Moreau *et al.*, *US. Patent*, **4,880,722** (1989).