

アルカリ現像ポジ型感光性ポリイミド

日立製作所 日立研究所 三輪崇夫、岡部義昭、前川康成、上野巧、
G.ラメスラングラデー

〒319-1292茨城県日立市おおみか町7-1-1
TEL:0294-52-5111,FAX:0294-52-7641
E-mail:takaom@hrl.hitachi.co.jp

緒言

液状ポリイミドの最大の用途は、半導体の表面を保護するバッファークोट膜である。従来は、非感光性ポリイミドを使用してきたが、パターン形成のために、マスクとしてフォトレジストを使用する必要があった。

ポリイミドを感光化することによってフォトレジスト工程が不要となりバッファークोट膜形成工程を1/2から1/3に短縮できる。そのため、広範な研究がなされ有機溶剤現像ネガ型については既に多くが実用化されている。

しかし、半導体製造で用いられているフォトレジストはポジ型であり現像液も2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド(TMAH)水溶液である。有機溶剤現像ネガ型では、現像液及びトーン共に互換性がないことがこの分野での普及を妨げている。さらに近年は、環境問題の顕在化に対応して廃液処理が容易なアルカリ現像に対する要求が高まっている。アルカリ現像ポジ型感光性ポリイミドについては既にいくつかの報告があるが必ずしも工業生産への適用を考えたものではない。そこで、半導体バッファークोट膜への適用を念頭にアルカリ現像ポジ型の開発を行った。

仕様

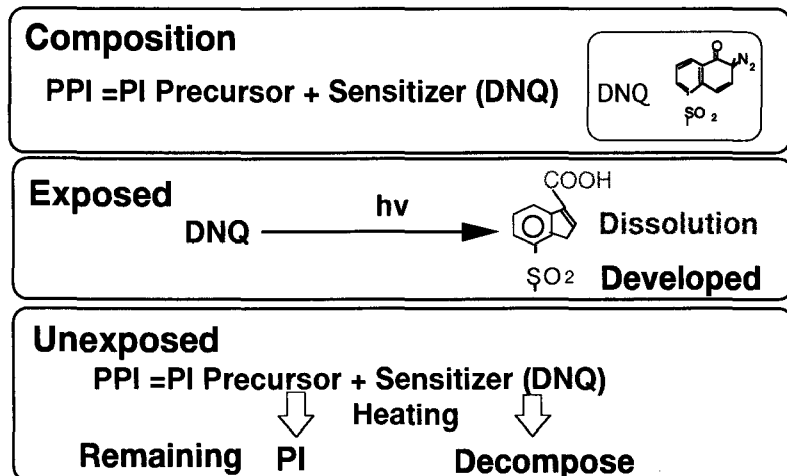
【現像液】最大の需要である半導体バッファークोट膜としての使用を考え、現行のほとんどの半導体生産ラインで用いられている2.38%TMAH水溶液とした。

【露光波長】現在使用されているg-線(436nm)での加工を目的とした。

【感度】有機溶剤ネガ型並の500mJ/cm²以下とした。

【加工性能】膜厚2.5ミクロン以上において10ミクロンより微細な加工が可能であることとした。

Figure 1.Composition & Principle



PPI:Photo sensitive polyimide

組成と感光原理

今回検討した感光性ポリイミド(PPI)の組成とパターン形成の原理をFig.1に示した。PPIはポリイミド前駆体と感光剤の混合系からなる。

感光剤としてはポジ型レジストで広く用いられているジアゾナフトキノン(DNQ)を採用した。DNQはTMAH水溶液に対して溶解しないが、露光によりインデンカルボン酸に変化しTMAH水溶液に可溶となる。インデンカルボン酸の溶解に誘発され露光部のポリイミド前駆体が溶解する。一方、残った未露光部分のポリイミド前駆体は加熱によってポリイミドとなる。DNQは分解し系外へ出て行く。

結果と考察

【ポリイミド前駆体】 ポリアミド酸(PAA)とポリアミド酸エステル(PAE)のブレンドと共重合体、及びカルボキシル基ペンダントポリアミド酸エステル(1)を検討した。

ポリアミド酸は常法に従いNMP中ジアミンと酸無水物を反応させて得た。ポリアミド酸エステルは既報¹⁾に従い合成した。PAA/PAE共重合体はジアミンと、合わせて等量となる酸無水物と既報¹⁾に従って合成したジエステルジ酸クロライドをNMP中反応させて得た。(1)は3,3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(BTDA)とアルコールを反応させハーフエステルとした後、塩化チオニルを用いてジエステルジ酸クロライドとしたものを所定量の3,5-ジアミノ安息香酸(DABA)と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルと反応させて得た。約70℃のイオン交換水を用い再沈殿精製したものを真空乾燥し評価に用いた(Mn=7000, Mw=12000)。

まずそれぞれのカルボキシル濃度を変え、現像液に対する溶解速度を調べた。PAEに比べPAAは相互作用が強く、ブレンドの場合相分離が生じ、相分離が生じにくい共重合体と異なる溶解挙動を示す

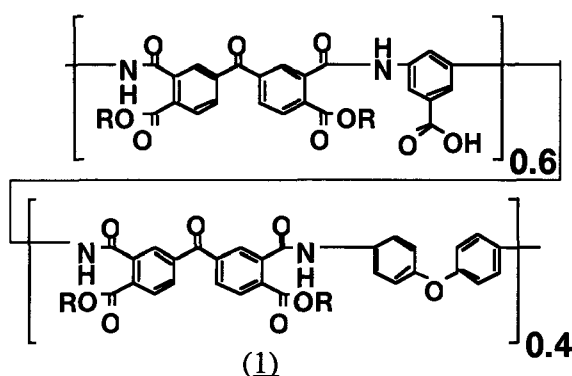
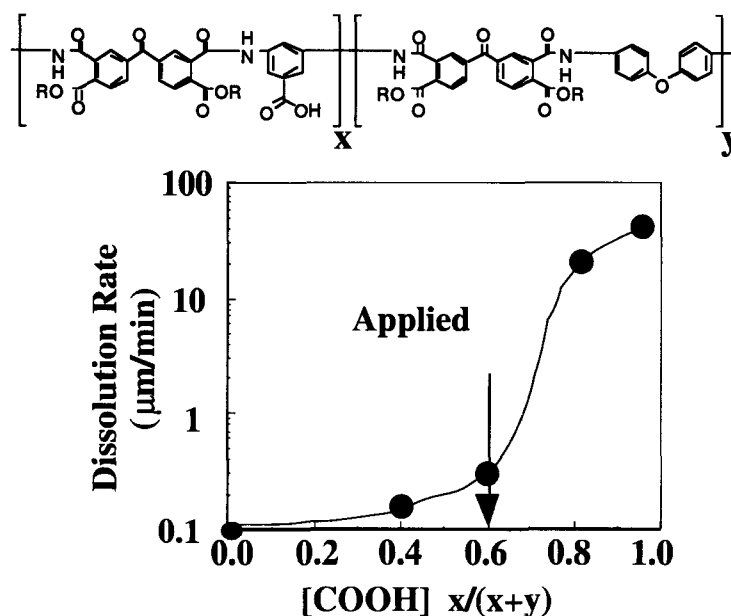


Figure 2. Dissolution Rate Control



と考えた。しかし、ブレンド、共重合体共にカルボキシル基濃度の増加に伴い溶解速度は一次関数的に増加し、明瞭な違いは見られなかった。

一方、カルボキシル基ペンダントPAE (1) の場合は、Fig.2 に示すように、溶解速度は繰り返し単位中のカルボキシル基のモル分率が0.6付近で大きく変化する事が分かった。

カルボキシル基をペンダントした場合に、他の場合と異なる溶解挙動を示した原因は明らかでない。PAAではオルト位に位置するアミド基とカルボキシル基が分子内で強く分子内相互作用していることが知られている。(1) ではアミド基とペンダントカルボキシル基はメタ位の関係にあり分子内相互作用はできない。この結合位置の違いが溶解挙動の差をもたらした原因の一つとなっている可能性がある。

今回検討した感光性ポリイミドは光照射によって引き起こされるカルボキシル基濃度の増加を利用して現像するものである。従って、カルボキシル基濃度のわずかな変化で大きく溶解速度が変化するポリマーが望まれる。この観点から(1) に示した繰り返し単位の60%にペンダントカルボキシル基を導入したポリアミド酸エステルを感光性ポリイミドの前駆体として用いることとした。各種モノマーについて検討した結果、BTDAとDDEを用いた場合に、現像時の剥離及び膨潤が少なく良好なパターンが得られた。

【エステル基】 (1) のエステル基をメチル基とn-ブチル基としてパターン形成に対する影響を検討した。ブチルエステルとした場合には高解像度のパターンを得ることができたのに対して、メチルエステルとした場合には裾引きと呼ばれるパターン底面での現像残りが生じた

Figure 3. Effects of R on resolution

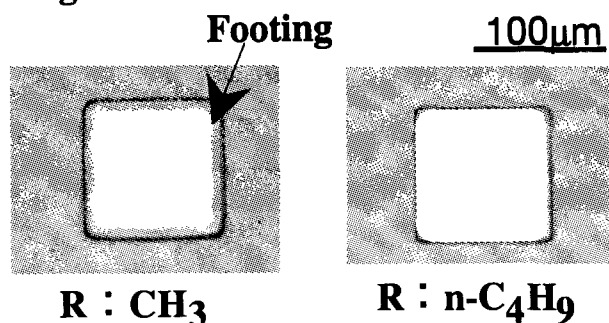
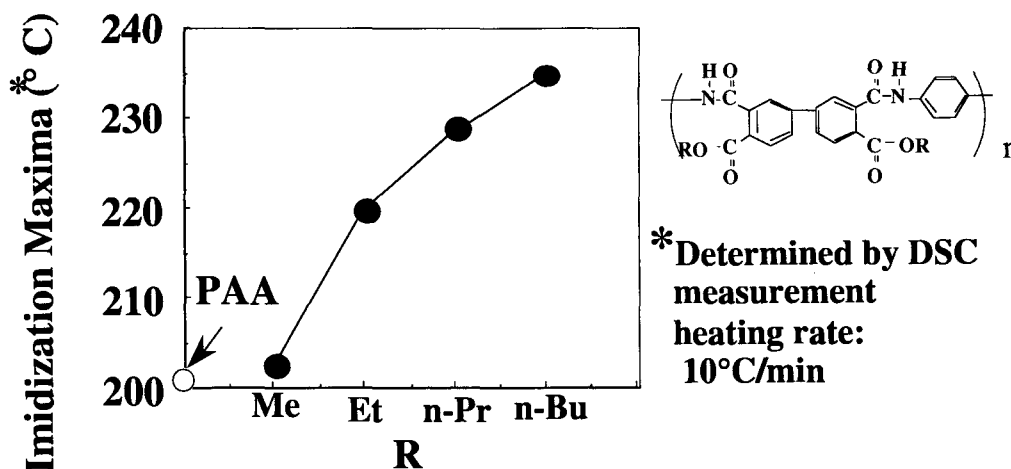


Figure 4. Effects of R on imidization reaction



(Fig.3)。半導体バッファコート膜として使用するには10ミクロン以下の解像度が必要であり、すそ引きの発生は致命的欠陥につながる。

Fig.4にPI(BPDA/PDA)について各種前駆体のイミド化反応の発熱ピーク温度をDSCで測定した結果を示した¹⁾。メチルエステルに対してブチルエステルのイミド化のピーク温度は約40℃高く安定である。パターン形成プロセスでは露光に先立ち、プリベークと呼ばれる溶剤乾燥のための加熱(90-130℃、数分)をホットプレート上で行う。その際、わずかながらイミド化が進むことが赤外吸収スペクトルで確認されている。膜底面は熱源であるホットプレートに近く表面に比べ高温になる。イミド化温度の低いメチルエステルの場合、プリベーク時に底面でイミド化が進んだ結果、アルカリに対する溶解性が低下し裾引きが発生したと考えられる。

今回現像液として用いる2.38%TMAH水溶液は、有機溶剤現像液として用いるNMP等の溶剤と比較し溶解力が小さい。このため従来問題とならなかったプリベーク時のわずかなイミド化反応の進行がすそ引きをもたらしたと考えられる。

【DNQ】(1)と市販のスルホン酸エステルDNQ(2)または合成したスルホン酸アミドDNQ(3)からなる感光性ポリイミドを調製し感光特性を評価した結果をFig.5に示した。感度は(2)を用いた場合700mJ/cm²であるのに対して(3)を用いた場合は280mJ/cm²となった。DNQ型感光剤はノボラック型レジストを対象に構造最適化が進められてきた。ポリイミド前駆体に適した感光剤とすることによってさらに高感度化が期待できると考えられる。

Tab.1に検討したPPIの性能をまとめて示した。バッファコート膜としての性能を満たすものとなっている。

【今後の展開】バッファコート膜の露光に使用する光源はg-線(436nm)からi-線(365nm)へ次第にシフトして行くと考えられる。前駆体の構造及感光剤の検討によるi-線露光用材料の検討を進めている。

Figure 5. Sensitivity of PPIs

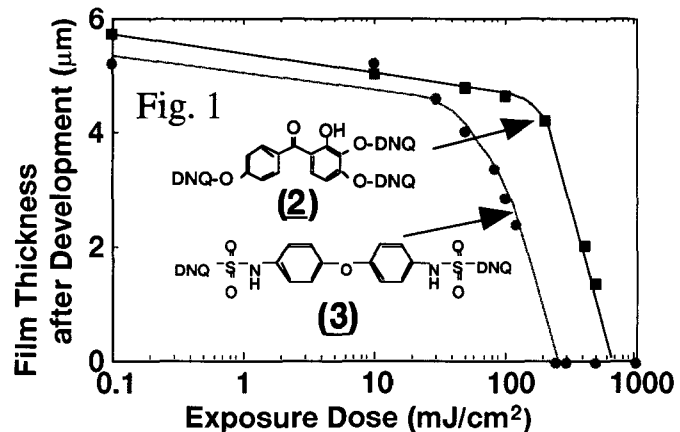


Table 1. Performance

Film Thickness after curing	: 3.5μm
Resolution	: <10μm
Sensitivity (g-line)	: 280mJ/cm ²
Development time	: 90s
Remaining film ratio	: 95%
Temperature : 23°C	

参考文献

1) 岡部, 三輪, 高橋, 沼田, 高分子論文集, 50, 947 (1993)