

ヒドロキシトリフェニルアミン構造を有するポリイミドと ジアゾナフトキノンによる感光性ポリイミドの開発

凸版印刷（株） ○秋本 聡

東工大

寺境光俊・柿本雅明

1. 緒言

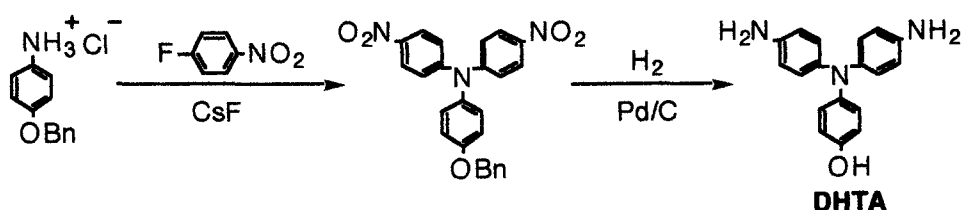
芳香族ポリイミドは耐熱性、電気特性、及び機械特性が優れていることから、様々な分野で幅広く実用化されている。しかしながら一般に芳香族ポリイミドは加工性に乏しく、パターンニングする場合にはポジ型フォトレジストを用いて加工される場合が多い。近年、このような加工性を改善すべく感光性ポリイミドが活発に研究開発され、一部 LSI で溶剤現像ネガ型感光性ポリイミドが実用化されているが、現像時の膨潤などの問題が指摘されていることもあり、将来的には従来のポジ型フォトレジストと同じ製造ラインが利用でき、かつ安全性、生産性に優れるアルカリ現像ポジ型感光性ポリイミドの開発が熱望されている。

我々は、耐熱性と可溶性を兼ね備えたヒドロキシトリフェニルアミン構造を有するポリイミドについて研究を行っており、既にアルカリ溶液に可溶な上記ポリイミドを見い出している。本研究では、このアルカリ可溶なポリイミドとジアゾナフトキノン (DNQ) を用いることにより、アルカリ現像可能な新規ポジ型感光性ポリイミドの開発を行ったので報告する。

2. 実験

1) モノマー合成

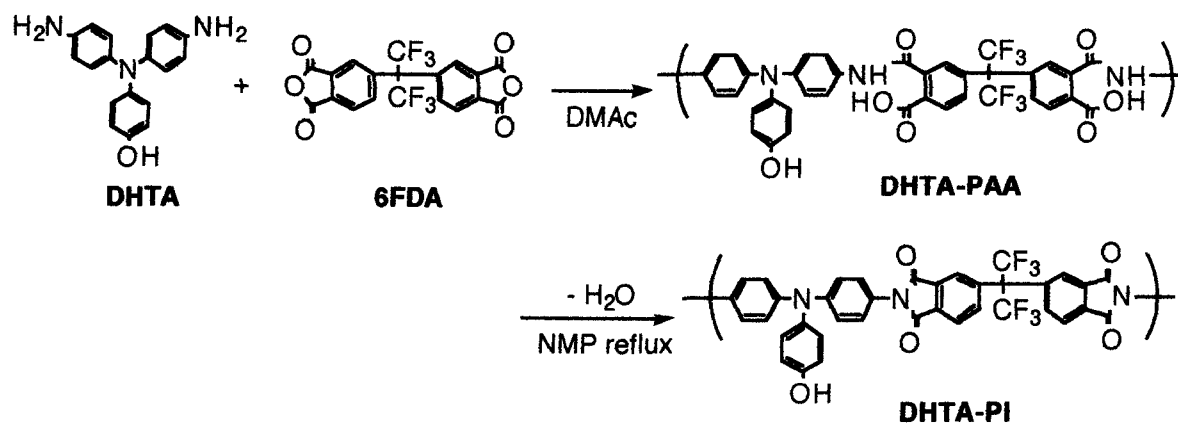
4,4'-ジアミノ-4''-ヒドロキシトリフェニルアミン (DHTA) は、4-ベンジルオキシアニリン塩酸塩と 4-フルオロニトロベンゼンから生成するジニトロ体を還元、及び脱保護させることにより合成した (Scheme 1)。



Scheme 1

2) ポリイミドの合成

重合は DHTA と 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) を窒素雰囲気下、DMAc 溶液中、室温で 12 時間攪拌して行い、ポリアミド酸 DHTA-PAA を得た。得られた DHTA-PAA を NMP 溶液中、200℃で 8 時間加熱攪拌を行い、ポリイミド DHTA-PI を得た (Scheme 2)。



Scheme 2

3) 感光特性評価

DHTA-PI の 15wt% の 1-メチル-2-ピロリドン (NMP) 溶液に、DHTA-PI に対して 30wt% の 2, 3, 4-トリス[1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-4-スルホニルオキシ]ベンゾフェノン (D4SB) を加えた感光溶液を調製し、シリコンウェハ上にてスピンコートによって膜厚約 3 μ m のフィルムをキャストした。g 線フィルターを介して超高圧水銀灯にて露光を行い、5%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液 (TMAH_{aq}) , 40℃にて現像を行った。

3. 結果・考察

1) ポリイミドの評価

得られた DHTA-PI は、固有粘度 0.34dL/g、GPC 測定 (Pst 換算) により Mn, Mw はそれぞれ 145000, 222000, 分子量分布は 1.52 であった。DHTA-PI は、NMP, DMAc, ジグライムなどの有機溶媒、また TMAH_{aq} などのアルカリ溶液に可溶であった。ポリイミドの構造は IR スペクトルによりイミド特有の 1784cm⁻¹ (C=O) に吸収が観測されたことから決定した。

熱分析を行ったところ、DSC 測定によりガラス転移温度は 343℃、TG/DTA 測定により、10% 熱重量減少温度は窒素中で 513℃、空気中で 495℃であった。また、

TMA 測定により 50~450℃までの平均線膨張係数は 62ppm/℃であった。

2) 光特性

得られた DHTA-PI フィルムの UV-visible スペクトルを測定したところ、400nm 以上の波長域での透過性に優れており、g 線 (436nm) に対する透過率は 87%以上であった (Figure 1)。

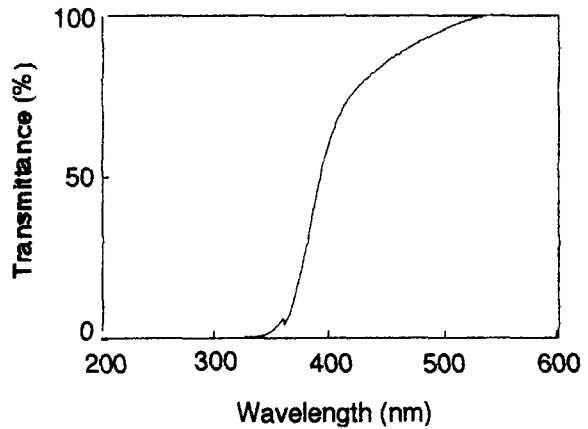
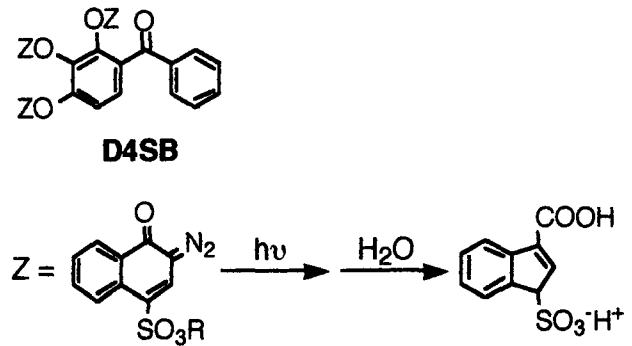


Figure 1. UV-visible spectrum of DHTA-PI.

3) 感度曲線

DHTA-PI の 15wt%の NMP 溶液に、DHTA-PI に対して 30wt%の 2, 3, 4-トリス[1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-4-スルホニルオキシ]ベンゾフェノン (D4SB) を加えた感光溶液を調製し、シリコンウェハー上にスピコートによって膜厚約 3 μ m のフィルムをキャストした。プリバーク後、g 線フィルターを介して超高圧水銀灯にて露光、続いて 40℃, 5% TMAHaq にて現像を行い、露光部と非露光部の膜厚を測定した。この結果から非露光



Scheme 3

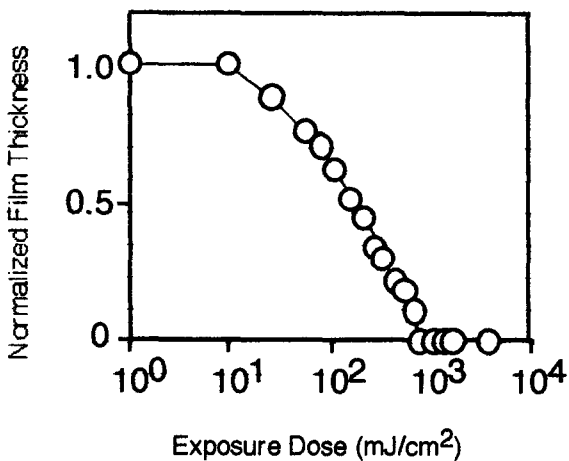


Figure 2. Photosensitive curve for DHTA-PI film containing 30wt% of D4SB.

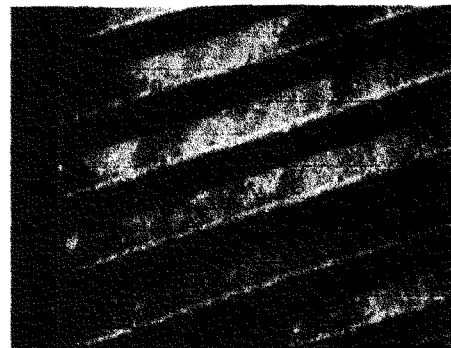


Figure 3. Scanning electron micrograph of line and space patterns for DHTA-PI film containing 30wt% of D4SB.

部の膜厚を 1 としたときの残膜率 (規格化膜厚) 計算を行い、感度曲線を作成した (Figure 2)。得られた感度曲線から、感度は $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、ラインアンドスペースが数ミクロンのポジ型画像が得られた。

Figure 3 に g 線を $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ 照射した時に得られた $10\text{ }\mu\text{m}$ ラインアンドスペースのパターンの走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真を示す。

Figure 4 に現像後の DHTA-PI フィルムと現像後 300°C で 1 時間キュアした DHTA-PI フィルムの TG 曲線を示す。現像後にキュアすることにより、溶解抑止剤であるジアゾナフトキノン D4SB が、系外に完全に除かれ、キュア後の膜特性は、ポリイミド本来の耐熱性を有していることがわかる。

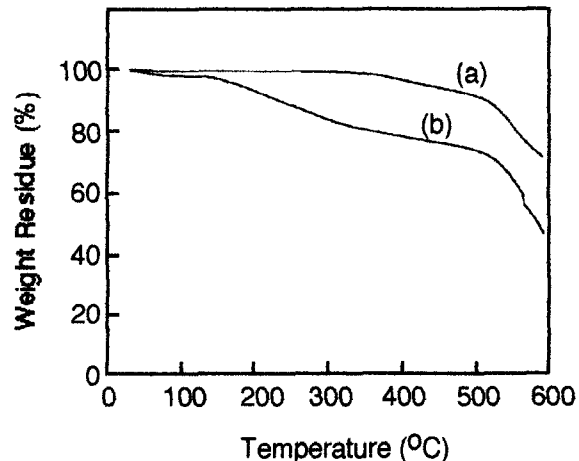


Figure 4. Thermogravimetric analyses of DHTA-PI films containing 30wt% of D4SB; (a) after curing at 300°C for 1h; (b) after development.

4. 結論

ヒドロキシトリフェニルアミン構造を有するアルカリ溶液に可溶性新規可溶性ポリイミド DHTA-PI を合成し、その性質を明らかにした。得られた DHTA-PI は、耐熱性、溶解性に優れ、g 線に対する光透過率も 87% と高い透過性を示した。

このポリイミド DHTA-PI にジアゾナフトキノンを用いることにより、アルカリ現像可能な新規感光性ポリイミドの開発に成功し、その特性を明らかにした。ジアゾナフトキノンを 30wt% 混合した系では、g 線に対する感度は $800\text{mJ}/\text{cm}^2$ であり、ラインアンドスペースが数ミクロンの良好なポジ型画像が得られた。

A Novel Photosensitive Polyimide; Polyimide Containing Hydroxy-triphenylamine Structure with Diazonaphthoquinone.

Satoshi Akimoto*, Mitsutoshi Jikei**, and Masa-aki Kakimoto**

* Materials Research Laboratory, Technical Research Institute, Toppan Printing Co., Ltd., 4-2-3, Takanodaminami, Sugito-machi, Kitakatsushika-gun, Saitama 345, Japan, Tel: 0480-33-9048, Fax: 0480-33-9022, e-mail: satoshi.akimoto@toppan.co.jp

** Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152, Japan, Tel: 03-5734-2433, Fax: 03-5734-2875, e-mail: mkakimot@o.cc.titech.ac.jp