

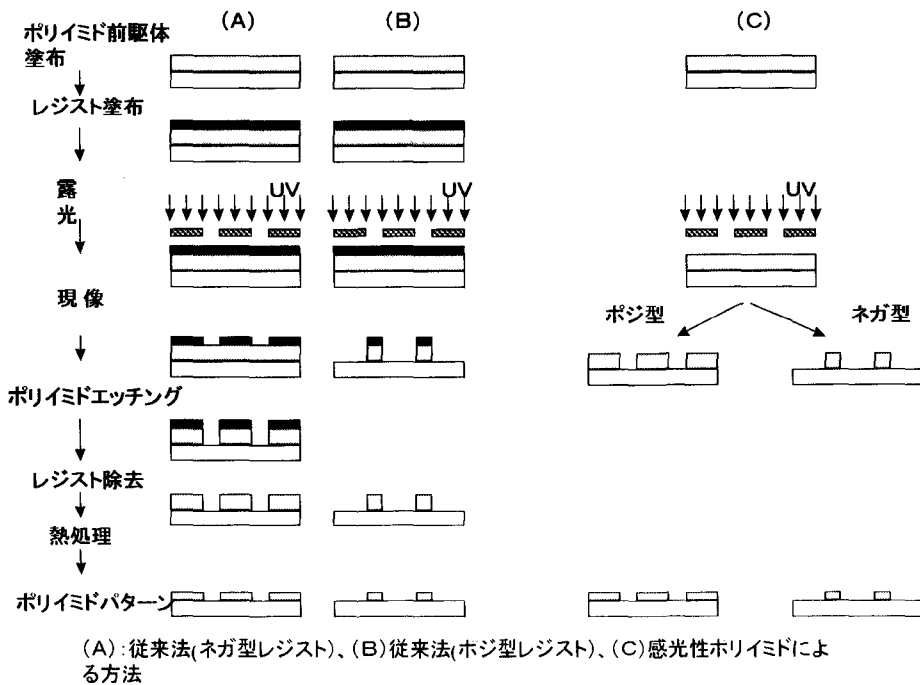
# 感光性耐熱ポリマーの開発

日東電工株式会社  
基幹技術センター  
望月 周

## 1. はじめに

電子機器の小型軽量化に伴い、電子部品、IC パッケージの小型化、ファインピッチ化が急速に進んでいる。例えば、サブノート型パソコンや携帯通信端末などの電子機器には、チップサイズパッケージ (CSP)、ベアチップ実装が実用化されている。このように急速に進歩する半導体関連分野からの材料に対する要求も着実に高性能化、高機能化、低コスト化が求められてきている。

ポリイミドは優れた耐熱性、機械特性を有することから、半導体素子や高密度実装基板における絶縁膜をはじめ、多くの先端技術分野で使用されており、半導体分野における配線部分にはプロセスを簡略化するために、絶縁膜、保護膜の機能を併せもつ感光性ポリイミド (PSPI) が重要な役割を果たしている。



ポリイミドパターン形成方法の比較

PSPI が LSI 微細加工用のレジストと大きく異なる点はパターンニング工程においては、レジスト同様の加工性が求められることに加え、最終的にはポリイミドとして製品へ搭載されるため、ポリイミドとしての皮膜特性が要求されることにある。このため、1) パターン形成に関わる諸特性(感度、解像度、現像システム、熱処理 (イミド化) 条件等)と 2) 最終的に得られるポリマーの特性 (機

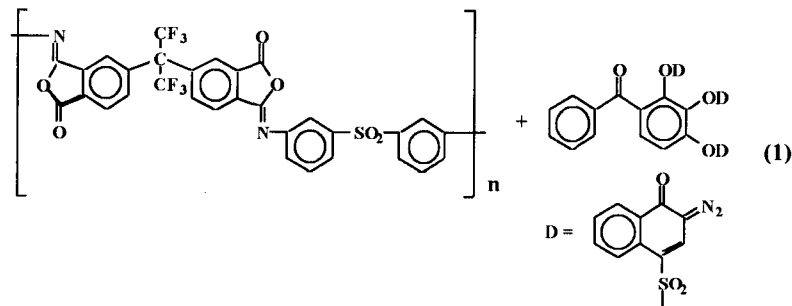
械強度、電気特性、寸法安定性、接着性、純度)の両立が求められる。前者の特性は感光化という機能設計に由来し、後者の方はポリマーの骨格に由来する特性であり、感光性ポリイミドの分子設計をする上で、この二つを両立させることが極めて重要である。

本報では、感光性耐熱ポリマーに関し、ポリイミド前駆体としてポリイソイミドを用いたPSPIへの応用に関し、著者らの報告を中心に紹介したい。尚、ポリイソイミド及びPSPIに関する総説 [1] も是非参照されたい。

## 2. ポリイソイミドと光反応性の溶解抑制(促進)剤(DNQ) [2]

現在、LSI製造プロセスに用いられているレジストとして最も一般的であるクレゾールノボラック樹脂とジアゾナフトキノン(DNQ)誘導体の組み合わせによる画像形成メカニズムは、光照射により、DNQが分解し、アルカリ可溶性のインデンカルボン酸となり、現像液への溶解性が增大して、ポジ型の像を与えるものと考えられる。

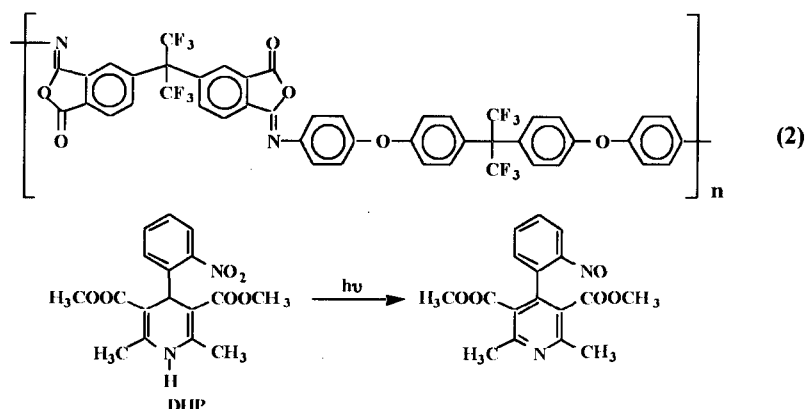
そこで、ポリイソイミドとDNQ誘導体の組み合わせによる感光性ポリイミド前駆体(PSPI)について検討した。式1に示したポリマーと20wt%のジアゾナフトキノン-4-スルホン酸エステルを含む溶液からキャストしたフィルムはUV照射後、150°Cで10分間露光後加熱(PEB)を行い、45°Cの5%テトラメチル



アンモニウムヒドロオキシド(TMAH)水溶液で現像すると鮮明なポジ型パターンを与えることがわかった。

## 3. ポリイソイミドと光反応性の溶解抑制(促進)剤 [3]

ポリイソイミドと組み合わせる光反応性溶解抑制剤として、ニフェジピン(DHP)を用いるPSPIについて検討した(式2)。



20wt%のDHPを含むポリイソイミドフィルムの現像液(N,N-ジメチルアセトアミド)に対する溶解挙動はPEB温度が低いときは露光部が未露光部よりも速く溶解するポジ型であり、PEB温度が170°Cよりも高いときはその逆のネガ型の挙動を示すことがわかった(図1)。これはDHPが光照射により相当するピリジン誘導体に変化するために、PEB温度が高い場合、弱い塩基であるピリジン誘導体の塩基触媒効果により露光部が未露光部よりも速くイミド化が進行したため、溶解挙動の逆転が起きたものと考えられる。

また、式3に示すポリイソイミドは光透過性に優れ、DHPと組み合わせることにより、非常に高感度な(i線で45mJ/cm<sup>2</sup>)ポジ型PSPIとなることがわかった。

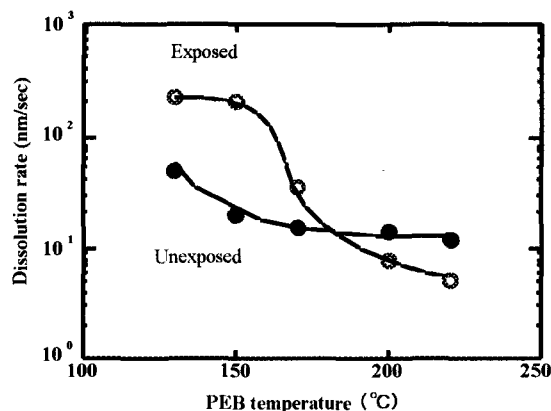
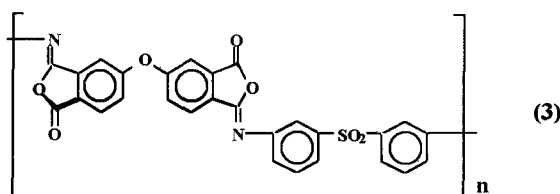


図1 Relationship between PEB temperature and dissolution rate



#### 4. ポリイソイミドと光塩基発生剤 [4]

従来のレジスト材料の量子収率は低く、先のDNQ系では0.2~0.3程度であり、1を越えることはできない。そこで1982年にIBMから化学増幅型レジストが提案され [7]、連鎖反応(重合、解重合および連鎖反応)を用いることにより、レジストの感度は飛躍的に向上した。

そこで、ポリイソイミドと光塩基発生剤の組み合わせによるPSPIの開発を行った。式4に示す構造のカーバメート型光塩基発生剤と式3のポリマーからなる溶液からフィルムをキャストし、光照射後、150°Cで5分間PEBを行った後の露光部と未露光部のポリイミドへの異性化率を示す(図2)。

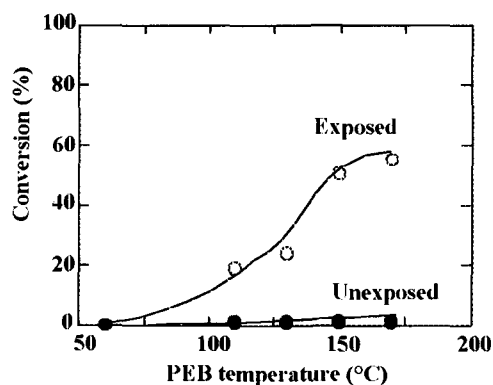
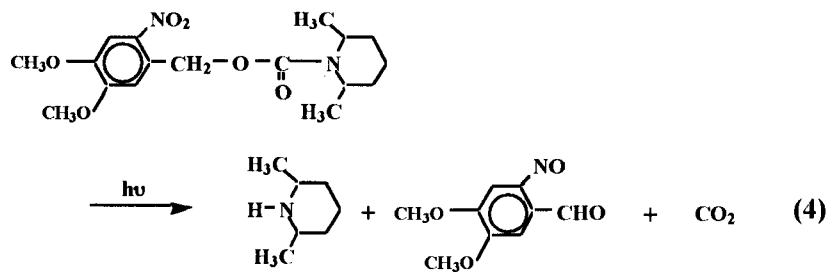


図2 Thermal isomerization of Polyisoimide (3) in the presence of 10 wt % of Amine Photogenerator(4)

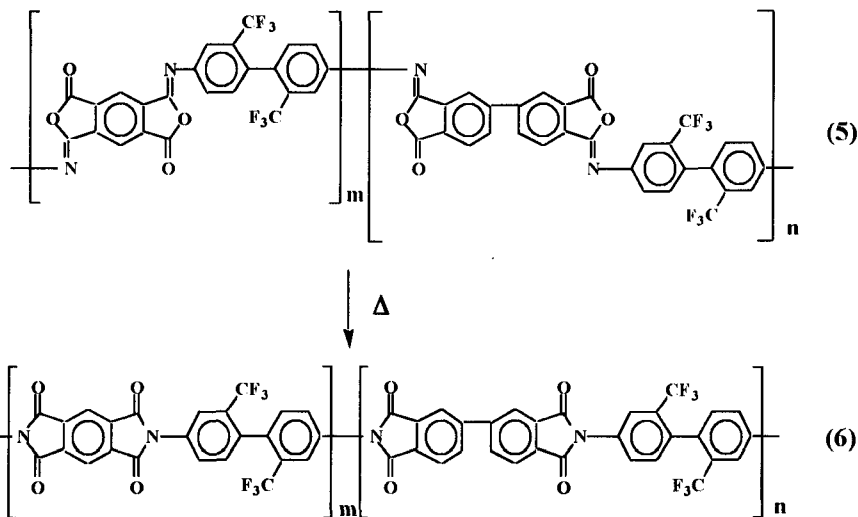


UV照射により発生した塩基（ここではジメチルピペリジン）が PEB を行うことにより露光部のみに拡散し、その触媒作用によってイソイミドからイミドへの異性化が 70% 近く進行していることがわかる。ポリイソイミドと相当するポリイミドの溶解性は大きく異なることから、有機溶媒系の現像液を用いることにより、ネガ型の画像を与える。この系は十分な感度は得られていないが、画像形成機構としては、塩基触媒によるイソイミド→イミド異性化反応を利用したものであり、化学増幅型 PSPI の一種とみなすことができる。

#### 5. 低熱膨張性ポリイミド前駆体としてのポリイソイミド [6]

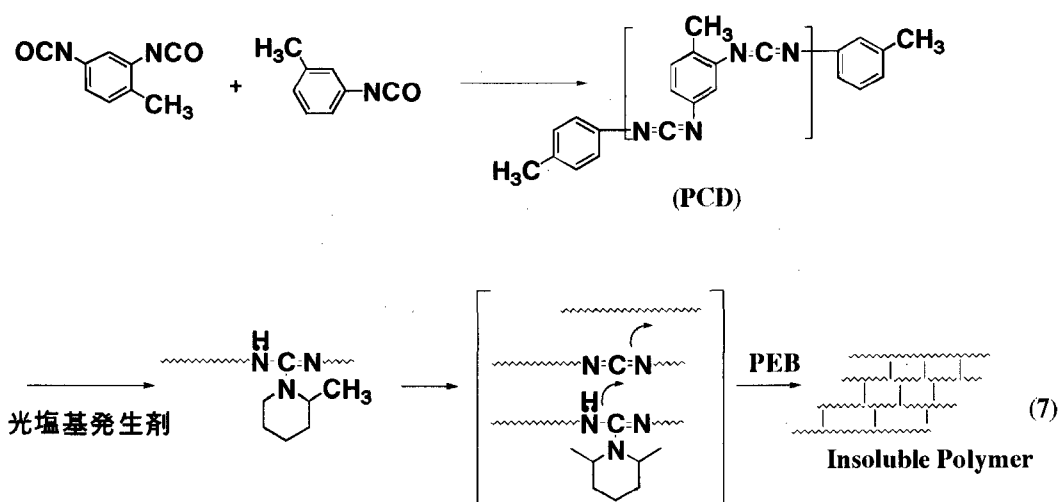
電子・電気部品は熱膨張係数の異なる各種材料を組み合わせる場合が多い。例えばシリコンチップとポリイミドコーティング材の熱膨張係数がマッチングしていないと、チップが反って変形し、クラックなどのトラブルを発生する。

式 5 に示したポリイソイミド共重合体は有機溶剤に可溶性であり、DNQ 誘導体との組み合わせにより、PSPI とすることが可能である。また相当するポリイミド（式 6）の熱膨張係数は 0~60 ppm の範囲で調整することができる。



## 6. ポリカルボジイミド (PCD)/光塩基発生剤 [7]

PCDは有機溶剤に対する溶解性が良く(加工性が良い)、しかも熱処理により耐溶剤性、耐熱性のポリマーに変換される。さらに、PCDはアミンと容易に反応して橋架けポリマーになる[8]。この反応を利用した式7のような感光性耐熱ポリマーの合成が報告されている。すなわち、PCDをマトリックスに用いて、光塩基発生剤を組み合わせる。光照射により発生した2級アミンがカルボジイミド結合に付加する。熱処理によりこの付加生成ポリマーが更にPCDに付加し、橋架けポリマーを生成し、有機溶剤に不溶となりネガ型パターンが得られる。



## 7. おわりに

ポリイミド前駆体としてのポリイソイミドについて、その合成とそれを用いた感光性ポリイミドへの応用について示した。ポリイソイミドはポリイミドに比べて溶解性が良く、Tgが低く、更に熱や酸、塩基触媒等により低分子物質の放出もなくポリイミドへ異性化するという特徴を有している。従って、ポリアミック酸に代わるポリイミド前駆体として、耐熱性接着剤や分子複合材料等へも展開が期待される。また、ポリカルボジイミドは新しい耐熱性ポリマーマトリックスとして有望な材料であると思われる。

今後、この分野の研究は、高感度、高コントラストを有し、しかも低誘電率、低熱膨張率を有する新規ポジ型感光性ポリマーの開発に重点が移るであろう。そこには新規なマトリックスと共に新しい感光機構の導入が望まれる。

## 参考文献

- [1] a) 望月 周、上田 充 高分子加工、44, 109 (1995)  
 b) 望月 周、上田 充 高分子加工、47, 530 (1998)  
 c) A. E. Nader, K. Imai, J. D. Craig, C. N. Lazaridis, D. O. Murray III, M. T. Pottiger, and W. J. Lautenberger, Polymer for microelectronics, PME '89; VCH Publisher, NY and Kodansha Scientific Ltd., Tokyo. 823 (1989)  
 d) T. Omote, "Photosensitive Polyimides: Molecular Design and Synthesis" in Polyimides: Fundamentals and Applications", (Plastics Engineering Ser., Vol.36) 121-149, M. K. Ghosh,

- K. L. Mittal, Ed, Marcel Dekker, Inc., New York (1996)
- [2] a) A. Mochizuki, T. Teranishi, K. Matsushita, and M. Ueda, *Polymer*, **36**, 2153 (1995)  
b) A. Mochizuki, T. Tamino, K. Yamada, and M. Ueda, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **8** (2), 333. (1995)
- [3] a) Mochizuki, T. Teranishi, M. Ueda, T. Omote, *ACS, Symposium Series*, **579**, 242 (1994)  
b) A. Mochizuki, K. Yamada, T. Teranishi, K. Matsushita, and M. Ueda, *High Perform. Polym.*, **6**, 225 (1994)
- [4] A. Mochizuki, T. Teranishi, M. Ueda, *Macromolecules*, **28**, 365 (1995)
- [5] a) H. Ito, C. G. Willson, J. M. J. Fréchet, *Digest of Technical papers of 1982 Symposium on VLSI Technology*, 86 (1982)  
b) 上田 充、伊藤 洋、高分子加工、**43**、194 (1994)
- [6] a) H. Seino, O. Haba, A. Mochizuki, M. Yoshioka, and M. Ueda, *High Perform. Polym.*, **9**, 333 (1997)  
b) H. Seino, O. Haba, M. Ueda and A. Mochizuki, *Polymer*, **40**, 551(1999)
- [7] A. Mochizuki, K. Takeshi, O. Haba and M. Ueda, *J. Photopolym.Sci.& Technol*, **11**, 225 (1998)
- [8] a) T.W. Campbell, J. J. Monagle and V. S. Foldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3673 (1962)  
b) Alberino, L M, Farrissey, Jr., W J, and Sayigh, D. S., *A A R, J. Appl. Polym. Sci.*, **21**, 1999(1977)  
c) A. Mochizuki, M. Sakamoto, M. Yoshioka, T. Fukuoka, Y. Hotta and M. Ueda, *High Perform. Polym.* **9**, 385 (1997)