

耐熱性感光性ポリマー

(Development of Thermally Stable and Photosensitive Polymers)

(東工大院理工) 東原知哉・上田 充

要旨

感光性ポリイミドや感光性ポリベンズオキサゾールは配線間の層間絶縁膜、半導体素子表面の保護膜、フレキシブルプリント基板など、エレクトロニクス分野においても広く用いられている。これらの耐熱性感光性ポリマーは半導体形成プロセスの簡略化と高い加工性を実現する重要な材料となっており、電子機器の小型化軽量化に大きな役割を担っている。本稿では、最近我々の研究室で開発した耐熱性感光性ポリマーが従来の感光性ポリイミドや感光性ベンズオキサゾールに比べて、レジスト調製やパターン形成の容易さ、環境に優しいプロセス、高感度、低温環化温度、低 CTE などいくつかの利点を有していることを紹介する。

1. はじめに

ポリイミド(Polyimide:PI)やポリベンズオキサゾール(polybenzoxazole: PBO)は、耐熱性、力学特性のみならず電気特性、耐薬品性にも優れているので、配線間の層間絶縁膜、半導体素子表面の保護膜、フレキシブルプリント基板など、エレクトロニクス分野においても広く用いられている。更に、これらに感光性を付与した感光性ポリイミド(photosensitive polyimide:PSPI)、感光性ポリベンズオキサゾール(photosensitive polybenzoxazole:PSPBO)は、半導体形成プロセスの簡略化と高い加工性を実現する重要な材料となっており、電子機器の小型化軽量化に大きな役割を担っている。これらの耐熱性感光性高分子はパターン形成後も最終製品に搭載されるため、1)パターン形成に関わる感度、解像度、現像システム、熱処理(閉環)条件等の諸特性と共に、2)製品に必要な機械強度、電気特性、寸法安定性、接着性、純度などのポリマーの特性も要求される。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、耐熱性感光性高分子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となっている。本稿では、上記の耐熱性感光性ポリマー(thermally stable and photosensitive polymers :TSPSPs)の開発に関する最近の我々の研究例を紹介する。

2. 感光性ポリイミド(PSPI)

2-1. 光塩基発生剤を用いたポリアミック酸(polyamic acid:PAA)の直接パターンニングと低温イミド化[1]

これまで広く用いられてきたネガ型 PSPI は多段階合成を必要とし、更に現像は有機溶媒を用いて行われている。理想的にはアルカリ水溶液に可溶性 PAA を PSPI のマトリックス用いて、それに感光剤を加える PSPI の調製が簡便で最適である。すなわち、一

一般的な PAA 合成によって得られるワニスに感光性を付与することが、最も簡便かつ環境に調和した感光液調製法である。また、PSPI の優れた諸物性を発揮するためには、PSPI の骨格中に余分な官能基を導入しないことが望ましく、さらに、環境負荷の低い 2.38 wt% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液で現像できることが求められている。

最近では、大規模集積回路(LSI)の性能向上のために、シリコンチップを複数重ねた高密度パッケージ (multichip package) が使用されている。このようなシリコンチップは従来のものよりも薄く、イミド化の熱処理時に熱膨張率の違いに由来する応力によってシリコンチップが破損する問題が指摘

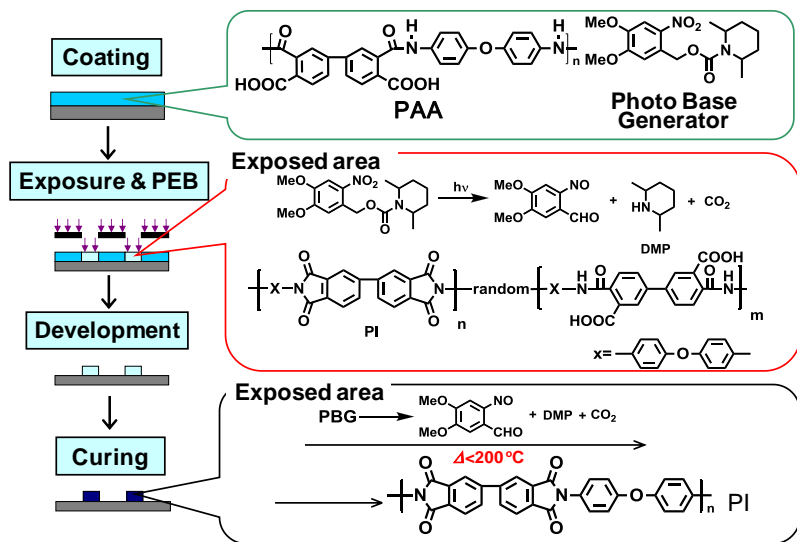


図1 [PAA/光塩基発生剤]系ネガ型パターン形成プロセス

されている。従って、PSPI には 350°C という PAA のイミド化温度を低下させることが必要である。そこで、我々は上記の要求を踏まえ、簡便な感光ワニス調製、アルカリ現像、低温環化可能な汎用性の高い PSPI の開発を行った。PSPI の前駆体の PAA はアルカリ現像液に対する溶解性が高いために溶解抑制剤の抑制効果が小さい。そこで、塩基によるイミド化促進効果を利用する PAA/光塩基発生剤(Photobase Generator:PBG)系に着目し、マトリックスに一般的な PAA を選び、PBG と組み合わせたアルカリ現像可能なネガ型 PSPI を開発した。パターン形成プロセスを図 1 に示す。N,N-ジメチルアセトアミド中で芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンの重合で PAA 溶液を調製する。この溶液に PBG を加え、シリコンウェハ上に塗布しフィルムを作成する。高圧水銀灯を用いて 365nm(i 線)の波長の光を、マスクを介してフィルムに照射すると PBG が分解し、塩基が発生する。露光後加熱処理 (Post Exposure Bake: PEB)の際にこの塩基がイミド化を促進し、露光部は一部 PI となるためにアルカリ現像液に不溶となる。一方、未露光部分は PAA なので、アルカリ現像液に溶解し、一部イミド化したネガ型パターンを与える。またパターン中には塩基が存在するために、パターンを 200°C という従来よりも低い

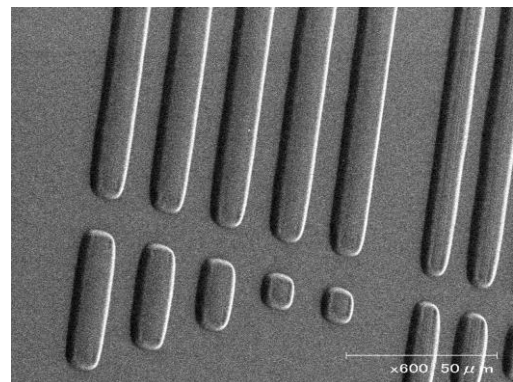


図2 PSPI の SEM 像(2.4 μm 厚)

温度で熱処理しても完全イミド化が達成され、ネガ型の PI パターンが得られる。

具体例を示す。ビフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物(BPDA)と 4,4'-オキシジアニリン(ODA)から得られる PAA をマトリックスポリマーとし、PBG に i 線を照射することで 2,6-ジメチルピペリジンを生成する化合物を用いた。PAA(85wt%)、PBG (15wt%)の時、PEB を 160 °C、5 分間行くと、現像液である TMAH 水溶液に対する露光部と未露光部の溶解速度差が 370 倍に達する。この PSPI の感度、コントラストはそれぞれ 220mJ/cm²、12(膜厚 1.0μm)であり、線幅 8μm の鮮明なネガ像が得られる (図 2)。この系は、ポリイミドの骨格に関係なく、重合溶液に PBG を加える簡単な感光ワニス調製、アルカリ現像、さらに低温環化を実現している点で、工業的に優位性を有している。

2-2. 光塩基発生剤と半脂環式 PAA を用いた低 CTE-PSPI [2]

上記の光塩基発生剤を用いた PAA の直接パターンニングと低温イミド化法を用いた低熱膨張率 (coefficient of thermal expansion:CTE)を有する PSPI の例を示す。ビフェニル-3,4,3',4'-テトラカルボン酸二無水物(BPDA)と tras-1,4-シクロヘキサンジアミン(CHDA)から得られる PI は低 CTE(10ppm/K)を有

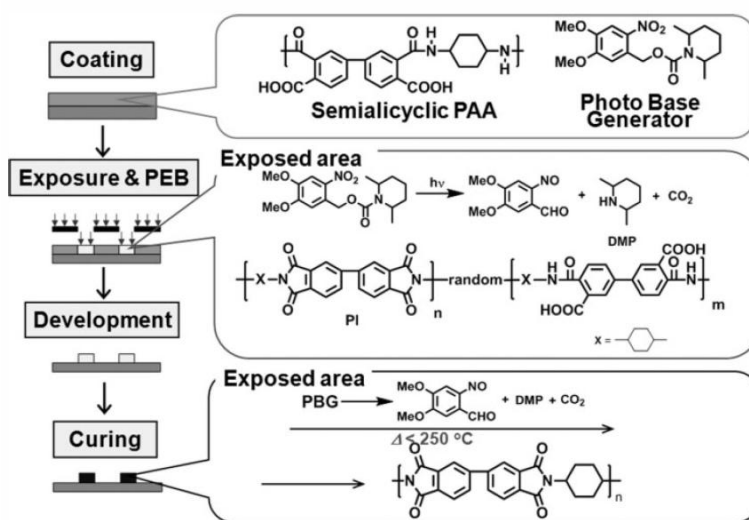


図 3. [PAA/光塩基発生剤]系ネガ型のパターン形成プロセス

している。そこで、BPDA と CHDA から得られる PAA に PBG を加えたネガ型 PSPI の開発を行った。(図 3) このフィルムを露光すると、PBG から塩基が発生し、この塩基が PAA のイミド化を促進し、露光部はイミド化するためにアルカリ現像液に不溶化する。この PSPI の感度、コントラストはそれぞれ 70 mJ/cm²、10(膜厚 1.7μm)であり、2.38 wt% TMAH 水溶液で現像を行うと線幅 6μm の鮮明なネガ像が得られる。このネガ像を熱処理すると PBG が熱分解して塩基が発生し、低温 (250°C) でイミドパターンが得られる。更に、この PSPI の CTE は 16 ppm/K と優れた性能を示した。

2-3. PSPBO を表層に用いる PI のパターン形成 [3]

アルカリ現像可能なポジ型 PSPI は従来の架橋型のネガ型 PSPI に比べて解像度が高く、また、V 型パターンを与えるために配線性に優れているので、多くの電子機器への用途が提案されている。しかし、PAA は酸性の高いカルボン酸を有しているため、TMAH

水溶液への溶解性が非常に高く、疎水性の高い PAA を用いないと溶解抑制剤でその溶解性を調整することが難しい。この問題に対処するために、我々は最近、2 層系を使った PSPI を開発した。その 2 層系用いたポジ型パターン形成法を図 4 に示す。PAA をシリコンウェハ上に塗布しフィルムを作成する。次に、ポリ(o-ヒドロキアミド) [Poly(o-hydroxy-amide):PHA]、溶解抑制剤の 9,9-bis[4-(tert-butoxycarbonylmethoxy)phenyl]fluorene (TBMPF) と光酸発生剤(photoacid generator:PAG) の

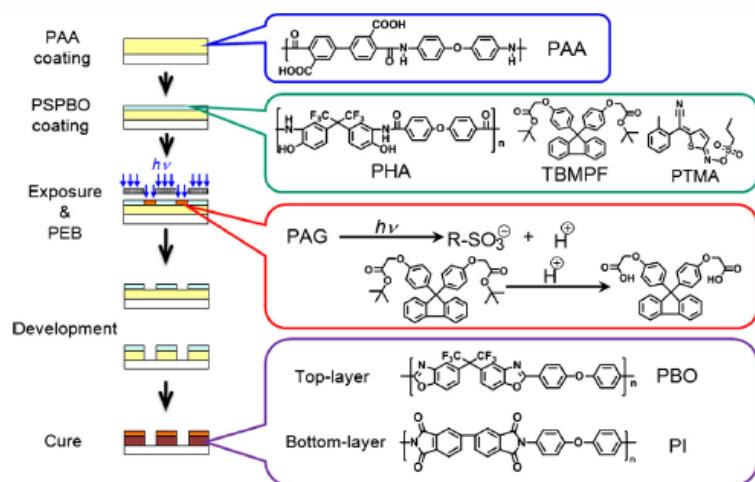


図 4. PSPBO を表層に用いる PI のパターン形成

(5-propylsulfonyloxyimino-5H-thiophene-2-ylidene)-(2-methylphenyl)acetonitrile (PTMA) の溶液を PAA 層の上に塗布し、予備加熱 (pre-baking:PB)を行う。高圧水銀灯を用いて 365nm (i 線) 露光すると PAG が分解し酸が発生し、PEB で酸をフィルム中に拡散させると、TBMPF の脱保護反応が進行し、tert-ブチルエステルがカルボン酸に変換される。従って露光部が TMAH 水溶液に可溶となり、PHA のポジ像が得られる。このポジ像を利用して下層の PAA 層を TMAH 水溶液で現像するとポジ型の PAA パターンが得られる。これを従来通りの加熱閉環処理を行うと薄い上層の PSPBO(150 nm)と厚い下層の PI(1.5 μm)のポジ型像が得られる。このレジストは高感度(35 mJ/cm²)、高コントラスト(10.3)を示した。図 5 にこの 2 層レジストの断面の SEM 像を示した。

(a)では明確に分離した PHA/PAA が見られ、(b)では熱閉環後に PBO 層が PI 層を覆っている様子が見られる。

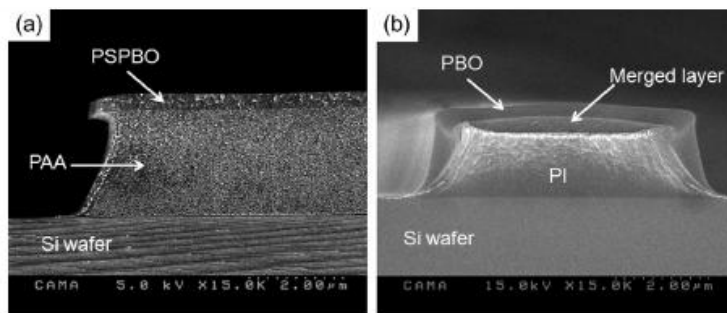


図 5. 2 層フィルムの断面像(a) PHA/PAA フィルム(b) PSPBO/PI (350°C 熱処理後)

2-4. PAA/フッ素系 PAA/フッ素系ジアゾナフトキノンからなるアルカリ現像可能な PSPI [4]

上記の PSPI は簡便であるが、それでも 2 層を形成するために 2 回の塗布工程を必要とする。そこで、より簡便なパターンプロセスを目指した。最近、PAA、フッ素系

PAA(FPPA)、フッ素系ジアゾナフトキノン(FDNQ)の溶液を基板に塗布し、PBを行うだけで相分離し、2層構造が出来ることを見出した。この知見を基に新規のPSPIを開発した。そのパターン形成プロセスを図6に示す。シリコンウェハ上に塗布したフィルムを予備加熱するとFPAA/FDNQと

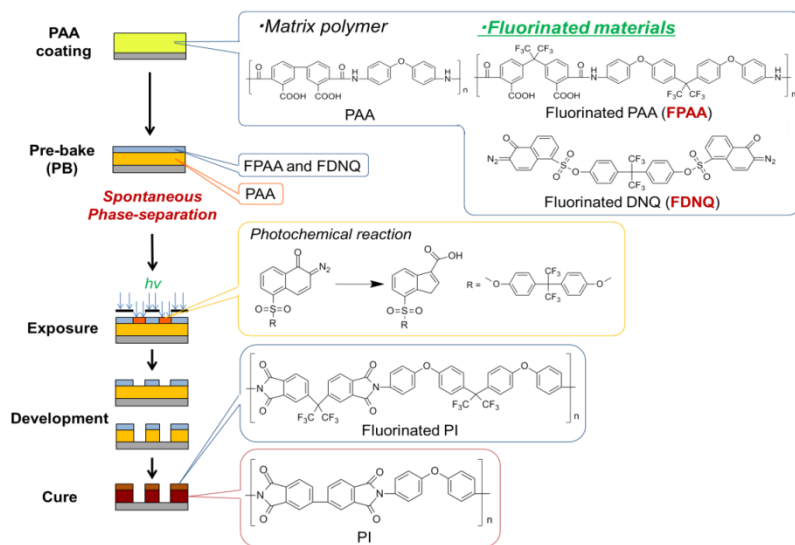


図6. 自己相分離を利用したポジ型パターン形成

PAA層の2層に分離する。次にi線露光するとFDNQが相当するインデンカルボン酸に変わり、露光部がアルカリ水溶液に溶けて、ポジ像を与える。これを加熱処理と相当するポジ型PI像が形成される。PAA(85wt%)、FPAA(15wt%)、FDNQ(ポリマーに対して25wt%)の溶液をシリコンウェハ上に塗布後、130℃で2分間PBを行った後のフィルムのSEM像を示す

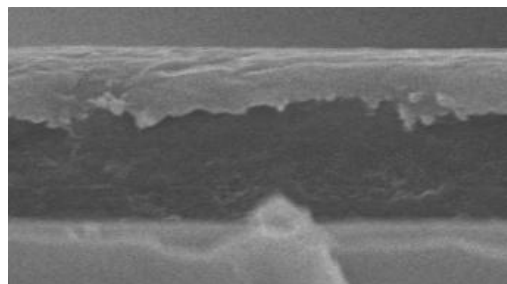


図7. 2層分離したフィルムの断面SEM

(図7)。薄いFPAA/FDNQからなる上層と厚いPAAの下層の相分離構造が明確に見られる。このフィルム(膜厚:1.2μm)の感度曲線を図8に示す。感度、コントラスト共に感光層が薄膜であるので、60 mJ/cm²、3.3と良好である。また、i線露光後、TMAH水溶液で現像して得られたポジ型パターンのSEM像を図9に示した。解像度6μmのポジ型パターンが形成されている。この方法は非常に簡便なPSPI形成であり、次世代の半導体製造に応用されることが期待される。

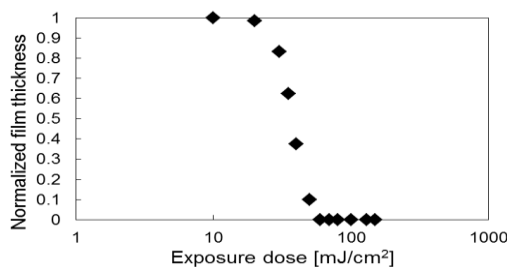


図8. 感度曲線

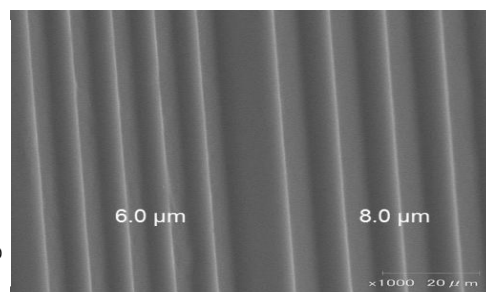


図9. ポジ型のSEM像

3. 感光性ポリベンズオキサゾール (PSPBO)

3-1. PHA/化学増幅型溶解抑制剤/熱酸発生剤/PAG からなる PSPBO[5]

PBO は PI と同様の諸特性を持ち、特に電気特性においては、PI のように極性基であるカルボニル基がないので低誘電特性に優れており、エレクトロニクス分野において益々用途が広がると期待されている。また、PBO の前駆体である PHA はフェノール性水酸基を有して

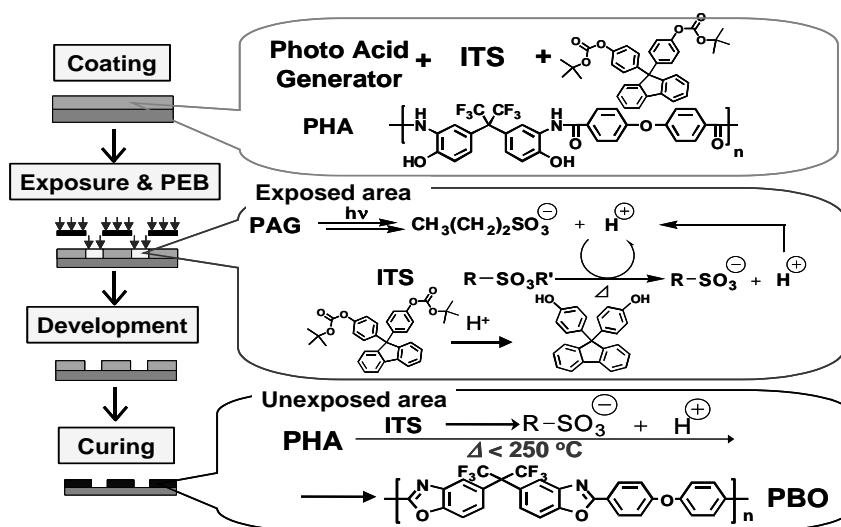


図 10. 低温環化可能な PSPBO のパターン形成

おり、アルカリ現像液に適度な溶解性を示すため、PSPBO は PSPI に比べ調製が容易であり、微細加工用レジストで使われたノボラック樹脂の手法をそのまま用いることができる点でも有利である。

以前、我々は DNQ の問題点である低感度、低透明性を解決するために、高感度となる化学増幅機構を取

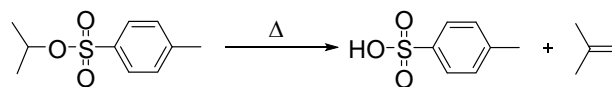


図 11. TAG の熱分解

り入れた溶解抑制剤の開発を行った。[6] 様々な検討により、嵩高いヒドロキシフェニルフルオレンの水酸基を *tert*-ブトキシカルボニル基で保護することで高い疎水性が発揮され、溶解抑制剤として働くことを見出した。PHA、化学増幅型溶解抑制剤、PAG: (77:20:3wt%)から成る三成分ポジ型 PSPBO の感光性評価を行ったところ、PEB が 120°C、3 分の時に TMAH 水溶液に対する露光部と未露光部の溶解速度差が 700 倍に達した。この PSPBO の感光評価を行ったところ、高感度(34 mJ/cm²)、高コントラスト(5.8)を示した。また PAG の添加量が少ないので光透過性に優れ、10μm の厚膜フィルムに 20μm の線幅のパターンを高感度で描画することができた。化学増幅型 PSPBO はこれまでに多数報告されているが、いずれの PSPBO もポリマーマトリックスの調製が煩雑である。それらに対して、PHA、溶解抑制剤、PAG を混ぜるだけで感光性が付与できる今回の手法は、汎用性が高く、非常に簡便な PSPBO であるといえる。また、PHA の低温環化にスルホン酸が有効であるという報告した。[7]これらの知見を基にして、高感度、低温環化可能な PSPBO の開発を行った。パターン形成プロセスを図 10 に示す。PHA/化学増幅型溶解抑制剤/熱酸発生剤(thermal acid generator:TAG)/ PAG からなる溶液を基板上に塗布、365nm の光を照射し、次に露光後加熱を行う。PAG から発生した酸がフィルム中を拡散し、TAG を分解し、酸の増殖が起こる。この酸は化学増幅型溶解抑制

剤の保護基である *tert*-ブトキシカルボニル基の脱保護を促し、溶解抑制剤が溶解促進剤に変わる。従って、露光部は現像液であるアルカリ水溶液に可溶になり、ポジ像を与える。ポジ像を加熱すると TAG が熱分解し(図 11)、酸が発生し、この酸が PHA の低温環化を促し、ポリベンズオキサゾールを 250°C(酸がないと 350°C)の熱処理で与える。このレジスト系では TAG の酸増殖機能により PAG の添加量が大幅に減り、レジストの UV 吸収は極力抑えられるので厚膜パターンも感度良く得られるのも特徴の一つである。

実際に、この四成分系 PSPBO の感光性評価を行ったところ、PEB が 120°C、3 分の時に TMAH 水溶液に対する露光部と未露光部の溶解速度差が 700 倍となり、良好な溶解コントラストが得られた。また、TAG の酸増殖機能のために、PAG の添加量が 1wt% 以下でも露光部と未露光部の高い溶解速度差が得られた。PSPBO の感光特性を評価したところ、高感度、高コントラスト($D_0=33\text{mJ}/\text{cm}^2$, $\gamma_0=5.1$)で、10 μm の厚膜フィルムに 20 μm の線幅のパターンを描画することができた(図 12)。

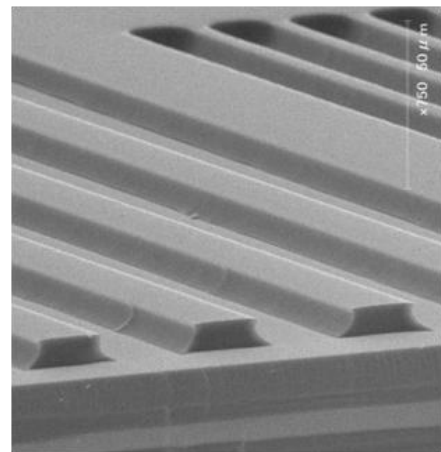


図 12. PSPBO の SEM 像

化学増幅型溶解抑制剤と TAG を組み合わせた PSPBO は、高感度、高コントラスト、厚膜加工性、低温環化だけでなく、容易な PSPBO の調製、高価な PAG の添加量の削減も可能となる様々な要求に応えた次世代 PSPBO といえる。

3-2. PHA/ビニルスルホン型架橋剤/PBG からなるアルカリ現像可能なネガ型 PSPBO[8]

PAG から発生した酸が銅基板や銅線の腐食を引き起こす可能性がある。この問題を解決するために PBG(MNCDP)を用いる化学増幅型 PSPBO の開発も行った。すなわち、PHA/ビニルスルホン型架橋剤/PBG からなるアルカリ現像可能なネガ型 PSPBO であり、そのパターン形成を図 13 に示す。架橋反応として、ビニルスルホン型架橋剤

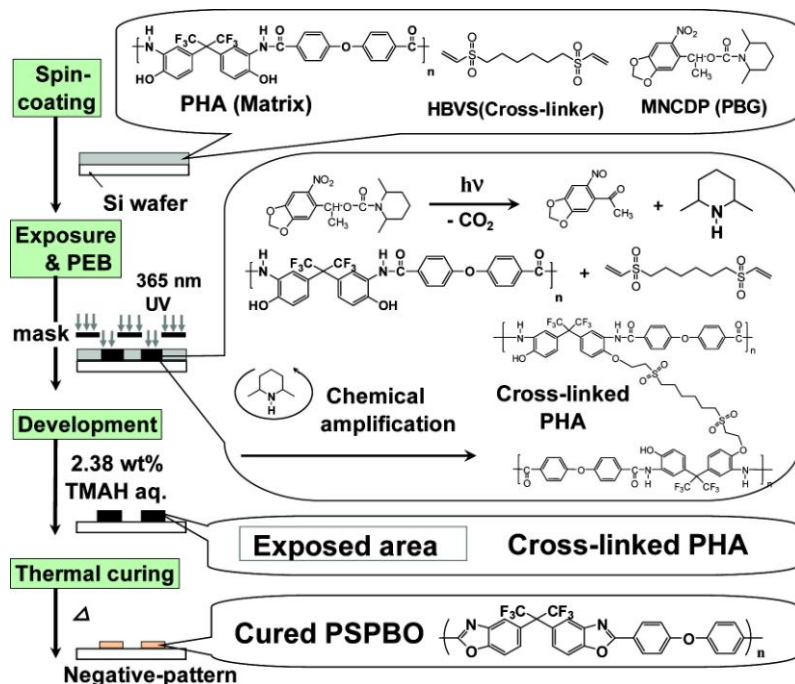


図 13. PHA/ビニルスルホン型架橋剤/PBGからなるネガ型 PSPBOのパターン形成

(1,6-bis(vinyl sulfone)hexane:HBVS)とフェノール性水酸基のマイケル付加反応に着目した。PHA(75 wt%),PBG(15 wt%),HBVS(10 wt%)の溶液を基板上に塗布、365nmの光を照射し、次に露光後加熱を行う。PBG から発生した塩基がフィルム中を拡散し、マイケル付加反応を促進し、架橋構造を形成する。従って、露光部は現像液であるアルカリ水溶液に不溶になり、ネガ像を与える。これを熱処理すると PBO 像が得られる。このPSPBOは高感度、高コントラスト($D_{0.5} = 62\text{mJ/cm}^2$, $\gamma_{0.5} = 4.1$)で、 $2\mu\text{m}$ の厚膜フィルムに $8\mu\text{m}$ の線幅のパターンを描画することができた。

4.おわりに

以上、最近我々のグループで開発した TSPSPs について紹介した。これらの TSPSP は従来の PSPIs や PSPBOs に比べてレジスト調製やパターン形成の容易さ、環境に優しいプロセス、高感度、低温環化温度、低 CTE などの利点を有している。すなわち、PAA 溶液に添加剤 (溶解抑止剤、架橋剤、PAG、PBG など) を加えるだけで PSPI が調製でき、低温環化($200\text{ }^\circ\text{C}$ 位)で PI パターンが得られ、従来の方法に比べて $100\text{ }^\circ\text{C}$ 程熱処理温度を下げるができる。一方、PSPBO においても、化学増幅機構の導入と潜在的酸発生剤の組み合わせで高感度化と低温環化が計られる。今後、電子デバイスの小型化高機能化に伴い、PSPI や PSPBO の用途はさらに広がると予想される。それに伴い、ポリマーの特性、感光特性のみならず、より簡便で低コストの感光性ポリマーの調製、そして低環境負荷が感光性耐熱ポリマーに要求されていくと考えられる。これらの新しいニーズに対応するために新しいパターン形成法や光化学反応の開発が次世代 TSPSP には必要である。

参考文献

- [1] K. Fukukawa, Y. Shibasaki, M. Ueda, *Polym. Adv. Technol.*, **17** (2006) 131.
- [2] T. Ogura, T. Higashihara, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part-A Polym. Chem.*, **48** (2010) 1317.
- [3] T. Ogura, T. Higashihara, M. Ueda, *Eur. Polym. J.*, **46** (2010) 1576.
- [4] Y. Inoue, Y. Saito, T. Higashihara, M. Ueda, in preparation
- [5] T. Ogura, K. Yamaguchi, Y. Shibasaki, M. Ueda, *Polym. J.*, **39** (2007) 245.
- [6] T. Ogura, M. Ueda, *J. Polym. Sci. Part-A Polym. Chem.*, **45** (2007) 661.
- [7] F. Toyokawa, K. Fukukawa, Y. Shibasaki, M. Ueda, *Chem. Lett.*, **33**, (2004) 1342.
- [8] K. Mizoguchi, T. Higashihara, M. Ueda, *Macromolecules*, **42** (2009) 3780.