

長鎖ジアミンを含む含フッ素ポリアミック酸と
含フッ素ジアゾナフトキノンを用いたアルカリ現像可能な感光性ポリイミド
東工大 井上雄介・石田 良仁・東原 知哉・亀山 敦・安藤 慎治・上田 充

< 諸言 >

ポリイミド(PI)は優れた耐熱性、機械的特性、難燃性を備えたスーパーエンジニアリングプラスチックの一つである。PIの前駆体であるポリアミック酸(PAA)に感光性を付与した感光性ポリイミド(PSPI)は、紫外線照射によりポリマーフィルムの微細加工ができるため、半導体素子内のバッファークコート膜用材料として利用されている。さらに、ポジ型 PSPI はネガ型よりも微細加工性に優れ、現像液として有機溶剤ではなく、アルカリ水溶液を用いることが出来るため、有利とされている。しかしながら、一般的に PAA のアルカリ現像液に対する溶解性が高いため、ポジ型 PSPI、特に工業的に用いられている 2.38 wt% Tetramethylammonium hydroxide 水溶液(TMAHq)による現像が可能なポジ型 PSPI の開発は困難である。

本研究では、含フッ素ポリアミド酸(FPAA)のジアミンモノマーとして、一般的なジアミンである 4,4'-oxydianiline (ODA)の他に、比較的疎水性の高い長鎖のジアミンである

1,4-bis(4-aminophenoxy)benzene (APB)を選択した。この APB の疎水性によって、FPAA の 2.38 wt% TMAHq に対する溶解速度は大きく減少すると考えられる。この長鎖ジアミンを含む

FPAA に含フッ素ジアゾナフトキノン(FDNQ-1)を添加したレジスト溶液は、2.38 wt% TMAHq に対する更なる溶解速度の減少が期待できる(Figure 1)。この FPAA により、PSPI フィルムのアルカリ現像液に対する溶解速度の制御が可能となった。さらに、本研究では、溶解補助剤としてカテコールをレジスト溶液に添加した。表面接着の改質剤として強固な水素結合を形成することで知られるカテコールをレジスト溶液に添加することで、FPAA とシリコンウエハの水素結合を阻害し、残膜の発生を抑えることで速やかな現像が期待できる。

本研究でのパターン形成機構を Figure 2 に示す。まず、長鎖ジアミンを含む FPAA と含フッ素感光剤 FDNQ-1、溶解補助剤カテコールを混合したレジスト溶液を基板上にスピコートする。続く工程である露光前加熱(PB)中に、FDNQ-1 はマトリックスポリマーに比べて極性が低いために表面に偏析する。このフッ素を含む表面層がフィルム全体の溶解性を低下させる。そこに *i* 線を照射すると、露光部では FDNQ-1 が光反応を起こし、インデンカルボン酸に変化するため、アルカリ現像液に対する溶解性が向上する。そのため、露光部では下層の FPAA にまでアルカリ現像液が浸透する。一方、未露光部のアルカリ現像液に対する溶解性は低いままであるため、未露光部と露光部で溶解速度差が生じる。この溶解速度差を利用して FPAA のパターン化を行い、最終的に加熱処理を行うことで PI のパタ

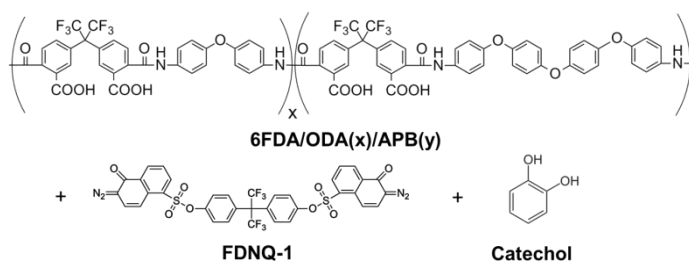


Figure 1. Chemical structures of PSPI

Alkaline-developable and Positive-type Photosensitive Polyimide based on Fluorinated Poly(amic acid) from Diamine with High Hydrophobicity and Fluorinated Diazonaphthoquinone
Yusuke INOUE¹, Yoshihito ISHIDA³, Tomoya HIGASHIHARA², Atsushi KAMEYAMA³, Shinji ANDO¹ and Mitsuru UEDA³ (¹Department of Organic and Polymeric Materials, Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-H120 O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan ²Department of Polymer Science and Engineering, Yamagata University, 4-3-16, Jonan, Yonezawa, Yamagata 992-8510, Japan ³Department of Chemistry, Kanagawa University, 23-709, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 221-8686, Japan)
Tel & FAX : +81-45-481-3838, E-mail : mueda@kanagawa-u.ac.jp

Key Word : fluorinated poly(amic acid) / diazonaphthoquinone / photosensitive polyimide / positive-type / segregation

Abstract : An alkaline-developable photosensitive polyimide (PSPI) based on a fluorinated poly(amic acid) (FPAA) and a fluorinated diazonaphthoquinone (FDNQ) has been developed. The PSPI containing FPAA and FDNQ showed the high sensitivity of 45 mJ/cm² and excellent contrast (γ) of 10 when it was exposed to 365 nm wavelength light (*i*-line) and developed with 2.38 wt% tetramethyl ammonium hydroxide aqueous solution at 25°C. A clear positive image of 6-μm line-and-space pattern was obtained on a 1.8-μm thick film exposed to 80 mJ/cm² of *i*-line by a contact printing method.

ーンを得る。本手法は、従来から用いられている PAA 及び DNQ を用いたパターン形成機構であるため、工業的にも有利である。

<実験・結果・考察>

合成した FPAА と FDNQ の *N,N*-ジメチルアセトアミド (DMAc) 溶液を用いて、レジストフィルムを作製した。この FPAА 中の長鎖ジアミンの割合を変化させ、その 2.38 wt% TMAHaq に対する溶解速度の違いを調べた。この結果、長鎖ジアミンの割合が増加するにしたがって、フィルムの 2.38 wt%

TMAHaq に対する溶解速度は減少した。さらに、ジアミンモノマー中に長鎖ジアミンを 20 mol% 混合した FPAА を用いて調整したレジストフィルムは、2.38 wt% TMAHaq に対して適度な溶解速度を持つことが明らかとなった。よって、以後の検討はすべて長鎖ジアミンの割合を 20 mol% で固定して行った。次に、この PSPI は予備加熱(PB)中に感光剤の偏析が進行すると考えられるため、PB 条件の検討を行った。この結果、120°C、2 分の PB 条件でフィルムの *i* 線露光部と未露光部で 2.38 wt% TMAHaq に対する溶解速度差が最も大きくなる事を見出した。ここで、感光剤の偏析について詳しい知見を得るために、フィルム表面の水に対する接触角測定を行った。この結果、PB 温度の上昇または時間の延長に伴って、接触角の値が増大したことから、加熱によって FDNQ-1 がフィルム表面に偏析することが示唆された。さらに、より大きな溶解速度差を得るために FDNQ-1 の添加量の効果について検討したところ、最適添加量はポリマーに対して 25 wt% であった。これらの知見を基に、感度曲線を作成したところ、この PSPI は良好な感度(45 mJ/cm²)と高いコントラスト(10)を示した (Figure 3)。更に、密着露光法によりパターンニングを行い、現像液として 2.38 wt% TMAHaq を用いて現像した後に、350°C、1 時間の加熱処理を行った。この結果、この PSPI フィルムは、80 mJ/cm² という少量の露光で膜厚 0.7 μm の PI フィルムに線幅 6 μm のライン&スペースを得ることに成功した (Figure 4)。

本研究で開発したポジ型 PSPI およびパターン形成法は、従来法と比べて簡便なレジスト溶液の調製およびフィルム作製が可能であり、高い感光性も併せ持っているため、次世代のポジ型 PSPI 材料としての展開が期待できると考えられる。

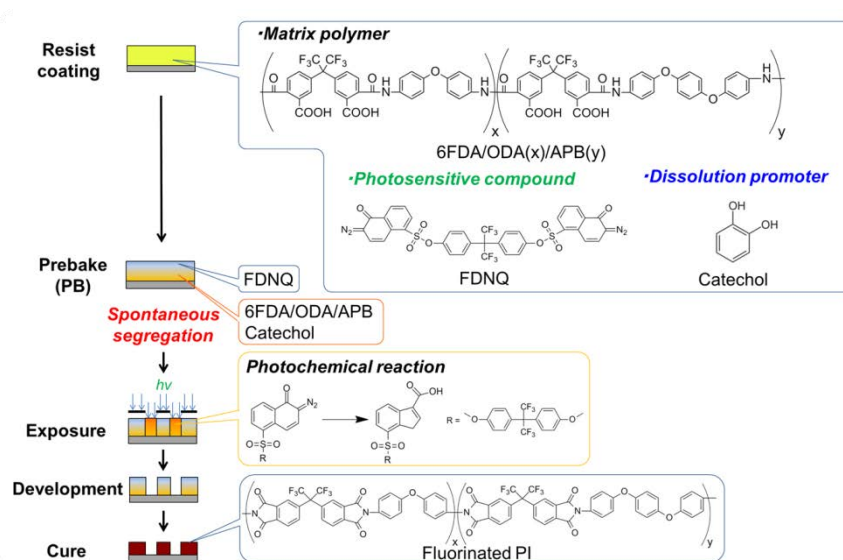


Figure 2. Patterning Process of PSPI

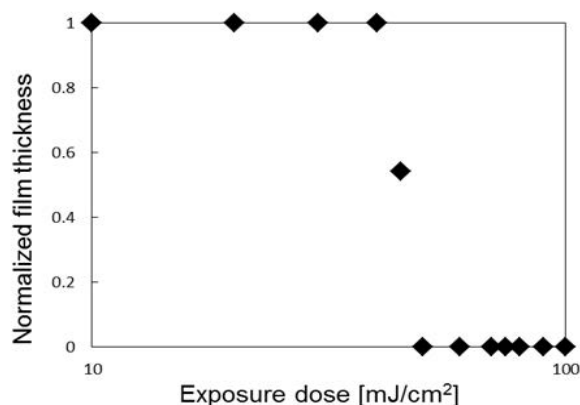


Figure 3. Sensitive curve of PSPI

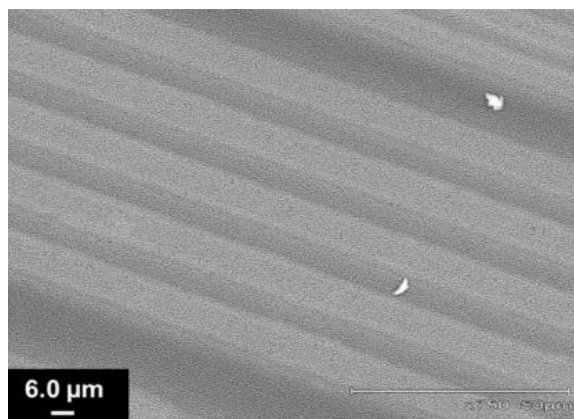


Figure 4. SEM image of patterned PI (3.0 kV x 1.30 k)