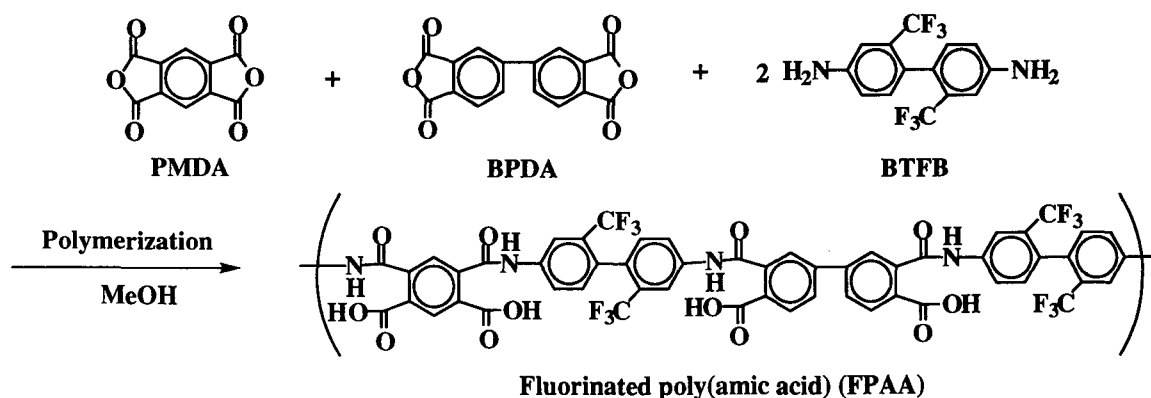


## 1. 緒言

現在、優れた機械特性、熱特性、電気特性のために半導体分野で広く用いられているポリイミドに、素子構造の安定化ならびに高速通信化のために低熱膨張性・低誘電率性を付与することが求められている。さらに、ポリイミドに感光性を付与すると、加工工程が簡略化される。そこで、本研究では、これらの要求を満たす感光性ポリイミドの開発を目的とした。

## 2. 結果と考察

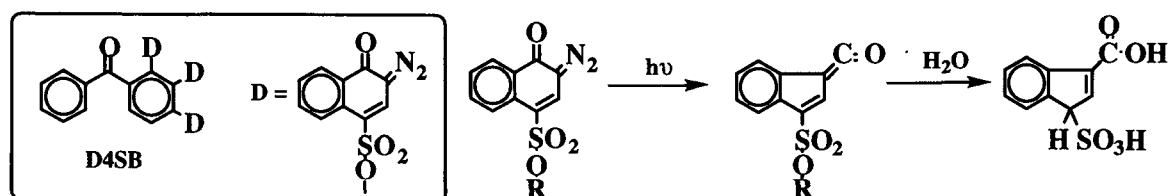
以前 NTT の松浦らは、剛直なフッ素含有ジアミンと、柔軟な無水物と剛直な無水物のモル比を変え共重合させることにより、様々な基板材料の熱膨張性と整合可能な低誘電率ポリイミドを開発した<sup>1)</sup>。また、当研究室において、疎水性を高めたポリアミック酸とジアゾナフトキノンを組み合わせることにより、アルカリ現像可能なポジ型感光性ポリイミドを開発した<sup>2)</sup>。この知見をもとに、ポリイミド前駆体として以下のフッ素化ポリアミック酸(FPAA)を選択した。FPAA はピロメリット酸ジ無水物(PMDA)、ビフェニルテトラカルボン酸ジ無水物(BPDA)をモル比 1:1 で、2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(BTFB)とメタノール中で重合することにより合成した(Scheme 1)。



Scheme 1. Synthesis of FPAA.

高感度を期待する上で、感光剤が吸収する波長領域とポリマーの吸収領域が重ならないことが望ましい。そこでポリアミック酸フィルムの UV スペクトルを測定した。この結果、透過率が g 線(436 nm)領域で 98%、i 線(365 nm)領域では 65% であり、高い透明性が示された。そこで、感光剤の UV 吸収がポリマーの吸収と重ならない 2,3,4-トリス(1-オキソ-2-ジアゾナフトキノン-4-スルフォニルオキシ)ベンゾフェノン(D4SB)をこの系で用いる感光剤に選択した。この D4SB の光異性化挙動については、まず UV 照射によりケテンが生成し、これが加水分解され、

インデンカルボン酸-スルホン酸を与える(Scheme 2)。この時の極性変化が画像形成に寄与していると考えられる。



Scheme 2. Mechanism of D4SB photolysis.

また、30 wt%の D4SB を含むポリアミック酸フィルム中での、感光剤の光異性化挙動について検討した結果、300  $mJ \cdot cm^{-2}$  照射することにより完全に D4SB の特性吸収帯が消失したことから、この系が高感度になることが期待される(Fig. 1)。

FPAA のジグライム溶液 (20wt%)に、ポリマーに対し所定量の D4SB を加え、感光液を調製した。この感光液をシリコンウェハー上にキャストしてフィルムを作成し、感光性について検討した。

初めに感光剤量の溶解速度に及ぼす影響を検討した(Fig. 2)。溶解速度は各フィルムに 300  $mJ \cdot cm^{-2}$  の i 線を照射し、0.3% TMAH 水溶液で現像した後、露光部と未露光部の膜厚を測定することにより求めた。D4SB が 30 wt% 以上の含有量の時、露光部と未露光部との間に最も高い溶解速度差を示した。従って、この系において 30wt% の D4SB を用いることとした。

次に現像液濃度の溶解速度に及ぼす影響について検討した(Fig. 3)。

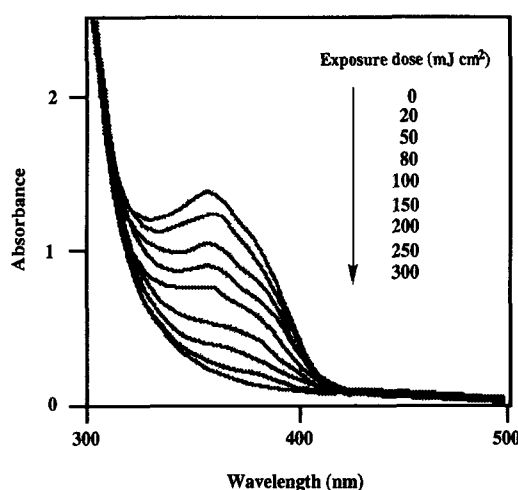


Figure 1. UV-vis. spectra of PSPI film containing 30 wt% of D4SB after exposure to the UV light.

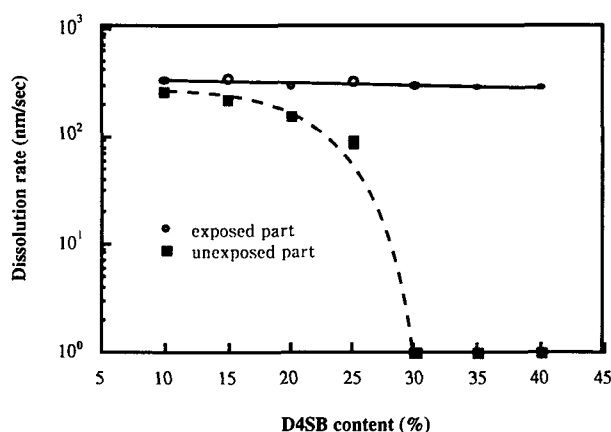


Figure 2. Effect of D4SB loading in the FPAA film on the dissolution rate.

30 wt%のD4SBを含むポリアミック酸フィルムに  $300 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$  照射後 0.3%TMAH 水溶液で現像した結果、低濃度領域においても露光部と未露光部との間に高い溶解速度差を示す知見が得られた。また、1%を超える濃度では未露光部が溶解するため、この系の現像液濃度は 1%以下が望ましいと考えられる。

D4SB を 30wt% 含む FPAA のジグライム溶液をシリコンウェハー上にスピコートし、 $100^\circ\text{C}$ で10分間プリベークを行ったフィルムを 0.3%TMAH 水溶液で現像したときの感度曲線を Fig. 4 に示した。感度、 $\gamma$  値はそれぞれ  $80 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ 、7.8 であった。

同様のフィルムに  $450 \text{ mJ}\cdot\text{cm}^{-2}$ の i 線照射後、0.03%TMAH 水溶液で現像を行ったパターン SEM 写真を Fig. 5 に示した。膜厚 10 ミクロンで約 4 ミクロンのラインアンドスペースが観察された。また、得られたパターンを  $360^\circ\text{C}$ まで昇温し、イミドに変換した場合においてもラインの乱れは観察されなかった。

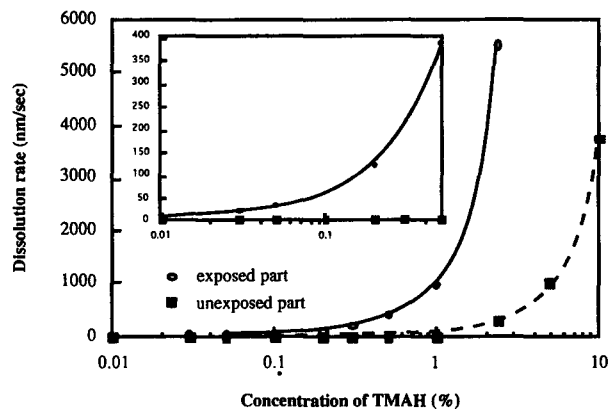


Figure 3. Effect of concentration of TMAH on the dissolution rate.

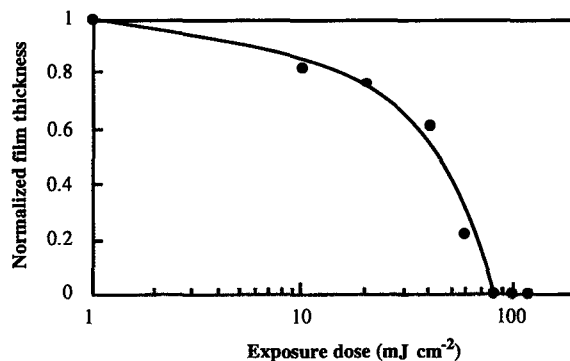


Figure 4. Characteristic exposure curve for the FPAA/D4SB system.

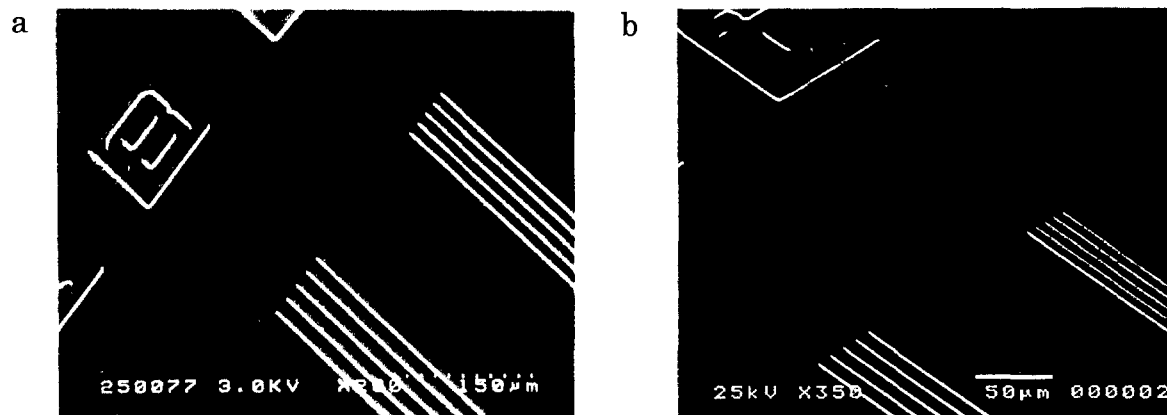


Figure 5. Scanning electron micrographs of positive pattern printed in the FPAA film containing D4SB (a: after development, b: after cured).

現像後加熱処理したポリイミドの種々の物理的性質を測定し、その結果を Table にまとめた。

Polymer	CTE <sup>a)</sup> (ppm·°C <sup>-1</sup> )	Dielectric constant <sup>b)</sup>	Moisture sorption(%) <sup>c)</sup>	10%TG <sup>d)</sup> (°C)
FPI-1 <sup>e)</sup>	7.8	2.98	0.9	580
FPI-2 <sup>f)</sup>	10.3	3.04	1.0	570

a) Coefficient of thermal expansion was measured by thermomechanical analysis at a heating rate of 10 °C·min<sup>-1</sup>.

b) Taken at 1 MHz at 25 °C.

c) Determined by measuring film weight after exposure to 85 °C/85 %RH for 168 h.

d) Temperature at 10 % weight loss recorded with TG at heating rate of 10 °C·min<sup>-1</sup> in nitrogen.

e) Polyimide made by thermal cure of FPAA.

f) Polyimide made by thermal cure of FPAA containing 30 wt% of D4SB.

感光剤を含まないポリアミック酸から合成したポリイミド FPI-1 と感光剤を含むポリアミック酸から合成したポリイミド FPI-2 を比較すると、熱膨張率は若干増加したものの低い値を示しており、誘電率、吸水率、10%重量減少温度などはほぼ同様であった。このことから、感光剤を含有させることによる最終のポリイミドの膜物性に対する影響は少ないことが示された。

現像後ならびに高温処理後のフィルムの TG 曲線を Fig. 6 に示した。現像後のフィルムでは、脱水ならびに感光剤の分解に起因する重量減少が 300°C 付近まで見られるのに対し、加熱後のポリマーではポリマーの分解に起因する重量減少が 450°C 付近から観測されるのみであることから、高温処理により感光剤を除去できることが分かった。

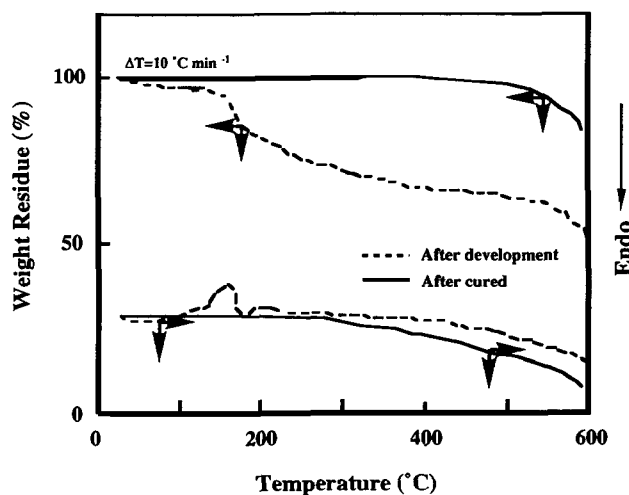


Figure 6. TG/DTA curves of FPAA and FPI films in nitrogen.

#### 4. 結論

PMDA、BPDA、BTFB から合成したポリアミック酸と感光剤 D4SB を組み合わせることにより、微細なパターンを得ることができ、また、これを加熱処理後に得られるポリイミドは低熱膨張性・低誘電率性を示した。

5. 参考文献 1) T. Matsuura et al., *Macromolecules*, **26**, 419, 1993

2) O. Haba et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **10**, 55, 1997