

# ポジ型感光性ポリイミドの開発

横浜国大工 〇福島誉史・細川勝元・飯島孝雄・友井正男  
ピーアイ技術研究所 板谷 博

## 1. はじめに

半導体分野での電子デバイスの高集積化、信号の高速化に伴い、コンピューター用LSI実装基板や、多層プリント配線板等の層間絶縁膜では、容易にパターン形成可能な耐熱材料として、近年ポリイミド(PI)が注目されている<sup>1)</sup>。

従来のフォトレジストを使用した湿式エッチング法は、有害な溶剤を要し、工程が煩雑であり、多層化も困難であった。現在は、PI自身が溶剤に難溶であるため、感光性を有するポリアミック酸(PI前駆体)を用いたネガ型プロセスが主流である<sup>2)</sup>。しかし、ポリアミック酸は保存安定性、再現性に乏しく、最終的に長時間の高温加熱処理によるイミド化が不可欠で、膜減りが大きいなどの欠点を持っている。一方、感光性PIを直接用いた場合、塗布後、露光・現像し、ポストバークによって感光剤を除去するのみで像が形成される。さらにその後、PIを永久膜として使用する場合は、フィルムとしての特性制御が要求される。

本報では、one-pot反応による新規合成法<sup>3,4)</sup>を用い、主鎖中にペンダントカルボキシル基を含む可溶性PIを合成した。そして、これにジアゾナフトキノン(DNQ)化合物を加え、フォトレジストとしての機能を持つポジ型感光性PIの特性を調査した。

本報では、one-pot反応による新規合成法<sup>3,4)</sup>を用い、主鎖中にペンダントカルボキシル基を含む可溶性PIを合成した。そして、これにジアゾナフトキノン(DNQ)化合物を加え、フォトレジストとしての機能を持つポジ型感光性PIの特性を調査した。

## 2. 実験

### PIの合成と物性評価

反応はScheme に従い、N-メチルピロリドン(NMP)/トルエン溶媒中、 $\gamma$ -バレロラクトン/ピリジン二成分系酸触媒を使用し、one-potでポリ縮合を行った。酸二無水物として4,4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンビスフタル酸二無水物(6FDA)、ジアミンとして3,5-ジアミノ安息香酸(DABz)、4,4'-ビス(m-アミノフェノキシ)ビフェニルスルホン(m-BAPS)を用い、180℃で合成した。イミド化で生成する水はトルエンとともに系外に留去し、反応終了後は、メタノールに再沈殿し、やや灰色の白色PI粉末を回収した。構造はIR及び<sup>1</sup>H-NMRスペクトルから確認し、分子量はGPC(ポリスチレン換算)で決定した。また、熱分析に関してはDSC及びTGAを用いて評価した。

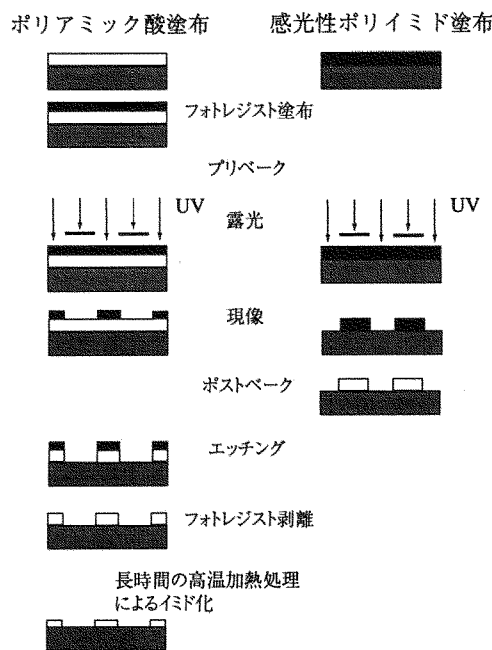
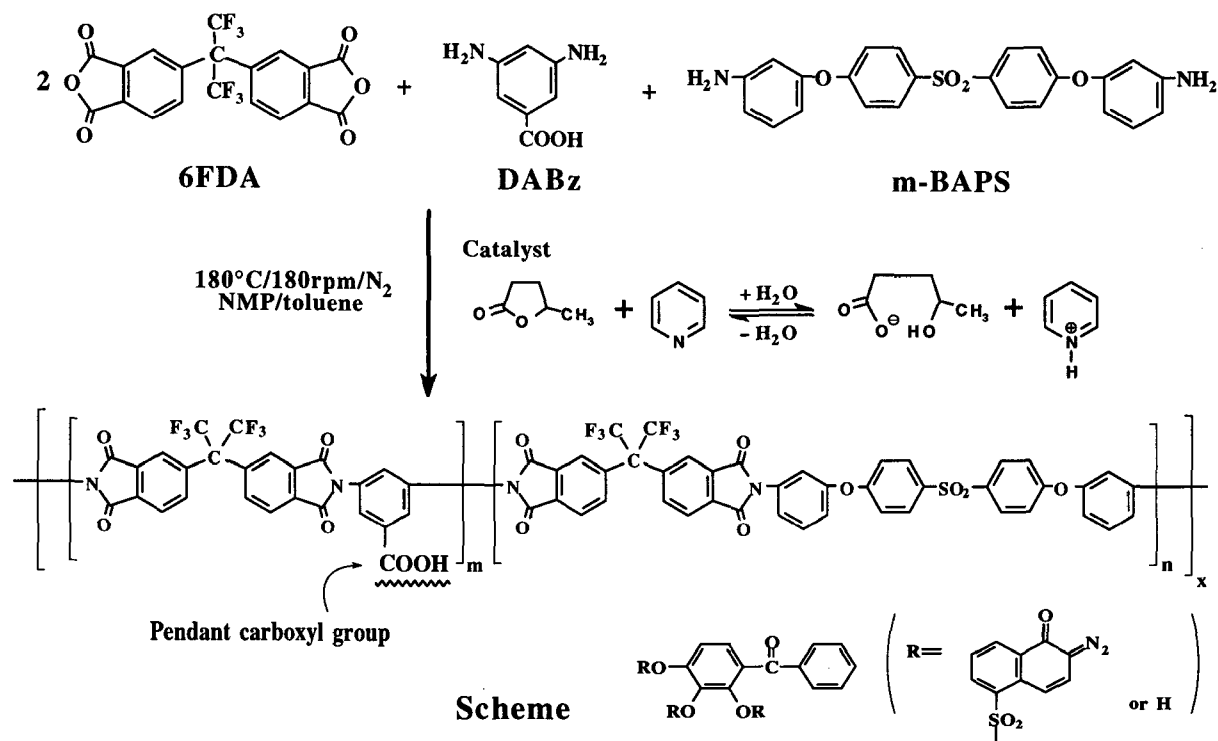


Fig.1 従来のネガ型フォトレジスト(左)、ポジ型感光性ポリイミド(右)のリソグラフィー工程の比較



Structure of DNQ 東洋合成工業(株) NT-200

リソグラフィの評価

PI含量20~35wt%のNMP溶液を作成後、PIに対して30wt%のDNQ化合物(Scheme)を添加し、フォトレジスト組成物を調製した。次いで、基盤上にスピンコート法で塗布し、プリバーク(90°C/10min)後、均一なレジスト膜を得た(膜厚5~20 $\mu$ m)。その上にフォトマスクを被せ、超高压水銀灯によりコンタクト露光し、現像は2.5~10%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用い、浸漬法で行った。解像度はSEM写真で観察し、評価した。

3. 結果及び考察

PIの合成及び構造確認

新規合成法により、分子量の測定及び制御が可能になった。分子量、ペンダントカルボキシル基含量の異なるPIの合成結果をTab. Iに示す。反応時間の増加に伴い、PIの分子量は増加し、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は235~271°Cであった。

IRスペクトルからPIの特性吸収である1780、1730 $cm^{-1}$ 付近の強いカルボニル(C=O)、及び1380 $cm^{-1}$ 付近のC-N結合の吸収からイミド環構造の形成を確認した(Fig. 2)。また、PIを三級アミン存在下でベンジルクロライドと反応させ、ペンダントカルボキシル基をベンジリエステル化したPIの $^1H-NMR$ スペクトル(Fig. 3)から、5.3ppm付近にメチレン基のシグナルを確認した。芳香族プロトンと、このメチレンプロトンの強度比より、ペンダントカルボキシル基がほぼ仕込み組成通り導入されていることが明らかになった。

Table I Preparation of PIs

Run No.	DABz : m-BAPS	React. Time (h)	Yield (%)	Mn <sup>a)</sup> (10 <sup>4</sup> )	Mw <sup>a)</sup> (10 <sup>4</sup> )	Mw/Mn <sup>a)</sup>	Tg <sup>b)</sup> (°C)
PI 03	1 : 1	1.25	73.5	1.0	1.6	1.60	235
PI 01	1 : 1	2.25	92.0	1.9	3.9	2.05	254
PI 04	1 : 1	4.25	97.8	2.5	6.3	2.52	271
PI 15	1 : 0	5.00	93.8	2.2	4.6	3.45	-
PI 11	4 : 1	2.83	96.1	2.2	5.1	2.32	-
PI 10	1 : 4	2.80	96.8	1.0	3.8	3.80	-
PI 16	0 : 1	5.00	101	2.1	4.9	2.33	240

a) By GPC (solvent : DMF) b) By DSC

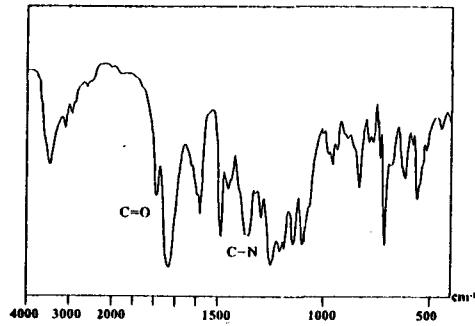


Fig.2 IR spectrum of PI ( KBr )

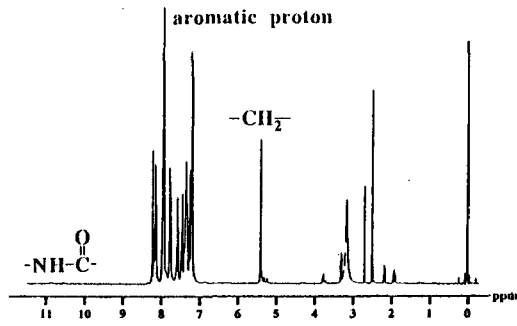


Fig.3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of PI ( solv. DMSO / 60°C )

### PIの溶解性

Tab. IIにPIの溶解性を示す。一般的な非プロトン性の極性溶媒には可溶である。また、ジアミンとしてDABzを使用するとTMAHに可溶となり、PI中のCOOH基の存在を支持すると同時に、アルカリ水溶液による現象が可能であることを示している。

### PIの吸収スペクトル

Fig.4にPIのNMP溶液のUV-可視スペクトルを示す。i線(365nm)での透過率は90%以上であり、これより長波長側では高い透過率を示す。一方、感光剤NT-200を添加した系では、400nm付近に強い吸収が現れた。また、ベンゾフェノン骨格を有するPIは、365nmでの透過率が低下し、60%程である。絶縁膜や保護膜として厚膜で使用する場合、露光時の均一性を上げるため、マトリックス樹脂であるPIは低吸収率が望まれる。

### リソグラフィの評価

Fig.5にポジ型感光性PIの感度曲線を示す。レジストの感度は、露光部の膜厚が現像後にゼロになる時の照射量、 $E_0$ で評価した。約15~20 $\mu$ mの膜厚で、感度( $E_0$ )は1200mJ/cm<sup>2</sup>を示し、コントラスト( $\gamma$ 値)は約1.3であった。Fig.6に現像後のPI膜のL&SパターンのSEM写真を示す。散乱光を使用しているため、定在波により多少テーパーが確認されるものの、10 $\mu$ m以上の膜厚で10 $\mu$ mの潜像を確認した。

Table II Solubilities of PIs<sup>a)</sup>

Run No.	Mw (10 <sup>4</sup> )	DABz/m-BAPS	benzene	CHCl <sub>3</sub>	acetone	THF	DMF	DMSO	10% TMAH <sup>b)</sup> aq
PI 03	1.6	1/1	-	-	+	+	+	+	+
PI 01	3.9	1/1	-	-	+	+	+	+	+
PI 04	6.3	1/1	-	-	+	+	+	+	(+)
PI 15	4.6	1/0	-	-	+	+	+	+	+
PI 09	4.4	4/1	-	-	+	+	+	+	+
PI 10	3.8	1/4	-	(+)	+	+	+	+	-
PI 16	4.9	0/1	-	+	-	+	+	+	-

a) + soluble; (+) partially soluble; - insoluble

b) Tetramethylammonium hydroxide

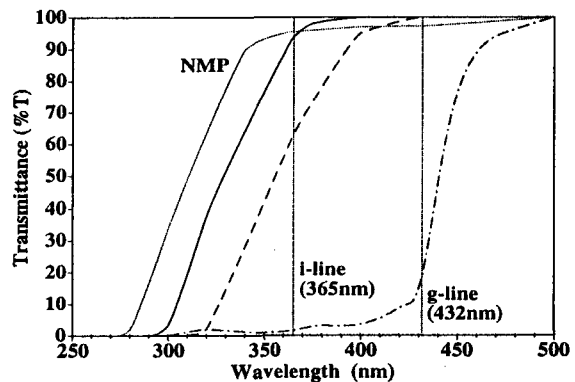


Fig.4 UV-Vis spectra of PIs

— PI 6FDA / DABz / m-BAPS ( 2 / 1 / 1 )  
 ..... PI of benzophenone type  
 - - - PI containing of 30wt% NT-200

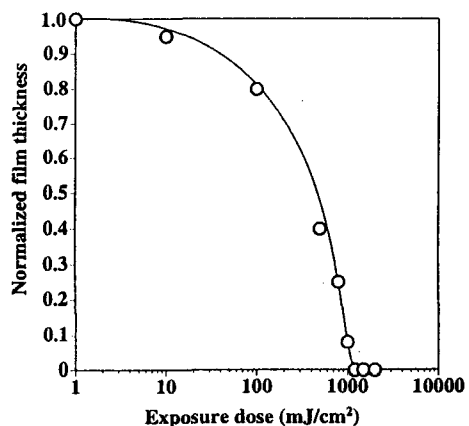


Fig.5 Sensitivity curve of PI containing of 30wt% NT-200

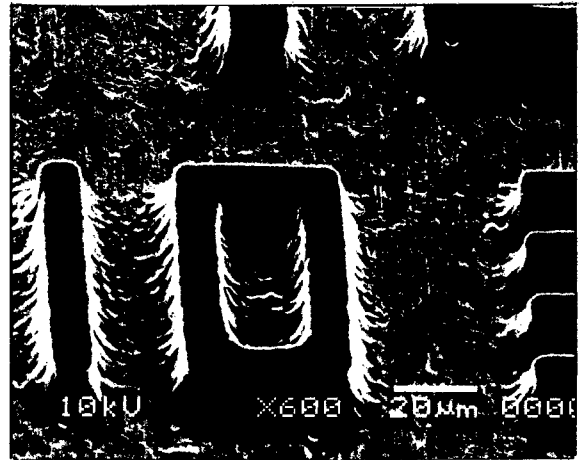
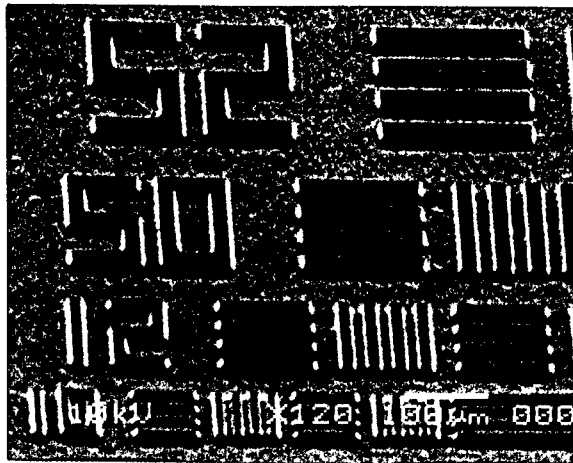
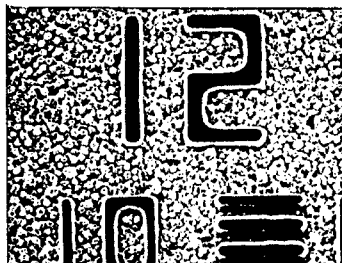


Fig.6 SEMs of L&S patterns for PI (Mw 18,500) film containing 30wt% NT-200

( Film thickness 15 $\mu$ m, Exposure dose 1200mJ/cm<sup>2</sup> and developed for 1min in 10%TMAHaq of r.t. )

### 分子量、組成の異なるPIの現像条件の比較

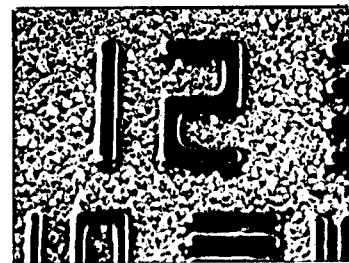
DNQ含量(30wt%)、レジストの膜厚(約5 $\mu$ m)、露光量(1000mJ/cm<sup>2</sup>)を一定にし、同程度の解像度(Fig. 7)を得るのに、低分子量でペンダントカルボキシル基の量が多いPI程、比較的温和な条件で現像できることが判明した。COOH含量の影響は分子量より強く、分子設計の際は耐熱性、フィルム特性などとの兼ね合いが重要である。



分子量 Mw 16,000  
DABz : m-BAPS 1 : 1  
現像条件 5%TMAHaq / 5min



分子量 Mw 63,000  
DABz : m-BAPS 1 : 1  
現像条件 10%TMAHaq / 10min



分子量 Mw 46,000  
DABz : m-BAPS 1 : 0  
現像条件 2.5%TMAHaq / 90sec

Fig.7 SEMs of L&S patterns for PI film containing 30wt% NT-200

( Film thickness  $\sim$ 5 $\mu$ m, Exposure dose 1000mJ/cm<sup>2</sup> )

### PIのTGA曲線

Fig. 8にPIの熱重量変化の様子を示す。PI単独の場合、5%、10%熱重量減少温度は、それぞれ470 $^{\circ}$ C、510 $^{\circ}$ Cであり、一般的なPIと同様、優れた耐熱性を示した。また、NT-200を30wt%添加した系では、350 $^{\circ}$ C付近までに添加剤のみの重量減少が確認され、適切なポストバーク条件によってPI中の余分な感光剤を短時間で除去することが可能である。

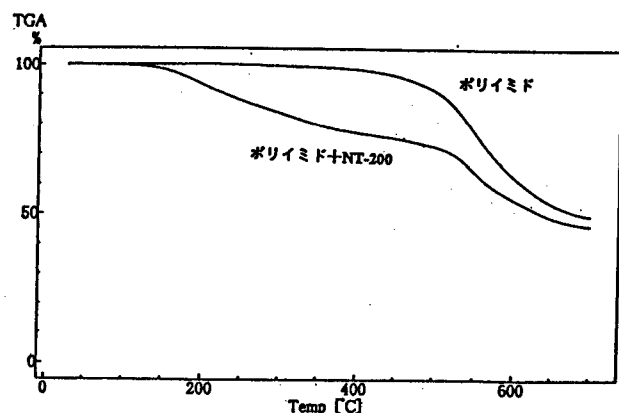


Fig.8 TGA curve of PI containing of 30wt% NT-200

#### 4. まとめ

- ・  $\gamma$ -バレロラクトン/ピリジンの新規二成分系触媒の使用により、容易に高分子量のペンダントカルボキシル基を含む可溶性ポリイミドが高収率で得られた。
- ・ 本報のPIとジアゾナフトキノン化合物からなる感光性ポリイミドは、比較的高解像度のポジ型フォトレジストとしての特性を持つことが判明した。
- ・ 像形成機構の原理としては、NT-200の溶解促進及び抑制効果に基づく露光部、未露光部の溶解度の差によるものであると考えられる。

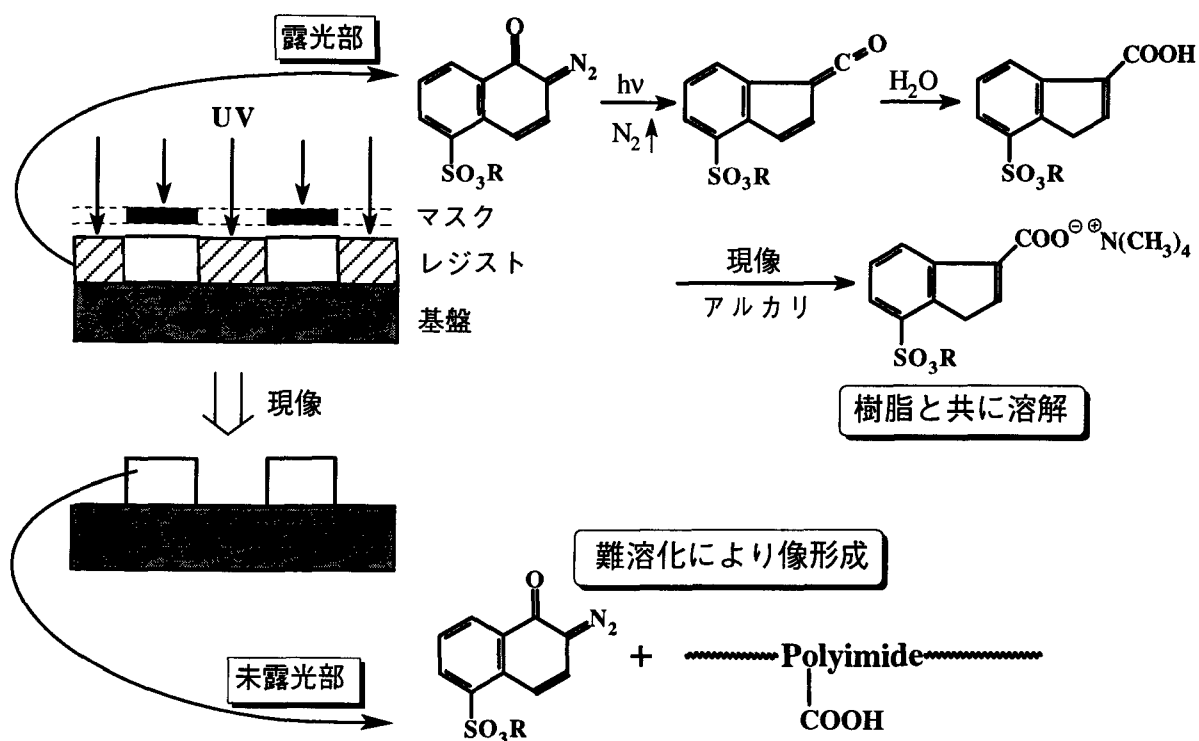


Fig.9 ポリイミドの像形成機構

#### 5. 引用文献

- 1) 日刊工業新聞, フォトポリマーテクノロジー, (1988)
- 2) 望月 周, 上田 充, 高分子加工, 47, 530 (1998)
- 3) Y.Oie and H.Itatani, U.S.Patent 5,502,143 (1996)
- 4) 板谷 博, 工業材料, 45 (13), 42 (1997)

#### 謝辞

本研究はNEDOからの研究受託(平成10年度新規産業創造型提案公募事業)を受けて実施したものである。記して関係各位に厚くお礼申し上げます。