

全脂環式ポリアミド酸シリルエステルをマトリックス
としたポジ型レジストの開発

(東工大院理工) 渡辺 康史、酒井 良正、芝崎 祐二、上田 充
(岩手大工) 大石 好行、森 邦夫

【要旨】

脂環式二無水物と *N*-シリル化脂環式ジアミンから得られる全脂環式ポリアミド酸シリルエステルに光溶解促進剤である 2,3,4-トリス[2-ジアゾ-1(2H)-ナフタレノン-4-スルフォニルオキシ]ベンゾフェノン(D4SB)を 30 wt%添加しスピコートにより膜厚 2.8 μm のフィルムを作成した。これを 365 nm の光照射後アルカリ水で現像することで、ライン幅が 10 μm のポジ型パターンを得た。このマトリックスはコントラスト 1.7、感度 60 mJ/cm^2 と従来の感光性ポリイミドと比較してより高感度であることがわかった。

【緒言】

芳香族ポリイミドは、優れた耐熱性、絶縁・機械特性を有しており工業的に幅広く用いられている。しかし、近年の情報化社会の急激な進展により、情報伝達の一層の高速化・大容量化が要求されており、電子デバイス用絶縁膜としてのポリイミドには一層の低誘電率化が必要不可欠である。これまで、全芳香族ポリイミドにフッ素を導入して低誘電率化を図っているが、コスト的に不利であり、また耐溶剤性・基板密着性が低下するという欠点を有している。そこで我々はフッ素と同様に低誘電率化が期待される脂環式骨格に着目し、高分子量体を得るために以前我々が開発した *N*-シリル化法により全脂環式ポリアミド酸シリルエステル(PASE)を合成し、このポリマーをマトリックスとした新規感光性ポリイミドの開発について検討した。

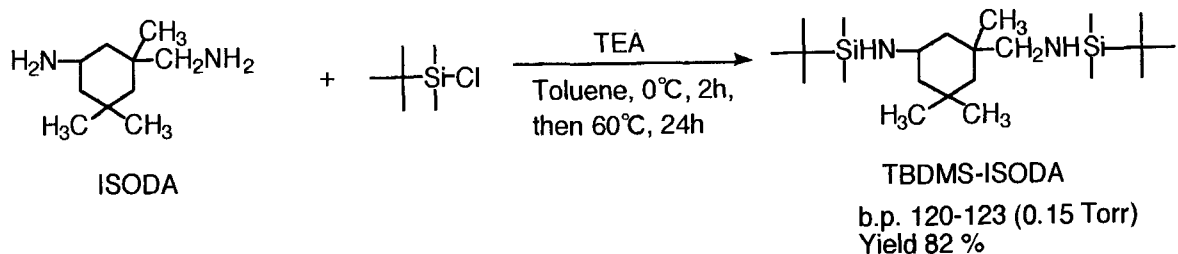
【実験及び結果と考察】

1. 試薬

DMAc、トルエン、トリエチルアミン (TEA)は蒸留により常法に従い精製した。1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)は無水酢酸より再結晶した。ピシクロ[2.2.1]ヘプタン-2-メタン-カルボン酸-3,5,6-トリカルボン酸-2,3,5,6-二無水物(NDA)は無水酢酸とトルエンの混合溶液により洗浄後、そのまま使用した。5-アミノ-1, 3, 3-トリメチルシクロヘキサノール (ISODA)は減圧蒸留により精製した。その他の試薬、溶媒は市販品をそのまま用いた。

2. *N*-シリル化脂環式ジアミンの合成

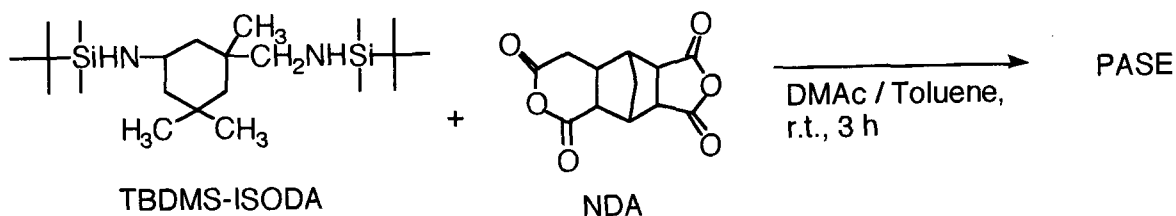
ISODA を乾燥トルエンに溶解させ、窒素雰囲気下、溶液の温度を 0℃に冷却し、ここに *tert*-ブチルジメチルクロロシランを溶液温度の上昇に注意しながらゆっくり滴下、さらに酸受容剤として TEA をゆっくり滴下し、その後、反応溶液を 60℃まで加熱し 24 時間反応させた(Scheme 1)。反応液をろ別し、トリエチルアミン塩酸塩を取り除き、溶媒を留去した。残渣を減圧蒸留により精製し、粘ちょうな透明液体を得た(TBDMs-ISODA)。構造確認は、IR、¹H-NMR スペクトル、元素分析により行った。



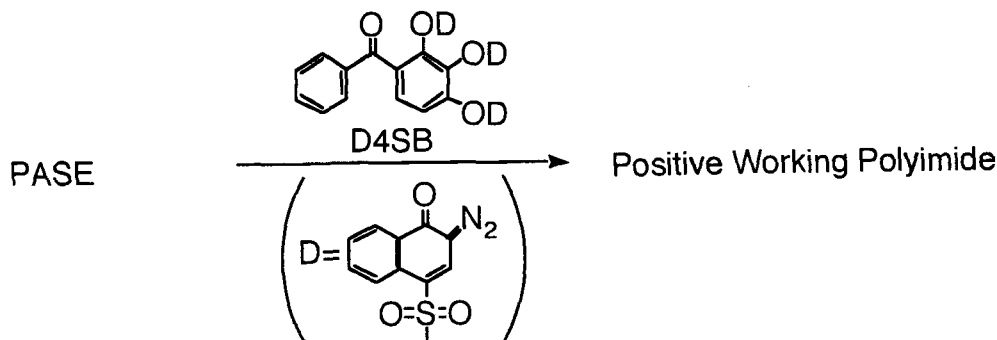
Scheme 1

3. 全脂環式ポリアミド酸シリルエステル(PASE)の合成

重合はトルエン / DMAc (2 / 1 重量比)の混合溶媒中(30wt%)室温で3時間行い(Scheme 2)、ここに光溶解促進剤である D4SB をポリマーに対して 30wt%加え一時間攪拌した(Scheme 3)。この重合溶液を 0.2 μm のフィルターでろ過、スピンコーターによりフィルムを作成して感光性の評価を行った。



Scheme 2



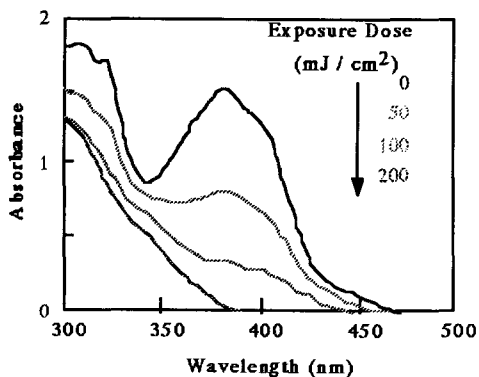
Scheme 3

得られた PASE の収率は 90 %、重量平均分子量は 40000、分子量分布は 2.1 であった。また、UV スペクトル測定により、250 nm 以上の領域において高い透過性を示すことがわかった。したがって、光源として i 線(365 nm)、光溶解促進剤として 365 nm 付近に吸収のある D4SB を用いた。

通常、ポリアミド酸はアルカリ水に対する溶解性が高すぎるために十分なコントラストを得ることが非常に困難である。そこで、N-シリル化法により得られるポリアミド酸シリルエステルがアルカリ水に対して不溶であることに着目し、これと D4SB からなるポリマーの感光評価を行った。

4. マトリックス中の D4SB の UV スペクトル変化

マトリックス中の D4SB の光反応が i 線(365 nm)照射により効果的に進行しているかどうかを調べるために露光量に対する D4SB の UV スペクトルを追跡した(Figure 1)。



Conditions:

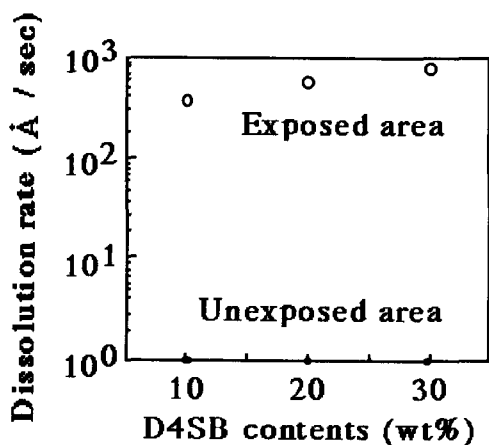
Contents	PASE:30 wt% in toluene:DMAc = 2 : 1 (weight ratio), D4SB:30 wt% of PASE
Spin coat	3000 rpm, 10 sec (2.8 μm)
Prebake	80 °C, 5 min
Exposure	0-200 mJ / cm ²

Figure 1 UV spectra.

Figure 1 から露光量の増加に伴い、D4SB に起因する 365 nm 付近の吸収が減少していることがわかった。このことは、フィルムへの i 線照射により D4SB の光反応が進行することを示している。

5. D4SB の添加量の検討

マトリックス中の D4SB の最適添加量を検討するために、PASE に対して D4SB の量を 10、20、30 wt%加えて露光部、未露光部の溶解速度を測定した(Figure 2)。



Conditions:

Contents	PASE:30 wt% in toluene:DMAc = 2 : 1 (weight ratio), D4SB:10-30 wt% of PASE
Spin coat	3000 rpm, 10 sec (2.8 μm)
Prebake	80 °C, 5 min
Exposure	300 mJ / cm ²
Development	2.38 wt% tetramethylammonium hydroxide (TMAH) aq., 95 sec, 25 °C

Figure 2 D4SB contents & Dissolution rates.

Figure 2 より PASE に対する D4SB の量が 30 wt%の時、露光部、未露光部の溶解速度に約 1000 倍近い差が見られたことから以後、D4SB の最適添加量を 30 wt%とした。

6. 感度曲線

PASE のコントラストと感度を評価するために感度曲線をプロットした。ここで横軸は露光量、縦軸は規格化膜厚である。この感度曲線よりコントラスト $\gamma = 1.7$ 、感度 $D = 60 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ という値が算出された(Figure 3)。従来の感光性ポリイミドの感度は $100 \sim 200 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ であることから、今回開発した感光性ポリマーが非常に高感度であることがわかった。

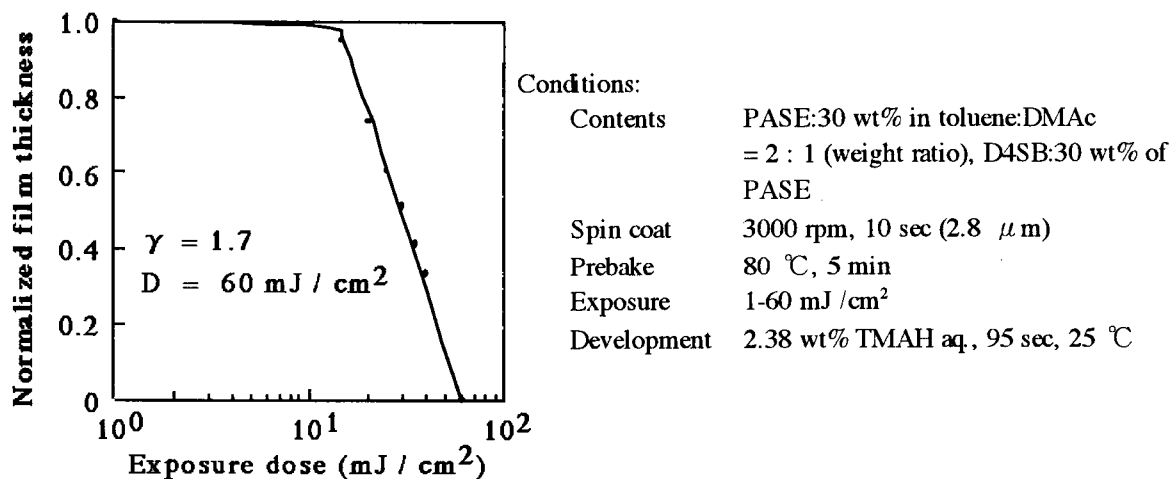


Figure 3 Sensitivity curve of PASE.

7. ポジ型パターンの作成

得られた最適条件をもとに実際にポジ型パターンの作成を行った。すなわち、PASE に対し 30 wt% の D4SB を添加しスピナーにより膜厚 $5.3 \mu\text{m}$ のフィルムを作成した。これに i 線を $300 \text{ mJ} / \text{cm}^2$ 照射し、アルカリ現像することで、ライン幅が 20、 $10 \mu\text{m}$ のポジ型パターンを得ることに成功した(Figure 4)。

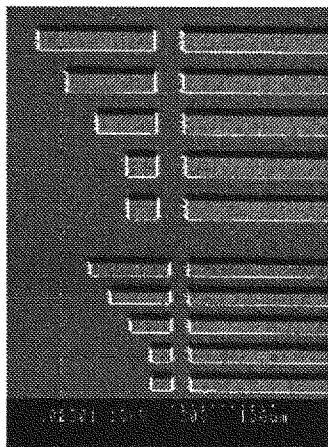
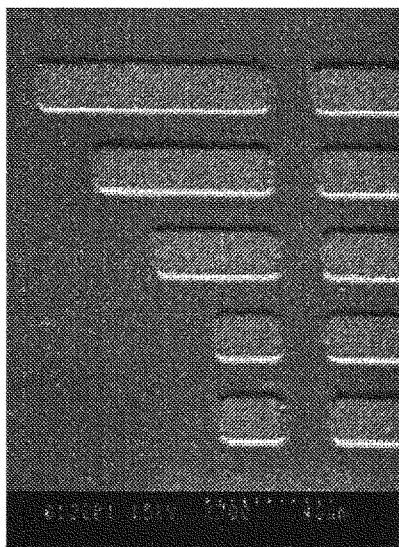


Figure 4 SEM photograph.

Conditions:

Contents	PASE:30 wt% in toluene:DMAc = 2 : 1 (weight ratio), D4SB:30 wt% of PASE
Spin coat	2000 rpm, 10 sec (5.3 μm)
Prebake	80 $^{\circ}\text{C}$, 5 min
Exposure	300 mJ / cm^2
Development	2.38 wt% TMAH aq., 5 sec, 25 $^{\circ}\text{C}$

さらにこのパターンを熱処理することにより脱離成分によるパターンの変形を伴うことなく熱イミド化できることがわかった(Figure 5)。イミド化はIR スペクトルにて 1650 cm^{-1} 付近のアミド結合による吸収の消失、 1770 、 1700 cm^{-1} 付近のイミド環による吸収により確認した。



熱処理

200 °C、1 h

250 °C、1 h

300 °C、2 h

Figure 5 Annealing of positive pattern.

[結論]

N-シリル化法により脂環式二無水物と脂環式ジアミンから高分子量ポリアミド酸シリルエステルを合成し、このマトリックスと光溶解促進剤である D4SB からなるレジストに *i* 線を照射することでライン幅が $10\ \mu\text{m}$ 、コントラストが 1.7、感度が $60\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ のポジ型パターンを得ることができた。このパターンは熱イミド化の際しても変形せず、高感度で耐熱性を有する新規全脂環式感光性ポリイミドの開発に成功した。