

ペンダントフェノール性水酸基含有ポリイミドの合成と フォトレジストへの応用

早川光太郎*・福島誉史*・大山俊幸*・飯島孝雄*・友井正男*・板谷 博**

*横浜国大工

** (株)ピーアイ技術研究所

「要旨」

γ -バレロラクトン/ピリジン系酸触媒存在下、フェノール性水酸基含有の可溶性ランダムコポリマーを One-pot ポリ縮合反応により合成し、これに感光基としてジアゾナフトキノン(DNQ)骨格を導入した感光性ポリイミド(PSPI)は、高解像度のポジ型 PSPI として使用できることが認められた。DNQ 化合物をフェノール性水酸基含有ポリマー中に添加した系に比べ、化学結合によりペンダント DNQ 骨格を導入した系の方が未露光部の現像液に対する膜減りが少なく、光照射時には高いコントラストを示した。また、ペンダント水酸基の含量を変化させることで、現像液への溶解挙動は大きく変化した。

「緒言」

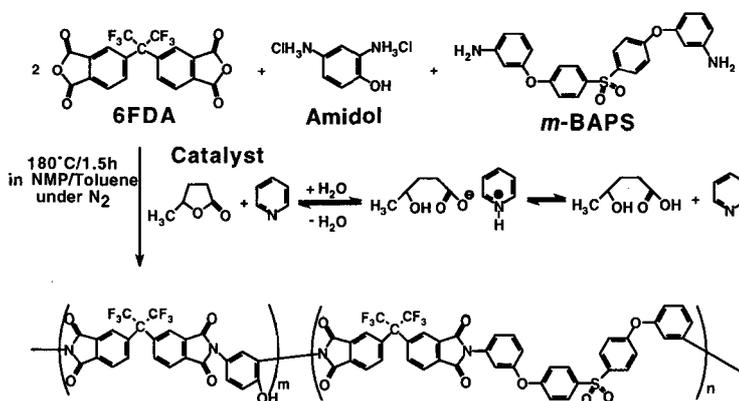
ポリイミドは耐熱性、寸法安定性、絶縁性、機械特性、誘電性などの点で優れたポリマーであり、エレクトロニクス分野に広く応用されている。電子デバイスの層間絶縁膜や保護膜ではパターン形成が必要であり、非感光性ポリイミドの場合はフォトレジストを併用するフォトエッチングでパターン形成が行われる。しかしこのフォトレジストの工程は煩雑であり、感光性ポリイミドを用いることによりこのパターン形成の工程は大幅に合理化される。感光性ポリイミドを使用するパターン形成の場合、ポリイミドの前駆体である可溶性ポリアミド酸と可溶性ポリイミドを用いる二つの場合がある。前者の場合最終的には熱処理によるイミド化が必要であり、多層基板の作成時には繰り返しこの高熱処理が行われるため、寸法安定性の低下(ソリなどの発生)が生じる。

可溶性ポリイミドを使用する場合には、この熱処理が不要で、また工程もさらに簡単になるため、多層プリント基板の層間絶縁膜には感光性ポリイミドとして適しているといえる。以前、我々はペンダントカルボキシル基含有ポリイミドと、DNQ 化合物から成るポジ型 PSPI を報告した。本研究では、フェノール性水酸基含有の可溶性ポリイミドを One-pot ポリ縮合反応で合成し、PSPI への応用を検討した。ここでは特に、ペンダント OH 基を DNQ 構造で修飾した系と、低分子 DNQ 化合物を混合した系の感光特性を比較する。

「実験」

(1) ポリイミド(PI)の合成

反応は Scheme 1 に従い、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)/トルエン溶媒中、 γ -バレロラクトン/ピリジン系触媒を用いて One-pot ポリ縮合反応で行った。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フタル酸二無水物(6FDA)、ジアミンとして 2,4-ジアミノフェノール二塩酸塩(Amidol)、4,4'-ビス(m-アミノフェノキシ)ビフェニル

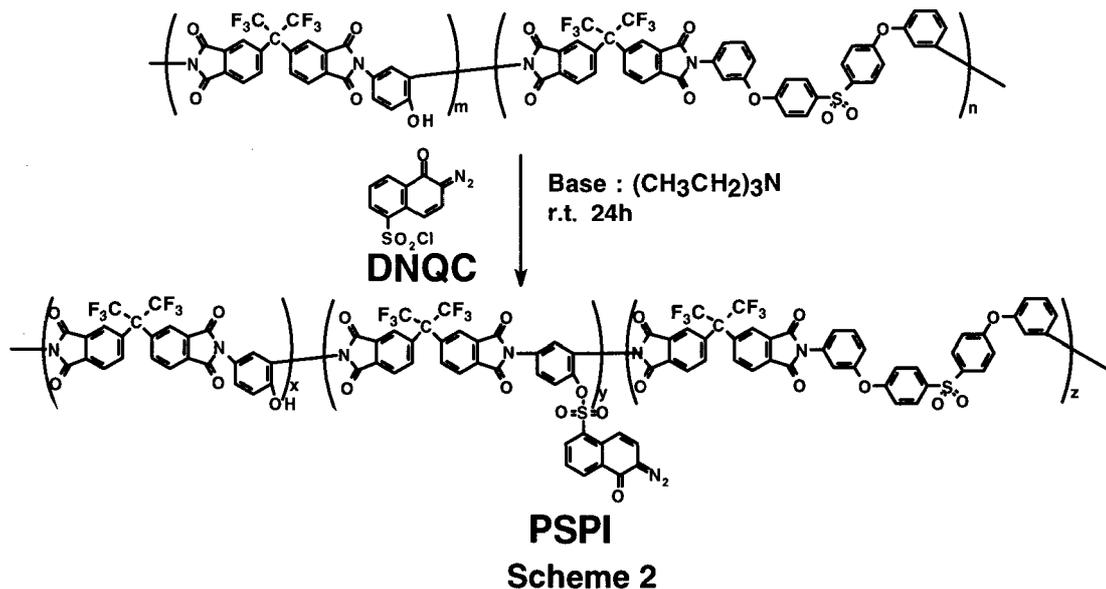


Scheme 1

スルホン(m-BAPS)を用い 180°Cで合成した。反応終了後、メタノールに再沈殿し、灰色がかった粉末状ポリマーを得た。構造は IR 及び ¹H-NMR により確認した。

(2) ペンダント DNQ 基含有感光性 PI(PSPI)の合成

反応は Scheme 2 に従い、NMP 溶媒中、トリエチルアミン(TEA)存在下、室温でフェノール性水酸基含有ポリイミドとジアゾナフトキノンスルホニルクロリド(DNQC)を反応させ、DNQ 骨格を有するポリイミドを合成した。反応終了後、メタノール：水=1：1 の混合溶媒中に再沈殿し、減圧乾燥を経て黄色の粉末状ポリマー(PSPI)を得た。



「結果と考察」

(1) ペンダント DNQ 基含有感光性 PI(PSPI)の構造確認

得られた PSPI の構造は IR 及び $^1\text{H-NMR}$ により確認した。感光基導入後、芳香環プロトンに対するヒドロキシル基プロトンの積分強度比が減少しており (by $^1\text{H-NMR}$)、また IR スペクトル (Fig. 1) より、 2100cm^{-1} 付近のアゾ基の吸収が UV 照射後 ($1000\text{mJ}/\text{cm}^2$) に消失していることからジアゾナフトキノン (DNQ) 基が導入されていることを確認した。Table にジアミンの組成を変えて合成した DNQ 骨格含有 PSPI の合成結果を示す。

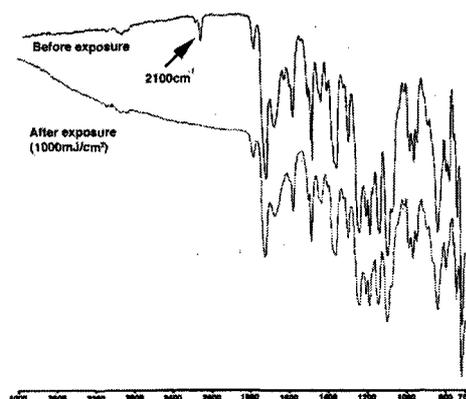


Fig. 1 IR spectra of polyimides.

Table. Preparation of photosensitive polyimides having pendant DNQ units ¹⁾

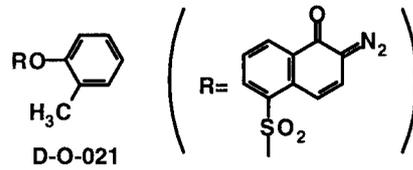
Run. No.	Feed composition(molar ratio)				Yield (%)	Mn ³⁾ × 10 ³	Mw ³⁾ × 10 ³	Mw/Mn ³⁾	Mn ³⁾ × 10 ³	Mw ³⁾ × 10 ³	Mw/Mn ³⁾	Conversion of OH group(%) ⁴⁾
	6FDA	Amidol	m-BAPS	Imidization ²⁾ ratio(%)								
PSPI-1	4	1	1	100	98	23.6	53.3	2.26	24.0	73.6	3.07	87.5
PSPI-2	4	3	1	100	84	10.0	14.3	1.44	16.3	43.1	2.64	70.3
PSPI-3	2	1	3	100	89	27.2	78.3	2.67	35.1	158.3	4.51	100

1) Functionalization conditions: [DNQC]/[OH]=4(eq.), [Et₃N]/[OH]=4(eq.), r.t., 24h

2) By $^1\text{H-NMR}$ (solv. DMF) 3) By GPC (solv. DMF) 4) By IR

(2) ペンダント DNQ 基含有感光性 PI(PSPI)の感光特性

得られた組成比の異なる PSPI(PSPI-1~3)の 20wt%NMP 溶液を、2 wt% γ -アミノプロピルトリメトキシシラン水溶液で表面処理した Si ウエハ上にスピコート法(400rpm/10sec+1000rpm/30sec)で塗布し、プリベーク(90°C/10min)後、膜厚 1-2 μ m のレジスト膜を得た。また、PSPI-1 と同程度の分子量、ジアミン組成を持つフェノール性水酸基含有 PI を用い、DNQ 含量が等しくなるように低分子 DNQ 化合物(D-o-021[®])(scheme 3)を混合した系のレジスト膜も作成した。これらの UV-vis スペクトルを Fig. 2、感度曲線を Fig. 3 に示す。



Scheme 3 Structure of D-o-021[®]

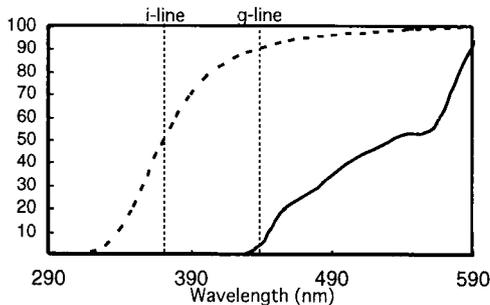


Fig. 2 UV-vis spectra of DNQ group-containing PSPI system — and OH group-containing PI/DNQ compound system - - -

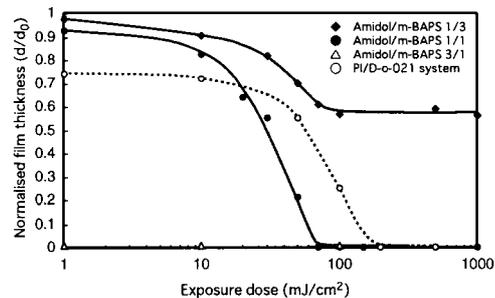


Fig. 3 Sensitivity curves for DNQ group-containing PSPI systems

Fig. 2 より、DNQ 骨格を導入した系(Amidol/m-BAPS1/1)は、i 線から g 線の波長領域で光を効率良く吸収していることが認められた。また、Fig. 3 より DNQ 骨格を側鎖に導入した系(Amidol/m-BAPS1/1)は、低分子 DNQ 化合物を混合した系(PI/D-o-021[®])に比べて感度、コントラストともに優れ、膜減りも少ない。また、ペンダント OH 基含量を変化させることで感光特性は大きく変化した(Amidol/m-BAPS1/3,3/1)。ペンダント OH 基含量の最も多い系(Amidol/m-BAPS3/1)では、露光しなくても短時間(10sec)で現像液に溶解した。これはポリマー中に存在する未修飾部のペンダント OH 基が多く存在しているためと思われる(Table)。

さらに、PSPI の 20wt%NMP 溶液を銅箔上にスピコート法 (400rpm/10sec+600rpm/30sec) により塗布し、プリベーク(90°C/10min)後、膜厚約 10 μ m のレジスト膜を得た、そのレジスト上にフォトマスクを被せ、超高圧水銀ランプにより光照射し(100mJ/cm²)、その後モノエタノールアミン含有現像液(40°C)を用いて現像を行った(現像時間 7min)。得られたパターンの SEM 写真を Fig. 4 に示す。ペンダント OH 基を DNQ 基で保護した系(Amidol/m-BAPS1/1)は、高解像度(10 μ m)で、厚膜のパターン形成が可能であった。一方、低分子 DNQ 化合物を混合した系は膜減りが大きく、丸みを帯びたパターン形状が観察された。

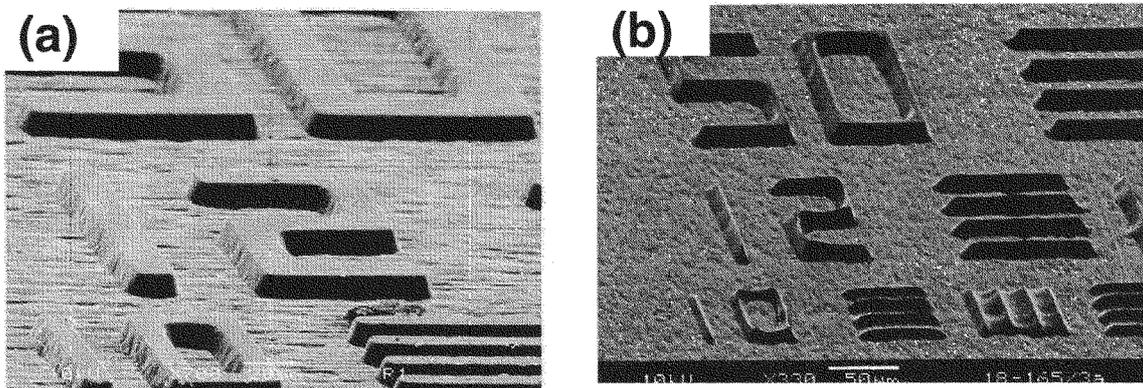


Fig. 4 SEM of the L&S patterns for (a) PSPI having pendant DNQ groups and (b) PI/DNQ compound(D-o-021[®]) system.

(3) ペンダント DNQ 基含有感光性 PI の像形成機構

現像時における PSPI の溶解性は、ポリイミド中に導入された DNQ 骨格含量、及び未修飾のペンダント OH 基含量に強く依存した。像形成のメカニズムとしては、DNQ 骨格の光転位反応により生成したインデンカルボン酸、及び未修飾 OH 基と現像液中のアミン成分との酸塩基相互作用による溶解促進に基づくポジ型のパターン形成が考えられる。また、Amidol/m-BAPS1/1 の PSPI に関して、DNQ 骨格の導入する事で、未露光部の現像液中への溶解性が抑制されるかを調査するため、現像液に溶解した露光部及び未露光部の PI 成分の分子量を測定した。Fig. 5 に示すように露光部成分は完全に低分子量化 ($M_n \sim 10^3$) しているが、一方未露光部では高分子量体が確認された。また、比較のため DNQ 骨格未修飾ポリマー中に DNQ 化合物を混合した系についても調査した (Fig. 6)。この場合、未露光部、露光部ともに完全に低分子量化していることが分かる。これらのことから、パターンが形成される際、ポリイミドは現像液中に低分子量化して溶解していることがわかる。また、ペンダント OH 基が DNQ 骨格で修飾される事により、現像液中での低分子量化を抑制しているものと考えられる。

「結論」

フェノール性水酸基含有のランダムコポリマーの側鎖に DNQ 骨格を導入したポリイミドは、高解像度のポジ型 PSPI として使用できることが認められた。DNQ 化合物をポリマー中に添加した系に比べ、化学結合によりペンダント DNQ 骨格を導入した系の方が未露光部の現像液に対する膜減りが少なく、照射時には高いコントラストを示した。

[解像度：10 μm (膜厚 10 μm)、感度：70m J/cm² (膜厚 2 μm)]。

また、ポリイミドのパターン形成は、現像液中のアミン成分が DNQ 骨格から生じる酸との酸塩基相互作用による溶解促進効果と、これによりポリイミド膜中への浸透が促進されてイミド環の開裂を引き起こし、ポリイミド主鎖を低分子量化する事で露光部が溶解するメカニズム (反応現像画像形成：RDP)⁴⁾ による効果の両方が関与しているものと考えられる。

- 1) T. Fukushima, K. Hosokawa, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, and H. Itatani, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, in press (2001)
- 2) Y. Oie and H. Itatani, U.S. Patent, 5,502,143 (1996).
- 3) 板谷 博、工業材料、45 (13), 42 (1997).
- 4) 福島誉史、大山俊幸、飯島孝男、友井正男、板谷 博、第 9 回材料フォーラム、283-284 (2000)

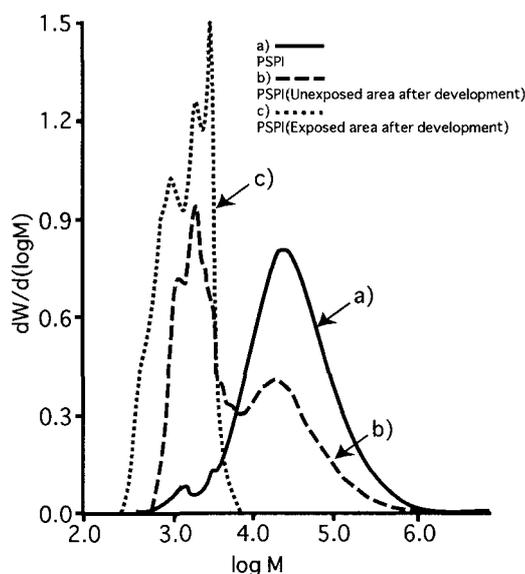


Fig. 5 GPC profiles of PSPI (Amidol/m-BAPS 1/1) having DNQ moieties.

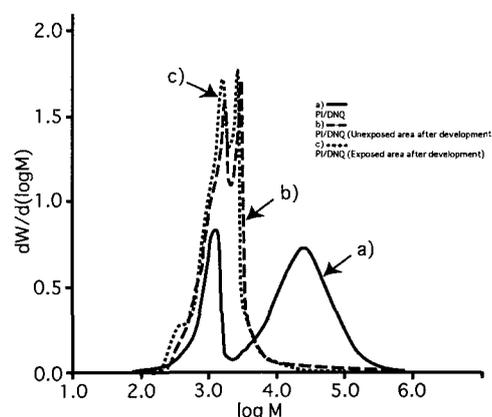


Fig. 6 GPC profiles of PI/DNQ compound system.