

# 反応現像型感光性ポリカーボネート

横浜国大院工 ○川上 由紀子・福島 誉史・大山 俊幸・友井 正男

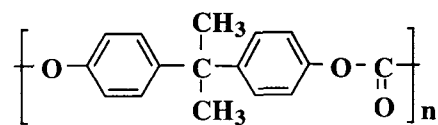
## Abstract

We report application of RDP to preparation of photosensitive poly(bisphenol A carbonate) (PC) from commercially available PC. Films of PC containing photosensitive agent (diazonaphthoquinone(DNQ) compound) were prepared by spin-coating onto copper foil. The obtained films showed positive-tone behavior by UV irradiation and following development with ethanolamine/1-methyl-2-pyrrolidone(NMP)/H<sub>2</sub>O mixture. The scanning electron microscope (SEM) photographs of the resulting images exhibited fine patterns(10 μm L/S pattern). The pattern forming mechanism is based on RDP, in which the carboxylic acid resulting from photo-rearrangement of DNQ in the film promotes permeation of ethanolamine in the developer, and the permeated amine reacts with carbonate linkages in the main chain.

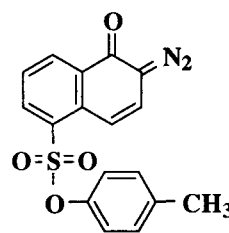
## 1. 緒言

フォトレジスト(感光性ポリマー)は電子・電気産業における微細パターン形成の分野に有効に利用されている。反応現像画像形成(RDP)法は、フォトレジストへの光照射後の現像段階において、現像剤との反応で誘起されるポリマー主鎖の分解・解重合により生じる露光部と未露光部の溶解性の差を利用してポジ型パターン形成を行う方法であり、この原理を適用して我々は特殊な官能基や反応性基を持たないポリイミドと感光剤の混合物系からなる高性能の感光性ポリイミドを開発している<sup>1-4)</sup>。この原理は、主鎖中にヘテロ原子に結合したカルボニル基を有するポリマーであれば原則的には応用が可能であると考えられる。ビスフェノール A 型ポリカーボネートは、一般に広く用いられているエンジニアリングプラスチックであり、高い透明性、優れた耐衝撃性を有している。しかしながら、我々の知る限りフォトレジストとして使用された例は報告されていない。

本研究では、RDP 原理を用い、従来感光性ポリマーとして使用されていなかったビスフェノール A 型ポリカーボネートからの新規のポジ型フォトレジストの開発を行うことを目的とする<sup>5)</sup>。



ビスフェノール A 型ポリカーボネート  
Mw=4.0×10<sup>4</sup>, T<sub>g</sub>=138℃



ジアゾナフトキノン系感光剤(PC-5<sup>®</sup>)

スキーム 1

## 2. 実験

### 2-1. 感光特性評価

#### 2-1-1. レジストの調製及び薄膜の作製

市販のビスフェノール A 型ポリカーボネート(PC)を NMP(1-メチル-2-ピロリドン)に溶解させ、ジアゾナフトキノン(DNQ)系感光剤 PC-5<sup>®</sup>をポリマー固形分に対して 30wt% 添加し、レジストを調製した。このレジスト溶液をスピコート法で銅箔(35  $\mu\text{m}$ )のマット面上に塗布し、プリバイク(90 $^{\circ}\text{C}$ /10min)を行うことにより膜厚 10-15  $\mu\text{m}$  の薄膜を得た。

#### 2-1-2. 露光及び現像工程

この薄膜に超高压水銀灯(i-g 線領域)を用いて露光し(2000mJ/cm<sup>2</sup>)、エタノールアミン、NMP、H<sub>2</sub>O を混合した現像液(重量比:1/1/1)を用い、40 $^{\circ}\text{C}$ 、浸漬法で現像を行った。露光後及び未露光の膜について各現像時間における残膜率を求め、現像時間-残膜率曲線を作成し、膜の溶解挙動について検討した。また、ステップタブレットを用いて段階的な照射量で露光し、感度曲線を作成した。L/S パターンを SEM により観察した。

### 2-2. メカニズムの解明

#### 2-2-1. 露光現像後の分子量変化の測定(GPC)

2-1.に従い PC 薄膜の現像を行い、現像液に溶出した露光部成分の分子量を GPC(溶媒:DMF、ポリスチレン換算)で測定した。

#### 2-2-2. 分解生成物の <sup>1</sup>H-NMR による解析

PC を重 DMSO に溶解させた後、そこにエタノールアミンを添加し([炭酸エステル] / [アミン] = 1.0)、室温で 24h 攪拌した。低分子量化していることを GPC で確認した後、その分解生成物の <sup>1</sup>H-NMR 測定を行った。また、活性プロトンに由来するピークを同定するため、D<sub>2</sub>O 交換を行った。

## 3. 結果・考察

### 3-1. 感光特性評価

2-1-1.で述べた方法で薄膜を作製し、感光特性評価を行った。現像液としてエタノールアミン/NMP/H<sub>2</sub>O(1/1/1 w/w/w)混合溶液を用い、40 $^{\circ}\text{C}$ 、浸漬法で現像を行った。光照射した膜及び未露光の膜について、現像時間-残膜率曲線を作成した(図 1)。光照射した膜は未露光の膜と比較して現像液に速やかに溶解した。露光部では、DNQ が光転位反応により親水性のインデンカルボン酸となり、これが現像液の膜への浸透を促進していると考えられる。一方、未露光部では、疎水性の DNQ により相対的に現像液の浸透が抑制されている。

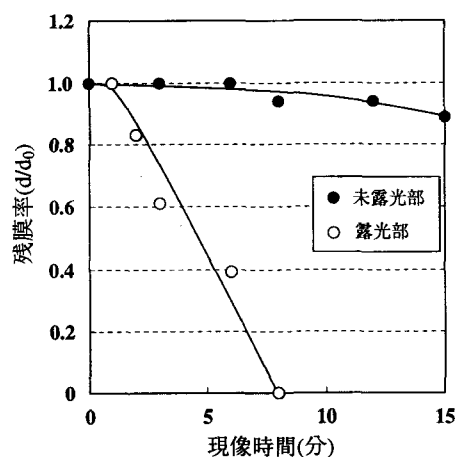


図 1 感光性ポリカーボネート膜の溶解挙動  
エタノールアミン/NMP/H<sub>2</sub>O=1/1/1 (重量比)  
40 $^{\circ}\text{C}$ 、浸漬法、初期膜厚:18.2  $\mu\text{m}$

また、同様の現像条件で感度曲線を作成した(図2)。図2より、感度:~1000mJ/cm<sup>2</sup>、 $\gamma$ :0.93であることが示された。また、現像したL/SパターンをSEMにより観察したところ、明瞭なパターンが得られ、解像度:~10 $\mu$ mであることが示された(図3)。

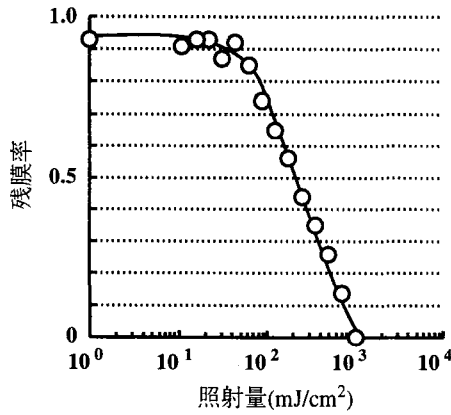


図2 感光性ポリカーボネートの感度曲線  
初期膜厚:13 $\mu$ m  
現像時間:5分

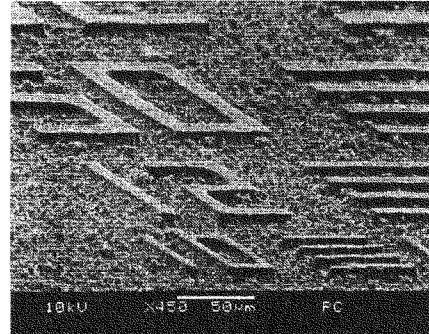


図3 L&S パターンの SEM 写真  
初期膜厚:13 $\mu$ m  
現像時間:7分

### 3-2. パターン形成のメカニズム

以上のように、市販のポリカーボネートがポジ型フォトレジストとして使用できることが示された。次にこの像形成メカニズムについて検討を行った。

現像時に溶出した露光部成分及びポリカーボネートの GPC 曲線を図4に示す。元のポリカーボネートの Mw はおよそ4万程度であったのに対し、露光部成分は約1000と大きく低下していた。このことから、露光部は低分子量化が進行しており、それにより現像液に可溶となっていることが示された。

さらに、この低分子量化のメカニズムを詳細に検討するため、分解生成物の構造を<sup>1</sup>H-NMRで解析した(図5)。エタノールアミンがポリマー主鎖中のカルボニル基を求核攻撃することにより生成したと考えられるアミドのピーク及びフェノール性水酸基のピークがそれぞれ7.3ppm、9.0ppm付近に確認された。

以上の結果から、ポリカーボネートのポジ型画像は、反応現像画像形成(RDP)に基づいて形成されたと考えられる。すなわち、1)光照射

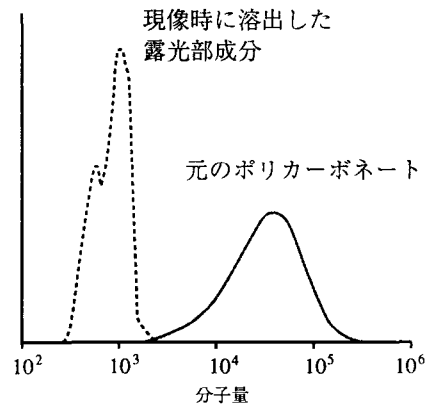


図4 露光現像後の分子量変化  
エタノールアミン/NMP/H<sub>2</sub>O=1/1/1(重量比)  
現像時間:3分

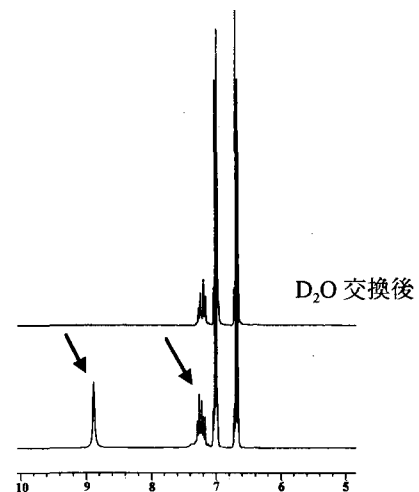
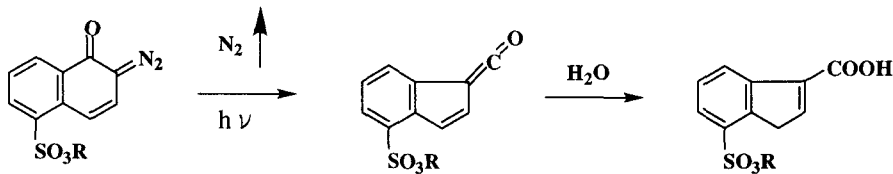


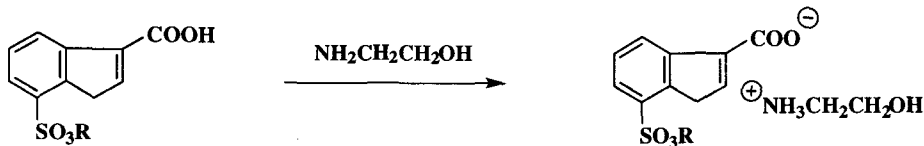
図5 ポリカーボネートとエタノールアミンとの反応生成物の<sup>1</sup>H-NMRスペクトル(DMSO-d<sub>6</sub>, 60℃)

により PC-5<sup>®</sup>から光転位反応を経て生成したインデンカルボン酸と現像液中に含まれる過剰のエタノールアミンとの酸塩基相互作用により塩が生成し、2)その結果、塩を含む露光部の極性が增大して現像液の膜中への浸透が促進され、3)浸透したエタノールアミンが PC のカルボニル基へ求核攻撃する事によりポリマー主鎖の切断が起こり、低分子量化・溶解してポジ型画像を形成する(スキーム 2)。

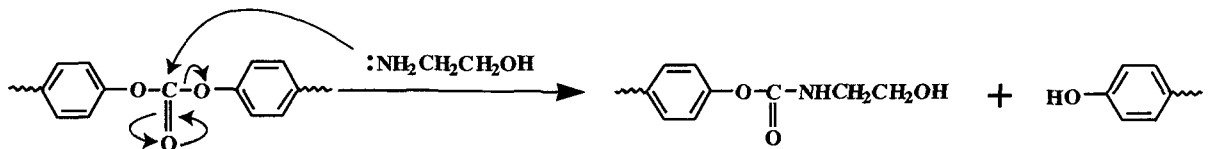
1)PC-5<sup>®</sup>の光転位反応



2)現像液との酸塩基相互作用による塩の生成



3)エタノールアミンによるポリカーボネートの解重合反応



スキーム 2

4. 結論

市販のビスフェノール A 型ポリカーボネートの NMP 溶液にジアゾナフトキノン系感光剤(PC-5<sup>®</sup>)を混合した系がポジ型フォトレジストとして使用できることが認められた(感度;1,000mJ/cm<sup>2</sup>、解像度:~10 μm)。

現像段階で、エタノールアミンとポリカーボネート中のカルボニル基が反応してポリマー主鎖が切断され、低分子量化していることが確認された。このことから、感光性ポリカーボネートの像形成は反応現像画像形成(RDP)によるものであることが示された。

5. 参考文献

- 1) 福島誉史, 友井正男, 高分子加工, **50**, 553 (2001)
- 2) 大山俊幸, 福島誉史, 友井正男, マテリアルステージ, **2** (4), 90 (2002)
- 3) 福島誉史, 大山俊幸, 友井正男, 機能材料, **22**(5), 24 (2002)
- 4) T. Fukushima, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, H. Itatani, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3451 (2001)
- 5) T. Oyama, Y. Kawakami, T. Fukushima, T. Iijima, M. Tomoi, *Polym. Bull.*, **47**, 175 (2001)