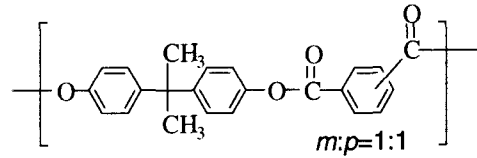


反応現像型感光性ポリアリレート

横浜国大院工 ○喜多村 明・福島 誉史・大山 俊幸・友井 正男

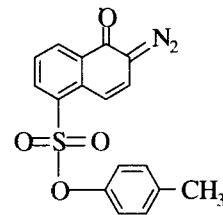
要旨

市販の芳香族ポリエステルであるポリアリレート(U Polymer[®])(Scheme 1)の NMP 溶液を調製し、これにジアゾナフトキノン(DNQ)系の感光剤 PC-5[®](Scheme 2)を混合することで溶



Scheme 1 U polymer[®]

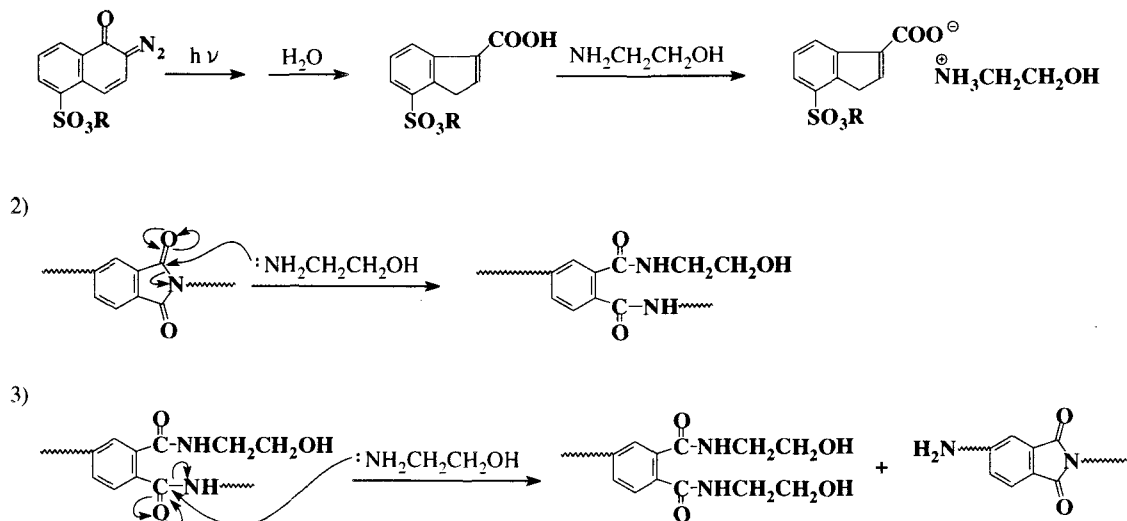
液状レジストを調製した。これを銅箔上にスピコートして感光性フィルムを作製し、UV 照射後に特殊な現像液(エタノールアミン/NMP/H₂O 混合液)を用いて現像を行うことにより、解像度 10 μm 以上の微細なポジ型画像を得た。これは当研究室において開発された反応現像画像形成 (Reaction Development Patterning: RDP)原理^{1, 2)}に基づくパターン形成であることが認められた。



Scheme 2

1. 緒言

フォトレジストは電子・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。当研究室において開発された反応現像画像形成 (Reaction Development Patterning: RDP)法^{1, 2)} (Scheme 3) は、従来のフォトレジストと基本的に異なり、光反応性基やアルカリ可溶性基などの特殊な官能基を持たない非感光性ポリマーに、感光剤



Scheme 3 RDP mechanism of positive photosensitive system composed of non-photosensitive polyimide and diazonaphthoquinone by using ethanolamine-containing developer.

を混合することで感光性ポリマーとして用いることができる新技術である。この原理では、現像工程で露光部のポリマー主鎖が現像液中のアミンによる求核攻撃を受け、ポリマーの解重合反応が進行し現像液中へ溶出することによりポジ型画像が形成される。本研究では、市販のエンジニアリングプラスチックの一つであり非晶性の芳香族ポリエステルであるポリアリレート(PAr)を用いて、RDP法を適用した新規耐熱性フォトレジストの開発を検討した。

2. 実験

2.1 感光性 PAr の調製及び感光特性評価

PAr(U polymer[®]:ユニチカ社製)(Scheme 1)の NMP 溶液を調製し、感光剤 PC-5[®](Scheme 2)(ポリマーに対して 30wt%)を混合することにより、感光性 PAr 溶液を調製した。これを銅箔上にスピコートしてプリベーク(90℃/10 分)し、感光性 PAr 膜(膜厚 10 μm)を得た。得られた感光性 PAr 膜を超高圧水銀灯により露光(2000mJ/cm²)を行い、エタノールアミン/NMP/水(4/1/1 重量比)の混合溶液を用いて現像(超音波処理下/40℃)を行った。得られた微細パターンを SEM により観察した。また、この現像条件における感光性 PAr 膜(膜厚 10 μm)の露光部及び未露光部の溶解挙動を追跡した。

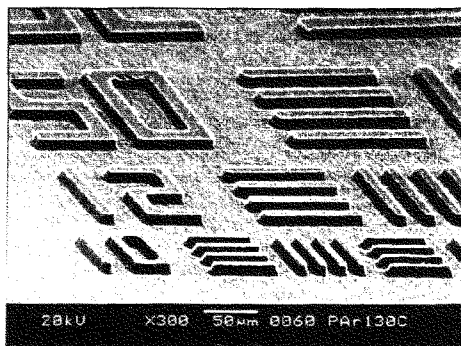


Fig.1 SEM of L/S patterns for photosensitive PAr with PC-5[®].

2.2 画像形成メカニズムの解析

PAr(M_w : 32000、 $M_w/M_n=2.2$)の現像前後における分子量変化を調べるために、露光した感光性 PAr 膜の現像後に溶出した成分を GPC(ポリスチレン換算、溶媒/DMF)により測定した。

またモデル反応として、感光剤を含まない PAr とエタノールアミンを DMSO-*d*₆ 中で反応させ、得られた反応生成物の構造を ¹H-NMR により解析した。

3. 結果と考察

3.1 感光性 PAr の画像形成

感光性 PAr 膜を露光(2000mJ/cm²)し、

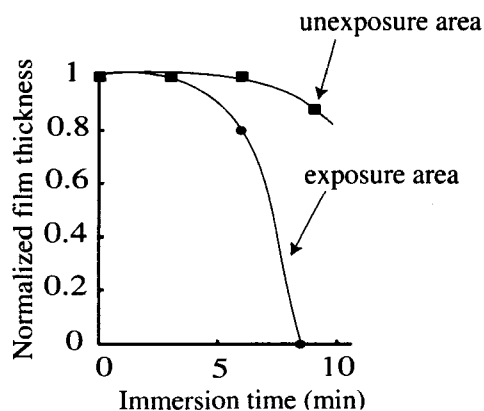


Fig.2 Dissolution curves of photosensitive PAr films.

現像(超音波処理下/10分/40℃)を行うことにより、膜減りの少ない鮮明なポジ型画像が得られた。得られた微細パターン SEM 写真を Fig. 1 に示す。解像度は $10\mu\text{m}$ 以上であり、感度は 700mJ/cm^2 (膜厚 $10\mu\text{m}$) であった。

また感光性 PAr 膜(露光部及び未露光部)の現像液(エタノールアミン/NMP/水=4/1/1 重量比)に対する溶解挙動を Fig. 2 に示す。露光部の膜は未露光部に比べ速やかに溶解することが観測された。未露光部では疎水性の感光剤が存在するため現像液の浸透を抑制している。一方、露光部では感光剤の光転位により生成したインデンカルボン酸と現像液中のアミンが塩を形成し、これにより膜中の極性が増大して現像液の浸透が促進されると考えられる。

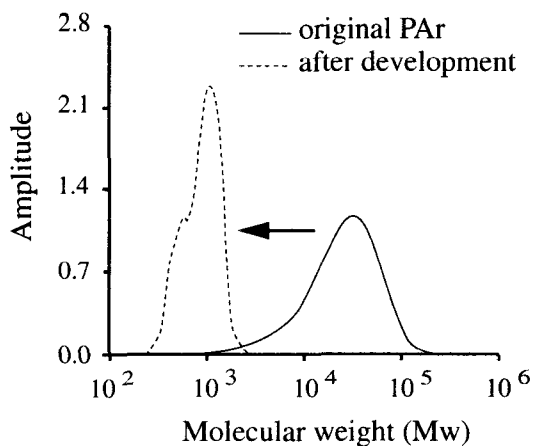


Fig.3 GPC profiles of original PAr and the irradiated photosensitive PAr after development.

3.2 画像形成メカニズムの解析

GPC により、現像後に溶出した PAr の露光部成分の分子量は約千程度にまで低化し

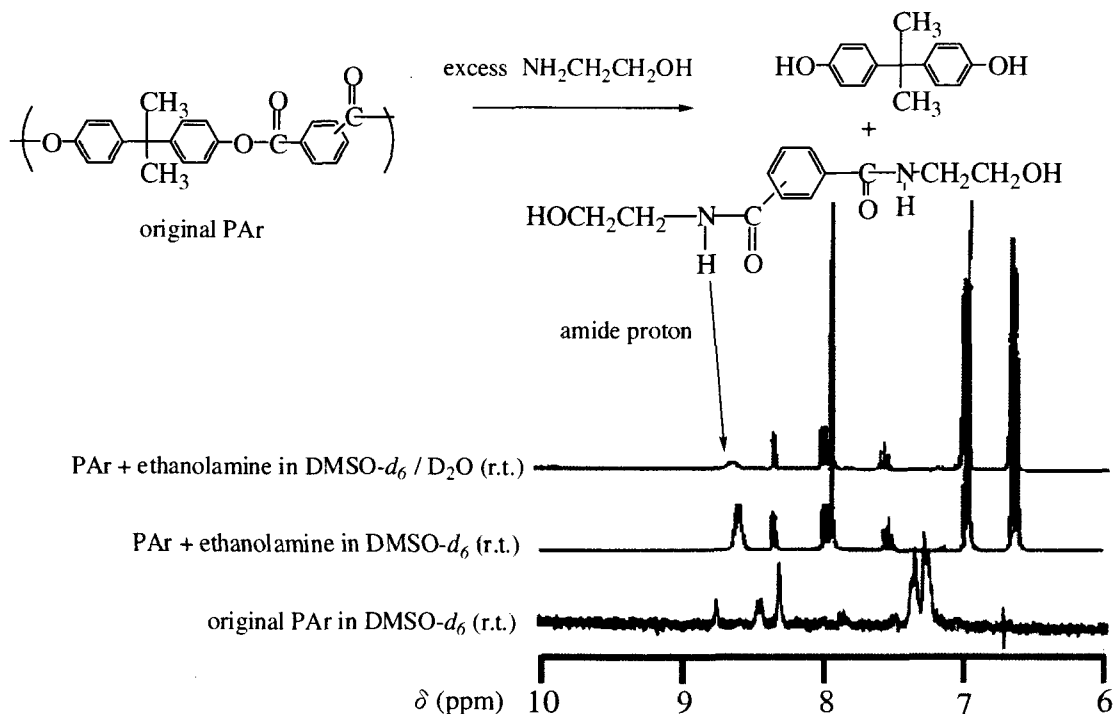
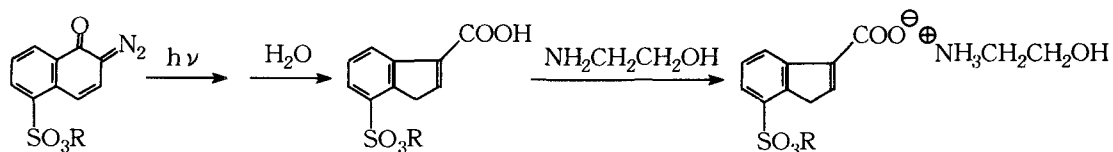


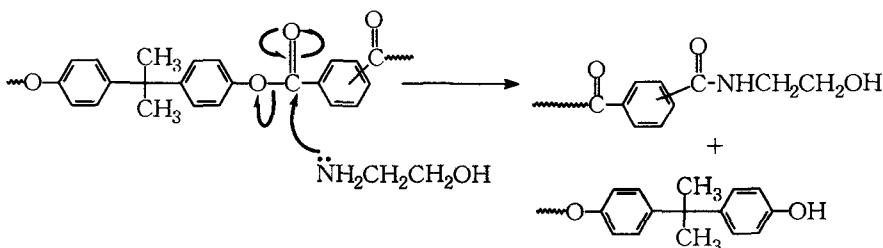
Fig.4 $^1\text{H-NMR}$ spectra of products obtained by the reaction of PAr with ethanolamine.

ていることが観測された(Fig. 3)。また $^1\text{H-NMR}$ による解析から、現像段階で低分子量化した成分がアミドプロトンを有することが観察された(Fig. 4)。これらの結果から、PAr 主鎖中のカルボニル炭素が現像液中のエタノールアミンにより求核攻撃を受け、PAr の解重合反応が進行することが確認された(Scheme 4)。この低分子量化した PAr は速やかに現像液中へ溶出する。これは当研究室において開発された RDP 原理に基づく画像形成メカニズムであり、これにより非感光性の PAr が RDP 法の適用によりポジ型感光性ポリマーとして利用可能であることが判明した³⁾。

1)



2)



Scheme 4 RDP mechanism of photosensitive PAr system containing DNQ.

4. 結論

非感光性である市販の PAr(U Polymer[®])は、感光剤(PC-5[®])を混合しエタノールアミンを含む溶剤を用いて現像することにより解像度 $10\mu\text{m}$ 以上(膜厚 $10\mu\text{m}$)のポジ型画像を形成した。この画像形成メカニズムは、現像液中のアミンがポリマー主鎖のカルボニル基を求核攻撃して解重合させる RDP 原理に基づく。

5. 参考文献

- 1) T. Fukushima, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, and H. Itatani, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 3451 (2001).
- 2) 福島誉史, 友井正男, 高分子加工, **50**, 553 (2001).
- 3) T. Oyama, A. Kitamura, T. Fukushima, T. Iijima, and M. Tomoi, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 104 (2002).