

エンブラを感光性ポリマーに変える新技術：反応現像画像形成法

横浜国立大学大学院 工学研究院 友井正男

Tel / Fax 045-339-3960 e-mail mtomoi@ynu.ac.jp

要 旨

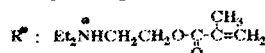
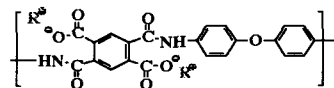
特定の光反応性基や溶解促進基を持たない市販のポリエーテルイミド、ポリカーボネートやポリアリレートなどのエンジニアリングプラスチックに光分解性感光剤（ジアゾナフトキノン）を混合して感光性エンブラを調製した。この感光性エンブラに露光後、エタノールアミンを含む現像液で現像することにより、ポジ型で 10 ミクロン程度の解像度でライン/スペースパターンを得ることができた。この微細パターンは露光部のポリマーがエタノールアミンと反応し分解・低分子化して溶解することにより形成される。この新規の画像形成法：反応現像画像形成法を適用することで、従来使用されていなかった高性能のエンジニアリングプラスチックを感光性ポリマーとして使用することが可能となり、エレクトロニクス分野などへの応用が期待される。

1. はじめに

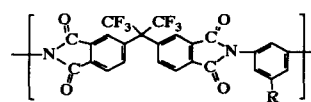
優れた耐熱性および電気絶縁性を有するエンジニアリングプラスチックであるポリイミドは、その潜在的な応用のために特にエレクトロニクス分野で盛んに研究されている。現在、半導体デバイスの保護膜、多層プリント配線板の層間絶縁膜などへ利用されている。しかし、従来のポリイミドの微細加工法は非常に煩雑であり、この工程を簡素化するために感光性ポリイミドは開発された。ポリイミド自身は溶剤不溶性のものが多く、実用化されている主な感光性ポリイミドは、その前駆体ポリアミド酸のカルボキシル基へエステル結合あるいはイオン結合を介して(メタ)アクリロイル基を導入したネガ型であり、有機現像によりパターンを形成する。これらは、最終的に高温キュアしてポリイミドへ変換するため高機能な膜形成が可能である反面、イミド化温度(300-400°C)によりその用途は制限されている(図1)。

従来技術

耐熱性フォトレジスト：特定の官能基をポリマー骨格中へ導入することが不可欠

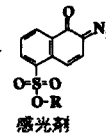


特定官能基：光架橋部位



$R: COOH, OH$
特定官能基：溶解促進部位

- 欠 点：
- 1) ポリマーの種類が少ない(ポリイミド)
 - 2) 製造が困難
 - 3) 保存安定性が悪い
 - 4) 露光が大変



感光剤

図1. 従来型感光性ポリイミド

実装用に使用されている高性能熱可塑性ポリマー（エンジニアリングプラスチック）としては、上記のポリイミドやポリベンゾオキサゾール等のポリマーに限定されている。その理由の一つとして、エンジニアリングプラスチック（エンプラ）に感光性を付与した「感光性エンプラ」を得ることの困難さがある。

次世代の大容量・高速信号伝送を達成するための実装用材料としてエンプラは有望な材料の一つであり、新しいエンプラに感光性を付与する方法の開発が強く望まれている。

2. 反応現像画像形成法

我々は「感光性ポリイミド」に対して新しい画像形成コンセプト：反応現像画像形成（Reaction Development Patterning：RDP）法を提案した^{1,2)}。この新規の画像形成原理は従来の原理と異なり、感光性ポリイミドへ光照射した後の「現像」工程で微細パターンを発現させるものである。この RDP 法では現像液として使用された有機アミン化合物が露光部のポリイミドと選択的に反応し、ポリイミドが分解・低分子化して溶解しポジ型画像を形成する。すなわち、有機アミンがポリイミドの主鎖中のイミド基と反応することでポリマーの分解・低分子化が進行する。そのため、使用するポリイミドに感光性や溶解性を発現させるための特定の官能基を導入する必要はない。このような画像形成原理は、ポリイミドだけでなく有機アミンと反応し得る官能基を主鎖に持つエンプラ、例えばポリエステル、ポリカーボネートなどに対しても適用できる可能性があると考えられる。

本研究ではこのような新規の画像形成原理を基盤として、従来感光性ポリマーとして使用されていない高性能熱可塑性ポリマー（エンプラ）を「感光性エンプラ」に変換する方法の開発について検討した。

3. 反応現像画像形成（RDP）法を基盤とする感光性エンプラの開発

感光性ポリイミドの場合と同様、市販のポリカーボネート、ポリアリレート（U ポリマー）、ポリエーテルイミド（Ultem）にジアゾナフトキノ系感光剤（PC 5）をポリマーに対して 30 wt% 添加して感光性エンプラの N-メチルピロリドン（NMP）溶液を調製した（図 2）。

スピンコートにより銅箔上へ感光性エンプラ薄膜（厚さ 10～20 ミクロン）を形成し、紫外線露光・現像により感光性を評価した。現像液としてはエ

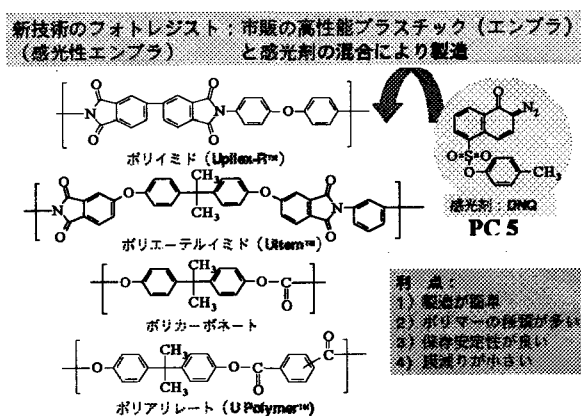


図 2. 感光性エンプラの調製

タノールアミン/NMP/水混合液を用いた(図3)。

上記のような感光性エンブラを用いて得られた微細パターンのSEM写真を図4~6に示した³⁻⁵⁾。現像条件は異なるが、いずれの場合もほとんど膜減りがなく、10ミクロン程度のライン/スペースパターンを得ることが出来た。従来このような市販エンブラは感光性ポリマーとしては全く使用されていなかったが、今回の新画像形成原理を適用することで感光性エンブラに変換できることが実証された^{6,7)}。

感光性エンブラのパターン形成法

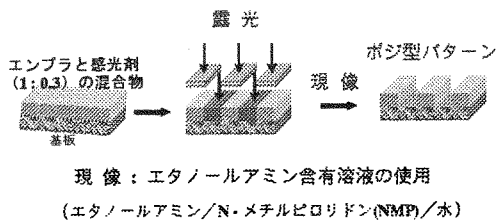


図3. ポジ型微細パターン形成法

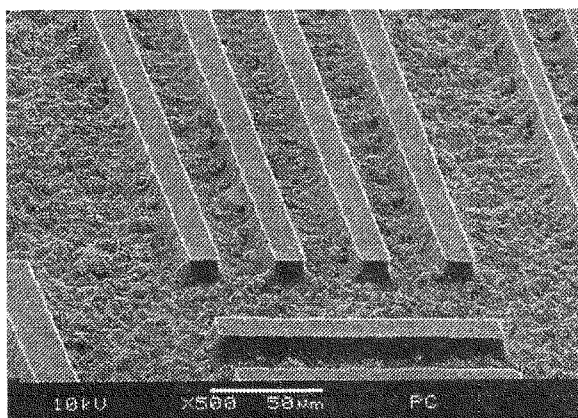


図4. 感光性ポリカーボネートの微細パターン

膜厚：10ミクロン；現像液：エタノールアミン/NMP/水（重量比）= 1/1/1（40℃；7分現像）

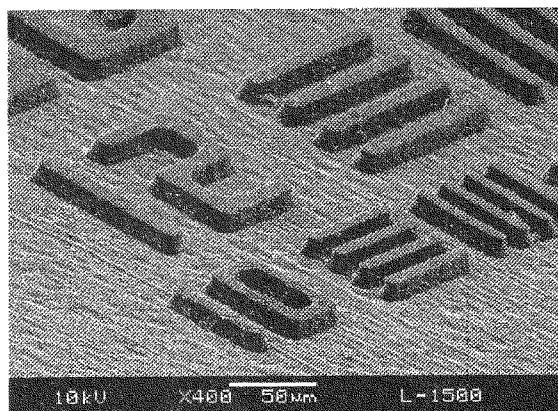


図5. 感光性ポリアリレートの微細パターン

膜厚：10ミクロン；現像液：エタノールアミン/NMP/水（重量比）= 4/1/1（40~45℃；10分現像）

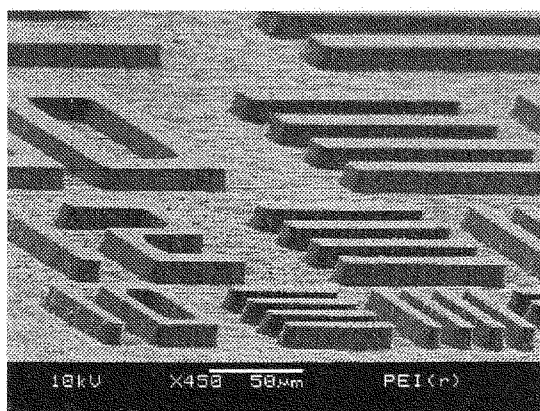


図6. 感光性ポリエーテルイミドの微細パターン

膜厚：11ミクロン；現像液：エタノールアミン/NMP/水（重量比）= 4/1/1（41~45℃；13分現像）

4. 微細パターン形成のメカニズム

図4～6に示したポジ型微細パターンが、感光性ポリイミドの場合と同じメカニズムで形成されたことを確認するために現像前後のポリカーボネートの分子量の変化を調べた(図7)。現像液中へ溶解した露光部の分子量は大きく低下し、この場合のパターン形成が反応現像画像形成により進行したことを支持している。他のエンブラについても同様の分子量低下が認められた。また、ポリカーボネートとエタノールアミンの反応生成物の構造解析などから、図8に示すようにエタノールアミンがカーボネート基を攻撃し、ポリマー主鎖を切断していることが確認された。

主鎖にヘテロ原子と結合したカルボニル基を含むポリマーにジアゾナフトキノン感光剤を添加することで、反応現像型の感光性エンブラを調製することができる。この反応現像画像形成によるポジ型パターン形成の原理を模式的に図9に示した。露光部では感光剤が光分解しカルボン酸が生成する。現像時に現像液中のエタノールアミンがこのカルボン酸と反応し塩が生成する。この極性の高い塩を含む露光部へエタノールアミンが選択的に浸透し、ポリマー主鎖のカルボニル基と反応することによりポリマーの分解・低分子化

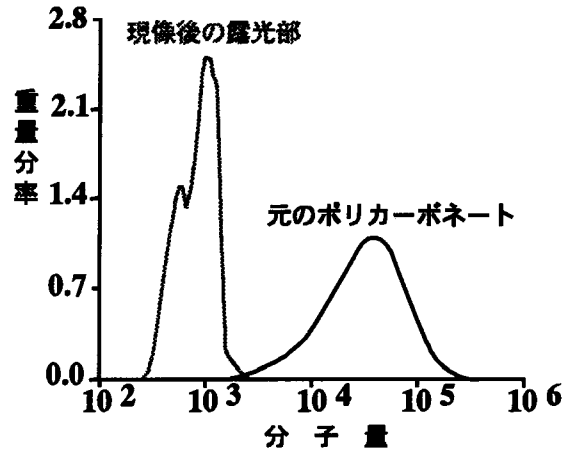


図7. 現像前後でのポリカーボネートの分子量の変化

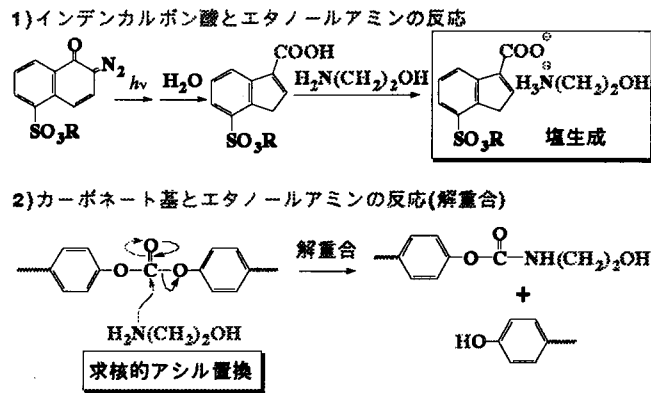


図8. 感光性ポリカーボネートのパターン形成機構

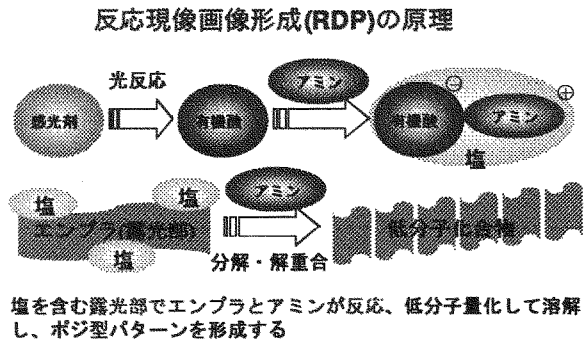


図9. 反応現像画像形成によるパターン形成原理

が進行し現像液中へ溶解することでポジ型のパターンが生成する。

5. 低誘電・感光性ポリイミドの開発

エレクトロニクス分野で使用されるポリマー材料には種々の特性が要求される。低誘電性のポリマーは高速信号伝送や高周波対応の電子機器の製造に必要な材料として注目されている。ポリイミドの低誘電化は図 10 に示すようなポリマー骨格中へのフッ素原子の導入が有効であることが知られている。

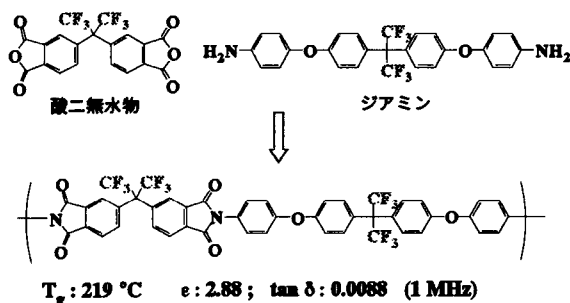


図 10. 低誘電性ポリイミドの合成

このような低誘電性ポリイミドにさらに感光性を付与することは付加価値の上昇をもたらすが、従来のような手法でこの二つの特性を同時に付与することは難しい。

しかしながら、反応現像画像形成法を適用すれば容易に低誘電性ポリイミドに感光性を付与できる。すなわち、図 11 に示すようにジアゾナフトキノンを含むことで低誘電・感光性ポリイミドを得ることができる⁸⁾。

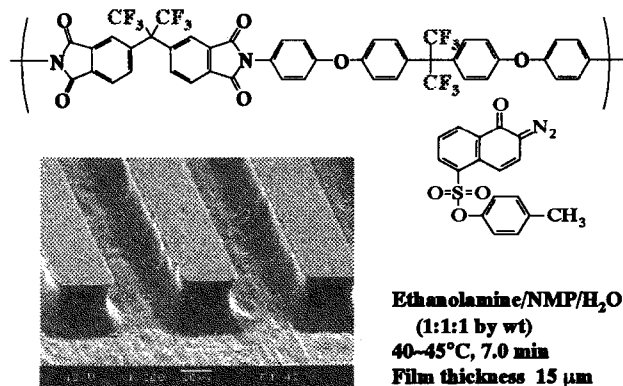


図 11. 低誘電・感光性ポリイミド

6. おわりに

新規微細パターン形成法である反応現像画像形成法を適用することで容易に市販のエンブラを感光性エンブラに変えることができることを示した。この技術が実用化されるためにはいくつかの問題がある。一つは残存するレジスト中に感光剤が含まれていることである。加熱や溶剤によるブリーチングにより感光剤の除去がある程度は可能であるが、感光剤や加熱時の分解生成物の残存によりレジスト膜の電気特性・光学特性・耐溶剤性などが低下する可能性がある。二つ目の問題は現像液としてエタノールアミンや NMP などの有機化合物を使用することである。

このような問題やデメリットに対応する技術が確立され、反応現像画像形成法が色々の分野へ応用されることを期待している (図 12)。

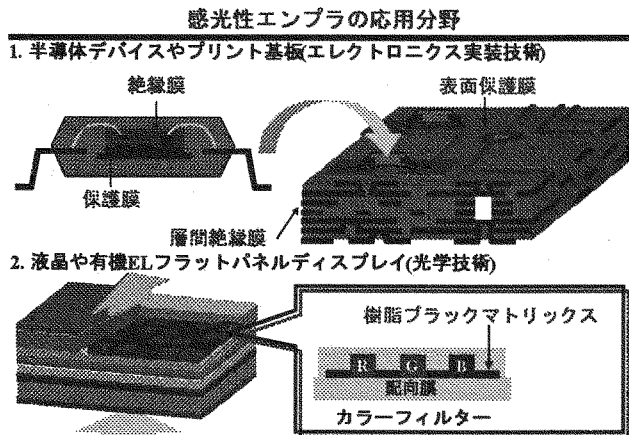


図 12. 感光性エンブラの
応用可能分野

7. 参考文献

1. T. Fukushima, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, H. Itatani, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **39**, 3451-3463 (2001)
2. 福島誉史, 友井正男, 高分子加工, **50**, 553-560 (2001)
3. T. Oyama, Y. Kawakami, T. Fukushima, T. Iijima, M. Tomoi, *Polym. Bull.*, **47**, 175-181 (2001)
4. T. Oyama, A. Kitamura, T. Fukushima, T. Iijima, M. Tomoi, *Macromol. Rapid Commun.*, **23**, 104 -108 (2002)
5. T. Fukushima, Y. Kawakami, T. Oyama, M. Tomoi, *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **15**, 191-196 (2002)
6. 大山俊幸, 福島誉史, 友井正男, マテリアルステージ, **2**(4), 90-96(2002)
7. 福島誉史, 大山俊幸, 友井正男, 機能材料, **22**(5), 24-33 (2002)
8. T. Miyagawa, T. Fukushima, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **41**, 861-871 (2003)