

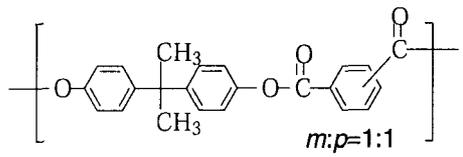
# 反応現像型感光性ポリアリレート：構造と感光特性の関連

横浜国大院工 ○喜多村 明・大山 俊幸・友井 正男

## 要旨

構造の異なるポリアリレート(PAr)を合成し、これらのNMP (N-メチル-2-ピロリドン) 溶液にジアゾナフトキノン(DNQ)系の感光剤を混合することで感光性溶液を調製した。これを銅箔上にスピコートし90℃/10分で乾燥させて感光性PAr膜(膜厚：~10 μm)を作製した。この感光性PAr膜に光照射後、アミンを現像液として使用する反応現像画像形成(Reaction development patterning: RDP)法を適用し現像を行うと、解像度10 μm以上の良好なパターンを形成することができた。また、ポリマーの構造により現像時間が大きく異なり、これはポリマー主鎖にあるカルボニル基と現像液に用いるアミンとの反応性に起因していることが分かった。

## 1. 緒言

当研究室で開発された反応現像画像形成(Reaction Development Patterning: RDP)法<sup>1,2)</sup>は感光性ポリマーと  Chemical structure of U polymer<sup>®</sup> としての新規パターン形成原理であり、非感光性ポリマーを感光性ポリマーとして使用できるという特徴がある。以前、市販の高性能エンジニアリングプラスチックの一つであるポリアリレート (U polymer<sup>®</sup>) に RDP 法を適用して解像度 10 μm 以上(膜厚：~10 μm)の良好な微細パターンを得ることに成功した<sup>3)</sup>。しかし、RDP 法を適用した他のポリマー、例えばポリイミドやポリカーボネート等に比べて、PAr は現像条件が非常に厳しく、実用化のための障害となる可能性がある。そこで、本研究では構造の異なる PAr を合成し、これらに RDP 法を適用してポリマーの構造と感光特性 (現像条件) の関連を調査した。

## 2. 実験

### 2-1. 種々の PAr の合成

ビスフェノール成分として、ビスフェノール A (U)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(F)、9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレン(FL)、フェノールフタレイン(PP)を用い、ジカルボン酸成分として二塩化イソフタロイル、二塩化テレフタロイル(1:1 混合)を用いて、これらの界面重縮合<sup>4)</sup> または低温溶液重縮合<sup>5)</sup> により種々の PAr 及び異なるビスフェノール 2 成分からなる PAr コポリマーを合成した(図 1)。これらは <sup>1</sup>H-NMR により構造を確認し、GPC により分子量を測定した。また、DSC、TGA によりガラス転移温度、重量減少温度(5 wt%)を測定した。

## 2-2. RDP 法による感光性 PAr の感光特性の評価

合成した PAr の NMP 溶液(15-20 wt%)を調製し、これに DNQ 系の感光剤(PC-5<sup>®</sup>)をポリマーに対して 30wt%混合し、感光性 PAr 溶液を調製した。これを銅箔上にスピコートし、プリベーク (90°C/10 分)により感光性 PAr 膜(膜厚:~10

μm)を作製した。これを超高圧水銀灯により露光(2000 mJ/cm<sup>2</sup>)し、現像液(エタノールアミン/NMP/水=4/1/1 重量比)を用いて超音波処理下、~40°Cで現像した。これにより形成した感光性 PAr のパターンを SEM により観察した。

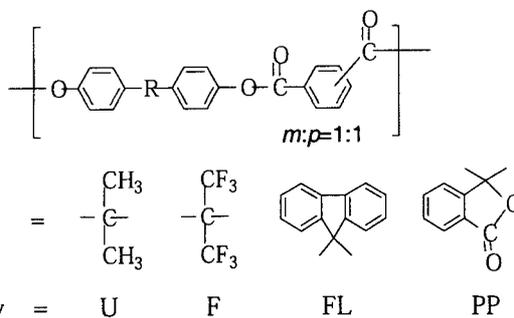
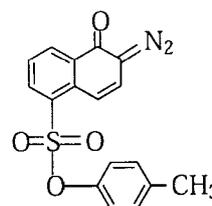


Fig. 1 Chemical structures of PAr



Chemical structure of PC-5<sup>®</sup>

## 2-3. PAr とアミンによる RDP のモデル反応

PAr の NMP 溶液(3 wt%)を調製し、これに PAr のカルボニル基に対して等モル量のエタノールアミンを加え、室温で攪拌した。アミン添加後の時間経過による PAr の分子量変化を GPC により追跡した。

## 3. 結果及び考察

### 3-1. 種々の PAr の合成

PAr および PAr コポリマーの合成結果およびポリマーの性質を表 1 に示した。分子量 2~5 万程度で、熱的安定性に優れた PAr が得られた。また <sup>1</sup>H-NMR によりそれぞれの PAr コポリマーがモノマーの仕込み比通りの組成で合成されていることを確認した。

Table 1 Preparation and characterization of PAr

Entry	Feed composition (molar ratio)						Condition <sup>3)</sup> °C / h (I or S)	Yield (%)	Mw <sup>4)</sup> x10 <sup>3</sup>	Mw/Mn <sup>4)</sup>	Tg <sup>5)</sup> (°C)	Td <sub>5</sub> <sup>6)</sup> (°C)
	U	F	FL	PP	IPC <sup>1)</sup>	TPC <sup>2)</sup>						
PAr-U	2				1	1	25 / 3 (I)	95	44.0	2.4	196	435
PAr-F		2			1	1	25 / 3 (I)	92	45.4	1.9	211	455
PAr-FL			2		1	1	25 / 3 (I)	97	31.8	1.6	280	476
PAr-PP				2	1	1	10 / 1.5 (S)	92	28.9	2.5	283	474
PAr-U-co-PP	1			1	1	1	10 / 1.5 (S)	90	49.2	2.2	248	464
PAr-F-co-PP		1		1	1	1	10 / 1.5 (S)	76	23.0	1.7	238	459
PAr-FL-co-PP			1	1	1	1	10 / 1.5 (S)	91	53.7	2.2	283	469
PAr-F-co-FL		1	1		1	1	25 / 3 (I)	88	31.9	2.1	268	464

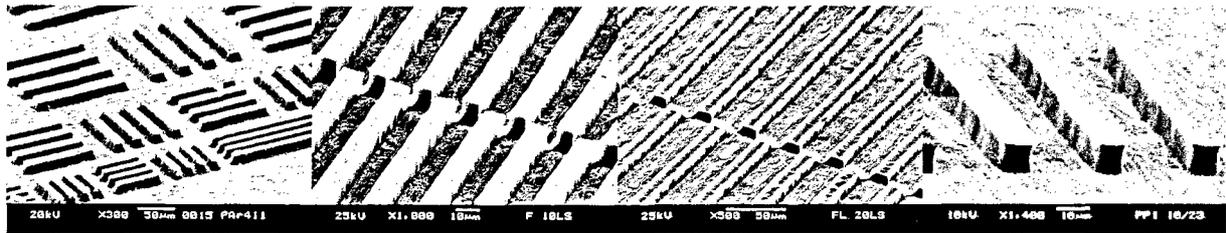
1) IPC: Isophthaloyl chlorid 2) TPC: Terephthaloyl chloride

3) I: Interfacial Polycondensation, S: Low Temperature Solution Polycondensation

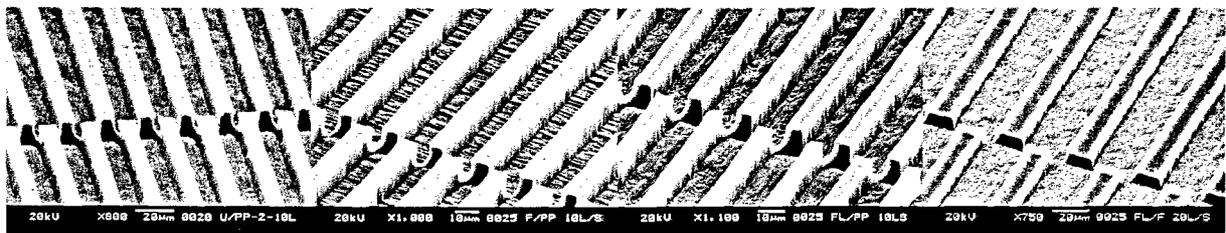
4) By GPC in DMF 5) By DSC in N<sub>2</sub> 6) By TGA in N<sub>2</sub>

### 3-2. RDP 法による感光性 PAr の感光特性の評価

種々の PAr は RDP 法により膜減りの少ない良好なパターンを形成し、解像度はそれぞれ 10-20  $\mu\text{m}$ であったが、ポリマーの構造の違いにより現像時間がそれぞれ異なった(図 2)。



U: 11 min (10  $\mu\text{mL/S}$ )    F: 2.75 min (10  $\mu\text{mL/S}$ )    FL: 14 min (20  $\mu\text{mL/S}$ )    PP: 3 min (15  $\mu\text{mL/S}$ )



U/PP: 5 min (10  $\mu\text{mL/S}$ )    F/PP: 2.5 min (10  $\mu\text{mL/S}$ )    FL/PP: 10 min (10  $\mu\text{mL/S}$ )    F/FL: 8.5 min (20  $\mu\text{mL/S}$ )

Fig. 2 SEMs of L/S patterns for PArS and their development time

図 3 に、PAr の RDP メカニズムを示した。まず露光部では、DNQ 系の感光剤が光分解して親水性のインデンカルボン酸となるため現像液が膜へ浸透しやすくなる。次に浸透したアミンとインデンカルボ

ン酸が塩を形成する

1) C1=CC=C2C(=C1)C(=O)N=[N+]([O-])=O2.S(=O)(=O)R>>C1=CC=C2C(=C1)C(=O)O2.S(=O)(=O)R

ことで膜の極性が高

まり、さらに現像液

2) C1=CC=C2C(=C1)C(=O)O2.S(=O)(=O)R.NCCO>>C1=CC=C2C(=C1)C(=O)[O-]2.S(=O)(=O)R.[NH3+]CCO

の浸透を促進する。

次に浸透した現像液

3) ~O-C6H4-R-C6H4-O-C(=O)-C6H4-C(=O)~.NCCO>>~O-C6H4-R-C6H4-OH.HOCH2CH2N-C(=O)-C6H4-C(=O)~

中のアミンと PAr 主

鎖のカルボニル基が

反応して PAr の低分

子量化が起き、この低分子量化した PAr が現像液へ溶出することで未露光部のみが残るポジ

型画像を形成する。

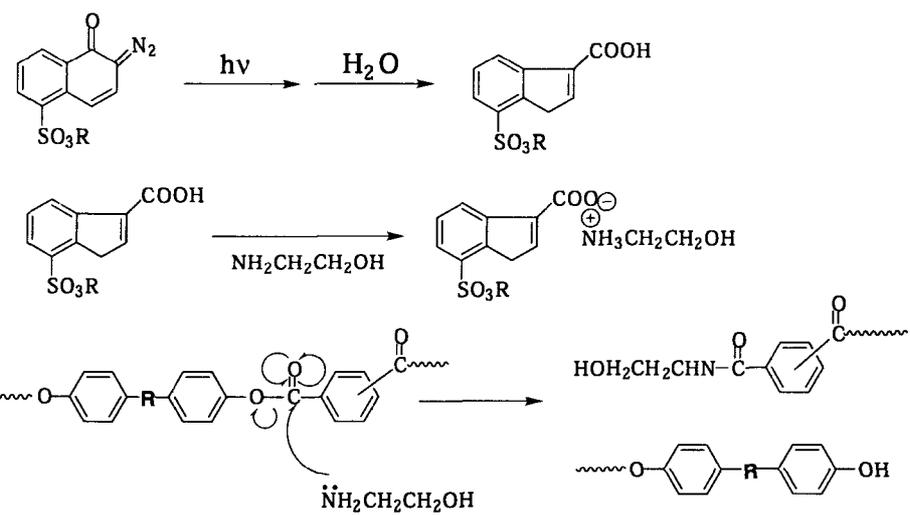


Fig. 3 RDP mechanism of positive PAr system with DNQ treated with ethanamine-containing developer.

この RDP 法において現像時間に影響を与える因子として次の 2 つが挙げられた。1 つは、露光部におけるインデンカルボン酸の生成量である。これは感光性 PAr 膜の UV 透過率に大きな差があれば考えられるが、実際にこれらの UV 透過率を測定したところ大きな差が見られなかったため、この影響は小さいと思われる。もう 1 つは、PAr の低分子量化の速さ、すなわち PAr 主鎖のカルボニル基とアミンとの反応性である。これは次の 3-3. で述べる。

### 3-3. PAr とアミンによる RDP のモデル反応

図 4 に示すように種々の PAr は、エタノールアミンとの反応により分解して低分子量化する速さが PAr の構造により異なった。これを図 2 で示したそれぞれの現像時間と比較するとよく相関しており、PAr の低分子量化が速やかに進行するものほど現像時間が短い。

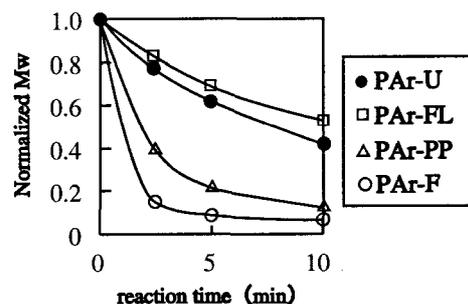


Fig. 4 Change in molecular weight of PAr in the presence of ethanolamine

つまり、より速く低分子量化することで現像液へ溶出し易くなり現像時間が短くなると考えられる。実際、反応性が高いと思われる主鎖に電子吸引性基を持ったビスフェノールから PAr をいくつか合成し、RDP 法による現像を行ったところ、現像時間は短くなり、現像時間に大きく作用するのが主鎖のカルボニル基とアミンの反応性であることが分かった<sup>6)</sup>。

## 4. 結論

RDP 法では、現像段階でポリマーの主鎖と現像液中のアミンが反応しポリマーが低分子量化する。この反応性は現像時間に強く関係しており、現像時間を短縮するにはこの反応性を高くすれば良く、例えば、ポリマー主鎖への電子吸引性基の導入などが有効である。

## 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)
- 4) M. Yoneyama, K. D.A. Kuruppu, M. Kakimoto, Y. Imai, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **27**, 979 (1989)
- 5) P. W. Morgan, *J. Polym. Sci.: Part A*, **2**, 437 (1964)
- 6) A. Kitamura, T. Oyama, M. Tomoi, unpublished data