

# ポジ型 感光性ポリベンズオキサゾールの合成と評価

東工大・院理工 ○福川 健一・芝崎 祐二・安藤 慎治・上田 充

## 【緒言】

ポリベンズオキサゾール(PBO)は、従来のポリイミドに替わる新しい集積回路実装材料への応用が期待され、その高耐熱性・高機械的特性および低誘電率性から、表面保護膜や層間絶縁膜などへの適用が見込まれている。一般的に、PBO は前駆体ポリマーとしてポリ(*o*-ヒドロキシアミド)(PHA)から脱水閉環して得られる。当研究室ではこれに替わってポリ(*o*-ヒドロキシアゾメチン)(PHAM)を PBO 前駆体とし、*N*-メチルピロリジノン(NMP)中、イソフタルアルデヒドとビス(*o*-アミノフェノール)から共沸条件下で重縮合より合成した<sup>(1)</sup>。得られたポリマーはフェノール性水酸基を有することから感光性溶解抑制剤との組み合わせで、アルカリ現像可能な感光性ポリマーとなることがわかった。また、重合の副生成物は水のみであることから、PHA に比べクリーンな合成法となり工業的にも利用価値の高いポリマーである。これまで PHA・PHAM は共にアミド系溶媒を用いて合成されてきたが、工業生産の観点からより環境面を配慮した合成法の確立が必要となる。そこで本研究では汎用レジスト溶媒として用いられる乳酸エチル(EL)を重縮合溶媒に選び、得られるポリマー溶液の安定性をこれまでのアミド系溶媒の系と比較・検討を行った。さらに EL を用いた PHAM 重縮合溶液に直接感光剤を加え、ワニスとしてそのままポリマーの感光性評価を行った。合わせて得られたポジ型パターンの耐熱性および誘電率についても考察した。

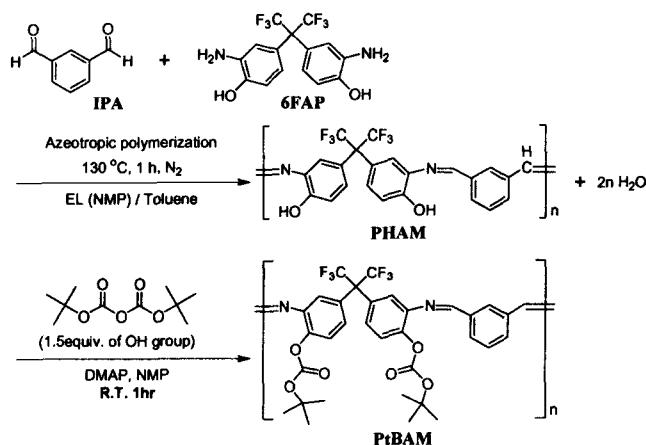
## 【実験および結果と考察】

### 0. 原料および化合物

イソフタルアルデヒド(IPA)および2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン(6FAP)はそれぞれ水および THF/ヘキサンから再結晶した。NMP は CaH<sub>2</sub> を加えて、EL は 4Åモレキュラーシーブを加えてそれぞれ減圧蒸留し、4Åモレキュラーシーブを加えて貯蔵したものを用いた。1-[1,1-ビス [4-(2-ジアゾ-1-(2*H*)ナフタレノン-5-スルホニキシ)フェニル]メチルエチル}ベンゼン(S-DNQ)は東洋合成より提供されたものを暗室でそのまま使用した。

### 1. PHAM の合成および重縮合溶液安定性

ポリマー(PHAM)合成は、モノマーに IPA および 6FAP を、溶媒に EL : トルエン = 1 : 1 (vol.) (または NMP : トルエン = 1 : 1 (vol.)) の混合溶媒を使い、ディーンスターク装置を用いた共沸脱水条件下(130°C, 1 h)で重縮合した(式 1)。この時、トルエンは重縮合途中で副成する水を共沸で取り除くために加えており、重縮合終了後、減圧留去した。経時変化に伴う溶液安定性は GPC 測定(DMF, 40°C)による分子量低下の度合いで評価した。なお、GPC 測



Scheme 1. Synthesis of PHAM and PtBAM

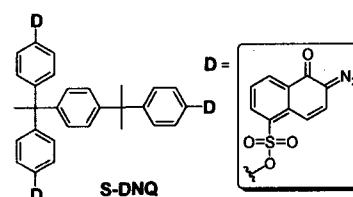
定中の加水分解を防ぐ目的で、測定直前には各重合溶液にジ *tert*-ブチルジ炭酸エステル(OH 基の 1.5 倍等量)および触媒量のジメチルアミノピリジンを加え反応させ(R.T., 1 h)、水：メタノール混合溶媒に投入、ろ別・真空乾燥させ PtBAM とした。GPC 測定による数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布(PDI)および tBoc 保護後のポリマー収率を表 1 にまとめた。

**Table 1.** Polymerization of PHAM followed by tBoc protection (PtBAM)

Polymer <sup>a</sup>	Solvent <sup>b</sup>	Store Condition <sup>c</sup> [day x °C]	Yield [%]	GPC <sup>d</sup>		
				$M_n$ (x 10 <sup>3</sup> )	PDI	Profile
E-0	EL	0	93	11.3	2.1	Uni
E-7-10	EL	7 x 10	93	12.2	2.6	Uni
E-21-10	EL	21 x 10	82	11.2	2.2	Uni
E-7-30	EL	7 x 30	96	15.6	2.5	Uni
E-21-30	EL	21 x 30	84	13.4	2.2	Uni
E-3-O	EL	3 x Open	79	6.0	1.6	Multi
N-0	NMP	0	96	15.2	2.2	Uni
N-7-10	NMP	7 x 10	96	15.5	2.5	Uni
N-14-10	NMP	14 x 10	95	14.6	2.4	Uni
N-3-O	NMP	3 x Open	94	7.5	1.2	Multi

<sup>a</sup> Azeotropic polymerization was carried out at 130 °C for 1 h under N<sub>2</sub>. Nomenclature of each polymer name: [Solvent]-[Stored days]-[Stored condition]. <sup>b</sup> After the polymerization toluene was removed in *vacuo*. <sup>c</sup> "Open" means storing the bottle in ambient temperature (20 °C) without sealing. <sup>d</sup> GPC was conducted in DMF at 40 °C with polystyrene standard calibration.

これまで PBO 合成にはアミド系溶媒(NMP、DMAc など)が用いられてきた。ここではレジストキャスト溶媒として汎用的な EL を重合溶媒兼、感光剤を加えたワニスとして用いることができるかの検討を行った。その結果、分子量 1 万を超える PtBAM を EL：トルエンまたは NMP：トルエン混合溶媒より共に得ることができた(E-0, N-0)。また、各重合溶液の貯蔵安定性を密閉容器中 10 °C で 1, 2, 3 週間 で検討した場合、貯蔵中に後重合が進行し分子量が数千程度増大しているものの、加水分解による分子量低下は見られなかった(E-7-10, -21-10; N-7-10, -14-10)。一方、開放・室温系で保管すると加水分解が著しく進行し、わずか 3 日間で分子量は半減しており、GPC 曲線は多峰性を示した(E-3-O, N-3-O)。また、密閉系でも 30 °C で保管すると後重合による分子量増大のため、固体が析出し溶液状態を保てなかった(E-7-30, -21-30)。以上より、低温貯蔵である限り EL を用いた系でも感光性評価に十分な分子量を保ちながらワニスの長期保存が可能となる知見が得られた。



**Scheme 2.** Photo sensitive dissolution inhibitor

## 2. 感光性評価

感光剤としてはジアゾナフトキノン系の S-DNQ(式 2)を選び、PHAM の EL 重合溶液に直接 S-DNQ を加えて感光性ポリマーとし、表面処理されたシリコンウェハに塗布して(膜厚 1.9 μm 程度)、光源に g 線(436 nm)、現像溶液に 2.38 wt% TMAH 水溶液を用いて感光性評価を行った。最終的に PBO へと変換させた時に膜の諸物性が低下しないよう、加える S-DNQ の量をできるだけ少なくするようにしたい。そこでまず、露光部、未露光部の十分な溶解速度差を得るために S-DNQ の添加量を検討した(図 1)。重合溶液に S-DNQ を加えスピンキャストし、これを 80 °C・1 分間で露光前加熱(プリベイク)を行い、g 線を 300mJ/cm<sup>2</sup> 照射後、2.38 wt% の TMAH 水溶液にて現像した。溶解速度は現像前後の膜厚変化を測定するこ

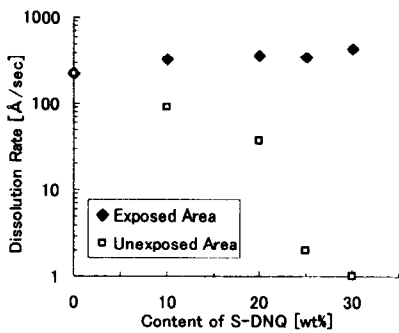


Figure 1. Effect of S-DNQ loading on dissolution rate  
[Condition: Prebake: 80 °C, 1 min, Exposure: 300 mJ/cm<sup>2</sup>, Development: 2.38 wt% TMAH aq. at 25 °C]

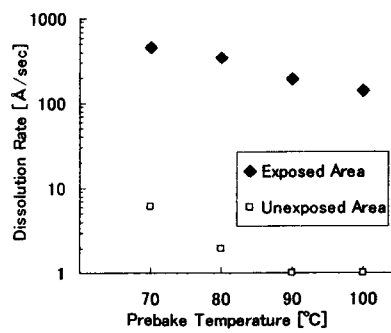


Figure 2. Effect of prebake temperature  
[Condition: 25 wt% of S-DNQ, Exposure: 300 mJ/cm<sup>2</sup>, Development: 2.38 wt% TMAH aq. at 25 °C]

とで決定した。

露光部の溶解速度は S-DNQ の添加量に関わらずほぼ一定であるが、未露光部の溶解性は著しく減少し、25 wt%の添加でおよそ 200 倍の溶解速度差が得られることが分かった。同様に、プリベイク温度についても検討したところ (図 2)、温度上昇に伴って露光部・未露光部ともに溶解速度が減少していくことがわかり、最適温度として 80 °C を選んだ。

さらに、画像形成に必要な露光量を算出するため、S-DNQ 25 wt%、膜厚 2.0 μm、プリベイク 80 °C、1 分間の条件で感度曲線を作成した。感度(D<sub>0</sub>)、コントラスト(γ<sub>0</sub>)はそれぞれ 250 mJ/cm<sup>2</sup>、2.5 であった (図 3)。以上の条件検討より実際にマスクを用いた密着露光法から、図 4 の SEM 像で示すとおり、10 μm の線幅を有する明確な画像が得られた。

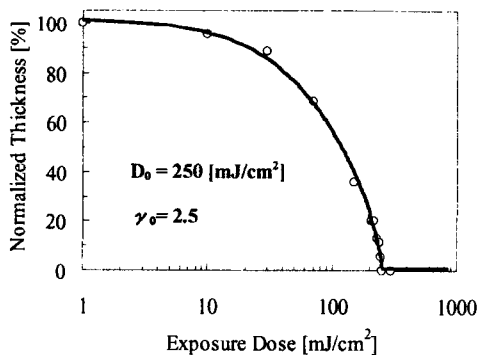


Figure 3. Photosensitivity curve of PHAM  
[25 wt% of S-DNQ, 2.0 μm of film thickness, Development: 2.38 wt% TMAH aq. at 25 °C]

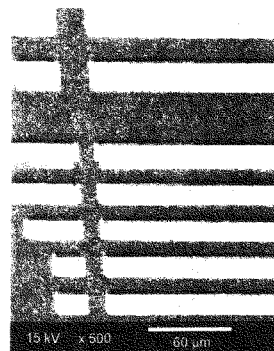
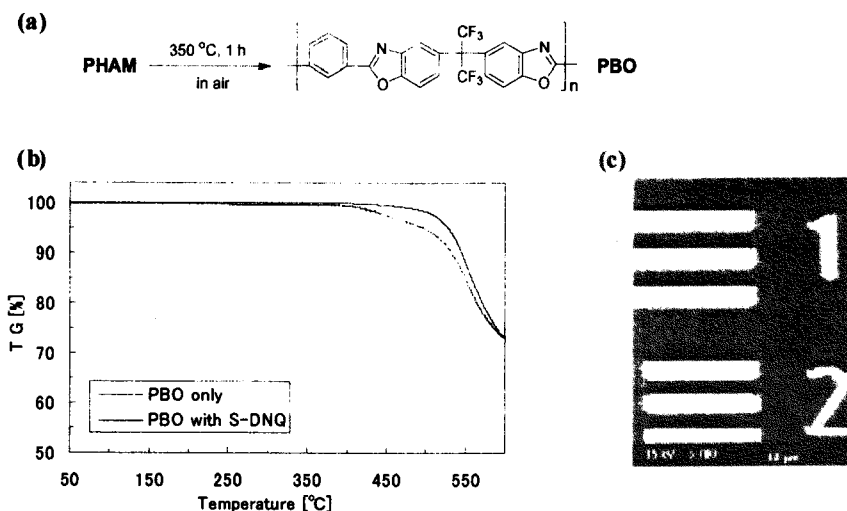


Figure 4. SEM of positive pattern from PHAM in EL  
[25 wt% of S-DNQ, exposure dose: 200 mJ/cm<sup>2</sup>, film thickness: 2.0 μm]

### 3. 耐熱性

PHAM フィルムを空気化にて熱処理(300 ~ 350 °C)することにより PBO へと変換した (図 5 (a))。IR スペクトルより 3400 cm<sup>-1</sup> 付近の OH 基由来のブロードな吸収は消失し、また 1627 cm<sup>-1</sup> にベンズオキサゾール環由来の吸収が現れ、閉環反応が進行したことを確認した。また熱重量分析(TGA)から感光性 PBO の 1 wt% 重量減少(Td<sub>1%</sub>)は 430 °C であり高耐熱性が示された (図 5 (b))。しかし、PBO 単体フィルム(Td<sub>1%</sub> = 480 °C)に比べ熱分解開始温度が低かったことから、加えた感光剤の熱分解が考えられる。S-DNQ のみの TGA 測定では、350 °C において重量減少は 15 wt% であり、大部分の S-DNQ 残渣が系内に残っていること

が明らかとなった。次にパターン化された PHAM フィルムを段階的に加熱処理(150 °C x 0.5 h, 200 °C x 0.5 h、300 °C x 1 h)して PBO の画像に変換した。図 5 (c)より、パターン崩れを起こすことなく感光性 PBO を得ることに成功した。



**Figure 5.** Thermal conversion of PHAM into PBO (a) Chemical structure of PBO. Thermal treatment was carried out up to 350 °C in elevating heating under air. (b) TGA of both PBO-only and PBO with 30 wt% of S-DNQ. Heating ratio is 10 °C/min under N<sub>2</sub>. (c) SEM of patterned PBO with 10 μm line-and-space.

#### 4. 誘電率評価

PBO 骨格は PI のようなカルボニル基を持たないことから低誘電性を示す。また、今回合成した PHAM にはヘキサフルオロ基(6F)を有していることから、さらなる低誘電性が期待できる。しかしながら、感光性 PBO には 350 °C まで加熱しても膜中には S-DNQ 残渣が含まれているため、ここでは最終的に得られた PBO パターン膜中の誘電率が PBO 本来の性質を反映しているかを検討した。PBO 単体フィルム、感光性 PBO フィルムのそれぞれで、膜の屈折率測定より誘電率  $\epsilon$  (1 MHz)を見積もったところ、感光性 PBO は S-DNQ 残渣の影響でわずかに増大したが、2.76 と依然、低誘電性が保たれていた(表 2; PBO 単体:  $\epsilon = 2.74$ )。

**Table 2.** Refractive Indices and Birefringence of PBO and PBO/DNQ (70/30)

Film	$d$ [μm] <sup>a</sup>	$n_{TE}$ <sup>b</sup>	$n_{TM}$ <sup>c</sup>	$n_{AV}$ <sup>d</sup>	$\Delta n$ <sup>e</sup>	$\epsilon$ <sup>f</sup>
PBO	5.5	1.5784	1.5748	1.5772	0.0036	2.74
PBO/DNQ	7.9	1.5849	1.5786	1.5828	0.0063	2.76

<sup>a</sup> Film thickness. <sup>b</sup> The in-plane refractive index. <sup>c</sup> The out of plane refractive index. <sup>d</sup> Average refractive index;  $n_{AV} = (2n_{TE} + n_{TM})/3$ . <sup>e</sup> Birefringence;  $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$ . <sup>f</sup> Optically estimated dielectric constant;  $\epsilon = 1.10 n_{AV}^2$ .

#### 【結論】

以上より工業的生産を見据えた感光性 PBO の開発において、以下のことを明らかにした。一般的レジスト溶媒である EL を用いて PHAM を一段で合成し、その溶液は低温貯蔵で安定であった。この重合溶液に直接 DNQ を加えて線幅 10 μm のパターン形成を行い、PBO へと熱閉環させた後もパターン崩れがなく、高耐熱性および低誘電性は保持されていた。

Reference; (1) K. Ebara, Y. Shibasaki, M. Ueda. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 3399