

## 25 ネガ型感光性半脂環式ポリベンズオキサゾールの開発

東工大・院理工 ○福川健一・芝崎祐二・上田充

**ABSTRACT:** A negative-type photosensitive semi-alicyclic polybenzoxazole (Nega-PSPABO) based on poly(*o*-hydroxy amide) containing an adamantyl unit (PAHA) and oxybis(3,4-dihydroxymethyl)benzene (OBHB) as a cross-linker, and a photoacid generator, (5-propylsulfonyloxyimino-5*H*-thiophen-2-ylidene)- (2-methylphenyl)acetonitrile (PTMA) has been developed. The photosensitive polymer (PAHA/OBHB/PTMA=85/10/5 wt) showed high sensitivity ( $D_{0.5} = 14.4 \text{ mJ/cm}^2$ ) when it was exposed to a 365 nm light (i-line) and developed with a 2.38 wt % TMAH aq. A fine negative image featuring 8- $\mu\text{m}$  resolution was patterned in the film by contact-printing mode, which was converted to the corresponding PABO pattern image by thermal treatment without pattern deformation. The optical estimated dielectric constant of Nega-PSPABO was 2.62 at 1 MHz.

### 【緒言】

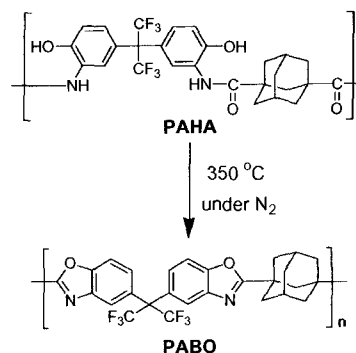
耐熱性・絶縁性および機械的安定性に優れるポリベンズオキサゾール(PBO)は集積回路の絶縁保護膜として用いられ、前駆体ポリマーの poly(*o*-hydroxy amide)(PHA)に感光剤を添加することで、簡便に画像形成を可能にする感光性 PBO が開発されている。

PHA は一般的に、4,4'-(hexafluoroisopropylidene)-bis(*o*-aminophenol)(6FAP)と 4,4'-oxybis(benzoic acid)誘

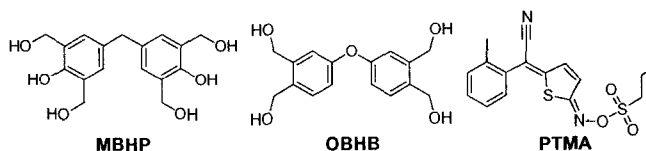
導体をモノマーに合成されているが、信号伝搬速度やパターニングのスループットを向上させるためには、低誘電性および高透明性を有する感光性 PBO が求められている。

我々はアダマンタンを有する半脂環式 PHA(PAHA)の設計およびその合成を行い、i 線(365 nm)領域で透過率が 99 %という高透明性を見出した(式 1)。また、PAHA を脱水熱閉環させて得られる半脂環式 PBO(PABO)が、低誘電性( $\epsilon = 2.55$ )および高耐熱性( $T_{d5} = 518 \text{ }^\circ\text{C}$ )を示した。<sup>1)</sup> さらに、酸分解型の架橋剤 1,3,5- tris[(2-vinyloxy)ethoxy]benzene(TVEB)と i 線対応の光酸発生剤 diphenyliodonium-9,10-dimethoxyanthracene-2-sulfonate(DIAS)、および PAHA とを用いた三成分系ポジ型感光性 PABO(Posi-PSPABO)を開発し、化学増幅機構でパターンの形成が行えることを見出した(感度  $40 \text{ mJ/cm}^2$ )。

本研究では、更なる感度向上を目指し、新規架橋剤 Oxybis-(3,4-dihydroxymethyl)-benzene(OBHB)および溶解



Scheme 1. Structure of PAHA and PABO.



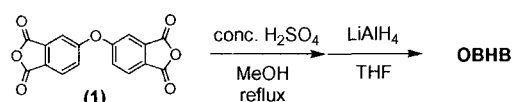
Scheme 2. Structure of cross-linker (MBHP and OBHB) and photoacid generator (PTMA).

性が高く i 線対応の光酸発生剤(5-propylsulfonyloxyimino-5*H*-thiophen-2-ylidene)-(2-methylphenyl) acetonitrile(PTMA)を用いた化学増幅機構による三成分系ネガ型感光性 PABO(Nega-PSPABO)の開発を行った(式 2)。<sup>[2]</sup>

これまでの4,4'-methylene-bis[2,6-di(hydroxymethyl)]phenol(MBHP)に代表されるオルト-ヒドロキシメチルフェノールタイプの架橋剤では、フェノール性水酸基が膜中に残ることで吸水率の上昇および酸化してキノン構造となった場合の誘電率の上昇が懸念される。そこで MBHP 類の構造でフェノール性水酸基を含まない新規なベンジルアルコール型架橋剤を設計し、その合成を行った。

### 【実験および結果と考察】

#### 1. 架橋剤(OBHB)およびマトリックスポリマー(PAHA)の合成



Scheme 3. Synthesis of OBHB.

フェノール性水酸基を持たない新規ベンジルアルコール型架橋剤 OBHB の合成(式 3)は、4,4'-Oxydiphthalic anhydride(1)を酸触媒存在下でメチルエステル化を施した後、THF 溶液中 LiAlH<sub>4</sub>にて還元反応を行うことでOBHBを得た(精製:カラムクロマトグラフィーおよび再結晶、収率 51%)。

半脂環式 PAHA の合成は、1,3-アダマンタンジカルボン酸を塩化チオニルで処理して酸塩化物物としてから、塩化リチウム存在下、溶媒 NMP 中で 6FAP と反応させることで行った(低温溶液重合法)。得られたポリマーの GPC 測定(DMF, 標準 PSt 換算)による重量平均分子量( $M_w$ )は 22,100( $M_w/M_n=1.8$ )であり、構造確認は <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR および IR スペクトル、元素分析より行った。

#### 2. 感光性評価

320nm 以上の波長領域で高透明性を示す PAHA を用いて、架橋剤 OBHB と光酸発生剤 PTMA との組み合わせでネガ型感光性 PBO の評価を行った。それぞれ所定量加えて感光性ポリマーとしたシクロヘキサノン溶液より、シリコンウェハー上にスピンキャストしたフィルムを得て、光源に i 線(365 nm)、現像液に 2.38 wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAHaq)を用いて、露光部・未露光部の溶解速度差の最適条件を検討した。溶解速度は現像前後の膜厚変化を測定することで決定した。

ベンジルアルコール型架橋剤は酸存在下、ベンジルカチオンを経由してマトリックスポリマーあるいは架橋剤同士のアルキル化が進行し、最終的には C-アルキル化体が形成される。半脂

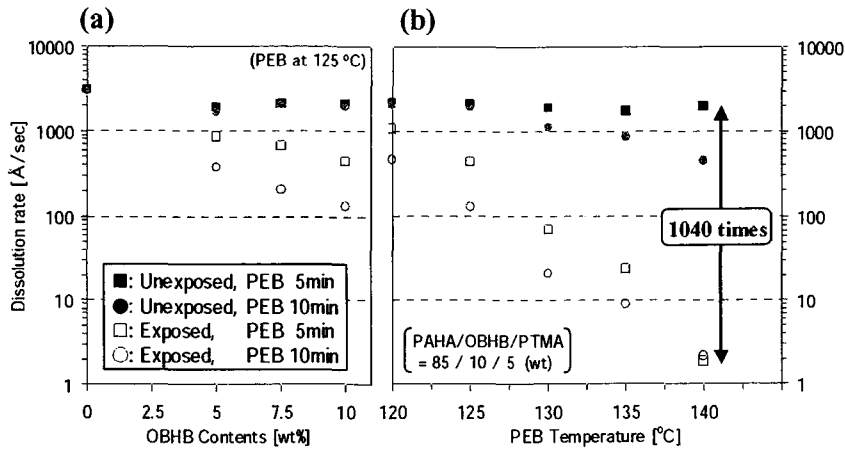


Figure 1. Dissolution rate of PSPABO as function of (a) OBHB contents and (b) post-exposure bake (PEB) temperature.

環式構造である PAHA を用いた場合、架橋反応に対してどのような影響を及ぼすかを検討するため、以前報告した全芳香族系ネガ型感光性 PBO の条件を参考にした。<sup>[3]</sup>

PTMA 5 wt% および露光後加熱(PEB)温度 125 °C に固定した場合、未露光部の溶解速度は OBHB の添加量に関わらずほぼ一定であったが、10 wt% 加えても露光部との溶解速度差は 14 倍程度と小さかった(図 1a)。PEB 温度を上昇させるに従い、露光部の溶解速度が著しく減少し、PEB 140 °C・5 分の条件で溶解速度差 1000 倍以上を得ることが可能となった(図 1b)。

さらに、画像形成に必要な露光量を算出するため、OBHB 10 wt%、PTMA 5 wt%、膜厚 2.2 μm、PEB 140 °C・5 分の条件で感度曲線を作成した。感度( $D_{0.5}$ )、コントラスト( $\gamma_{0.5}$ )はそれぞれ 14.4 mJ/cm<sup>2</sup>、2.4 となり高感度レジストであることが示された(図 2a)。

以上の最適条件で、密着露光法による画像形成を行ったところ、8 μm の線幅を有する明確な画像を得ることに成功した。さらに得られたパターンを窒素雰囲気下 350 °C・1 時間加熱して PABO へと変換しても、図 2b の SEM 像で示すとおりパターンに崩れはなかった。

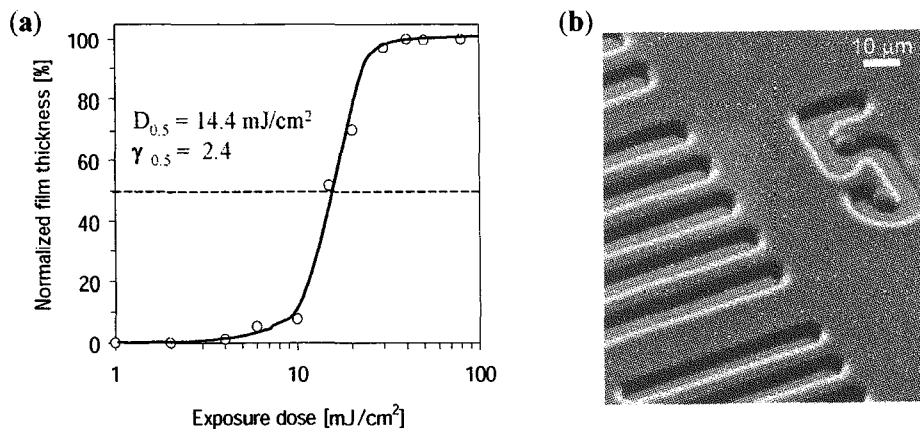


Figure 2. (a) Photosensitivity curve of Nega-PSPABO film (2.2 μm thickness) consisting of PAHA (85 wt %), OBHB (10 wt %) and PTMA (5 wt %). (b) SEM image of cured PABO pattern on a silicon wafer. Film thickness was 4.1 μm.

### 3. 誘電率評価

感光性半脂環式 PBO について、これまで行ってきた一連の感光性 PBO と合わせて誘電率の比較・検討を行った(表 1)。誘電率  $\epsilon$  (@1 MHz) は屈折率測定より見積もった。感光性を付与するために用いた添加剤(OBHB および PTMA)の影響で、PABO 単体膜の 2.55 よりわずかに上昇して 2.62 となり、これは前回のポジ型感光性半脂環式 PBO の場合の 2.61 と同等の誘電率となった。また、フェノール性水酸基を有する従来型架橋剤 MBHP を等量(10 wt%)加えて得た感光性 PABO フィルムの場合、 $\epsilon$  は 2.67 となり、新規架橋剤 OBHB の低誘電性への寄与が示された。いずれの場合も半脂環式 PABO とすることで、これまでの全芳香族含フッ素系 PBO よりも低誘電率となっており、主鎖骨格中へのアダマンタンの導入が低誘電性に対して非常に有効であることが明らかとなった。

**Table 1.** Refractive indices and optically estimated dielectric constant of photosensitive polybenzoxazoles.

Film	Thickness [ $\mu\text{m}$ ]	Refractive index			Dielectric constant $\epsilon^d$
		$n_{\text{TE}}^a$	$n_{\text{TM}}^b$	$n_{\text{AV}}^c$	
PABO	6.5	1.5244	1.5211	1.5233	2.55
Nega-PSPABO-I <sup>e</sup>	6.5	1.5436	1.5394	1.5422	2.62
Nega-PSPABO-II <sup>f</sup>	4.6	1.5705	1.5334	1.5581	2.67
Nega-PSPBO <sup>g</sup>	4.1	1.5828	1.5738	1.5798	2.75

a. In-plane refractive index measured by prism coupler. b. Out of plane refractive index by prism coupler. c. Average refractive index calculated as following equation:  $n_{\text{AV}} = (2n_{\text{TE}} + n_{\text{TM}})/3$ . d. dielectric constant calculated optically as following equation:  $\epsilon = 1.1 \cdot n_{\text{AV}}^2$ . e. Photosensitive PABO (PAHA/OBHB/PTMA=85/10/5 wt). f. Photosensitive PABO (PAHA/MBHP/PTMA=85/10/5 wt). g. Photosensitive wholly aromatic PBO (PHA/MBHP/PTMA=85/10/5 wt).

#### 【結論】

低誘電性( $\epsilon = 2.55$ )を有する半脂環式 PBO(PABO)を用いて、高感度のネガ型半脂環式感光性 PBO を開発した。フェノール性水酸基を持たない新規ベンジルアルコール型架橋剤 OBHB および光酸発生剤 PTMA との三成分系レジスト膜(PAHA/OBHB/PTMA=85/10/5 wt)で感光性評価を行ったところ、感度  $14 \text{ mJ/cm}^2$  (膜厚  $2.2 \mu\text{m}$ )となり、線幅  $8 \mu\text{m}$  の画像形成に成功した。PABO へと熱閉環させた後もパターンに崩れがなく、高耐熱性および低誘電性( $\epsilon = 2.62$ )は保持されていた。

#### 【文献】

- [1] K. Fukukawa, Y. Shibasaki, and M. Ueda, *Macromolecules*, **37**, 8256 (2004).
- [2] K. Fukukawa, Y. Shibasaki, and M. Ueda, *Polym. J.*, **37**, 74 (2005).
- [3] K. Fukukawa, K. Ebara, Y. Shibasaki, and M. Ueda, in "Advances in Imaging Materials and Processes" ed. by H. Ito, P. R. Varanasi, M.M. Khojasteh.; R. Chen, *SPE, Mid-Hudson Section*, PA, p.339 (2003).