

Three-Components Positive Type Photosensitive Poly(benzoxazole) Based on Poly(*o*-hydroxy amide), Dissolution Inhibitor and Photo Acid Generator

Tomohito OGURA, Yuji SHIBASAKI, and Mitsuru UEDA

Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology (Tokyo Tech)

2-12-1-H120 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, 152-8552, Japan

Correspondence : e-mail mueda@polymer.titech.ac.jp

TEL +81-3-5734-2137; FAX +81-3-5734-2889

要旨: 従来の感光性溶解抑制剤であるジアゾナフトキノン(LDNQ)は低感度である上に、厚膜パターンの形成が困難という問題がある。これらを踏まえて、本研究では高感度、高透明性の新規化学増幅型溶解抑制剤を開発した。ポリ(*o*-ヒドロキシアミド) (PHA)、化学増幅型溶解抑制剤、光酸発生剤から成る3成分ポジ型感光性ポリベンズオキサゾールの感光性評価を行ったところ、感度が 34 mJ/cm^2 、コントラストが 5.8 であり、高感度、高コントラストであった。また光透過性に優れることから、 $10 \mu\text{m}$ の厚膜フィルムに $20 \mu\text{m}$ の線幅のパターンを描画することができた。

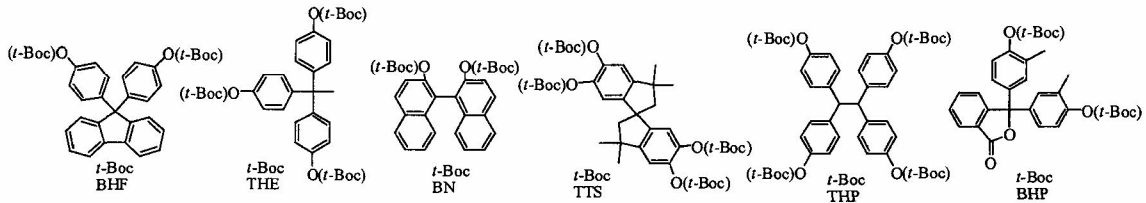
1. 緒言

感光性ポリベンズオキサゾール(PBO)は、機械特性、耐熱性、絶縁性、耐薬品性、微細加工性において優れた性能を示し、半導体デバイスの層間絶縁膜やバッファークोट材が要求する性能を高いレベルでクリアしている¹⁾。最近、集積回路の高密度パッケージ化の発展が著しく、再配線工程のために感光性 PBO にさらなる微細加工性と厚膜での加工性が要求されるようになってきている。現在工業的に使用されているジアゾナフトキノン(DNQ)を用いた感光性 PBO²⁾は、DNQ 自体が感光剤であるために、感度は DNQ の量子収率そのものとなり、通常は感度が悪い。また、膜の表面から光を吸収していくために、膜の底部まで光が届きにくく厚膜加工性が乏しい。そのため、感光性 PBO の感度向上を実現するために、化学増幅機構を取り入れた感光性 PBO が開発された³⁾。しかし、この手法は、高分子反応により感光性 PBO を準備せねばならず、プロセスとして煩雑である。また、特定の保護率の時に良好なパターンを形成できるために、各 PHA において保護率の最適化が必要となってしまう。

本研究では、DNQ のような溶解抑制剤(DI)に化学増幅機構を持たせ、ワニスに添加することで感光性が付与でき、感光機構は化学増幅機構となり高感度である、化学増幅型 DI をデザインし、その感光評価を行うことを目的とした。

2. 結果と考察

DI のデザインと合成 DNQ のアルカリ現像液に対しての溶解抑制効果については、空間的に大きな DNQ 誘導体が効率的にマトリックスポリマーの親水性部分を遮蔽するこ



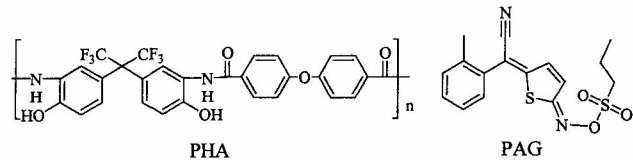
Scheme 1. Structures of chemically amplified dissolution inhibitor.

とで溶解抑止剤として機能するという報告がある⁴⁾。本研究では、空間的に大きな構造を持ったフェノール性化合物の水酸基を疎水性が高く、酸で分解できる *tert*-ブトキシカルボニル (*t*-Boc) 基で保護することで、化学増幅型 DI になると考え、式 1 に示すような空間的に大きく広がり、ねじれ構造を持つフェノール性化合物をコアとして 6 つの *t*-Boc 基保護型溶解抑止剤(*t*-Boc DI)を合成した。*t*-Boc DI の合成は、対応するフェノール性化合物を THF もしくは DMF に溶解させて、*tert*-ブトキシジカーボネートと塩基性触媒である *N,N*-ジメチルアミノピリジンを加え反応させた。その後、トルエン-ヘキサン混合溶媒などで再結晶を行う事で、*t*-Boc DI を得た。合成した *t*-Boc DI が、露光時に光を吸収してしまうと感度低下の原因となってしまうので、*t*-Boc DI の透過率を UV-vis 測定器で測定した。1mol/L クロロホルム溶液で測定を行ったところ、どの *t*-Boc DI も、感光性 PBO で使用される露光波長である *i* 線 (365nm)、及び *g* 線 (436nm) の光を 95% 以上透過し、十分な透明性がある事がわかった。

感光性評価 露光部、未露光部で十分な溶解速度差を得るために、*t*-Boc

DI の代表として *t*-Boc BHF を選択し、各種感光条件について検討した。マトリックスポリマーおよび光酸発生剤(PAG)に式 2 の化合物を用いた。まず、化学増幅型感光性ポリマーにおいて最も重要な酸による分解反応を促進させる露光後加熱(PEB)の温度について検討を行った。(図 1) PHA: *t*-Boc BHF:PAG=77:20:3(wt%)のシクロヘキサノン溶液を用意し、フィルムを作成した。フィルムに 100mJ/cm² の *i* 線を、フォトマスクを介して照射し 80~140°C の各温度で 3 分間 PEB を行った。現像液には 2.38wt%TMAHaq/5wt%*i*-PrOH を使った。

PEB 温度を 100~120°C に上げると溶解速度差が現れ、120°C のとき溶解速度差が最大となり 700 倍となった。また、130°C 以上で PEB を行うと、*t*-Boc BHF の *t*-Boc 基が熱分解により分解し、未露光部の溶解抑止効果が失われ溶解速度差が得られなかった。



Scheme 2. Structure of PHA and PAG.

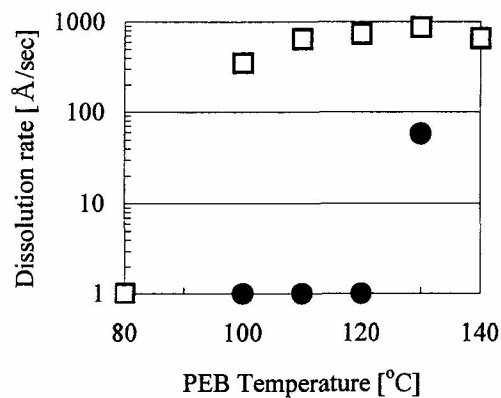


Figure 1. Effect of PEB temperature on dissolution rate for PHA/*t*-Boc DI/ PAG (77/20/3 wt/wt/wt) resist system in exposed (□) and unexposed (●) areas. The *i*-line exposure and PEB time were fixed at 100 mJ/cm² and 5 min, respectively.

光酸発生剤は一般に高価であり、また DNQ 同様に光を吸収する化合物なので、感光性 PBO への添加量は少ない方がプロセス上、都合が良い。PHA:*t*-Boc=100:25 の溶液に、PHA に対して 1~10wt%PAG を加え、PAG の添加量について検討を行った。露光量 100mJ/cm² のとき、PHA に対して 1~3wt% の PAG では十分に酸が発生していないためか、溶解速度差は得られなかった。一方、PHA に対して 5wt% 以上の PAG を入れると大きな溶解速度差が得られた。

PHA:PAG=100:5 の溶液に、PHA に対して 15~30wt% の *t*-Boc BHF を加え、*t*-Boc DI の添加量の検討を行った。*t*-Boc DI が熱処理後に揮発ないしは残存すると、膜減りや PBO の誘電率に影響を与えるので、できる限り少ない混合比のほうが良い。露光量 100mJ/cm² のとき、*t*-Boc BHF を加える量が増えるほど溶解速度差は大きくなり、PHA に対して 25wt% 以上の *t*-Boc BHF を加えた時、十分な溶解速度差が得られた。以上の結果から、*t*-Boc DI を用いた感光性 PBO の組成は PHA: *t*-Boc BHF:PAG=77:20:3(wt%) が最適値であるとした。

今回合成した各 *t*-Boc DI の最適化条件における溶解速度差を観察した。ポリマー溶液は PHA: *t*-Boc DI:PAG=77:20:3(wt%) の組成で調整し、フィルムに 100mJ/cm² の *i* 線を照射後の露光部、未露光部の溶解速度を測定した。*t*-Boc THP はどのキャスト溶媒にも溶けず測定ができなかった。*t*-Boc THE、*t*-Boc BN は溶解速度差が 3~5 倍程度であった。一方、*t*-Boc BHF、*t*-Boc TTS は、空間的に大きく広がり、疎水性が高いと考えられ、大きな溶解抑止効果が得られた。*t*-Boc BHP は添加量を増やせば十分な溶解抑止効果が得られると考えられる。

十分な溶解抑止効果が見られた *t*-Boc BHF、*t*-Boc TTS を DI として用いた感光性 PBO の露光量を検討し、その結果から感度曲線を作成した。感光性 PBO の組成は PHA: *t*-Boc DI:PAG=77:20:3(wt%) であり、PEB を 120°C 3 分で測定を行った結果、*t*-Boc BHF の感度は 34mJ/cm²、コントラストは 5.8 となった。(図 3) また、*t*-Boc TTS の感度は 85mJ/cm²、コントラストは 8.6 となった。どちらも、高感度、高コントラストとなり化学増幅機構

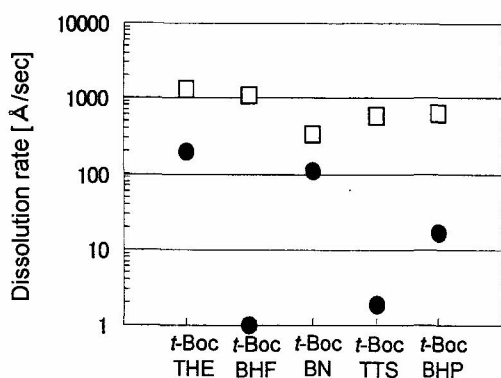


Figure 2. Effect of various *t*-Boc DI's on the dissolution rate for PHA/*t*-Boc DI/PAG (77/20/3 wt/wt/wt) resist system in exposed (□) and unexposed (●) areas.

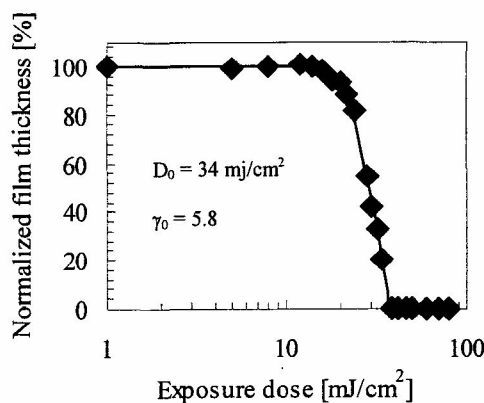


Figure 3. Characteristic photosensitive curve for the PHA/*t*-Boc BHF/PAG (77/20/3 wt/wt/wt) resist system

が十分に働いていることが伺える。*t*-Boc TTSの方が、感度が低いのは、*t*-Boc TTSは分解すべき *t*-Boc 基が多いからと考えられる。

画像形成 以上の結果を踏まえて、密着露光によりパターンの作成を行った。*t*-Boc DIには、感度が良かった *t*-Boc BHFを用いた。まず、膜厚 2.8 μm のフィルムを作成し、マスクを介して *i* 線を 100mJ/cm² 照射後、PEB を 120°C 3 分間行い TMAHaq/5wt%*i*-PrOH 現像液で現像を行い、線幅 6 μm の鮮明な PHA パターンが得られた。

また、膜厚 2.4 μm の PHA パターンを段階的に昇温し、窒素気流下で 350°C、1 時間熱硬化させ、PBO パターンを作成した。PBO 化は IR で確認し、熱硬化によるパターンの崩れも無く、6 μm の線幅の鮮明なパターンを得ることができた。膜厚は、*t*-Boc BHF の分解と脱水閉環のために 1.5 μm まで減少した。なお急激にフィルムを加熱すると、*t*-Boc 基の熱分解により発生する二酸化炭素とイソブテンにより、フィルムの発泡が確認された。

この感光性 PBO は感光剤が光酸発生剤のみであり透過性に優れているため、近年要求されている厚膜加工性に優れていると考えられる。膜厚 10 μm のフィルムをドクターブレードで作成し、上記の薄膜パターンと同様にパターン形成を行った。その結果、膜厚 10 μm 、線幅 20 μm の鮮明なポジ像が得られ、この感光性 PBO は厚膜パターン形成能力がある事が示された。(図 4)

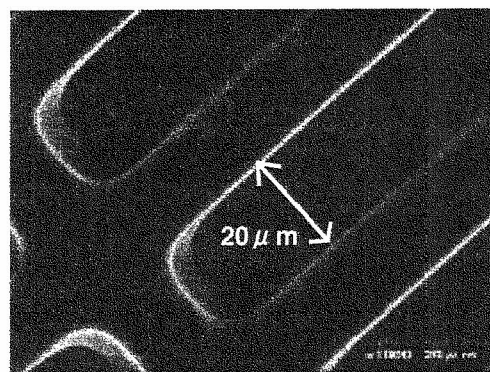


Figure 4. SEM image of positive-pattern 10- μm -thick film based on PHA/*t*-BocBHF/PAG (77/20/3 wt/wt/wt).

3. 結論

フェノール性化合物、ジ-*tert*-ブチルジカーボネートと DMAP から、感光性 PBO 用の *t*-Boc DI を合成した。PHA、*t*-Boc BHF、光酸発生剤から成る 3 成分ポジ型感光性 PBO の感光性評価を行ったところ、*i* 線露光で高感度 ($D_0=34 \text{ mJ/cm}^2$)、高コントラスト ($\gamma_0=5.8$) であった。PHA パターンを熱処理することで、鮮明な PBO パターンを得ることができ、また光透過性に優れることから、10 μm の厚膜フィルムに 20 μm の線幅の PHA パターンを描画することができた。

4. 参考文献

- 1) Khanna, D. N.; Mueller, W. H. *Polym. Eng. Sci.* **1989**, *29*, 954.
- 2) Rubner, R. *Adv. Mater.* **1990**, *2*, 452.
- 3) Ebara, K.; Shibasaki, Y.; Ueda, M. *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2003**, *16*, 287.
- 4) (a) Uenishi, K.; Kawabe, Y.; Kokubo, T.; Slater, S.; Blackeney, A. *Proc. of SPIE*, **1991**, *1466*, 102. (b) Huang, J.P.; Kwei, T.K.; Reiser, A. *Macromolecules*, **1989**, *22*, 4106. (c) Yeh, T.F.; Shih, H-Y.; Reiser, A. *Macromolecules*, **1992**, *25*, 5345.