

ポリ(エーテルエーテルスルホン)、架橋剤、光酸発生剤からなるネガ型感光性ポリマーの開発

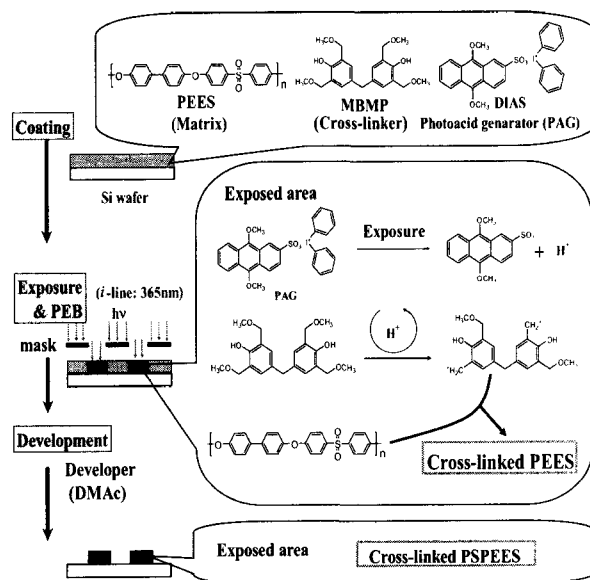
Development of Negative-type Photosensitive Polymer Based on Poly(ether ether sulfone),  
a Cross-linker, and a Photoacid Generator.

溝口 勝久、上田 充

東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻

1. 緒言

半導体素子の表面保護膜や層間絶縁膜として優れた耐熱性を有する感光性ポリイミド (PI) は幅広く利用されている。しかしながら、PI の溶媒に対する低い溶解性から、その前駆体であるポリアミック酸を利用しパターンニングが行われた後、350℃の熱処理温度にてPI に変換される。ウエハーの薄膜化(100μm 以下)に伴い高温処理によるウエハーの熱歪の問題が顕在化し、200℃以下でPI への低温環化が要求されている。そこで、本研究では高温熱処理の問題を回避できた感光耐熱性ポリマーの開発を目的として、エンジニアリングプラスチック [今回ポリ(エーテルエーテルスルホン) (PEES) を選定。] をマトリックスとし、架橋剤及び光酸発生剤(PAG)からなるネガ型感光性ポリマーの開発を行った (Scheme 1)。

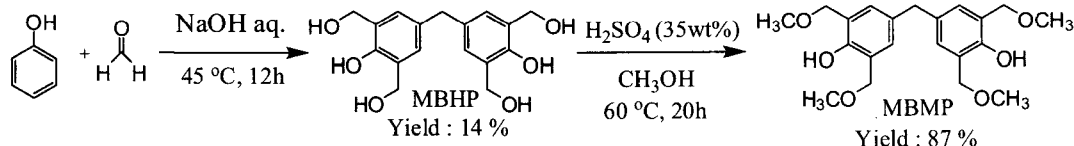


Scheme 1. Patterning process using negative-type PSPEES.

2. 実験

2.1 架橋剤(MBMP)の合成法

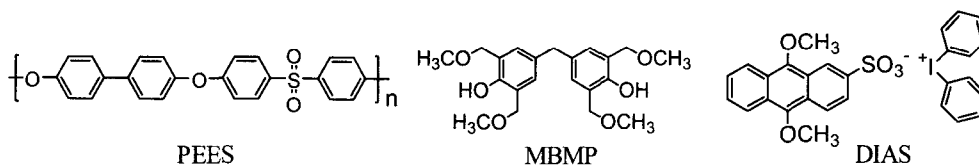
水酸化ナトリウム存在下、フェノールとホルムアルデヒドを反応し、4,4'-methylenebis[2,6-bis(hydroxymethyl)] phenol (MBHP)を収率 14%で得た。次に PEES と相溶性を改善する為、MBHP のヒドロキシルメチル基をメトキシ化した。酸触媒として濃硫酸存在下、メタノールを溶媒兼反応物として反応し、目的物の架橋剤：4,4'-methylene bis[2,6-bis(methoxymethyl)phenol] (MBMP)を合成した。精製はカラムクロマトグラフィー (酢酸エチル/n-ヘキサン= 2/3 体積比) にて行い、白色固体 MBMP を収率 87%で得た (Scheme 2)。



Scheme 2. Synthesis of MBMP (a novel cross-linker).

2.2 PSPEES 組成物の調製法

キャスト溶媒としてシクロペンタノンを用い、Aldrich 製 PEES ( $M_n = 34,700$ ,  $M_w = 60,700$ )、MBMP 及び PAG として diphenyliodonium 9,10-dimethoxy anthracene-2-sulfonate (DIAS) を混合し、感光性 PEES (PSPEES) を調整した (Scheme 3)。



Scheme 3. Formulation of PSPEES.

### 3. 結果及び考察

#### 3.1. PSPEES 感光性評価

本研究の PSPEES 画像形成機構は *i* 線(365nm)照射により露光部の PAG から酸が発生し MBMP と反応後、生成したベンジルカチオンと PEES のベンゼン環との親電子反応により、架橋反応が進行する。

その後、露光部が現像液：*N,N*-dimethyl acetamide(DMAc)に対して不溶となる為、未露光部・露光部との間に溶解速度差が生じ、ネガ型パターンが得られると推定される。酸を拡散し酸触媒・架橋反応を促進するには露光後加熱 (PEB) 温度が重要な要素となる。はじめに、PSPEES (PEES : MBMP : DIAS = 80 : 15 : 5 wt %) を用いて PEB 温度依存性について検討を行った結果、PEB 温度 160°C、3 分間において現像液に対する露光・未露光部の差、つまり、溶解コントラスト (DC) が約 10,000 倍得られることが判明した (Figure 1)。

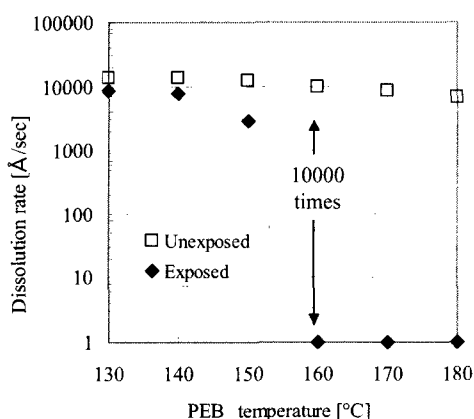


Figure 1. Effect of PEB temperature on the dissolution rate for the PSPEES films (PEES / MBMP / DIAS : 80 / 15 / 5 wt %) in the exposed (◆) and unexposed area (□). The *i*-line exposure and PEB time in DMAc were fixed at 300 mJ/cm<sup>2</sup> and 3 min, respectively.

続いて、MBMP 添加量を 15wt% から 10wt% に低減し、PEB 温度 160°C にて、露光・未露光部の溶解速度差に対する PEB 時間依存性について検討した。その結果、PEB 時間：12 分間で、大きな DC (9,800 倍) を得られた (Figure 2)。架橋剤を低減した分、架橋剤と酸が反応する機会が減少し酸をより多く発生させるため、PEB 時間が長くなったと考察された。

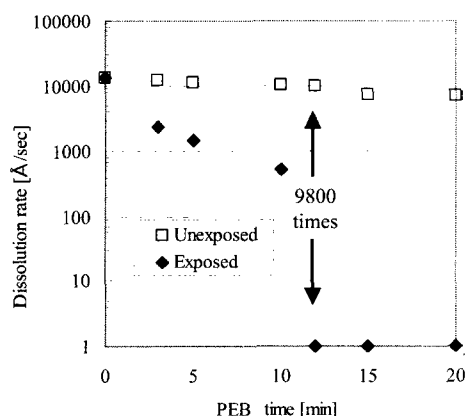
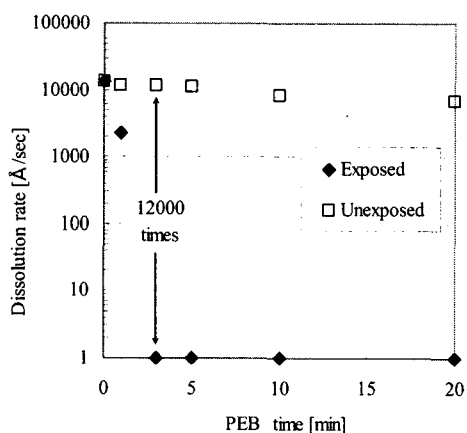


Figure 2. Effect of PEB time at 160 °C on the dissolution rate for the PSPEES films (PEES / MBMP / DIAS : 85 / 10 / 5 wt %) in the exposed (◆) and unexposed area (□). The *i*-line exposure and development time in DMAc were fixed at 300 mJ/cm<sup>2</sup> and 2 sec, respectively.

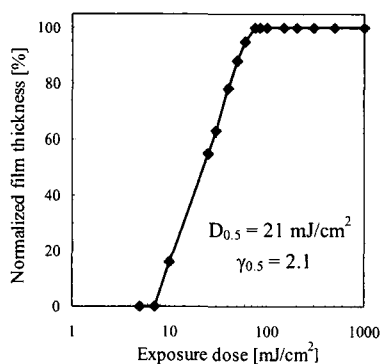
次に、PEB 温度 160°C では長い PEB 時間を要するため、PEB 温度 170°C における PEB 時間依存性について、検討を行った。その結果、3 分間で 12,000 倍と大きな DC を得られることが分かった (Figure 3)。又、架橋剤の添加量を 5wt% にした場合では、十分な DC を得られなかった。従って、最適な PSPEES のワニス組成が PEES : MBMP : DIAS = 85 : 10 : 5 wt % であると分かった為、以後の感光性評価は、その組成で検討を行った。



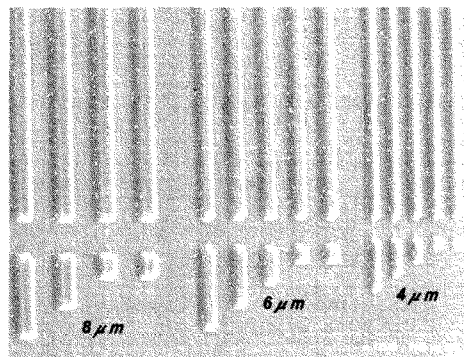
**Figure 3.** Effect of PEB time at 170 °C on the dissolution rate for the PSPEES films (PEES / MBMP / DIAS : 85 / 10 / 5 wt %) in the exposed (◆) and unexposed area (□). The *i*-line exposure and development time in DMAc were fixed at 300 mJ/cm<sup>2</sup> and 2 sec, respectively.

### 3.2. 感度曲線及びパターンニング

PSPEES ( PEES : MBMP : DIAS = 85 : 10 : 5 wt %) の感度を求めた結果、感度 ( $D_{0.5}$ ) は 21 mJ/cm<sup>2</sup>、コントラスト ( $\gamma_{0.5}$ ) は 2.1 と高感度且つ良好なコントラストを示した (Figure 4)。又、Figure 5 の条件にて PSPEES (膜厚: 2.5  $\mu$ m) のパターンニングを行い、解像度 (4  $\mu$ m) の鮮明なネガ型 L&S パターンを得ることができた。



**Figure 4.** Characteristic photosensitive curve for the PSPEES films (PEES / MBMP / DIAS : 85 / 10 / 5 wt %). The PEB temperature, PEB time, and development time were fixed at 170 °C, 3 min, and 2 sec, respectively.  $D_{0.5}$  is the sensitivity, and  $\gamma_{0.5}$  is the contrast.



**Figure 5.** SEM image of negative-pattern (PEES / MBMP / DIAS = 85 / 10 / 5 wt %). The lithographic condition was as follows; 20 wt % solid content solution in cyclopentanone was spin-coated, prebaked at 80 °C for 1 min, exposed 150 mJ/cm<sup>2</sup> of *i*-line, post-exposure baked at 170 °C for 3 min, developed with DMAc for 15 sec at room temperature (film thickness : 2.5  $\mu$ m).

### 4. 結論

高温熱処理を必要としない、PEES (マトリックス)、MBMP (架橋剤)、DIAS (PAG) の 3 成分からなるネガ型感光性ポリマー [感度 ( $D_{0.5}$ ) : 21 mJ/cm<sup>2</sup>、コントラスト ( $\gamma_{0.5}$ ) : 2.1、解像度 (4  $\mu$ m)] を開発できた。この画像形成法は、マトリックスとして芳香環、複素環を含むエンジニアリングプラスチックに適用でき、そのマトリックスの特性を保持したままパターンニング可能な非常に有効な手法である。

溝口 勝久、上田 充 東京工業大学大学院 理工学研究科 有機・高分子物質専攻  
上田研究室 152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1 H120 Tel&Fax : 03-5734-2126

Katsuhisa Mizoguchi and Mitsuru Ueda

Tokyo institute of technology Department of Organic & Polymeric Materials Graduate school of Science & Engineering, 2-12-1 H120 O-okayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan  
Tel: +81-3-5734-2126 Fax: +81-3-5734-2126, E-mail ueda.m.ad@polymer.titech.ac.jp