

新規ポジ型感光性ポリイミドの研究・開発

東レ・電子情報材料研究所 富川真佐夫

【緒言】

感光性ポリイミドは、半導体素子のバッファークコート、層間絶縁膜などに幅広く用いられ、半導体の高信頼化、高性能化に貢献している。感光性ポリイミドへの要求として、より優れた解像度と水系の現像液が使えるポジ型の材料が求められている。また、新たな要求として有機 EL ディスプレーの絶縁膜、イメージセンサーのレンズ材料などへの適用などが検討され、より広い分野で適用されるようになってきた。これに対して、我々は様々な特徴を有している製品を開発してきた¹⁻⁴⁾。

ポジ型の感光性ポリイミドとしては、Sandler によるポリアミド酸にジアゾナフトキノンジアジド化合物 (DNQ) を配合させたものが最初に報告された⁵⁾ が、ポリアミド酸の半導体用で汎用のアルカリ現像液である 2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) 水溶液に対する溶解性が大きすぎるために実用化できていなかった。

このため、フェノールを有した可溶性ポリイミドに DNQ を添加したもの⁶⁾、ポリアミド酸と大過剰のジヒドロピランを酸の存在下で処理し、ポリアミド酸のカルボキシル基の一部を保護し溶解性を制御したもの⁷⁾、ナフトキノンジアジド基をポリイミドのカルボキシル基にアミド基やエステル基を通して導入したもの⁸⁾、ポリアミド酸のカルボキシル基を *t*-ブトキシカルボニル基などで保護し、オニウム塩などの光酸発生剤で保護基を外す化学増幅型の感光性ポリイミド^{9,10)}、ポリイソイミドと光酸発生剤を使うもの¹¹⁾、*o*-ニトロベンジル基をポリアミド酸のカルボキシル基にエステル結合で導入し、*o*-ニトロベンジル基の紫外線で脱離させるもの¹²⁾、可溶性ポリイミドと光塩基発生剤を組み合わせたもの¹³⁾、イオン結合型感光性ポリイミドを露光後のベーク処理を行うもの¹⁴⁾など、多数のポリイミドベースの感光性耐熱性材料が提案されてきたが、半導体プロセスで実用的に採用されるものは無かった。

一方、Rubner らは、ポリイミドと同程度の耐熱性を有するポリベンゾオキサゾール (PBO) の前駆体が、フェノール性水酸基を有したポリヒドロキシアミド (PHA) になることに着目し、PHA に DNQ 化合物を加えたポジ型耐熱性樹脂を報告した¹⁵⁾。この技術は、ポジ型感光性耐熱性樹脂を得る有力技術として、各社に技術移転され実用化された¹⁶⁾。

一方、ポリイミドベースのポジ型感光性耐熱材料はここまで述べてきたポリアミド酸の TMAH 水溶液に対する溶解制御が困難であることから実用化されて無かった。しかし、ポリイミドは、PBO よりモノマーの選択の幅が広く、物性制御の自由度が大きいという特徴があり、ポジ型の感光性ポリイミドの実用化が望まれていた。ポジ型感光性ポリイミドを完成させるためには、ポリアミド酸のアルカリ現像液に対する溶解速度低減が最大の課題であった。

Development novel positive tone Photosensitive Polyimide from partial esterification of poly(amic acid)

Masao Tomikawa (Toray Industries, Electronic & Imaging Materials Research Laboratories)

3-1-2 Sonoyama, Otsu-Shi, Shiga-Ken 520-0842, Japan, Tel:+81-77-533-8437, Fax: +81-77-533-8632,

e-mail: masao_tomikawa@nts.toray.co.jp

Key word: dimethylformamide-dialkylacetal/ esterification/dissolution rate

これに対して、我々は、独自にポリアミド酸のカルボキシルを試薬量に応じてエステル化できる反応を見出した。これにより得られた部分エステル化ポリアミド酸は、エステル化率によりアルカリ水溶液に対する溶解速度を調整できる。この結果、これまで困難であったポジ型感光性ポリイミドを容易に得ることに成功した¹⁷⁾。今回、この技術の要点を簡単に紹介する。

【実験】

1. ポリアミド酸の重合と部分エステル化反応

ジフェニルエーテルテトラカルボン酸二無水物 (ODPA、マナック(株)製) 15.5 g (50 ミリモル) と 4,4'-ジアミノジフェニルエーテル (ODA、和歌山精化工業(株)製) 9.01 g (45 ミリモル) をN-メチルピロリドン (三菱化学(株)製) 100 g に溶解し、窒素気流中、40℃で1時間攪拌し、その後、3-アミノフェノール 1.09 g (MAP、東京化成(株)製、10 ミリモル) を添加し、さらに40℃で3時間攪拌を続けポリアミド酸を得た。ここにジメチルホルムアミドジエチルアセタール (東京化成(株)製) をポリアミド酸のカルボキシル基量に対して、30モル%から90モル%加えた。この後、40℃で2時間反応させ部分エステル化ポリアミド酸を得た。この後、溶液を水1 Lに投入し、ポリマーの固体を集め、さらに水で3回洗浄した後、50℃の真空乾燥機で72時間乾燥させた。

2. ポリマーのカルボキシル基濃度測定とアルカリ水溶液に対する溶解速度測定

得られたポリマーのカルボキシル基量は自動滴定計を用いて、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドのメタノール溶液による滴定により求めた。アルカリ水溶液に対する溶解性は、得られたポリマー粉体10 gをガンマブチロラクトン (GBL、三菱化学(株)製) 30 gに溶解させ、孔径0.5 μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルター (LABODISK-50 J P 0 5 0 AN、アドバンテック(株)製) を用いて異物を除去した溶液を6インチのシリコンウェハー上に、120℃のホットプレートで3分間熱処理の膜厚が10 ± 1 μmになるようにスピコートした。このホットプレートで熱処理したウェハーを23℃にした2.38%のTMAH水溶液 (三菱ガス化学(株)製) に1分間ディップ現像して、処理前後の膜厚をSTM-802 (大日本スクリーン製造(株)製) を用いて測定することで、2.38% TMAH水溶液に対する溶解速度を求めた。

3. ポジ型感光性ポリイミド溶液の調整とパターン加工性評価

溶解速度を500-2000 nm/分の範囲に調整した部分エステル化ポリアミド酸10 g、下記図に示すDNQ化合物2 gをGBL30 gに溶解し、溶液を上記のフィルターでろ過して異物を除去した。ろ液を6インチのシリコンウェハーに、120℃のベーク後の膜厚が約5 μmになるようにスピコートした。この溶液塗布したウェハーを120℃で3分間ホットプレートを用いて熱処理し、膜厚を測定した。その後、GCA社製のDSW-8750 i線 (365nm) ステッパーを使い、テストパターンのマスクを通して露光を行った。露光後、2.38% TMAH水溶液で現像を行ない、ポリイミドのパターンを得た。得られたパターンは、光洋サーモシステム社製イナートオープンINI-9 CDを用いて、窒素気流下、50℃から320℃に1時間かけて昇温させ、さらに320℃で1時間イミド化処理を行った。その後、オープンの温度が100℃以下になるまで自然冷却してから取り出した。このパターンを光学顕微鏡で観察するとともに、パターン断面を割り、走査型電子顕微鏡(株)日立ハイテクノロジーズ製S-4800)を用いて断面形状と底面の残渣の有無などを観察した。

【結果と考察】

1. ポリアミド酸の部分エステル化反応

今回、得られた反応を図1に示す。これまで各種反応が検討されてきたが、ほとんど全てにおいて、期待どおりにエステル化は進行していなかったにもかかわらず、今回、見出したN,N-ジメチルホルムアミドジアルキルアセタール(DFA)を用いるとエステル化反応が進行した。この理由として、これまでの反応はエステル化剤と、その反応を推進する触媒としての酸や塩基を別に添加するものであったのに対して、今回の反応ではDFAは塩基性のあるジメチルアミノ基と、エステル化反応試薬となるアセタール基を1分子内に有している化合物であり、反応が効率的に進行しやすいことが考えられる。また、反応が完了するとDFAは塩基性がほとんど無いN,N-ジメチルホルムアミド(DMF)に変化する。塩基性が弱くなることでエステル化反応後に起こる望ましくない反応であるイミド化反応を抑制するとともに、DMF自体が部分エステル化ポリアミド酸の溶媒になり、ポリマー析出による反応進行を妨げることが無い。このため、広い範囲で試薬の量を変えることができる。この反応は極めて温和な条件で、イミド化などの副反応を抑えて進行する。従来、ポリアミド酸のエステル化については、ポリマー重合時に酸無水物にアルコールを作用させ、完全なポリアミド酸エステルを得る方法が通常であり、ポリアミド酸に試薬を作用させて部分的なエステル化させることは不可能であった。この手法により、簡便、かつ温和な条件で定量性のある部分エステル化ポリアミド酸を得ることができたものと考えている。

この部分エステル化ポリアミド酸のTMAH水溶液に対する溶解速度は、そのエステル化率により、変化させることができる。これにより、これまで不可能であったポリイミド前駆体の溶解速度の厳密な調整が、DFA添加量で制御可能になった。DFA添加量とエステル化率、TMAH水溶液への溶解速度を図2に示す。図に示したように、DFAの添加量により溶解速度はおおよそ1万倍の範囲で調整することが可能である。

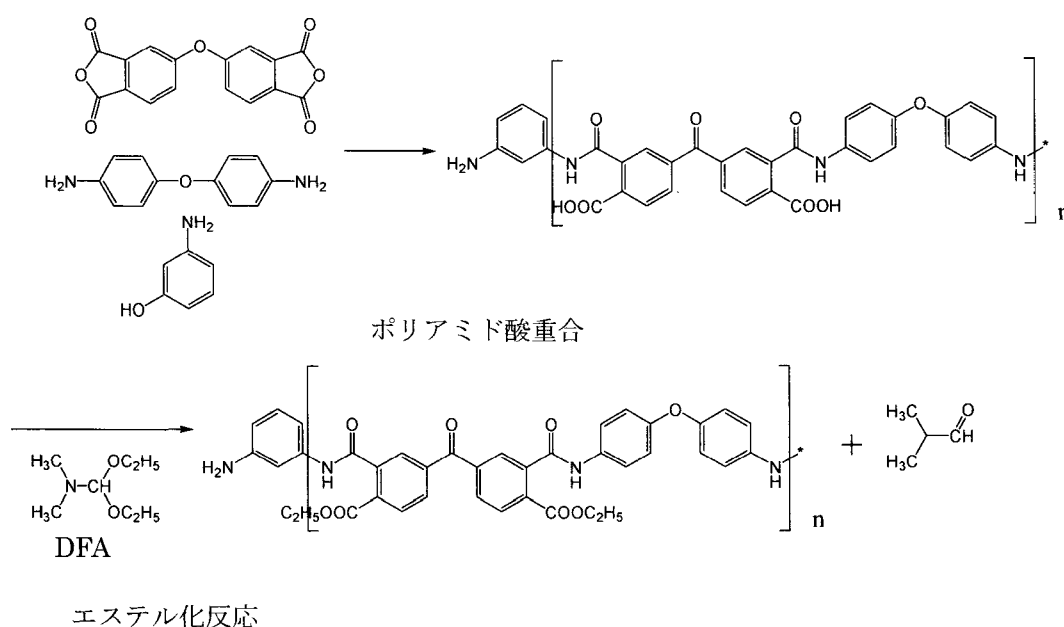


図1 本検討の化学反応

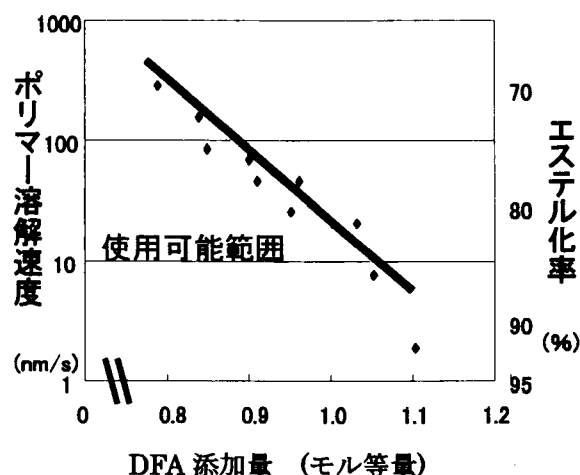


図2 DFA添加量とポリマーのアルカリ水溶液に対する溶解速度、エステル化率の関係

2. 感光性溶液の調整

今回、この部分エステル化の手法を用いてポリイミド前駆体の溶解速度を 500-2000nm/分程度に調整し、ここにDNQ化合物を樹脂に対して 20 重量%添加し、ガンマブチロラクトンに濃度 30%で溶解させた溶液を作成した。ポリマーのモノマー組成、DFA添加量、DNQ化合物については、表1に示す。この溶液を口径0.5μmのポリテトラフルオロエチレン製フィルターでろ過し、シリコンウェハー上にスピコートし、120℃で3分間加熱処理して溶媒を除去した。この膜を365nmの露光波長でパターンを通して露光し、2.38%TMAH水溶液に浸漬することで、露光した部分が溶解したポジ型のパターンを得ることが出来た。このパターンの断面の電子顕微鏡写真を図3に示す。

表1 ポジ型感光性ポリイミドの組成

Composition	Weight Parts
Base Polymer ODA//ODA/APh=100//90/20 Mw:9000 DMFDEA 93mol%	10
Photo Active Compound 5 : 1	2

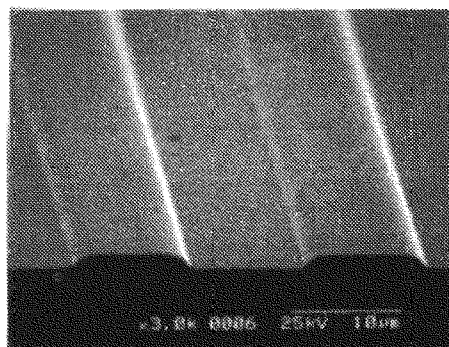


図3 パターンの電子顕微鏡写真

【結論】

今回、ポリアミド酸のカルボキシル基を試薬添加量に応じてエステル化できる簡便な反応を見出した。反応はポリアミド酸を重合した溶液にDFAを添加し、温和な条件で攪拌を続けるだけで進行する。エステル化率はDFAの添加量に比例して変化し、エステル化率に応じて、アルカリ水溶液に対する部分エステル化ポリアミド酸の溶解速度が変化させることができる。

このエステル化反応はポリアミド酸以外のポリマーでも適用可能と考えており、新たな機能性ポリマーへの応用ができるものと期待している。

本エステル化反応により得られた部分エステル化ポリアミド酸とDNQ化合物を添加したものは、マスクを通して紫外線照射し、アルカリ水溶液に浸漬すると、露光した部分が溶解するポジ型のパターンを得ることが出来、これを320℃に加熱することでポリイミドのパターンを得ることが出来る。本反応は、極めて容易にポジ型感光性ポリイミドを得ることが出来、極めて有用な感光性耐熱性樹脂設計技術であり、今後、幅広く展開できる可能性がある。

引用文献

1. M.Tomikawa, M.Suwa, S.Yoshida, Y.Fujita, R.Okuda and G.Ohbayashi : *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **13**, 357 (2000)
2. M. Suwa, T. Yuba, S. Yoshida, Y. Fujita and M. Tomikawa : *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **16**, 221 (2003)
3. R. Okuda, K. Miyoshi, N. Arai and M. Tomikawa : *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **17**, 207 (2004)
4. M Suwa, H. Niwa and M. Tomikawa : *J. Photopolym. Sci. & Technol.*, **19**, 275 (2006)
5. GAF 社 : USP-4093461
6. Hoechst Celanese 社 : USP-4927736
7. Ciba-Geigy 社 : USP-5104768
8. 東レ (株) : 特開平 06-258836 号公報
9. 早瀬留美子, 御子柴智, 早瀬修二 : ポリマー材料フォーラム講演要旨集, **8**, 275 (1999)
10. T. Nakano, H. Iwasa, N Miyagawa, S. Takahara and T. Yamaoka : *J. Photopolym. Sci. and Technol.*, **13**, 715 (2000)
11. S. Akimoto, M. Jikei and M. Kakimoto : *High Perform. Polym.*, **12**, 185 (2000)
12. S. Kubota, Y. Tanaka, T. Moriwaki and S. Eto : *J. Electrochem. Soc.* **138**, 1080 (1991)
13. Y.M.Jang, J.Y.Seo and K.H.Chae : *Macromol. Res.*, **14**, 300 (2006)
14. S. Yoshida, M. Eguchi, K. Tamura and M. Tomikawa : *J. Photopolym. Sci & Technol.*, **20**, 145 (2007)
15. Siemens 社 : USP-4332883
16. H. Makabe, T. Banba and T. Hirano : *J. Photopolym Sci & Technol.*, **10**, 307 (1997)
17. M. Tomikawa, S. Yoshida and N. Okamoto : *Polym. J.*, **41**, 604 (2009)