

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

Tomohito OGURA, Tomoya HIGASHIHARA, 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:ueda.m.ad@m.titech.ac.jp

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

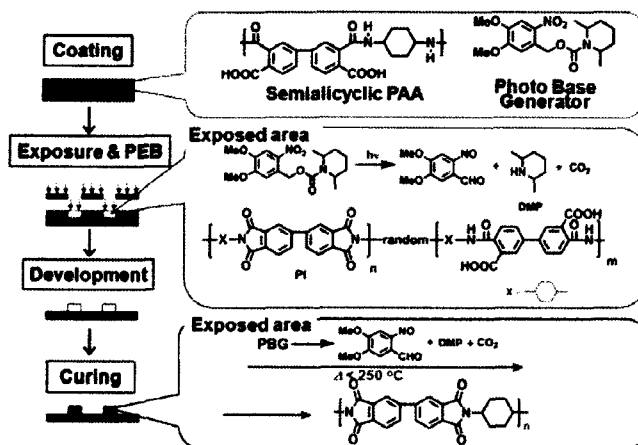
要旨: 次世代のバッファコート材料として、4,4'-ビフタル酸二無水物(BPDA)と *trans*-1,4-シクロヘキシルジアミン(CHDA)からなる半脂環式ポリアミック酸(PAA)と光塩基発生剤、 $\{[(4,5\text{-ジメトキシ-2-ニトロベンジル})\text{オキシ}]\text{カルボニル}2,6\text{-ジメチルピペリジン(DNCDP)}\}$ を用いたネガ型感光性ポリイミド(PSPI)を開発した。PAA(80wt%)、DNCDP(20wt%)からなる PSPI は、*i*線露光後、190°Cで5分間露光後加熱を行ったところ、高感度(70mJ/cm²)、高コントラスト(10.3)を示した。膜厚1.4μmのフィルムから線幅6μmの良好なパターンが得られた。またPSPIフィルムは250°Cまでにイミド化が完了し、熱膨張率は16ppm/Kであった。

1. 緒言

ポリイミド(PI)はイミド環の分子間相互作用のために、優れた耐熱性、機械特性、電気特性、耐薬品性を示し、耐熱性フィルム、高強度繊維、絶縁膜などに応用されている。PIは、前駆体であるポリアミック酸(PAA)を350°C程で脱水熱環化することで得られ、PAAに感光性を付与した感光性PI(PSPI)は、フィルムに直接パターンを描画可能であるため、プロセスの簡略化が実現でき、集積回路におけるバッファコート膜や層間絶縁膜に広く使われている。近年、薄膜シリコン基盤を重ねトランジスタの高密度実装を実現した集積回路が使われている。しかし、薄膜化したシリコン基板は、PSPIの熱処理工程において容易に熱歪みを生じる事が顕在化しており、低熱膨張係数(CTE)を有するPSPIの開発が求められている。

4,4'-ビフタル酸二無水物(BPDA)と *trans*-1,4-シクロヘキシルジアミン(CHDA)からなるPIは、その剛直なポリマー骨格と半脂環式構造のため低誘電率、低CTE性を示す事が報告されており、低CTE性PSPIのマトリックスポリマーとして最適であると考えられる。また、当研究室では重合溶液中に酢酸を添加する事で、BPDAとCHDAから成るPAAを簡便に合成する手法を見出だしている。そこで本研究では、酢酸を添加したBPDAとCHDAから成るPAAの重合溶液に光塩基発生剤(PBG)を添加し、低CTE性化学増幅型PSPIの開発を行った。

このPSPIの感光性機構をScheme 1に示す。フィルムの露光部においてPBGから塩基が発生する。続いて、露光後加熱(PEB)を行うと塩基がPAAのイミド化を促進し、露光部が部分イミド化され、現像液である2.38wt%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液に不溶化する。現像を行うと、ネガ型像が得られ、これを熱処理すると塩基の触媒効果により低温でイミド化が完了し、PIパターンが得られると考えられる。



Scheme 1. Patterning process of low CTE PSPI.

2. 実験

2.1 PAAの重合

既報をもとに PAA 合成を行った。CHDA(1.0mmol)を *N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAC)に溶解させ、その後、酢酸(2.0mmol)をゆっくり加え、10分ほど攪拌しCHDAの酢酸塩を析出させた。ここにBPDA(1.0mmol)を加え室温で24時間攪拌を続け、固有粘度 $\eta_{inh} = 0.24$ [dL/g]のPAA溶液を得た。

2.2 感光性評価

PBGとして[[4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル]オキシ]カルボニル2,6-ジメチルピペリジン(DNCDP)を用いた。スピコーターを用いてPSPI溶液をキャストし、ホットプレート上で100°C、5分間乾燥し、膜厚1.6 μ mのフィルムを作成した。このフィルムを365nm(*i*線)のフィルターを装着した超高圧水銀灯で露光し、所定の温度及び時間でPEBを行い、2.38wt%TMAH水溶液に20wt%のイソプロパノールを加えた現像液を用いて現像を行った。

3. 結果及び考察

3.1 PSPIの感光性評価

このPSPIのパターン形成機構として、塩基によるPAAのイミド化触媒作用が重要なファクターとなる。まず、PBGの添加量について検討を行った。PBGの添加量を15~25wt%に調整したPSPI溶液を準備し、*i*線露光量500mJ/cm²、PEBを190°Cで5分行った時の露光部及び未露光部の溶解速度をFigure 1にまとめた。DNCDPを15wt%添加したPSPIでは、未露光部が溶解したが、DNCDPを20wt%以上添加すると露光部と未露光部間で大きな溶解性差が得られる事が分かった。これより以後の感光性評価はPAA:DNCDP=80:20wt%のものを用いた。

PAAのイミド化反応は温度によって大きく促進されるため、このPSPIにおいてもPEB工程が特に重要なパラメータとなる。

Figure 2にPEB温度依存性についてまとめた。PEB温度が180°C

までは露光部、未露光部共に現像液に溶解したが、PEB温度を190°C以上にすると露光部の現像液への溶解が完全に止まり、露光部、未露光部間で3000倍程の溶解性差が得られる事が分かった。PEB190°Cで5分間の時、露光部及び未露光部のイミド化率はそれぞれ34%、13%であった。未露光部も熱イミド化が進行するために、溶解速度が低下していくことが観察された。また、PEB時間依存性を検討したところ、5分以上PEBを行うと露光部の現像液に対する溶解が止まる事が分かった。

上記で得られた条件をもとに、このPSPIの感度及びコントラストを測定した(Figure 3)。その結果、感度は70 mJ/cm²、コントラストは

10.3の高感度、高コントラストなPSPIである事が分かった。

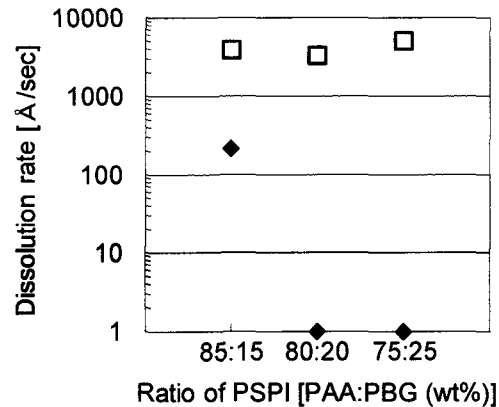


Figure 1. Effect of DNCDP loading to PAA on the dissolution rate for the resist system under exposed (◆) and unexposed area (□). The pre-bake, the *i*-line exposure and PEB conditions were fixed to 100 °C for 5 min, 500 mJ/cm² and at 190 °C for 5 min, respectively.

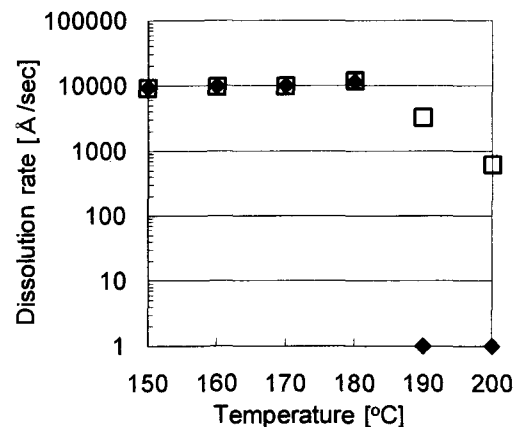


Figure 2. Effect of PEB temperature on the dissolution rate for the PAA/DNCDP (80/20 w/w) resist system under exposed (◆) and unexposed area (□). The pre-bake, the *i*-line exposure and PEB time were fixed to 100 °C for 5 min, 500 mJ/cm² and for 5 min, respectively.

3.2 低温イミド化

この PSPI フィルムの低温イミド化について検討を行った。PAA:DNCDP=80:20wt%の PSPI 溶液を Si 基板上にキャストし、フィルムを作成した。このフィルムに *i* 線を 500mJ/cm² 露光し、FT-IR を用いて各温度の C-N 伸縮ピーク(1365cm⁻¹)と Si 基盤のピーク(609cm⁻¹)の比からイミド化率を算出した。その結果、ブランクの PAA は 250°C までに 80%前後のイミド化率であったが、PSPI フィルムは 170°C 前後から PBG の塩基による触媒効果によりイミド化が大きく進行し、250°C までにイミド化が完了する事が分かり、低温環化可能な PSPI である事が分かった。

3.3 パターン作成

最適化条件をもとに、この PSPI のパターン作成を行った。1.4 μm 厚の PSPI フィルムにおいて、*i* 線露光量 500mJ/cm²、PEB を 190°C で 5 分行い、現像を行うと、線幅 6 μm の良好なパターンを作成する事が出来た。また、このパターンを窒素雰囲気下で 250°C、1 時間加熱しイミド化したところ、脱水環化によるパターンの崩れは見られず、鮮明な PI パターンを得ることができた(Figure 4)。

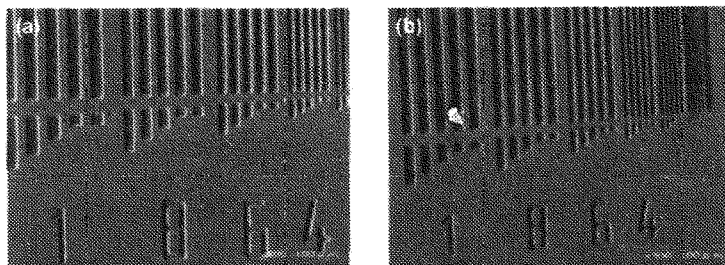


Figure 4. SEM images of negative-patterns: (a) a 1.4 μm-thick PAA film based on the PAA/DNCDP (80/20 w/w) resist system. The pre-bake, the *i*-line exposure and PEB were fixed to 100 °C for 5 min, 500 mJ/cm² and at 190 °C for 5 min, respectively, (b) a 1.0 μm-thick PI film cured at 250 °C for 1h under nitrogen.

3.4 膜物性

250°C で低温イミド化した PSPI フィルムと 350°C でイミド化したブランクの PI フィルムの膜物性を測定した。動的粘弾性測定より、PSPI フィルムと PI フィルムはほぼ同等の貯蔵弾性率及び損失弾性率を示した。熱機械的分析によりフィルムの CTE を測定したところ、ブランクの PI フィルムの CTE が 10ppm/K であったのに対し、PSPI フィルムは 16ppm/K であった。PSPI フィルムは PBG の残渣による影響で若干 CTE が上昇したが、この PSPI は十分に低 CTE 性を持っている事が分かった。また、プリズムカブラーを用いて、屈折率からフィルムの誘電率を算出したところ、ブランクの PI フィルムでは 3.03、PSPI フィルムは 2.99 であった。屈折率には PBG の残渣の影響が低いと考えられる。

4. 結論

BPDA と CHDA から合成される半脂環式 PAA と DNCDP で構成される低 CTE 性の化学増幅型 PSPI の開発に成功した。この PSPI は、高感度、高コントラストであり、膜厚 1.4 μm のフィルムにおいて、線幅 6 μm の良好なパターンを作成する事が出来た。また、この PSPI は 250°C までにイミド化が完了し、16ppm/K という低 CTE 性を示す PSPI である事が分かった。

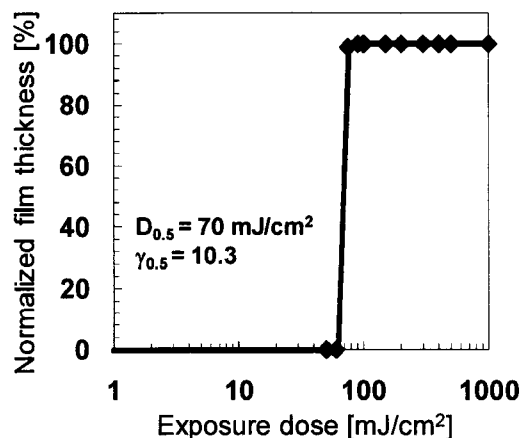


Figure 3. Characteristic photosensitive curve for the PAA/DNCDP (80/20 w/w) resist system in 1.7 μm film thickness. The pre-bake and PEB were fixed to 100 °C for 5 min and at 190 °C for 5 min, respectively.