

UV/E B 硬化技術特集

# 新原理に基づく感光性エンブラの開発および展望

横浜国立大学 大学院工学研究院 教授 大山 俊幸



## 1. はじめに

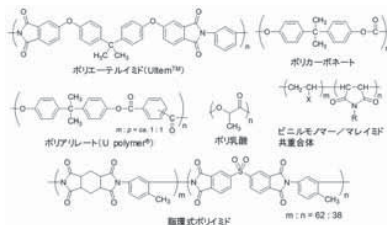
感光性ポリマーを用いたフォトリソグラフィプロセスによる微細パターン形成は、「目的の場所のみを選択的に加工できる」「複雑な形状を簡単に作製できる」「大面積への露光・現像による大量生産が可能である」などの特徴を有しており、集積回路 (IC) の超微細パターン形成のためのフォトレジスト、多層配線板の層間絶縁膜、IC チップー封止樹脂間のパフコート層、光導波路、印刷版、3D プリンティングによる三次元造形物の作製など、非常に幅広く用いられている。

感光性ポリマーに要求される特性はその利用先に応じてそれぞれ異なっており、層間絶縁膜などのように形成した微細パターンをそのまま残して使用する用途では、必要な解像度は一般に $\mu\text{m}$  レベルであるものの、ポリマーには高い熱的・機械的安定性などが求められる。このような要求を満たす感光性ポリマーとしては、代表的なスーパーエンブラであるポリイミドの微細パターンを形成できる感光性ポリイミドがよく知られている。しかし、これまでに開発された感光性ポリイミドの大部分は、ポリイミドやポリアミック酸 (ポリイミド前駆体) に何らかの化学修飾を施したものとなっている。ポリイミドやポリアミック酸の化学修飾は、ポリマー合成の煩雑化や合成コストの増大を招くとともにポリイミド本来の優れた物性を低下させてしまう可能性がある。また、ポリアミック酸を用いた系は、製膜前の感光性リソスの状態で保存安定性が悪く、かつ微細パターン形成後に $300^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱しポリイミドに変換することが必要となる。

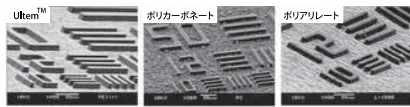
筆者らは、特別な化学修飾を行っていないポリイミドに感光性を与え、フォトリソグラフィプロセスによる微細パターン形成を可能にする「反応現像画像形成法 (RDP 法)」の開発に成功している。RDP 法は、ポリイミドに必ず含まれている官能基であるイミド基と現像液中の求核剤 (アミン、OH など) との現像段階での求核アシル置換反応を利用した微細パターン形成法であるため、ウルテム<sup>TM</sup>などの市販の可溶性ポリイミドを用いることが可能となる。また、エステル基やカーボネート基でもイミド基と同様に求核アシル置換反応が進行するため、RDP 法ではポリエステルやポリカーボネートの微細パターン形成も可能である。ここでは、エンブラへの感光性付与による微細パターン形成を中心に、RDP 法の原理および応用展開について紹介する。

## 2. RDP 法によるポジ型微細パターン形成

市販のポリイミド、ポリカーボネート、ポリエステル (ポリアリレート) などのエンブラ (図1) を感光剤であるジアソナフトキノン (DNQ) とともに製膜したのちに、フォトマスクを通して超高压水銀灯からの UV 光を露光し、エタノールアミンなどの求核剤を含む親水性現像液を用いて現像を行うことにより、露光部のみが溶解したポジ型微細パターンを得ることができる。市販のウルテム<sup>TM</sup>、ポリカーボネート、ポリアリレートをを用いて形成したポジ型微細パターンの走査型電子顕微鏡 (SEM) 画像を図2に示すが、いずれも解像度 $10\mu\text{m}$ 以上の明確なパターンの形成が確認された。

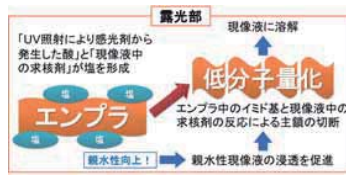


【図1】RDP 法による微細パターン形成可能なポリマーの例



【図2】RDP 法により形成した市販エンブラのポジ型微細パターン ( $\sim 10\mu\text{m}$ )

RDP 法によるポジ型微細パターン形成においては、①露光により感光剤から発生した酸と現像液中の求核剤との反応による塩の形成、②塩の形成により親水性が向上した露光部への現像液の浸透、および③浸透した求核剤とエンブラ主鎖中のイミド基 (またはエステル基、カーボネート基など) との反応によるエンブラ主鎖の切断により低分子量化した露光部が現像液に溶解する (図3)。一方で、未露光部では感光剤からの



【図3】RDP 法によるポジ型微細パターン形成の機構

酸の発生が起これないため、その後のプロセスが全て起こらず、エンブラの溶解が抑制され膜が残存する。実際、現像時に現像液に溶解した露光部を GPC により測定したところ、エンブラが低分子量化していることが確認された。

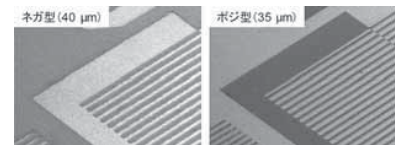
RDP 法では現像液中の求核剤とポリマー中のイミド基などの求核アシル置換反応を利用しているため、ポリマー鎖中に電子求引性基を導入することによりカルボニル基の反応性が向上し、現像時間が短縮される。また、RDP 法によるポジ型微細パターン形成は、エンブラだけでなく、

酸無水物硬化エポキシ樹脂、ポリ乳酸、ビニルモノマー/マレイミド共重合体、ポリビニレンカーボネートなど、主鎖や側鎖にイミド基やエステル基、カーボネート基などを有するポリマーに広く適用可能であった。さらに、ポリアリレートとシリコンとのマルチブロック共重合体への RDP 法の適用においては、ドライフィルムからのポジ型微細パターン形成が可能であり、かつポリアリレート自体と比較して感度の向上 ( $600 \rightarrow 189\text{ mJ/cm}^2$ ) や現像時間の短縮 (12分以上 $\rightarrow$ 2.5分) が確認された。

RDP 法により形成されるポジ型の微細パターン中には未反応の DNQ が残存しているが、トリフルオロメチル基含有ポリイミド ( $\text{CF}_3\text{-PI}$ ) および DNQ 含有  $\text{CF}_3\text{-PI}$  の線熱膨張係数 (CTE) を測定したところ、DNQ の有無による影響はほとんど見られなかった。また、DNQ 含有  $\text{CF}_3\text{-PI}$  を  $300^{\circ}\text{C}$  で加熱したのちに測定した誘電率および誘電正接は、 $\text{CF}_3\text{-PI}$  自体の値と比較してわずかな増加にとどまった。

## 3. RDP 法によるネガ型微細パターン形成

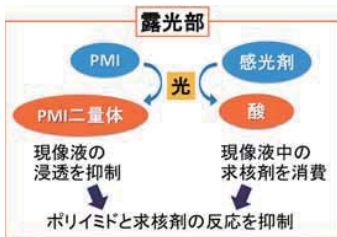
ポリイミド膜に感光剤である DNQ とともに N-フェニルマレイミド (PMI) を添加することにより、RDP 法によるネガ型微細パターン形成が可能となる。DNQ および PMI を含むウルテム<sup>TM</sup>膜を超高压水銀灯で露光したのちに、水酸化テトラメチルアンモニウム (TMAH) の水/有機溶媒混合溶液 (TMAH: 6.7 wt%) で現像することにより形成したネガ型微細パターンの SEM 画像を図4の左側に示す。図4の右側は RDP 法により



【図4】RDP 法により形成したウルテム<sup>TM</sup>の微細パターン

形成したウルテム<sup>TM</sup>のポジ型パターンであるが、同一のエンブラを用いて互いに反転したパターンが得られていることが分かる。RDP 法によるネガ型パターン形成における感度 ( $100\text{ mJ/cm}^2$ 以下) はポジ型の感度 (通常  $500\text{ mJ/cm}^2$ 以上) より高く、かつポジ型より少ない DNQ 添加量でのパターン形成が可能となる (ネガ型: ポリマーに対して $15\text{ wt}\%$ 以下、ポジ型: ポリマーに対して $20\sim 30\text{ wt}\%$ )。一方で、形成されるパターンの形

状や使用できるポリマーの多様性に関しては一般にポジ型の方が優れているため、用途などに応じたポジ型・ネガ型の使い分けが重要となる。RDP法によるネガ型微細パターン形成は、「PMIの光二量化で生じる二量体による現像液の浸透の抑制」および「露光により感光剤から発生する酸による現像液中の求核剤の消費」により、露光部においてエンブラ主鎖中のイミド基と現像液中の求核剤との反応が抑制されることにより達成される(図5)。



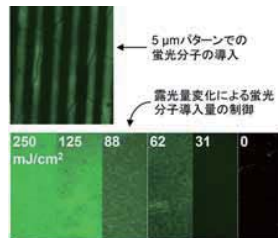
【図5】 RDP法によるネガ型微細パターン形成の機構

現在実用化されているポリイミド前駆体(ポリアミック酸)を用いた感光性ポリイミドでは希薄アルカリ水溶液による現像が一般的であるが、適切に設計されたポリイミドにRDP法を適用することにより、前駆体を用いることなく希薄アルカリ水溶液による現像が可能となる。例えば、図1に示す脂環式ポリイミドにRDP法を適用したところ、2.5wt% TMAH水溶液による6分強の現像によりネガ型微細パターンを形成することができた(初期膜厚9.4μm)。また、ポリカーボネートやポリ乳酸に

ついてもRDP法によるネガ型微細パターンの形成が可能であった。ポリ乳酸へのRDP法の適用においては、2.38wt% TMAH/アルコール現像液を用いることにより、非常に短時間(<1分)の現像でのネガ型微細パターン形成が達成された。

#### 4. RDP法を利用した露光部表面の選択的化學修飾

RDP法によるポジ型パターン形成では、現像液中の求核剤とポリマー中のイミド基との反応により露光部を選択的に溶解しパターンを形成している。よって、この系において露光部が溶解を始める前に反応現象を停止することができれば、現像液中の求核剤構造をポリマー膜の露光部表面にのみ選択的に導入できると期待される。そこで、ポリマーとしてスチレン/ドフェニルマレイミド共重合体(PMS)、現像液中の求核剤としてエタノールアミンのアルコキシドを用いてRDP型の表面修飾を検討したところ、膜の露光部表面にのみ選択的にアミノ基を導入することが



【図6】 RDP法を応用した露光部表面への蛍光分子の選択的導入

明らかとなった。また、導入したアミノ基を蛍光ラベル化剤と反応させることにより、蛍光分子(フルオレセイン)を露光部表面に選択的に導入できることが示された(図6)。RDP法を適用する際の露光量を変化させることにより、蛍光分子の導入量を制御できることも明らかとなった(図6)。同様の手法に基づく露光部選択的な官能基の導入は、市販エンブラであるウルテム<sup>®</sup>を用いた系でも可能であった。

#### 5. おわりに

本稿では、フォトリソグラフィプロセスによる市販エンブラ等の微細パターン形成を中心に、RDP法の原理および応用展開について紹介した。RDP法は、エンブラなどにもともと存在しているイミド基やカーボネート基、エステル基と現像液中の求核剤との求核アシル置換反応を利用してパターン形成を行う手法であるため、エンブラへの酸性基や重合性基の導入が不要であり、「市販のエンブラが使用できる」「合成したポリマーを使用する場合にも分子設計の自由度が大きい」といった特長を有している。RDP法の利用により、ポジ型・ネガ型の両方の微細パターンを同一のエンブラから形成することも可能であり、現像液中の求核剤についてもアミン、アルコキシド、OHなど多様な求核種を使用することができる。また、一般的なネガ型フォトレジストは、露光に伴うポリマーの架橋によって溶解性を低下させているため現像時にパターンの膨潤が起りやすいが、RDP法ではポリマーを架橋することなくネガ型微細パターンを形成することができる。さらに、RDP法を応用することにより、ポリマー膜の露光部表面を選択的に機能化することも可能であった。これらの優れた特徴をもとに、RDP法により形成される微細パターンの物性を実用時の用途に応じて最適化していくことにより、今後様々な分野でRDP法に基づく感光性ポリマーが実用化されていくことを期待している。