

ポリイミドは高耐熱性、低誘電率、高強度などの優れた特性により高性能エンプラとして多分野で期待にこたえている。エレクトロニクス分野においては特に半導体関連材料としてすでに一部実用化されている。近年、感光性ポリイミドはその加工性の良から、半導体素子製造におけるプロセス合理化のためさかんに研究されるようになった。しかし、今までに報告されたもののほとんどは露光部分が不溶化するネガ型であり、ポジ型についての研究は限られていた⁴⁾。そこで筆者らは、露光部分が可溶性となるポジ型ポリイミドの合成を試みた。分子設計にあたってはポリイミド固有の特性を維持しつつ、次の特性を発現させることを目標とした。1) 一般の有機溶剤に可溶性ポリイミド。2) アルカリ現象、3) 高感度、4) 高解像度。

まず、ベースポリイミドとしては、含フッ素芳香族ジアミンとテトラカルボン酸無水物から得られたポリアミド酸を *m*-キシレンを共沸剤として溶液加熱閉環することにより合成した (図1)。このポリイミドは一般的な露光光源波長である 350 nm より長波長において全く透明であるため、感度、解像性、厚膜露光に有利である。またフタルイミド環に対し *o*-位のヒドロキシル基が酸性をおびているため、極性溶剤をはじめアルカリ水溶液にも可溶である。このヒドロキシル基には各種の官能基導入が可能であり、実際に、光照射によりカルボン酸が生成する *o*-ナフトキノンジアジド-5-スルホニル基⁵⁾や、酸触媒により分解可能な *tert*-ブトキシカルボニル基⁴⁾の導入を試みた。反応は溶液中で適当な塩基性触媒を用いて行われ、自由に官

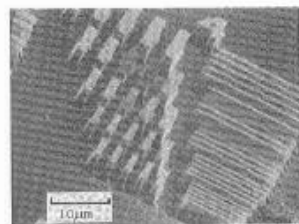


図3 化学増幅を利用して形成された 5 μm 膜厚のポリイミドパターン

能基導入率を制御することが可能であった。その結果いずれも良好なパターンニング特性を示し、実用レベルのポジレリフ画像を形成することができた。特に後者においては、酸触媒による保護基の脱離過程に化学増幅プロセスの機構 (図2) を利用することができるため高感度化が達成され、光酸発生剤として *p*-ニトロベンジル-9,10-ジエトキシアントラセン-2-スルホネート⁶⁾を併用した場合、図3に示すように 1 μm 以上の高い解像度が得られた。また、この画像を 200°C、15 分間加熱した後のフィルムは、TGA 測定より約 400°C の耐熱性を有することが確認された。

このような感光メカニズムにより得られたパターンが永久膜として素子内部に残った場合の電気力学物性について、現在検討中である。

文 献

- 1) See e.g. R. Rubner, H. Ahne, E. Kühn, G. Kolodziej: *Photographic Sci. Eng.*, **23**, 303 (1979); J. Pfeifer, O. Rhode: *Proceedings of Second International Conference on Polyimide*, New York 130 (1985); T. Omote, T. Yamaoka, K. Koseki: *J. Appl. Polym. Sci.*, **38**, 389 (1989)
- 2) S. Kubota, T. Moriwaki, T. Ando, A. Fukami: *J. Macromol. Sci.-Chem.*, **A24**(12), 1407 (1987)
- 3) 望月英章, 表 利彦, 小関健一, 山岡亜夫: *Polymer Preprints*, **38**, 3, 788 (1989)
- 4) T. Omote, K. Koseki, T. Yamaoka: *J. Polym. Sci.*, in press
- 5) 安達 浩, 渡辺敬夫, 城崎 勉, 松本和雄, 山岡亜夫: 日化第 58 春季年会, 講演要旨集 II, 1838 (1989)

山岡 亜夫 Tsuguo Yamaoka (千葉大学工学部画像応用工学科・教授, 理博, 専門=機能性有機材料)
表 利彦 Toshihiko Omote (同上・博士課程在籍, 専門=感光性高分子, 感光性耐熱樹脂)

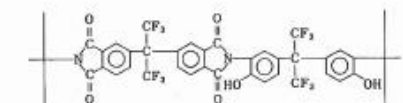


図1 合成された含フッ素ベースポリイミド

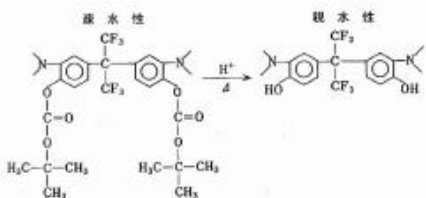


図2 化学増幅プロセスを利用した保護基の脱離反応

First, a basic polyimide was synthesized by ring-closing reaction of polyamic acid obtained from a reaction of aromatic diamine containing fluorine atom and tetra carboxylic acid anhydride (Figure 1).

This polyimide is advantageous for sensitivity, resolution, and thick-film exposure since it is transparent at longer wavelengths than the typical exposure light source wavelength of 350nm.

In the ring-closing reaction, meta-xylene was used as an azeotropic agent.

And the basic polyimide is soluble to polar solvent and alkaline solution because of an acidity of hydroxyl group at ortho-position of phthalimide ring.