

Si 基板上に製膜されたポリイミド薄膜の面外方向の熱膨張評価

東工大院理工 ○溝呂木 将・岡田 朋大・安藤 慎治

[要旨]

シリコン (Si) 基板上に製膜されたポリイミド (PI) 薄膜の熱膨張挙動を解明することを目的とし、基板から剥離した自立 PI 薄膜と基板上 PI 薄膜の熱膨張挙動を比較検討した。基板上薄膜の熱膨張挙動は、自立薄膜と Si 基板の面内方向の線熱膨張係数の差に強く依存しており、基板上薄膜の面外の線熱膨張係数は、基板との熱膨張係数差が大きな PI ほど自立薄膜に比べ増大し、基板上薄膜の体積熱膨張係数は、基板との熱膨張係数差が大きな PI ほど自立薄膜に比べて減少した。このことから、基板上 PI 薄膜の熱膨張を抑制するには、自立薄膜において小さな熱膨張を示す PI の分子鎖の面内配向を低下（等方化）させ、基板との熱膨張係数差を増大させる分子設計が有効と言える。一方、基板との熱膨張係数差が大きな PI が顕著に大きな残留応力を示したことから、残留応力が過大にならない範囲で基板との熱膨張係数差を調整することが重要である。

[緒言]

芳香族ポリイミド (PI) は高い耐熱性、機械特性、耐薬品性等の優れた物性を有するため、電子回路の絶縁基材やフレキシブル基板として広く用いられている。PI 薄膜の線熱膨張係数 (CTE) の制御は、電子回路における無機系基板材料や金属系配線材料との CTE 差に起因する応力歪みを低減するために重要である。これまで本研究室では、自立した PI 薄膜の CTE の異方性及び CVE と分子構造との相関を明らかにしてきた[1, 2]。一方、実際の使用条件に近い基板上に製膜された PI 薄膜においては、面内の熱膨張が基板との残留応力により制限されるため、自立薄膜とは異なる熱膨張挙動を示すが、その熱膨張挙動を詳細に検討した例は少ない。そこで本研究では、基板上に製膜された PI 薄膜の面外方向の CTE_⊥、残留応力を評価し、自立薄膜の CTE、体積熱膨張係数 (CVE) と比較することで、基板上 PI 薄膜の熱膨張挙動の解析を試みた。

[実験]

Fig. 1 に示す構造を有する 10 ~ 20 μm 厚の PI 基板上薄膜試料を Si 基板上での熱イミド化により調製した。自立薄膜試料は基板上薄膜を剥離し熱処理することで調製した。基板上薄膜の CTE_⊥は、白色光源 (安藤電気 AQ4305)、近赤外分光器 (オーシャンフォトニクス NIRQuest512)、シリコンヒータを用いて測定した反射型光干渉スペクトルの温度依存性から解析した。Fig. 2 に示す波長

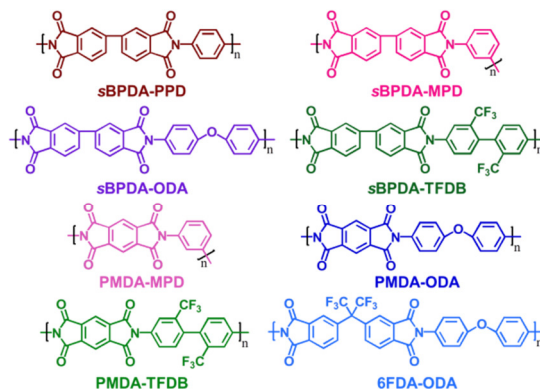


Fig. 1 Structures of polyimides (PI).

1200 ~ 1500 nm における反射光の干渉波の周期は屈折率と膜厚に依存するため、波長 1.3 μm における屈折率を自作の温度可変装置を取り付けたプリズムカップラー(Metricon PC-2010) [3]にて測定し、屈折率の温度依存性を予め評価して、各温度における膜厚の解析に用いた。自立薄膜の $\text{CTE}_{\perp}$ は、近赤外光の透過干渉スペクトルの温度依存性から解析した[1]。残留応力は、触針式表面形状測定器 (日本真空技術 DekTak-3) により測定した基板の反りから解析した(Fig. 3)。自立薄膜の面内方向の $\text{CTE}_{\parallel}$ は、熱機械分析 (TMA) 装置 (Shimadzu TMA-60) を用いて測定した。PI の分子鎖の面内配向関数 P_{200} [4]は、屈折率、分子鎖の van der Waals 体積、密度汎関数法(DFT)により求めた分子分極率から評価した。

[結果と考察]

自立薄膜の $\text{CTE}_{\parallel}$ 、 $\text{CTE}_{\perp}$ 、CVE 及び基板上薄膜の $\text{CTE}_{\perp}$ を Fig. 4 に示す。屈曲した分子構造を有する PI は、 $\text{CTE}_{\parallel}$ と $\text{CTE}_{\perp}$ がほぼ同等であった。一方、剛直な分子構造を有する PI は、 $\text{CTE}_{\perp}$ が $\text{CTE}_{\parallel}$ に比べ顕著に増大した。これらは PI の前駆体であるポリアミド酸のスピコート時及びイミド化時に生ずる面内配向に起因すると考えられ、先行研究[1]と同様の傾向が観察された。基板上薄膜と自立薄膜の面外の熱膨張挙動を比較すると、基板の CTE ($= 2.6 \text{ ppm K}^{-1}$) [5, 6]に比べ大きな $\text{CTE}_{\parallel}$ を示す PI の場合は、基板上薄膜がより大きな傾きを示した(Fig. 5)。これは、面内方向の熱膨張が基板によって制限されるため、それを補償するように面外方向に大きく膨張したためと考えられる。基板の CTE に比べ小さな $\text{CTE}_{\parallel}$ を示す PI の場合は、基板上薄膜がより小さな傾きを示した(Fig. 6)。これは、基板上薄膜が昇温とともに基板から引張され、本来の $\text{CTE}_{\parallel}$ 以上に面内に膨張した分、面外の熱膨張が減少したと考えられる。 $\text{CTE}_{\parallel}$ が基板の CTE と同程度の PI の場合は、基板

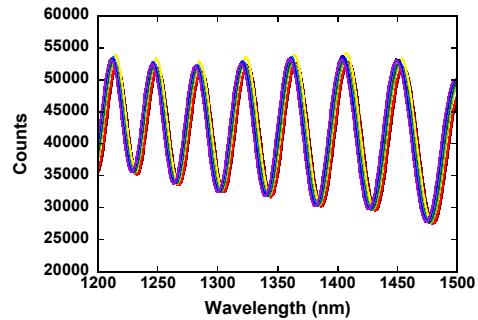


Fig. 2 Temperature dependence of interference spectra in reflection mode of PMDA-MPD.

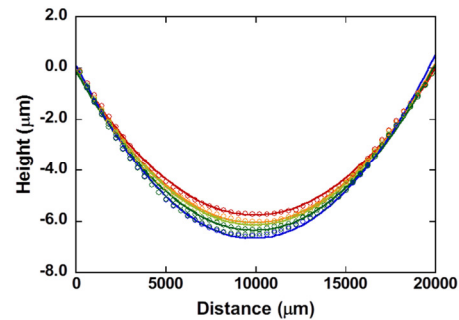


Fig. 3 Temperature dependence of surface profiles of sBPDA-MPD.

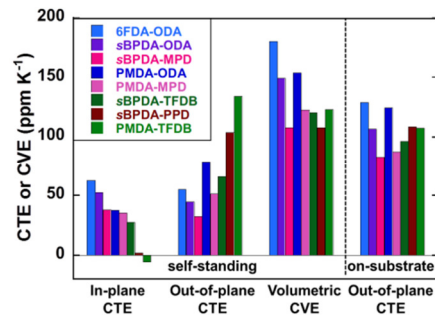


Fig. 4 $\text{CTE}_{\parallel}$, $\text{CTE}_{\perp}$ and CVE of self-standing PI films and $\text{CTE}_{\perp}$ of on-substrate PI films.

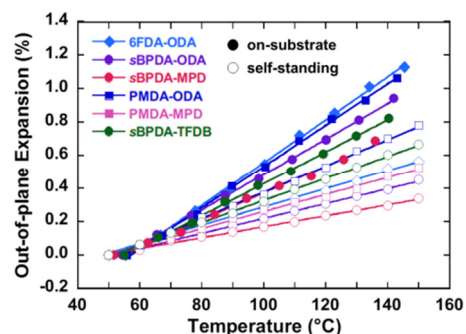


Fig. 5 Thermal expansion behavior in Out-of-plane direction of on-substrate and self-standing PI films ($\text{CTE}_{\parallel} > \text{CTE}_{\perp}$).

上及び自立薄膜における傾きに顕著な違いは見られない (Fig. 6)。これは、基板との面内の熱膨張係数差が極めて小さく、基板の影響が無視できるためと考えられる。これらの結果を薄膜と基板の $CTE_{//}$ 差及び基板上/自立薄膜の $CTE_{\perp}$ 比で整理すると、両者の間には正の相関がみられる (Fig. 7)。一方、基板上/自立薄膜の CVE 比は、基板との $CTE_{//}$ 差の絶対値が大きいくほど減少する傾向がみられた (Fig. 8)。これらの結果から、基板上薄膜の面外の熱膨張挙動が基板との $CTE_{//}$ 差に強く依存しており、自立薄膜における熱膨張挙動が既知であれば、基板上薄膜の熱膨張挙動を予測できることが明らかとなった。

また、Fig. 2 及び Fig. 8 に示すように、自立薄膜において同程度の CVE を示す PI (*s*BPDA-MPD と *s*BPDA-PPD、及び PMDA-MPD, *s*BPDA-TFDB, PMDA-TFDB の PI 群) の基板上における CVE を比較すると、より等方的な熱膨張を示す PI が小さな CVE 値を示した。このことから、自立薄膜において $CTE_{//}$ と $CTE_{\perp}$ がほぼ同等であり、小さな CVE を示す PI が、基板上において小さな CVE を示すことが明らかとなった。また、本研究において最も小さな CVE を示した基板上 *s*BPDA-MPD 薄膜の製膜条件を最適化し、分子鎖の面内配向を低下させてより等方的な熱膨張挙動に調整することで、より小さな基板上での CVE を示す PI が作製できると考えられる。

薄膜と基板の CTE 差が大きくなるほど基板の拘束により PI の CVE は低下するが、その一方で残留応力は増大する。触針式表面形状測定器によって測定した PI の残留応力の温度依存性を Fig. 9 に示す。他の PI に比べ、*s*BPDA-MPD には際だって大きな残留応力が蓄積されている。Fig. 9 に示した大きな $CTE_{\perp}$ 比はこの大きな残留応力が原因と考えられる。なお、PMDA-TFDB は他の PI と異なり、自立

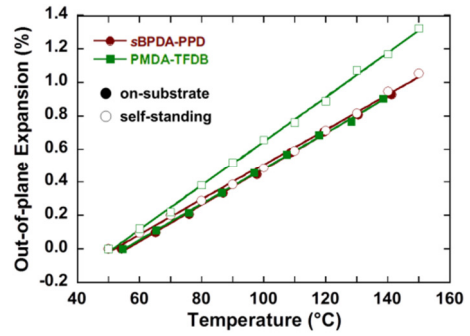


Fig. 6 Thermal expansion behavior in Out-of-plane direction of on-substrate and self-standing PI films ($CTE_{//} \leq CTE_{Si}$).

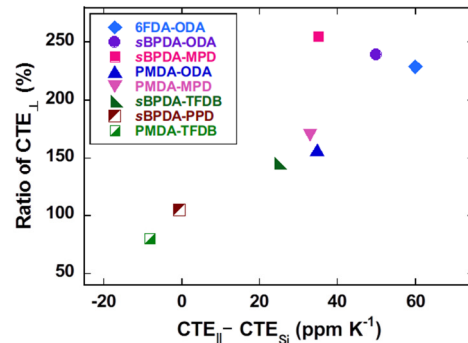


Fig. 7 The relationship between in-plane CTE mismatch and ratio of $CTE_{\perp}$.

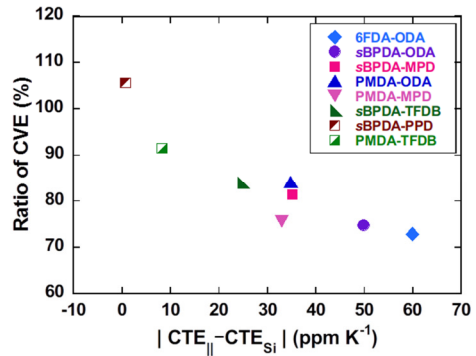


Fig. 8 The relationship between in-plane CTE mismatch and ratio of CVE.

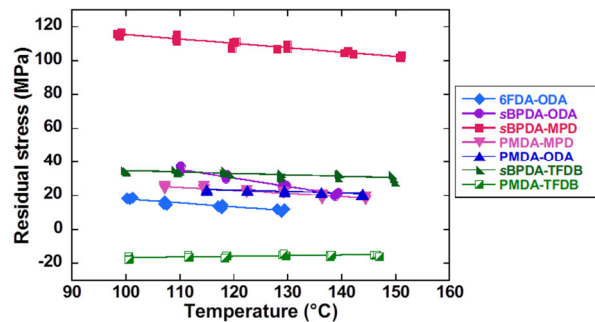


Fig. 9 Temperature dependence of residual stresses of on-substrate PIs..

薄膜において負の $CTE_{//}$ を示すことから測定温度域において圧縮応力が加わっているため、残留応力は負の値となり、その傾きは正となっている。また、sBPDA-PPD は基板との $CTE_{//}$ 差がほとんど存在しないため残留応力が極めて小さく、測定が困難であった。残留応力は、基板との $CTE_{//}$ 差と二軸弾性率の積を、測定温度からイミド化温度(あるいはガラス転移温度)で積分した値として算出される[7]ため、残留応力の低減のためには二軸弾性率を低減することが有効と考えられる。

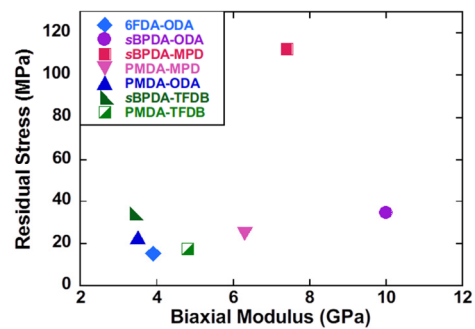


Fig. 10 The relationship between biaxial moduli and residual stresses of on-substrate PIs.

Fig. 9 の傾きから算出される二軸弾性率と残留応力の関係を Fig. 10 に示すが、両者には明確な相関はみられなかった。これは、触針式表面形状測定の特性上、温度範囲を狭かったことが原因と考えられ、本研究における検証の限りでは、残留応力低減のための二軸弾性率低減の有効性は確認されなかった。これらの事実から、残留応力の低減には PI 自立薄膜の $CTE_{//}$ の制御 (低減) が有効である。したがって、基板上 PI 薄膜の CVE 抑制の目的には、残留応力が過大にならない範囲で基板との $CTE_{//}$ 差を調整することが重要と考えられる。

[まとめ]

8 種の基板上 PI 薄膜と自立薄膜の熱膨張挙動を、光干渉スペクトルと TMA を用いて比較検討し、基板上薄膜の熱膨張挙動の解析を試みた。基板上薄膜の $CTE_{\perp}$ と CVE は、自立薄膜と基板との $CTE_{//}$ 差に強く依存しており、この $CTE_{//}$ 差が大きいくほど自立薄膜に比べ $CTE_{\perp}$ は増大し、CVE は減少することが明らかとなった。したがって、基板上 PI 薄膜の CVE を抑制するには、自立薄膜において等方的かつ小さな熱膨張を示す分子構造の設計が有効である。本研究において基板上で最も小さな CVE を示した sBPDA-MPD の製膜条件の最適化により分子鎖の面内配向を低下させ、より等方的な熱膨張挙動に調整することで基板との $CTE_{//}$ 差を増大させることにより、基板上でより小さな CVE を示す PI が作製可能と考えられる。一方で、 $CTE_{//}$ 差の増大は残留応力の増大の要因にもなることから、残留応力の過大にならない範囲で $CTE_{//}$ 差を調整する必要がある。

[参考文献]

- [1] S. Sekiguchi, S. Ando, *高分子学会予稿集*, **60(1)**, 665 (2011). [2] T. Okada, M. Mizoroki, S. Ando, *高分子学会予稿集*, **62(2)**, 4117 (2013). [3] Y. Terui, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755 (2003). [4] I. M. Ward, "Structure and Properties of Oriented Polymers", (Chapman & Hall, London, 1997). [5] E. Cetinorgu, *J. Mater. Sci.*, **44**, 2167 (2009). [6] M. Daniel, M. Friedmann, N. Johrmann, A. Liebig, J. Donges, M. Hietschold, G. Beddies, M. Albrecht, *Phys. Status Solidi A*, **210**, 140 (2013). [7] C. L. Tien, C. C. Lee, Y. L. Tsai, W. S. Sun, *Opt. Commun.*, **198**, 325 (2001).