

光干渉法を用いた基板上ポリイミド薄膜の膜厚方向の熱膨張挙動の計測

東工大院理工 ○溝呂木 将・岡田 朋大・安藤 慎治

[緒言] 芳香族ポリイミド (PI) 薄膜は電子回路の絶縁基材として広く用いられており、その線熱膨張係数 (CTE) の制御は、金属系や無機系の配線材料との CTE 差に基づく応力歪みを低減するために重要である。基板上に製膜された薄膜は剥離された自立薄膜と異なり、基板との CTE 差に起因する熱応力により面内方向の膨張が制限され、その熱膨張挙動はより複雑となる。このため自立 PI 薄膜の熱膨張については多くの報告例があるが、基板上 PI 薄膜の CTE に関して検討された例は少ない。本研究では、基板上に製膜された 3 種の PI 薄膜の面外方向の CTE を可視光の反射光干渉スペクトルから評価し、自立薄膜の面外 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明を試みた。

[実験] Fig. 1 に示す構造をもつ 10 ~ 14 μm 厚の PI 薄膜を熱イミド化により調製した。基板上薄膜の面外 CTE は反射スペクトルと屈折率測定に基づいて解析した。基板上薄膜の反射スペクトルは、白色光源 (安藤電気, AQ4305), 二分岐ファイバ, マルチチャンネル分光器 (浜松ホトニクス, C7473), シリコンヒータを用いて測定した。波長範囲は吸収の少ない 700 ~ 900 nm とした。基板上薄膜の波長 845 nm における面内屈折率の温度依存性は、プリズムカップラー (Metricon, PC-2010) [1]を用いて測定した。自立薄膜の面外 CTE は、赤外光の透過光干渉スペクトルに基づいて解析した [2]。自立薄膜の面内 CTE は熱機械分析 (TMA) 装置 (Shimadzu, TMA-60) を用いて測定した。

[結果・考察] 3 種の基板上 PI 薄膜の面外 CTE 及び自立 PI 薄膜の面外 CTE と CVE を Fig. 2 に示す。6FDA-ODA と sBPDA-ODA の自立薄膜は、CVE に対する面外 CTE の寄与が相対的に小さく等方的な熱膨張挙動を示した。一方、sBPDA-PPD は CVE に対する面外 CTE の寄与が大きく、異方性の大きな熱膨張挙動を示した。これは分子鎖の面内配向度に起因している。また、6FDA-ODA が sBPDA-ODA に比べて大きな CVE を示すのは、 $-\text{C}(\text{CF}_3)_2-$ 基により分子鎖の凝集が疎になるためと考えられる。基板上薄膜と自立薄膜の面外 CTE を比較すると、sBPDA-PPD では差が小さいのに対し、6FDA-ODA と sBPDA-ODA では差が大きい。これは面内 CTE が小さな前者では面内の熱膨張が基板によってほとんど抑制されず、一方、大きな面内 CTE を示す 6FDA-ODA と sBPDA-ODA は面内の熱膨張が基板により強く抑制された分、面外に大きく膨張したと考えられる。基板上薄膜の CVE を面外 CTE と等しいとみなし、自立薄膜の CVE との比をとった“CVE 抑制率”と、自立薄膜の面内方向と Si 基板との CTE 差の関係を Fig. 3 に示す。この結果から、Si 基板との面内 CTE 差が大きいほど、基板上薄膜の CVE が強く抑制されることが示された。

[1] Y. Terui, S. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, **83**, 4755-4757 (2003).

[2] 関口健治, 安藤慎治, *高分子学会予稿集*, **60(1)** 665 (2011).

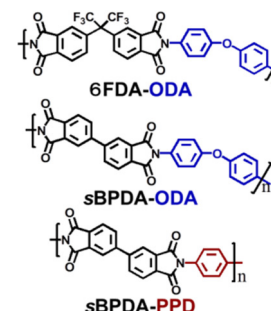


Fig. 1 Structures of polyimides (PI).

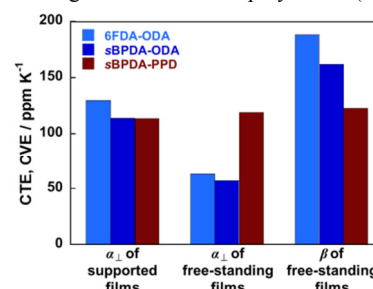


Fig. 2 Out-of-plane CTE ($\alpha_{\perp}$) of supported PI films and $\alpha_{\perp}$ and CVE (β) of free-standing PI films.

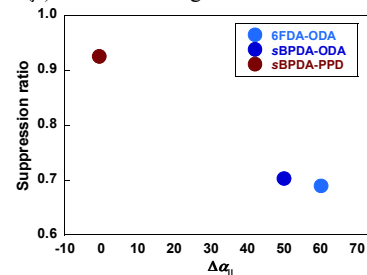


Fig. 3 Relationship between CVE suppression and the difference in in-plane CTEs between PI films and Si substrate ($\Delta\alpha_{\parallel}$).

Thermal Expansion Behaviors in the Out-of-plane Direction of Polyimide Films formed on Substrate Observed by Optical Interferometry

Masashi MIZOROKI, Tomohiro OKADA and Shinji ANDO, (Dept. Chemistry and Materials Science, Tokyo Institute of Technology, Ookayama 2-12-1-E4-5, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan)

Tel: +81-3-5734-2137, Fax: +81-3-5734-2889, E-mail: mmizoroki@polymer.titech.ac.jp

Key Word: polyimide / CTE / Film Thickness / Interferometry

Abstract: Coefficients of volumetric thermal expansion (CVE) have been measured for supported (on-substrate) polyimide (PI) films, and they are compared with those for free-standing (off-substrate) PI films. For clarifying the thermal expansion behaviors of supported PI films, out-of-plane coefficients of linear thermal expansion (CTE) were investigated for three kinds of PIs using reflective-mode optical interferometry. The in-plane and out-of-plane CTEs and their summation, CVEs, of free-standing PI films were also evaluated using thermo mechanical analysis and transmission-mode optical interferometry. The supported PIs exhibiting large in-plane CTEs demonstrated large increases in the out-of-plane CTEs compared with the free-standing PIs. These results indicate that the difference in in-plane CTEs between PI film and Si substrate is crucial for the suppression of CVE in the supported films.