

低誘電率・低熱膨張性ポリイミドの環境に低負荷な ネガおよびポジ型光パターン形成

東邦大理 富永梓己・長谷川匡俊

【緒言】 ポリイミド(PI)は、高い耐熱性をもつ高分子材料として知られ、フレキシブルプリント基板やバッファコート膜等の電子材料用途で用いられてきた。近年絶縁膜には低熱膨張係数のみならず、低誘電率、低誘電損失、低吸水性などが同時に求められるようになってきた。上記の開発動向と共に微細パターン加工工程の簡略化の目的で、ポリイミド自身への感光性能の付与が盛んに検討されているが、従来のネガ型感光性 PI 前駆体では現像時に NMP 等のアミ系有機溶媒を用いる必要があり、環境への負荷が懸念されている。そこで本研究では、低誘電率・低熱膨張性(目標として、比誘電率 $\epsilon < 3$, 線熱膨張係数(CTE) $< 30\text{ppm/K}$)を同時に有する PI を用いて、環境への負荷の少ない現像・パターン形成システムを検討した。

以前我々はシクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)と 2,2'-ビス(トリフルオロメチル)ベンジジン(TFMB)からなる PI が低誘電率・低熱膨張係数・高 T_g・高透明性を併せ持つことを報告した。この PI 前駆体即ち、ポリアミド酸(PAA)膜中に、アルカリ水溶液(TMAH)に対する溶解禁止剤であるジアゾナフトキノン(DNQ)を分散して、ポジ型光パターン形成を試みたが、露光部と未露光部の溶解度差が十分に得られず、パターン形成が困難であった。そこで PAA 骨格中に共重合によりイミド基を導入した部分イミド化 PAA を用いることで、アルカリ水溶液への溶解性の制御を行い、且つ PI としての物性を損なうことなく、鮮明なアルカリ現像ポジ型光パターン形成を試みた。

また我々は CBDA/TFMB PI 前駆体がアルコールやグリコール類に可溶であることを偶然見出した。本研究では環境に対して負荷の低いアルコール類や生分解性のあるグリコール類などの溶媒系で現像可能なネガ型パターン形成も試みた。

【実験】

1. ポジ型光パターン形成

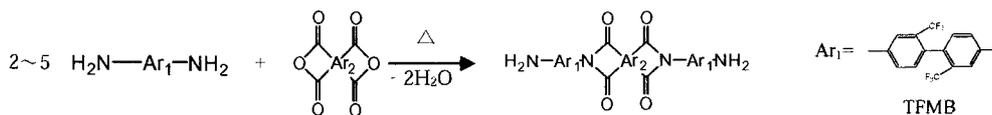


Fig. 1 イミド基含有ジアミンの合成経路

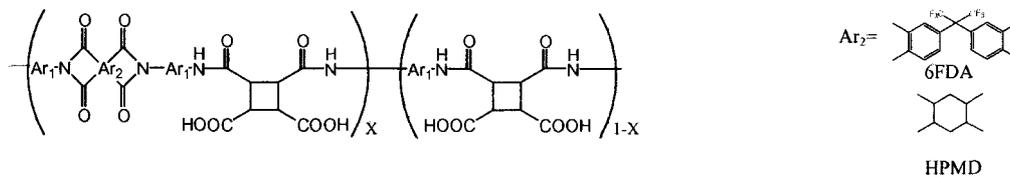


Fig. 2 部分イミド化 PAA の構造

イミド基含有ジアミンは Fig.1 に示すように、TFMB 20~50mmol を DMAc に溶解させ、テトラカルボン酸二無水物粉末 10mmol を徐々に加え攪拌した。これを窒素雰囲気下、170~190℃で 2~3 時間還流を行い、適当な溶媒中に沈殿させ生成物を得た。これをエタノール水溶液などで洗浄して過剰の TFMB を除去し、重合に供することの出来る高純度のイミド基含有ジアミンを得た。このイミド基含有ジアミンをベースポリマーである CBDA/TFMB と任意の割合で共重合させ、Fig.2 に示す部分イミド化 PAA 溶液

を得た。この PAA 溶液を基板上に塗布・乾燥し、熱イミド化して、フィルム物性を測定した。この PAA の実量に対し、Fig.3 に示す DNQ を 30wt% 添加し、キャストを行うことで DNQ を分散した PAA フィルムを作製し、これにフォトマスクを介して紫外線を照射後、続いて TMAH 水溶液で現像を行い、ポジ型光パターン形成を行った。また同時にフィルムの溶解速度や感度の測定を行った。

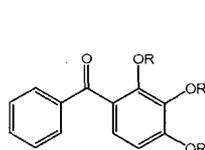


Fig. 3 感光性溶解阻止剤 DNQ (D5SB)

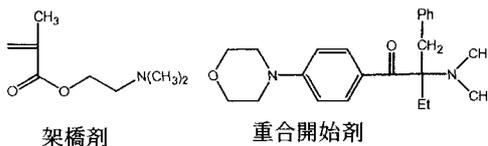
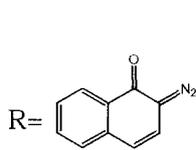


Fig. 4 架橋剤および重合開始剤

2. ネガ型光パターン形成

まず初めに CBDA/TFMB の PAA フィルムの溶解性を一般的な PI の前駆体 (PMDA/4,4'-ODA) と比較した。次に CBDA/TFMB PAA に Fig.4 に示す第三級アミンを持つイオン結合型架橋剤を添加して、PAA 中のカルボキシル基とイオニックに結合させた。これと光重合開始剤を組み合わせることで露光部のみを架橋させ、アルコール及びグリコール類で現像して、ネガ型パターン形成を試みた。

【結果と考察】

1. ポジ型光パターン形成

PAA/DNQ キャスト膜を加熱して部分イミド化する方法も考えられるが DNQ が 105℃ 以上では急速に熱分解するため、その方法は利用できない。今回用いた方法では、イミド基含有ジアミンの仕込み量を調整することで、任意の割合でイミド基濃度を調節でき、アルカリ水溶液に対する溶解度を精密に制御できる利点がある。Table 1 に示すように、6FDA-2TFMB イミド基含有ジアミンをアルカリ溶解性調節剤として用いた PI フィルムでは、ベースポリマー同様低誘電率は得られたが、重合時のイミド基導入率 (mol%) が増加するに伴って、線熱膨張係数が増加した。これは屈曲性の高い 6FDA を用いているため、6FDA 含有率が高くなるにつれて、主鎖の直線性が低下してしまったためと考えられる。また芳香族の酸二無水物を用いたため、6FDA 含有量が 0~20mol% へ増えるにしたがい i 線透過性が 86.8% から 62.4% へと減少してしまった。

Table 1 6FDA-2TFMB イミド基含有ジアミンを用いた重合結果と PI の膜物性

PAA 重合結果		PAA フィルムの透明性		PI フィルム物性				
イミド基 導入率 (mol%)	[η] (dL/g)	T% at 365nm	Cut off (nm)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	n _{av}	Δn	ε _{cal} ^a
0	1.2~1.6	86.8	302.5	358	21.7	1.5526	0.048	2.651
5	3.66	85.4	298.5	346	26.0	1.5503	0.0493	2.644
10	1.35	67.7	318.5	349	34.6	1.5472	0.0367	2.633
15	0.81	60.2	322.2	340	40.6	1.5479	0.0277	2.638
20	0.56	62.4	320.0	334	41.0	1.5462	0.0245	2.630

$$a: \epsilon_{cal} = 1.1 \times n_{av}^2$$

HPMDA から合成したイミド基含有ジアミン(HPMDA-2TFMB)を用いて重合した部分イミド化 PAA は、すべて高重合度であり、85%以上の高い i 線透過率を示した。この PAA フィルムの熱イミド化後の物性を Table 2 に示す。重合時のイミド基導入率が 15mol%以下の PI フィルムでは目標とする低誘電率・低熱膨張性・高 Tg を同時に満足することができた。

Table 2 HPMDA-2TFMB イミド基含有ジアミンを用いた PAA の重合結果およびフィルム物性

PAA 重合結果		PAA フィルムの透明性		PI フィルム物性				
イミド基導入率 (mol%)	[ε] (dL/g)	T% at 365nm	Cut off (nm)	Tg (°C)	CTE (ppm /K)	n _{av}	Δn	ε _{cal}
0	1.2~1.6	86.8	302.5	358	21.7	1.5526	0.048	2.651
5	1.34	88.5	309.5	360	25.0	1.5479	0.045	2.641
10	1.61	86.3	311.5	351	26.0	1.5465	0.044	2.636
15	1.17	87.4	311	352	29.5	1.5459	0.039	2.628
20	1.90	88.1	308	351	32.0	1.5459	0.037	2.635

HPMDA-2TFMB イミド基含有ジアミンを用いた部分イミド化 PAA フィルムに、DNQ を 30wt%分散させた。このフィルムに紫外線を照射して、TMAH 水溶液に対する露光部と未露光部との間の溶解速度を測定した結果を Table 3 に示す。イミド基を含まない PAA フィルムでは 0.1wt% TMAH 水溶液を用いても溶解速度差がまったく生じなかったが、イミド基導入率 10%以上では、0.59wt%TMAH 水溶液を用いたとき、十分な溶解速度の差が見られた。

イミド基導入率 10%の部分イミド化 PAA フィルム(平均膜厚=1.0 μm)の感度特性曲線を Fig.5 に示す。この結果から、i 線感度がおよそ 250mJ/cm²であり、その γ 値はおよそ 0.65 であった。このフィルムにフォトパターンを介して紫外線を照射後、TMAH 0.59wt%水溶液で現像し、その後熱イミド化して得られたパターンを、走査型電子顕微鏡 (SEM)で観察した(Fig.6)。これより、膜厚がおよそ 5 μm で、L/S=20 μm 程度の鮮明なポジ型パターンが得られた。

Table 3 PAA/DNQ フィルム溶解速度

イミド基 導入率(mol%)	TMAH 濃度(wt%)	溶解速度 (Å/sec)	
		露光部	未露光部
0	0.1	127	122
5	0.59	1240	685
10	0.1	110	0
10	0.59	740	-133
15	0.59	665	-160
20	0.59	978	-170

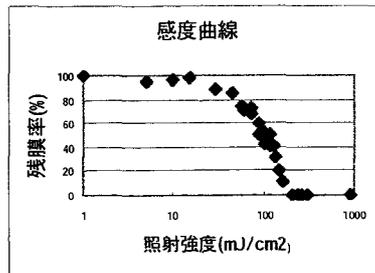


Fig.5 PAA/DNQ フィルムの感度曲線

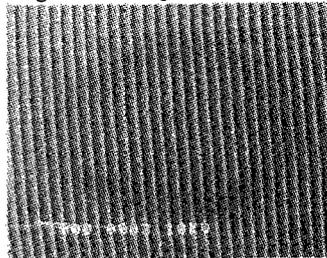


Fig.6 PI ポジ型光パターン SEM 写真(L&S=20μm,×100)

2. ネガ型光パターン形成

本研究で用いた低誘電率・低CTE ポリイミド CBDA/TFMB の PAA と一般的な PI である PMDA/4,4'-ODA の PAA フィルムの各種溶媒に対する溶解性を比較した (Table 4)。PMDA/4,4'-ODA では NMP 以外の溶媒にはほとんど溶解しなかったが、CBDA/TFMB フィルムはアルコール系溶媒に溶解性を持つことがわかった。

この PAA フィルム中に PAA カルボキシル基と等モルの Fig.3 に示すイオン結合型光架橋剤および 2~5wt% の光重合開始剤を分散させ、熱イミド化を行った。得られた PI 膜の物性を Table 5 に示す。この結果から架橋剤・光重合開始剤による PI フィルム物性への悪影響は見られず、目標の低誘電率・低熱膨張性を両立することができた。

架橋剤・光重合開始剤を含む上記の PAA キャスト膜(膜厚 10~15 μm) にフォトパターンを介して、紫外線を照射した後、エタノールを用いて 43°C で 15 分間現像、さらに室温のエタノールでリンスを行うことで、鮮明なネガ型光パターンを形成することができた。このフィルムを熱イミド化して走査型電子顕微鏡 (SEM) で観察したところ、 $L\&S=10\mu\text{m}$ の鮮明なネガ型光パターン (Fig.7) が得られた。また現像液として、プロピレングリコールおよびそのモノメチルエーテルを用いても、同様に鮮明なネガ型パターンが得られた。

Table 4 PAA フィルムの溶解性

溶媒	溶解性	
	PMDA/4,4'-ODA	CBDA/TFMB
水	-	-
NMP	++	++
トルエン	-	-
酢酸エチル	-	±
THF	-	+
エタノール	-	++
1-ブタノール	-	+
2-プロパノール	-	++
プロピレングリコール	-	++
プロピレングリコールモノメチルエーテル	-	++

++, 可溶(室温); +, 可溶(加熱);
±, 部分溶解 or 膨潤; -, 不溶

Table 5 ネガ型感光性 PI フィルム物性

架橋剤	T _g (°C)	CTE (ppm/K)	n _{av}	Δn	ε _{cal}
なし	358	21.7	1.5526	0.048	2.651
あり	360	18.2	1.5577	0.068	2.669

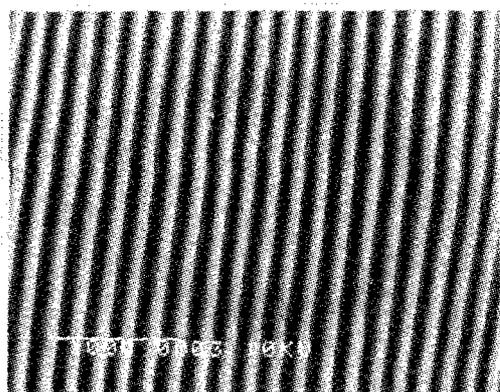


Fig.7 PI ネガ型パターンの SEM 写真 ($L\&S=10\mu\text{m}$, $\times 300$)