

## 低熱膨張・高弾性率ポリイミドのポジ型光パターン形成

東邦大理 田中裕馬・富永梓己・小関和徳・長谷川匡俊

### 〔要旨〕

低熱膨張率、高弾性率、低吸水性を示すポリエステルイミドの前駆体であるポリエステルアミド酸を用いてアルカリ水溶液現像型のポジ型光パターン形成を行った。ポリエステルアミド酸に所定の割合でイミド基含有ジアミンを共重合させることで部分イミド化し、ジアゾナフトキノン(DNQ)を30wt%になるように分散させTMAH水溶液にて現像した結果、L&S20 $\mu$ mの鮮明なポジ型光パターンが得られた。

### 〔緒言〕

ポリイミドはその高い耐熱性、優れた機械的特性、 $\alpha$ 線遮蔽特性等を有するという特徴からLSIチップの保護膜や層間絶縁膜等に用いられている。バッファコート膜用途において、ポリイミドはLSIパッケージングの際の熱、機械的衝撃からLSIチップを保護する働きをするために、特に高ガラス転移温度(Tg)、高弾性率が求められる。この際PI膜はLSIチップのほぼ前面を覆ってしまうため電極部分を露出させるためのポリイミド層のパターニングが必要となる。このパターニングは工程簡略化のためにポリイミド自身が感光特性を有していればより好都合である。

本研究では、以前我々が報告した、高Tg、低線熱膨張係数(CTE)、高弾性率、低吸水性などの特性を併せ持つ新規なポリエステルイミド(PEsI)に着目し、環境に低負荷なアルカリ水溶液現像型のポジ型光パターン形成を試みた。まず、PEsIの前駆体であるポリエステルアミド酸(PEsAA)(Fig.1)に溶解抑制能をもつ感光剤、ジアゾナフトキノン(DNQ)を分散させ(30wt%)、露光後、2.38wt%TMAH水溶液を用いて現像を試みた。しかし、PEsAAのアルカリ溶解性が高すぎるため、紫外線露光部・未露光部で十分な溶解度差が得られずパターン形成不能であった。TMAHの濃度を変化させても同様であった。そこで、このPEsAA骨格中にイミド基を共重合により少量導入し、部分イミド化PEsAAを合成することでアルカリ水溶液への溶解性を制御し、鮮明なポジ型光パターンの形成を試みた。

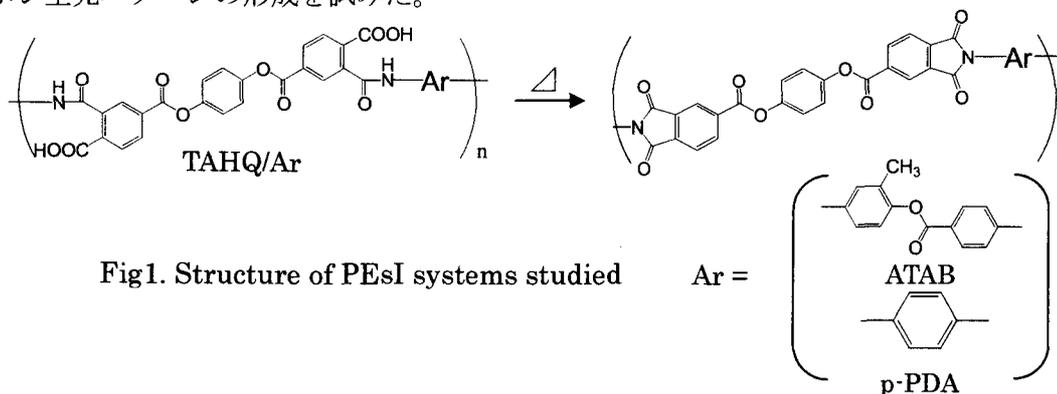


Fig1. Structure of PEsI systems studied

### [実験]

イミド基含有ジアミンの合成スキームをFig.2に示す。まず、TFMB 40mmolをDMAcに溶解させ、6FDA 10mmolを溶解を確認しながら極めて少量ずつ加えていき、添加終了後さらに室温で30分攪拌した。これを窒素雰囲気下、160°Cで2時間還流し、室温まで冷却後、大量の水中に滴下して沈殿させ粗生成物を得た。如何なる溶媒でも再結晶が困難だったので、これをエタノール水溶液 (v/v=1/1) で十分洗浄して過剰のTFMBを除去し、イミド基含有ジアミンを得た。生成物はIR、<sup>1</sup>H-NMR、HPLCで確認した。以前報告したようにCBDA/TFMBにこのイミド基含有ジアミンを5~20mol%まで共重合したが、得られるPAAの固有粘度はほとんど低下しないことから、このイミド基含有ジアミンの純度は十分高いと考えられる。

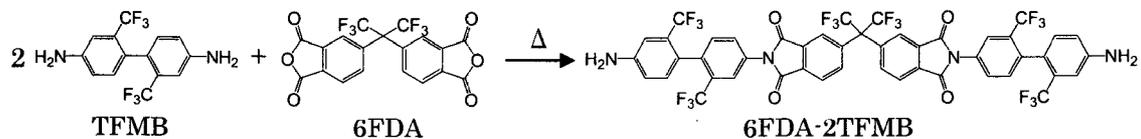


Fig.2 Imide-containing diamine monomer.

このイミド基含有ジアミンをTAHQ/ATAB系，TAHQ/p-PDA系へ所定の割合で共重合することで部分イミド化 PEsAA を得た。得られた DMAc 溶液は室温でゲル化や沈殿することなく高い貯蔵安定性を示した。このイミド基含有 PAA の実量に対し 30wt% になるように DNQ をポリマー中に均一に分散させた後、ガラス基板上に塗布し 60°C/2h +100°C/10min で乾燥・製膜し、イミド基含有 PAA/DNQ フィルムを得た。このフィルムにフォトマスクを介して紫外線を照射し、2.38wt% TMAH 水溶液にて現像を行った。また、DNQ を含まないイミド基含有 PEsAA を真空中で所定の条件で熱イミド化および熱処理し、得られた PEsI 膜の物性を評価した。

### [結果と考察]

PEsAA 溶液を単に加熱しても部分イミド化 PEsAA を作ることは可能であるが、イミド基導入率を再現よく制御することは難しく、加熱による PEsAA の分子量の低下だけでなく、その溶液はイミド化により生成した水を含むことになり、溶液が不安定になる恐れがある。一方、本研究で用いた方法ではイミド基含有ジアミンの分子設計の自由度が大きく、共重合によりイミド基導入率を正確にコントロールできる点が有利である。本研究では、Fig.2 に示すようにフッ素基含有率が高く、疎水性の高いイミド基含有ジアミンを用いることで PEsAA のアルカリ溶解性をうまく制御できるのではないかと期待される。

#### TAHQ/ATAB 系 パターン形成

ホモ PEsAA およびイミド基導入率 10%、15%、20%の PEsAA を用いて表 1 に示す条件でパターン形成を行った。ホモ PEsAA およびイミド基導入率 10%の PEsAA/DNQ フィル

ムについては、露光部と未露光部の溶解差が明確に現れずパターンを得ることができなかつた。イミド基導入率15%および20%の PEsAA/DNQ フィルムについては溶解度差が明確に現れ、鮮明な L&S20 $\mu$ m のパターンを得ることが可能であった。一例としてイミド基導入率15%の PEsAA/DNQ フィルムより得られたパターンの SEM 写真を Fig.3 に示す。

Table 1 typical compositions of imide-containing PEsAA/DNQ film and conditions of photo-patterning

DNQ(NT-200)濃度	30wt%
膜厚	8~10 $\mu$ m
製膜	60°C/2h+100°C/10min
紫外線	全光照射
TMAH 濃度	2.38 wt%
現像温度	21°C
現像時間	1~5分

### TAHQ/ATAB 膜物性

Table 2 にイミド基含有ジアミンの導入による膜物性の変化を示す。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) および熱重量減少温度 ( $T_d^{5\%}$ ) はイミド基含有ジアミンの使用による影響はほとんどなく、十分な耐熱性が得られた。線熱膨張係数 (CTE) はイミド基含有ジアミンの導入に伴って高くなる傾向があった。これは、イミド基含有ジアミン中の 6FDA 部位の折り曲がり結合の影響によるものと思われる。しかしながら、イミド基を 15% 導入した場合でも CTE=13.7ppm/K と、依然として低熱膨張であり、弾性率は 6.18GPa と高弾性率を保持していた。比誘電率 ( $\epsilon_{cal}$ ) および吸水率はイミド基含有ジアミン中のフッ素基の効果により、導入量に伴って低下した。また、PEsAA 時の i 線透過率もイミド基含有ジアミンの導入により向上し、i 線露光に有利となった。

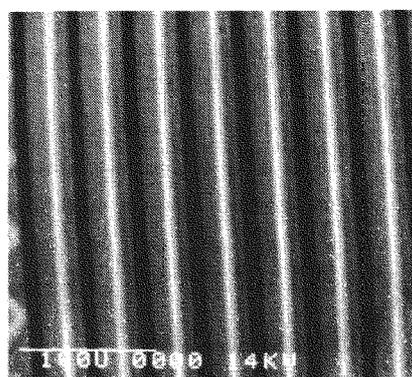


Fig.3 SEM photograph of 20 $\mu$ m L&S pattern

Table 2 properties of poly (esterimide) film of TAHQ/ATAB:imide monomer.

イミド基 導入率(%)	$\eta_{red}$ (dL/g)	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^{5\%}N_2$ (°C)	$\epsilon_{cal}$	PAA 透過率(膜厚 20 $\mu$ m)	
						Cut off (nm)	T% at 365nm
0	2.06	320	6.8	472	3.17	352	13.0
15	0.62	320	13.7	464	3.08	350	17.4
20	0.59	380	19.6	471	3.06	350	22.0
イミド基 導入率(%)	吸水率 (%)	弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)	破断伸び (%)			
0	0.60	7.03	0.256	9.96			
15	0.46	6.18	0.186	8.30			

次に TAHQ/ATAB 系よりも高弾性率を示す TAHQ/PDA 系を検討した。

ホモ PEsAA およびイミド基導入率 10%、15%、20%、30%の PEsAA を用いて表 3 に示す条件でパターン形成を試みた。しかしながら、現像液として 2.38 wt% TMAH 水溶液を用いる限り、溶解性が高すぎて露光部と未露光部の間の溶解度差が十分でなく、パターン形成は困難であった。そこで現像液を 1.0 wt% TMAH まで希釈した結果、イミド基導入率 20%

の PEsAA/DNQ フィルムにおいて鮮明な L&S  $20\mu\text{m}$  のパターンが得られた。その SEM 写真を Fig.4 に示す。

Table 3 typical compositions of imide-containing PEsAA/DNQ film and conditions of photo-patterning.

DNQ(NT-200)濃度	30wt%
膜厚	8~10 $\mu\text{m}$
製膜	60°C/2h+100°C/10min
紫外線	全光照射
TMAH 濃度	1.0 wt%
現像温度	21°C
現像時間	40s~4min

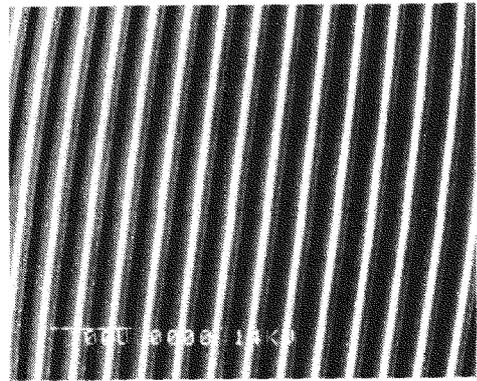


Fig.4 SEM photograph of  $20\mu\text{m}$  L&S pattern

#### TAHQ/PDA の膜物性

Table 4 にイミド基含有ジアミンの導入に伴う膜物性の変化を示す。TAHQ/ATAB の時と同様にイミド基含有ジアミンの効果により導入量に伴って CTE 増加、誘電率低下の傾向が見られた。イミド基を 20% 導入しても高  $T_g$  (330°C)、低 CTE (11.8ppm/K)、低吸水性 (0.90%)、および非常に高い弾性率 (7.15GPa) を保持していた。

Table 4 properties of poly (esterimide) film of TAHQ/ATAB;imidemonomer.

イミド基 導入率(%)	$\eta_{red}$ (dL/g)	$T_g$ (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^{5N_2}$ (°C)	$\epsilon_{cal}$	PAA 透過率	
						Cut off (nm)	T% at 365nm
0	5.19	ND	3.2	481	3.22	386	0
20	2.61	330	11.8	501	3.03	377	0
30	2.03	300	21.9	487	2.94	370	0
イミド基 導入率(%)	吸水率 (%)	弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)	破断伸び (%)	ND : not detected		
0	1.6	8.86	0.224	5.4			
20	0.90	7.15	0.240	7.58			

#### 【結論】

- 1、TAHQ/ATAB および TAHQ/p-PDA の PEsAA に対してイミド基含有ジアミンを共重合し、イミド基導入率をコントロールした結果、TAHQ/ATAB 系ではイミド基導入率 15%、TAHQ/p-PDA 系ではイミド基導入率 20% の場合、TMAH 水溶液にて L&S  $20\mu\text{m}$  の鮮明なポジ型パターンが得られた。
- 2、イミド基含有ジアミンの導入量に伴い、CTE の増加、弾性率の低下、比誘電率の低下、透過率の向上、吸水率の低下傾向が見られたが、導入量を調整することで、高  $T_g$  (> 300°C)、低 CTE (< 20ppm/K)、高弾性率 (> 6 GPa)、低吸水性 (< 1%) を併せ持つ PEsI フィルムが得られた。

#### 【参考文献】

- [1] 今井淑夫、横田力男、最新ポリイミド～基礎と応用～NTS、(2002)