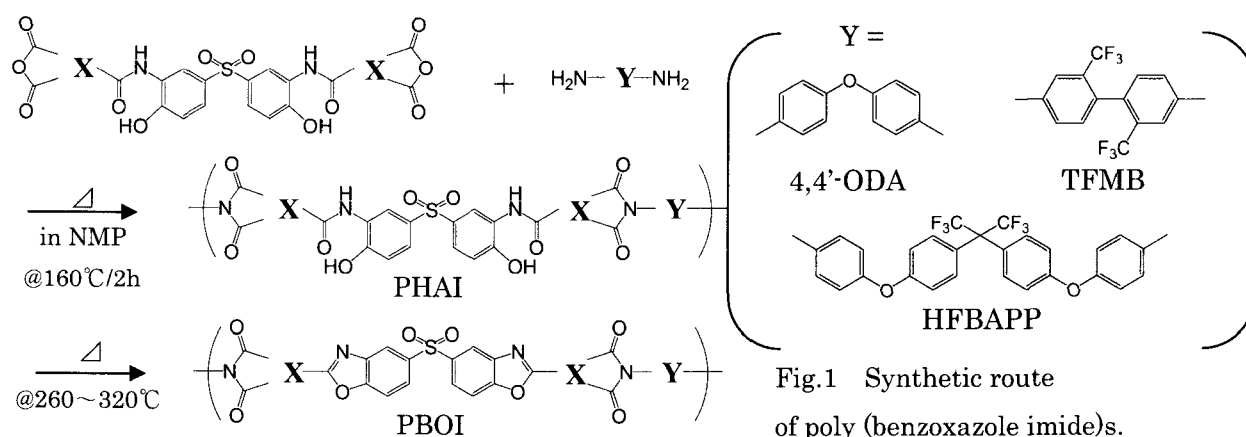


ヒドロキシアミド基を含有するポジ型感光性ポリイミド(3)

東邦大理 中野 淳、宮崎 達也、長谷川 匡俊

【緒言】

近年、半導体チップを保護するバッファコート膜材料としてネガ型感光性ポリイミドやポジ型感光性ポリベンゾオキサゾールが用いられている。バッファコート膜には耐熱性、高弾性率、低熱膨張性の他に配線を通す微細な穴あけ加工を行うための光パターン形成能が要求される。環境負荷の観点から有機溶媒現像のネガ型よりアルカリ現像可能なポジ型へと移行しつつある。ポジ型パターン形成プロセスでは、アルカリ可溶性ポリイミド (PI) 前駆体、ポリアミド酸 (PAA) やポリベンゾオキサゾール (PBO) 前駆体、ポリヒドロキシアミド (PHA) に疎水性感光剤 (DNQ) を分散させた感光性樹脂組成物が用いられている。カルボキシル基を有する PAA 系では、重合は容易であるものの COOH 基の pKa が低く、アルカリ現像液に対する溶解性が高すぎるため DNQ 導入の効果が現われず、露光部と未露光部間のアルカリ溶解速度差が十分に得られにくく、微細なパターン形成に不利である。一方、フェノール性 OH 基を有する PHA 系では、TMAH 水溶液に対して適度な溶解性を持つため、微細なパターン形成に有利である。しかしながら、ジカルボン酸モノマーの活性化工程や PHA 重合後の精製工程等が必要で、PAA 系に比べて製造工程が繁雑である。本研究では PAA 系における重合の容易さと PHA 系の微細パターン形成能を併せ持つ新規なヒドロキシアミド基含有ポリイミド (PHAI、図 1) を合成し、ポジ型パターン形成能を評価した。この系の特徴は PHAI 段階でパターン形成後、熱処理することで OH 基を完全に除去することができる点にある。そこで熱環化によって得られるポリベンゾオキサゾールイミド (PBOI) の膜物性についても評価した。



【実験】

1. モノマー合成

ヒドロキシアミド基含有テトラカルボン酸二無水物は、脱酸剤としてプロピレンオキシド (PO) の存在下、スルホン基含有ビス (*o*-アミノフェノール) (ABPS) とトリメリット酸無水物クロリド (TMAC) または核水素化トリメリット酸無水物クロリド (HTMAC) から図 2 に示すスキームに従って合成した。

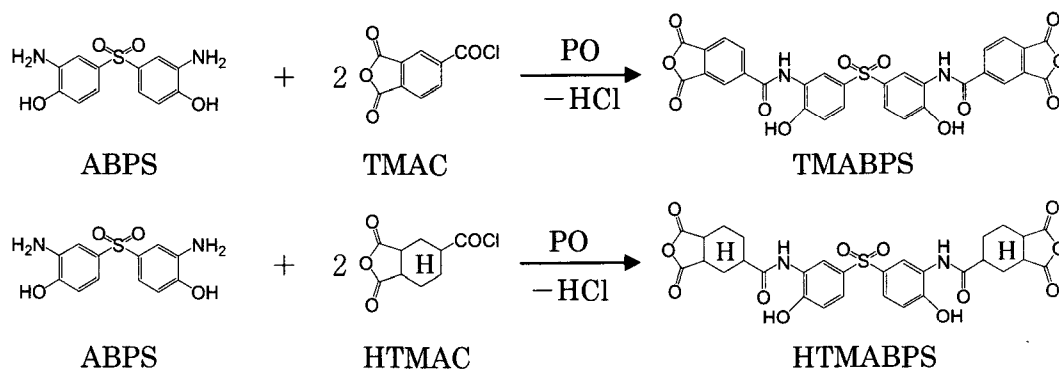


Fig.2 Synthetic routes of monomers containing hydroxyamide group.

2. 重合、製膜および感光特性評価

ヒドロキシアミド基含有テトラカルボン酸二無水物と等モルのジアミンから図1に示す経路でヒドロキシアミド基含有ポリイミド(PHAI)を得た。得られた樹脂は全て NMP に高い溶解性を示した。これはスルホニル基の存在によるものであろう。PHAI の NMP 溶液にジアゾナフトキノン (DNQ) を感光性樹脂組成成分中 20~30wt%になるように添加・溶解し、80℃/1h で乾燥後、100℃/10min でプリベイクして PHAI/DNQ フィルムを製膜した。フォトマスクを介して紫外線を照射後、2.38wt%TMAH 水溶液で現像して得られたポジ型パターンを SEM で観察した。

【結果・考察】

1. TMABPS 系

スルホニル基含有ビス (*o*-アミノフェノール) と TMAC から合成されたヒドロキシアミド基含有テトラカルボン酸二無水物 (TMABPS) を用いて各種ジアミンと重合し、固有粘度 0.48~0.74dL/g の PHAI を得た。そのキャスト膜(膜厚 10μm)を 300~320℃/1h で熱処理して PBOI へ変換した。この際、熱環化反応の完結は FT-IR スペクトルにおけるアミド基 C=O 伸縮バンドの消失から確認した。得られた PBOI フィルムは T_g が 300℃前後と高い耐熱性を示した。しかし、PHAI フィルムで i 線が全く透過しなかった。これは電荷移動相互作用の存在によるものと考えられる。

2. HTMABPS 系

電荷移動相互作用を妨害して PHAI フィルムの i 線透過率を改善するために TMAC の代わりに HTMAC を用いてヒドロキシアミド基含有テトラカルボン酸二無水物(HTMABPS)を合成した。HTMABPS を用いて各種ジアミンと重合し、固有粘度 0.23~0.24dL/g の PHAI を得た。そのキャスト膜は i 線透過率が 70%以上と期待通り透明性が飛躍的に改善された。PHAI フィルムの熱処理によって得られた PBOI フィルムは T_g が 234~259℃と TMABPS を用いた時よりも約 60℃低下したが、ベンゾオキサゾール環への閉環温度も同時に大幅に低下することがわかった。

表1に PBOI フィルムの物性を示す。

Table 1 Properties of PBOI films.

Sample No.	dianhydride	diamine	[η] (dL/g)	環化 完結温度	Tg ($^{\circ}$ C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) ($^{\circ}$ C)	T _d ⁵ (air) ($^{\circ}$ C)
1	TMABPS	4,4'-ODA	0.48	320 $^{\circ}$ C/1h	323	49.6	494	497
2	TMABPS	HFBAPP	0.74	300 $^{\circ}$ C/1h	298	54.4	515	500
3	TMABPS	TFMB	0.48	300 $^{\circ}$ C/1h	310	52.0	500	494
4	HTMABPS	4,4'-ODA	0.23	260 $^{\circ}$ C/1h	259	64.7	424	393
5	HTMABPS	HFBAPP	0.24	260 $^{\circ}$ C/1h	234	64.7	463	405

Sample No.	n _{in}	n _{out}	Δn	ϵ_{cal}	吸水率 (%)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)	T% @365nm	T% @435nm
1	1.6560	1.6559	0.0001	3.02	2.81	10.4	3.12	0.12	0	75.2
2	1.6500	1.6520	-0.0020	3.00	0.89	9.9	2.85	0.10	0	52.5
3	1.6579	1.6565	0.0014	3.02	0.69	6.5	3.22	0.11	0	78.3
4	1.6288	1.6268	0.0020	2.92	—	4.7	3.06	0.08	74.8	82.1
5	1.6020	1.6018	0.0002	2.82	—	7.4	2.08	0.08	73.9	82.1

※T%は PHAI (10 μ m)を使用

3. 共重合系

TMABPS および HTMABPS を用いたホモ PHAI では共に適度なアルカリ溶解性を示さず、微細パターンには不相当だった。そこで図3に示すテトラカルボン酸二無水物を用いて共重合を行った。

透過率が改善されることを期待して 6FDA を共重合した TMABPS(50):6FDA(50)/4,4'-ODA 系では透過率の向上が予想されたが、結果として効果はみられなかった。これを用いて露光、現像を行い図4に示すような L&S=20 μ m の比較的鮮明なパターンが得られた。また、溶解度曲線(図5)からわかるように露光部のみ 78 \AA /s の速度で溶解し、未露光部は若干膨潤傾向がみられる。これは PHAI 構造中の親水性の高いスルホニル基の存在によるものだと考えられる。

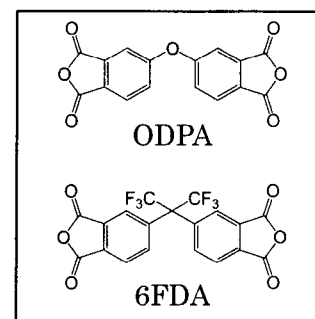


Fig.3 Dianhydrides with copolymer.

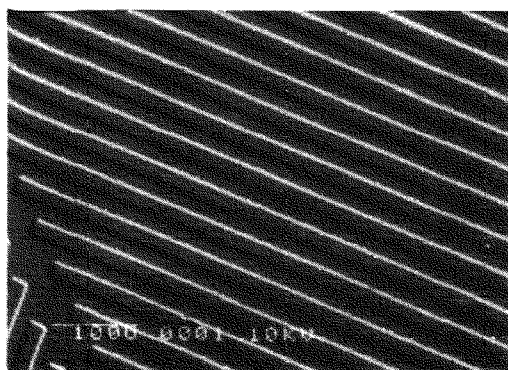


Fig.4 SEM photo of 20 L&S. TMABPS(50):6FDA(50)/4,4'-ODA

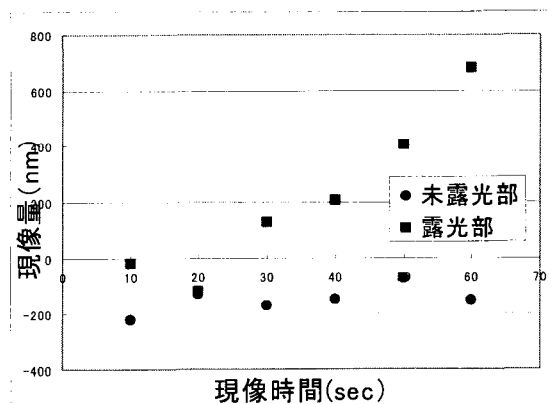


Fig.5 Dissolution curve for DNQ containing TMABPS(50):6FDA(50)/4,4'-ODA film

これに対し、HTMABPS(50):6FDA(50)/4,4'-ODA では高いi線透過率(T=34%)を示したが、ポリマー骨格中のフェノール性OH基の含有量が前述のTMABPS(50):6FDA(50)/4,4'-ODA系と同じであるにも関わらず未露光部にも溶解傾向がみられ鮮明なパターンを得ることが出来なかった。これは重合度が低い($[\eta]=0.23$)ことが一因として考えられる。

表2にPBOI共重合系の膜物性を示す。

Table 2 Properties of co-PBOI films.

Sample No.	dianhydride	diamine	$[\eta]$ (dL/g)	環化 完結温度	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	$T_d^5(air)$ (°C)
6	TMABPS	4,4'-ODA (75) HFBAPP (25)	0.43	310°C/1h	316	55.3	500	495
7	TMABPS (50) 6FDA (50)	4,4'-ODA	0.41	310°C/1h	325	54.9	518	500
8	HTMABPS (50) ODPA (50)	4,4'-ODA	0.25	260°C/1h	262	55.1	448	420
9	HTMABPS (50) 6FDA (50)	4,4'-ODA	0.23	270°C/1h	274	56.6	445	404

Sample No.	n_{in}	n_{out}	Δn	ϵ_{cal}	吸水率 (%)	破断伸び ^a (%)	弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)	T% @365nm	T% @435nm
6	1.6588	1.6573	0.0015	3.02	1.00	16.4	2.27	0.12	0	57.3
7	1.6780	1.6783	-0.0003	3.10	0.65	9.5	2.14	0.10	0	44.5
8	1.6579	1.6565	0.0014	3.00	—	6.5	3.22	0.11	20.1	76.6
9	1.6288	1.6268	0.0020	2.85	—	4.7	3.06	0.08	34.0	70.9

※T%はPHAI(10 μ m)を使用

<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)