

# 低熱膨張・高弾性率ポリイミドのポジ型光パターン形成(6) —トリフルオロメチル基含有テトラカルボン酸二無水物の使用—

東邦大理 杉浦 健太郎、長谷川 匡俊

## 【緒言】

現在、半導体素子を保護するバッファコート膜には主にネガ型感光性ポリイミド(PI)もしくはポジ型感光性ベンゾオキサゾール(PBO)が用いられている。しかしながら、PBO系では重合反応がPI系ほど簡便ではなく、入手可能なモノマー、特にビス(o-アミノフェノール)に限られていて、物性を改善しにくいといった欠点がある。一方、ネガ型感光性PIシステムは基本的に有機溶媒現像であるために環境負荷が大きいという問題があり、どちらのシステムも現状では一長一短がある。そのため、アルカリ現像可能なポジ型感光性PIシステムの研究が盛んに行われている。しかしながら、ポリイミド前駆体であるポリアミド酸(PAA)中のカルボキシル基のpKaは低く(およそ4.5)、アルカリ現像液(2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液、TMAH)に対する溶解性が高すぎるため、露光部と未露光部との溶解速度差が得られにくい状況にあり、高解像度のパターン形成には不利である。

もし、バッファコート膜を低CTE化且つ高弾性率化することができれば、バッファコート膜をより薄く設計することが可能となり、その結果として高感度化にも有利になることが期待されるが、そのような実用的材料は知られていない。我々は、これまで低CTE・低CHEポリエステルイミド(PEsI)の開発を行ってきたが[1,2]、PEsIをバッファコート膜材料に適用し、高弾性率を有する新規なポジ型感光性PEsIシステムを開発した[3]。一般に、PAAのアルカリ溶解性を制御するためには、PAA溶液中にエステル化剤を添加し、高分子反応により、部分的エステル化する方法[4]、分子量の大きなモノマーを用いてPAAのカルボキシル基含有率を相対的に減少させる方法や、現像液が水溶液であることから疎水的な成分を共重合により導入する事によってPAAへのアルカリ現像液の浸透を抑制する方法[5]が有効であると報告されている。

そこで本研究では主鎖の剛直性を保持したまま、疎水性を付与するために、トリフルオロメチル置換基を有するビフェニル構造単位を導入したPI系について検討を行った。

## 【実験】

### 1. モノマー合成

トリフルオロメチルベンジジン(TFMB)とトリメリット酸無水物クロリド(TMAC)とをプロピレンオキシドを脱酸剤として用い、アイスエタノール浴中で3h反応させた(図1)。析出物を洗浄して副生成物を除去した後、適当な溶媒で再結晶し、最後に120°C/12h真空中で加熱閉環処理することで、アミド結合を介してトリフルオロメチル基置換ビフェニル基を導入した新規なテトラカルボン酸二無水物(TAMB)を得た。また、TFMBをジアゾ化及び加水分解反応によりジオール体に変換し、これとTMACより、エステル結合タイプのテトラカルボン酸二無水物(TABD)も合成した。これらのモノマーの分子構造はFT-IR、<sup>1</sup>H-NMRおよび元素分析より確認した。またDSC曲線においてシャープな融解ピークが得られたことからこれらのモノマーは高純度であることが確かめられた。

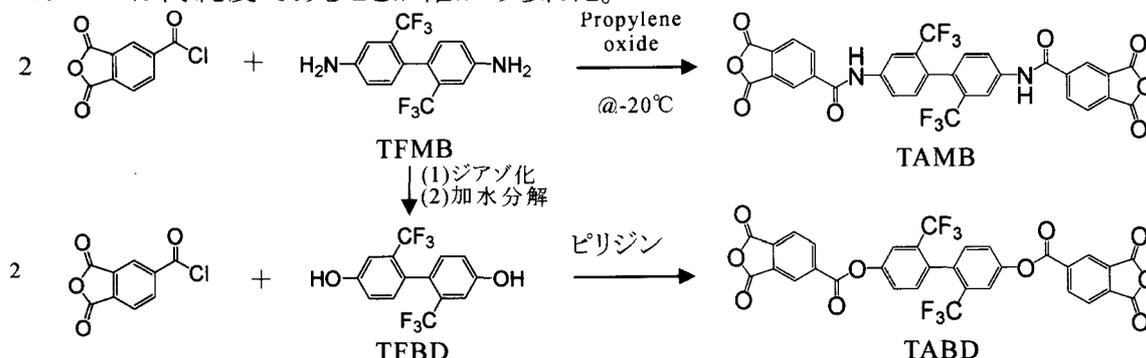


図1 トリフルオロメチル基含有テトラカルボン酸二無水物の合成スキーム

## 2. PAA の重合、製膜およびイミド化

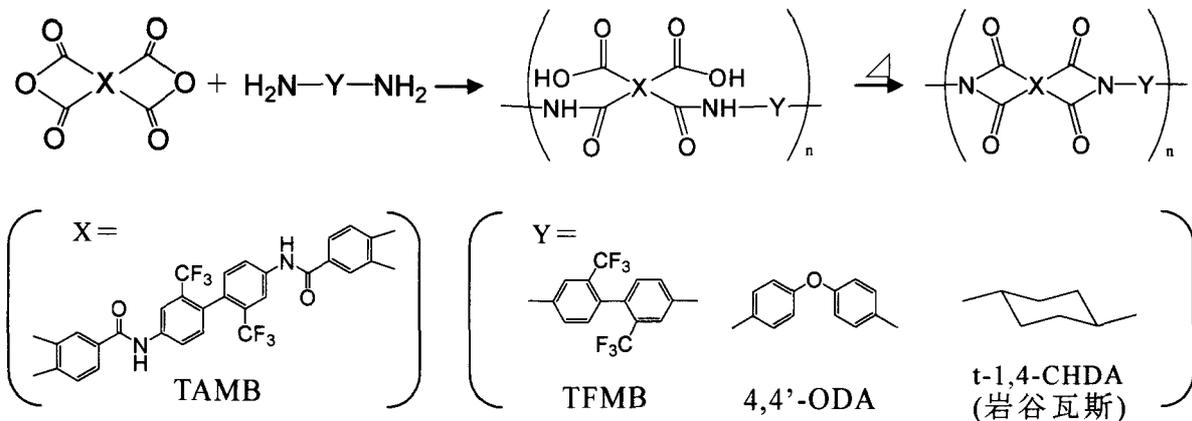


図2 ポリイミドの重合スキーム

よく乾燥したジアミンを脱水した溶媒(NMP)に完全に溶かした後、等モル量のテトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、室温で攪拌し、粘稠なポリアミド酸(PAA)溶液を得た。通常、剛直な脂環式ジアミンである t-1,4-CHDA を用いると重合初期に塩形成が起こり、場合によっては全く重合が進まないことがある。TAMB/CHDA 系では室温で攪拌を続けることで重合初期段階に形成された塩は徐々に溶けていき、最終的に均一で粘稠な PAA 溶液が得られた。得られた PAA 溶液をガラス基板に塗布し、80°C/2h で溶媒を除去し、真空中 300°C/1h で熱処理してポリイミド(PI)フィルムを得た(図2)。得られたPIフィルムについてTg、線熱膨張係数(CTE)、引張特性、および吸水率を評価した。また PAA フィルム(膜厚 10 μm)の i 線透過率を測定した。

また PAA 溶液にポジ型感光剤であるジアゾナフトキノン(DNQ)を加え、溶液が均一になってからガラス基板に塗布し、80°C/2h で乾燥、さらに 100°C/10min でプリベイクして溶媒を除去し、ポジ型感光性樹脂組成物フィルム(膜厚 10 μm)を作製した(DNQ=30wt%)。これにフォトマスクを介して紫外線(約 1500mJ)を照射した後、2.38% TMAH 水溶液を用いて現像を行い、水でリンス・乾燥した。次いでこれを熱イミド化し、ポリイミドのポジ型パターンを作製し、走査型電子顕微鏡(SEM)観察を行った。

### 【結果と考察】

#### 1. PI 膜物性

表1 TAMB 系 PI フィルムの膜物性

Diamine	粘度 (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T <sub>d</sub> <sup>5</sup> (N <sub>2</sub> ) (°C)	破断 伸び (%)	弾性 率 (GPa)	T% @365nm (PAA)	吸水 率 (%)
TFMB	0.47	303	37.8	466	5.0	5.4	32.7	0.8
CHDA	0.75	321	21.8	449	4.8	6.7	52.6	3.0
4,4'-ODA	0.34	285	42.7	477	15.0	4.2	0	2.7
TABD/TFMB (比較例)	1.75	268	28.9	463	—	—	—	—

TAMB 系 PI フィルムの膜物性を表 1 に示す。TAMB/ TFMB 系では 300°C 以上の高い Tg を示した。この値はエステル結合型の TABD/TFMB 系と比べると 35°C も高いことがわかる。これはアミド結合のケト-エノール互変異性による二重結合性に基づく主鎖の剛直性と分子間水素結合の寄与によるものと考えられる。またこの系は比較的 low CTE 値 (37.8ppm/K) を示したが、期待していたほど低い値にはならなかった。より温和な条件でイミド化することで、更に低 CTE 化できる可能性はある。引張特性については、剛直な系である

ため、破断伸びは低い値となったが、比較的高い弾性率(5.4GPa)を示した。また、このPAA膜(10 $\mu$ m厚)は32.7%の*i*線透過率を有しており、全芳香族系としてはかなり透明性に優れていた。吸水率は0.8%であり、1%を下回る比較的低い値であったが、フッ素含有量の高さを考慮すると、期待していたほど低吸水率ではなかった。これはアミド結合の互変異性に基づく、OH基の寄与によるものと思われる。

一方、剛直な脂環式ジアミンである、CHDAを用いて得られる半脂環式 TAMB/CHDA系は、TAMB/TFMB系よりも高 T<sub>g</sub>(321 $^{\circ}$ C)、低 CTE(21.8ppm/K)および高弾性率(6.7GPa)を示した。TAMB/CHDA系に見られるもう1つの特徴は、PAA膜の比較的高い*i*線透過率(52.6%)である。全芳香族PI系では分子内・分子間電荷移動(CT)相互作用により着色することが知られているが、PI前駆体(PAA)においても弱いながらCT相互作用はおそらく存在する。*i*線透過率が飛躍的に向上した事実は脂環式ジアミンの使用により、電荷移動相互作用が完全に妨害された結果であると解釈できる。しかしながら吸水率は非常に高い値(3.0%)を示した。

一方、屈曲したジアミンである4,4'-ODAを用いた場合、主鎖の剛直性が低下したために、T<sub>g</sub>は若干低下し、285 $^{\circ}$ Cであった。破断伸びは15%まで改善されたが、全芳香族PI系であるため、CT相互作用の影響により*i*線が全く透過しなかった。吸水率も、フッ素の疎水性よりもアミド基の互変異性によるOH基の寄与の方が強いようであり、高い値(2.7%)となった。

## 2. ポジ型パターン形成能

高い*i*線透過率を示した TAMB/TFMB系および、TAMB/CHDA系についてポジ型パターン形成性を検討した。TAMB/TFMB系では、紫外線露光後、2.38%TMAH水溶液で現像を行ったが、露光部でさえほとんど溶解しなかった。これはポリマーユニット中のフッ素含有量が多いため、樹脂の疎水性が高すぎて、現像液の浸透が抑制されたためであると考えられる。そこで、膨潤剤としてエタノールを20vol%含む2.38%TMAH水溶液を用いて現像し、エタノールを用いてリンスすることによって図3に示すポジ型パターンを得た。

一方、TAMB/CHDA系ではアルカリ溶解性がほどよく制御された為、膨潤剤を用いることなく2.38%TMAH水溶液のみで現像を行って図4に示す鮮明なポジ型パターンが得られた。

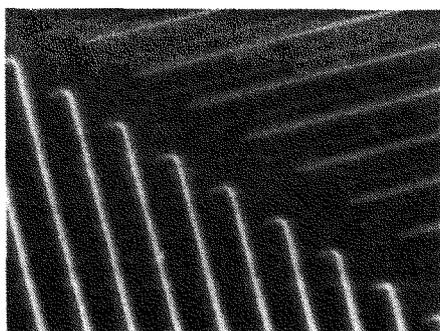


図3 TAMB/TFMB系PIの  
ポジ型パターン SEM写真  
L&S 20 $\mu$ m ( $\times$ 300)

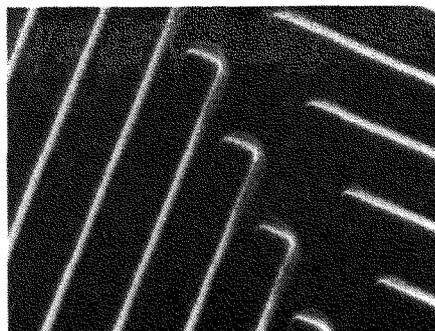


図4 TAMB/CHDA系PIの  
ポジ型パターン SEM写真  
L&S 30 $\mu$ m ( $\times$ 300)

## 【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, K. Koseki, *High Perform. Polym.*, **18**, 697(2006).
- [2] M. Hasegawa, Y. Tsujimura, K. Koseki, T. Miyazaki, *Polym. J.*, **40**, 56(2008).
- [3] M. Hasegawa, Y. Tanaka, K. Koseki, A. Tominaga, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 285(2006).
- [4] 杉浦健太郎、長谷川匡俊、駒井正嗣、村山俊一、沼崎 玲、第57回高分子討論会予稿集、4182(2008).
- [5] M. Hasegawa, J. Nakano, T. Miyazaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 175(2007).