

立体構造を制御した脂環式テトラカルボン酸二無水物から得られる透明ポリイミド(3)
 新規なポジ型感光性ポリイミドシステムへの応用

東邦大理 中野 淳、長谷川 匡俊

【緒言】近年半導体素子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(PI)やポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)が用いられている。バッファコート膜には耐熱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。現状では環境低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のポジ型へと移行しつつある。

アルカリ現像タイプのポジ型感光性樹脂組成物として感光性PIシステムも検討されており、多くの報告例はあるが、PI前駆体であるポリアミド酸(PAA)系では、COOH基のpKaが低く(約4.5)、アルカリ現像液(通常、2.38%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、TMAH)に対する溶解性が高すぎる。そのため露光部と未露光部の間に十分なアルカリ溶解速度差が得られにくく、高解像度のパターン形成には不利であると言われている。よってPAA系にポジ型光パターン形成能を付与するにはベースポリマーであるPAAそのもののアルカリ溶解性を制御する必要がある。また近年、高解像度のパターンニングに有利な365nmでのi線露光が主流となってきたが、高感度化も重要な課題となってきている。そのためには樹脂そのもののi線透過率をできるだけ高く設計する必要がある。

我々はこれまで、立体構造を制御した新規な核水素化ピロメリット酸二無水物(1R,2S,4S,5R)-シクロヘキサンテトラカルボン酸二無水物(H^π-PMDA、岩谷瓦斯、図1)から誘導されるポリイミドがほぼ完全に無着色で、広範囲な有機溶媒に優れた溶解性を示し、且つ極めて高いTgを示すことを報告してきた[1,2]。本研究では高透明度高溶解性のH^π-PMDA系ポリイミドに着目し、PAAを所望するイミド化率で部分的にイミド化してアルカリ溶解性を抑制する方法について提案する。PAA系にポジ型感光性を付与するために、我々はこれまでPAA中のカルボン酸をエステル結合等によりブロック化する方法[3]や部分イミド化疎水性モノマーを共重合成成分として用いる方法[4]を検討してきたが、これらのアプローチでは製造工程が繁雑であることに加え、アルカリ溶解性を精密に、しかも再現性良く制御することはそれほど容易ではないという問題があった。そこで本研究では、脱水環化剤(無水酢酸/ピリジン混合溶液)を用いる化学イミド化に着目し、H^π-PMDA系のPAAを定量的に部分的に化学イミド化を行い、カルボン酸含有率(イミド化率)の精密制御を検討した。その反応経路を図1に示す。

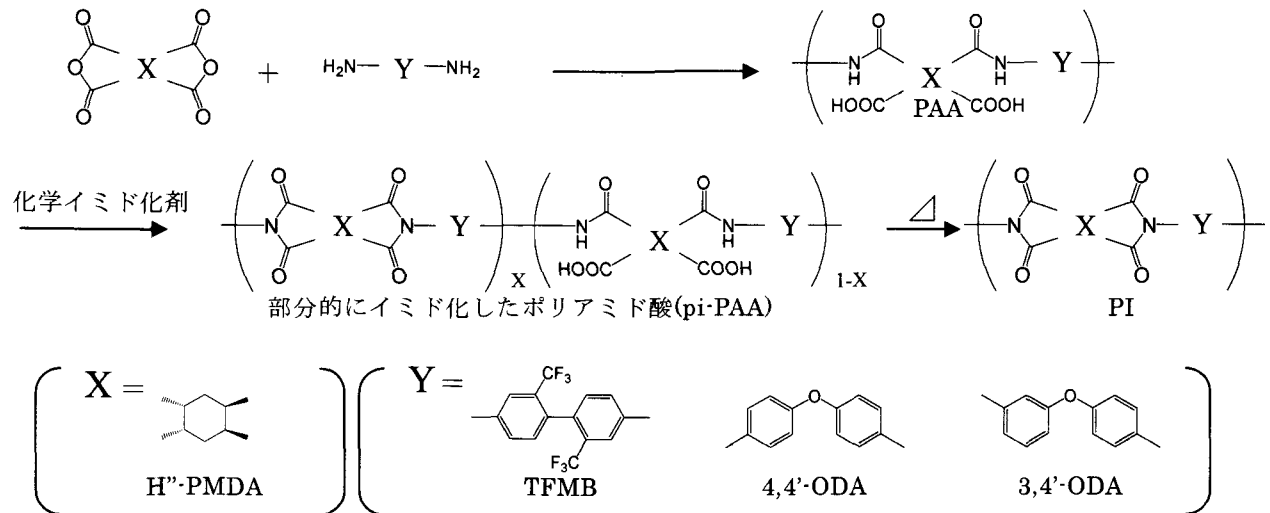


図1 PAAの部分的化学イミド化とその完全イミド化反応

【実験】ジアミンを脱水した DMAc または NMP に溶解し、ジアミンと等モル量の H^π-PMDA (岩谷瓦斯) を加え、PAA を重合した。この PAA を分取し、所定量の化学イミド化剤 (無水酢酸/ピリジン (体積比 1/1) 混合溶液) を加えた。室温で 24 時間攪拌後、反応溶液をメタノールまたはメタノール水溶液に滴下して析出させ、部分的にイミド化したポリアミド酸 (partially imidized PAA, pi-PAA) をろ別した。得られたポリマー粉末のイミド化率 (χ) は ¹H-NMR スペクトルより、芳香族プロトンの積分強度を内部標準とし、アミド基由来のプロトンの積分強度の減少量から算出した。そのポリマー粉末を DMAc に再溶解し、ポジ型感光剤であるジアゾナフトキノン (DNQ) を所定量添加・溶解した。その溶液をガラス基板の上に塗布後、80°C/1h で乾燥、続いて 100°C/10min でプリベイクして製膜した (膜厚約 10 μm)。その感光性樹脂組成物フィルムに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、得られたポジ型パターンを SEM で観察した。また別途 pi-PAA を熱処理してイミド化を完結させた PI フィルムの膜物性を評価した。

【結果・考察】PAA ワニス中へ化学イミド化剤を滴下すると、多くの PI 系ではワニスゲル化するなど不均一化して、イミド化率の精密制御が困難になることが予想される。本研究で選択した H^π-PMDA 系 PI は優れた溶媒溶解性を示すため、上記のような不具合を回避できると期待される。そこでまず、化学イミド化によりイミド化率を精密に制御できるかどうか検討した。

まず、H^π-PMDA/4,4'-ODA 系の部分的化学イミド化を検討した。この PAA 溶液に化学イミド化剤を室温で攪拌しながら滴下したところ、すぐにゲル化が起こってしまった。これは部分的に残存しているカルボキシル基どうしの水素結合によるものではないかと考えられる。しかしながら、このゲルはそれほど強固ではなく、同一の溶媒で希釈して室温で攪拌を続けることで 24 時間後には均一な溶液へと戻っていた。一方、H^π-PMDA/TFMB 系や H^π-PMDA/3,4'-ODA 系のような H^π-PMDA/4,4'-ODA 系よりも比較的溶媒溶解性に優れている系について検討したところ、化学イミド化の際に不均一化は一切見られず、反応溶液は均一な状態を保ったままであった。

化学イミド化剤の仕込み量と得られた pi-PAA のイミド化率との関係を図 2 に示す。どの系においても脱水剤である無水酢酸の相対添加量の増加とともに、イミド化率がほぼ直線的に増加しており、単に化学イミド化剤の添加量を調節することで所望するイミド化率の pi-PAA が得られることがわかった。また、テトラカルボン酸二無水物として H^π-PMDA を選択したことでイミド化率が高い場合でも pi-PAA の溶媒溶解性は低下せず、GBL にも高い溶解性を示したため、DMAc や NMP の代わりに GBL を用いて感光性樹脂組成物フィルムを製膜することが可能である。

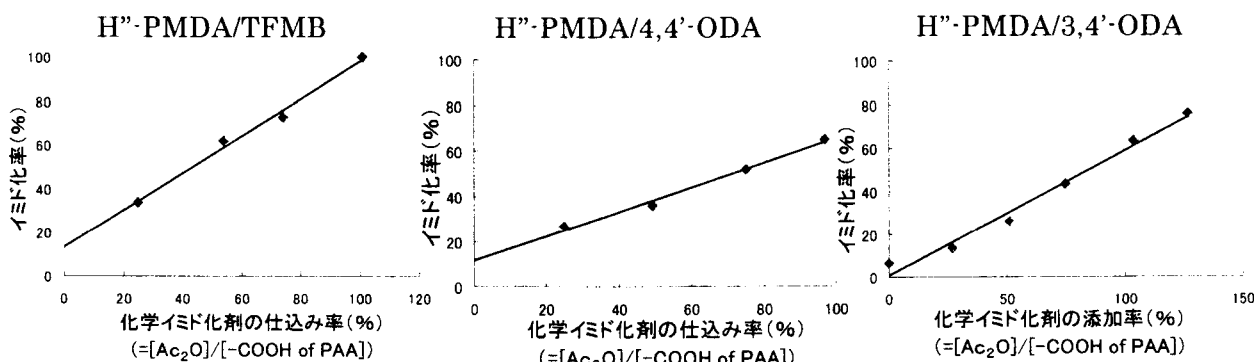


図 2 H^π-PMDA 系における脱水剤の添加量とイミド化率の関係

pi-PAA フィルム中に DNQ を 20wt% 分散させることで、これら全ての系で、L&S=20 μm の比較的鮮明なポジ型パターンを得ることができた。一例として、H^π-PMDA/3,4'-ODA 系の結果を示す。イミド化率 77% の pi-PAA 中に DNQ を分散し、i 線を約 1500mJ/cm² 照射後、2.38% TMAH 水溶液を用いて 20°C で 75 秒現像し、図 3 に示すような比較的鮮明なポジ型パターンが得られた。

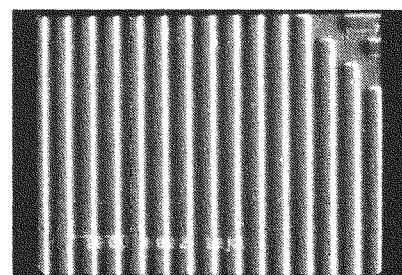


図 3 H^π-PMDA/3,4'-ODA 系ポジ型パターン (イミド化率 77%) (L&S=20 μm、×200)

表 1 H^m-PMDA 系 PI フィルムの膜物性

ジアミン	$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	$[\eta]_{\text{pi-PAA}}$ (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	ϵ_b (%)	弾性率 (GPa)	T% @365nm
TFMB	1.00	0.52	338	57.48	458	6.8	2.32	89.5
4,4'-ODA	4.05	0.31	311	53.11	456	9.8	2.36	85.8
3,4'-ODA	0.72	0.41	288	52.73	442	10.4	2.77	86.1

※透過率測定には pi-PAA フィルム (膜厚 10±2 μm) を使用

表 1 に pi-PAA を真空中 320°C で 1 時間熱処理してイミド化を完結させたフィルムの膜物性を示す。これらの系では Tg が 300°C に近いかそれ以上であり極めて高い耐熱性を示した。また、pi-PAA フィルムの i 線透過率は 85% 以上であり高透明性を示した。しかしながら、破断伸びが 10% 以下であり、膜靱性については改善の余地が見られた。これは pi-PAA の分子量が低いことが原因であると考えられる。元々の PAA の固有粘度と pi-PAA の固有粘度を比較したところ、どの系についても化学イミド化の際に固有粘度が大幅に低下していることがわかった。100% 化学イミド化する場合、通常は化学イミド化剤を大過剰に投入するため、イミド化反応の速度が速く、実質的に元々の PAA と同程度の固有粘度値を持つ PI が得られ、化学イミド化により分子量低下はそれほど起こらないが、今回の場合は解重合しやすいアミド酸単位を意識的に残すこと、および、部分的イミド化反応の際に反応溶液を希釈することが大きな分子量低下の原因になっているのではないかと考えられる。そこで膜靱性を改善するために末端架橋剤であるナジック酸無水物 (NA、図 4) を用いる方法を検討した。

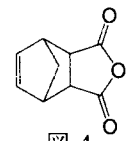


図 4

ナジック酸無水物 (NA)

H^m-PMDA (95):NA (10)/4,4'-ODA 系を検討したところ、末端封止剤を用いない場合とは異なり、化学イミド化の際に反応溶液の不均一化は起こらなかった。これは末端封止による分子量制御、溶媒溶解性改善に寄与したものと考えられる。また、この系においても図 5 に示すようにイミド化率を精密に制御することができた。このイミド化率が 82% の pi-PAA (DNQ20% 含有) に i 線を約 1500mJ/cm² 照射して、2.38% TMAH 水溶液を用い 19°C で 300 秒現像し、図 6 に示すような L&S が 20 μm の比較的鮮明なポジ型パターンを得ることができた。

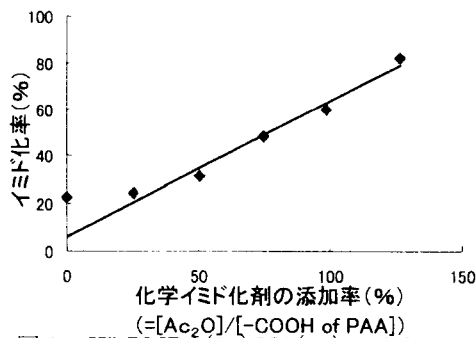


図 5 H^m-PMDA(95):NA(10)/4,4'-ODA 系のイミド化率曲線

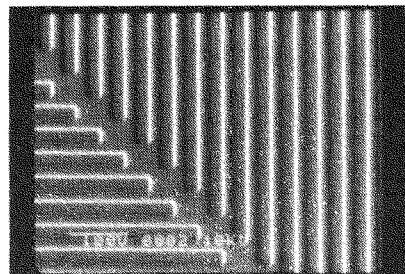


図 6 H^m-PMDA(95):NA(10)/4,4'-ODA 系 (イミド化率 82%) SEM 写真 (L&S=20 μm, ×200)

表 2 H^m-PMDA(95):NA(10)/4,4'-ODA 系 PI フィルムの膜物性

$[\eta]_{\text{PAA}}$ (dL/g)	$[\eta]_{\text{pi-PAA}}$ (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	T _d ⁵ (N ₂) (°C)	ϵ_b (%)	弾性率 (GPa)	T% @365nm
0.38	0.31	333	54.49	451	22.2	2.74	83.3

※透過率測定には pi-PAA フィルム (膜厚 10±2 μm) を使用

表 2 に H^m-PMDA (95):NA (10)/4,4'-ODA 系 PI フィルムの膜物性を示す。このように高耐熱性、高透明性を保持したまま、末端封止剤の架橋による分子量増加効果により破断伸びを 22.2% まで改善することができた。

(参考文献)

- [1] 長谷川匡俊、藤井真理、内田 朗、山口進也、竹沢栄一郎、石川 篤、*Polym. Prepr. Jpn.*, **57**, 268 (2008)
- [2] 長谷川、藤井、内田、平野、山口、竹沢、石川、*Polym. Prepr. Jpn.*, **57**, 4031 (2008)
- [3] 杉浦健太郎、長谷川匡俊、駒井正嗣、村山俊一、沼崎 玲、*Polym. Prepr. Jpn.*, **57**, 4182 (2008)
- [4] M. Hasegawa, J. Nakano, T. Miyazaki, Y. Tanaka, *J. Photopolym. Sci Technol.*, **20**, 307 (2005)