

# 低熱膨張・高弾性率ポリイミドのポジ型光パターン形成(9) 新規な含フッ素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)が限られていて、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はpKaが低く(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[1-3]、低吸水性の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システムについて報告した[4]。PAAのアルカリ溶解性をより積極的に制御するためには、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[5]、可溶性の透明PI系を部分的にイミド化してイミド化率を制御する方法[6]、カルボキシル基の代わりにフェノール性OH基を導入する方法[7]が有効である。

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

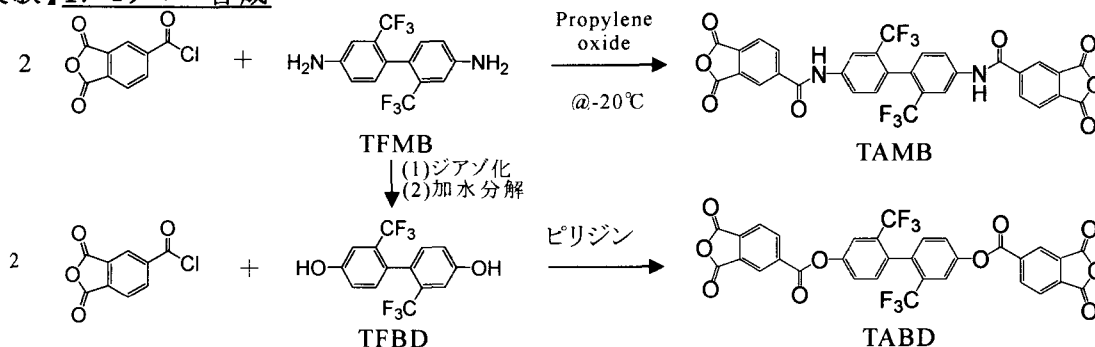
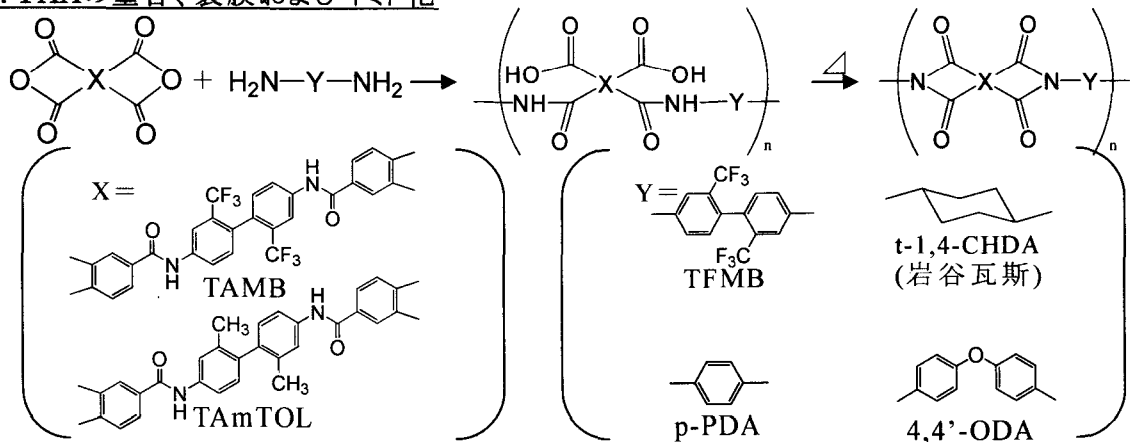


図1 トリフルオロメチル基含有テトラカルボン酸二無水物の合成スキーム

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。比較例としてm-TolidineをTMACと反応させることにより、メチル置換基タイプのテトラカルボン酸二無水物(TAmTOL)も同様に合成した。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全て高純度であることが確かめられた。

## 2. PAAの重合、製膜およびイミド化



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。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T<sub>g</sub>、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)で観察を行った。

### 【結果と考察】1. PI膜物性

表1 TAMB系PIフィルムの膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	CTE (ppm/K)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	吸水率 (%)	T% <sub>@365nm</sub> (PAA)
TFMB	1.36	321	37.8	27.3	5.2	0.81	32.7
CHDA	1.61	321	21.8	25.7	6.2	2.1	52.6
p-PDA	2.90	353	10.0	18.1	6.3	1.5	0
4,4'-ODA	6.62	340	43.1	23.6	2.1	1.7	0

表2 TABD系PIフィルム(比較例)の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	CTE (ppm/K)	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	吸水率 (%)	T% <sub>@365nm</sub> (PAA)
TFMB	0.46	268	61.7	13.0	2.5	0.03	44.5
CHDA	0.57	284	51.8	-	-	-	74.4

\*T<sub>g</sub> は TMA 法より算出した

\*TABD/CHDA 系の膜が脆弱で、引っ張り特性および吸水率は未測定

PI フィルムの膜物性を表1および表2に示す。TAMB/TFMB 系では 300℃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 53℃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低 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、比較的高い弾性率(5.4GPa)と十分な膜韌性(破断伸び=27.3%)を示し、エステル結合型の PI フィルムよりも高い韌性を有していた。また、この PAA 膜(10 μ 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。

剛直な脂環式ジアミンである、CHDA を用いて得られた半脂環式 TAMB/CHDA 系も高 Tg(321℃)、低 CTE(21.8ppm/K)および高弾性率(6.2GPa)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高い値(2.1%)を示した。

TAMB/p-PDA 系では、高 Tg(353℃)、非常に低い CTE 値(10.0ppm/K)、および 6.3GPa の高弾性率を示した。しかしながら、全芳香族系 PI であるため、CT 相互作用の影響により PAA フィルムでさえ i 線が全く透過しなかった。また、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、吸水率は高い値(1.5%)となった。

TAMB/4,4'-ODA 系では、主鎖の剛直性が低下したために、弾性率は 2.1GPa まで低下し、破断伸びは 23.6%と十分な膜韌性を有していた。しかし、TAMB/p-PDA 系と同様に i 線透過率=0%で、また高い吸水率(=1.7%)であった。

また、比較例としてTAmTOL系PIフィルムの膜物性を表3に示す。TAMB系と比較すると、弾性率が若干高くなる傾向が見られた。これは置換基がトリフルオロメチル基よりも小さいメチル基に代わったことによって、分子パッキングが密になり、より面内配向性が向上したためだと考えられる。また、トリフルオロメチル基の含有量が減少した事により、樹脂の疎水性が低下し、ジアミンにトリフルオロメチル基を有するTFMBを用いたにもかかわらず、吸水率が 1%以上と高い値を示した。また、TAMB/CHDA系とTAmTOL/CHDA系を比較すると両者とも脂環式ジアミンを用いているので、本来ならばCT相互作用が妨害されて、両者とも透明化するはずであるが、実際にはTAmTOL/CHDA系で著しい着色がみられたことからTAmTOL部位において即ちTAmTOLモノマーの段階で分子内CT相互作用が存在するのではないかと考えられる。このような着色性の大きな違いは、メチル基は弱い電子供与性であるのに対し、CF<sub>3</sub>基は強い電子吸引基であることに由来する。

表3 TAmTOL 系 PI フィルム(比較例)の膜物性

ジアミン	固有粘度 (dL/g)	Tg (℃)	CTE (ppm/K)	破断 伸び (%)	弾性率 (GPa)	吸水率 (%)	T%@365nm (PAA)
TFMB	1.17	334	46.2	37.0	5.2	1.7	0
CHDA	1.80	329	17.4	6.3	6.9	3.8	0
4,4'-ODA	1.63	374	44.1	51.3	2.7	2.1	0
p-PDA	1.41	450	15.7	21.5	7.8	3.1	0

## 2. ポジ型パターン形成能

5GPa をこえる高弾性率でしかも前駆体段階で高い 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、露光部は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が得られた。

TAMB/CHDA 系ではアルカリ溶解性が適度に制御された為、膨潤剤を用いることなく 2.38%TMAH 水溶液のみで現像することが可能となり、図 4 に示す鮮明なポジ型パターンが得られた。

一方、比較例として、TAmTOL/CHDA 系でもパターンニングを試みたが、2.38%TMAH 水溶液では溶解速度差がほとんど得られなかった。また、現像の際フィルムの膨潤が激しく、30 秒以上の現像を行うと基板から剥離がおこり、パターンニングは困難であった。そこで、現像時間短縮のために膨潤剤としてエタノールを 10vol% 含んだ 2.38%TMAH 水溶液で現像を行ったが、鮮明なパターンは得られなかった。もともとの樹脂の透明性が乏しく、フィルム表面は感光できて、フィルムの内部は感光していなかったため、非常に浅いポジ型パターンしか得られなかったのではないかと考えられる(図 5)。

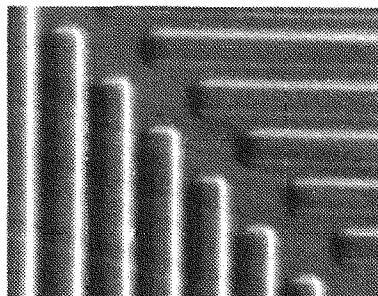


図 3 TAMB/TFMB 系 PI の  
ポジ型パターン SEM 写真  
L&S 20 $\mu$ m ( $\times$ 300)

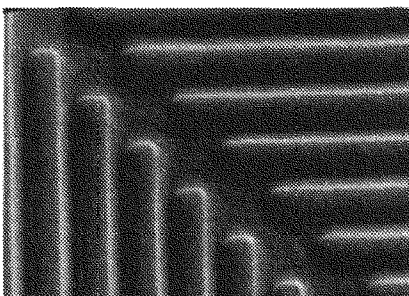


図 4 TAMB/CHDA 系 PI の  
ポジ型パターン SEM 写真  
L&S 20 $\mu$ m ( $\times$ 300)

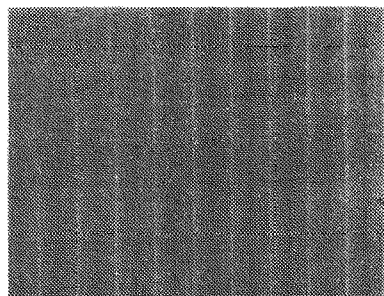


図 5 TAmTOL/TFMB 系(比較例)の  
ポジ型パターン SEM 写真(PAA)  
L&S 20 $\mu$ m ( $\times$ 300)

### 【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. Sakamoto, Y. Tanaka, Y. Kobayashi, *Eur Polym J.*, submitted
- [4] M. Hasegawa, Y. Tanaka, K. Koseki, A. Tominaga, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 285(2006).
- [5] 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).
- [6] M. Hasegawa, J. Nakano, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **22**, 411(2009).
- [7] M. Hasegawa, J. Nakano, T. Miyazaki, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **20**, 175(2007).