

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-328126

(43) 公開日 平成4年(1992)11月17日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 73/10	N T E	9285-4 J		
C 0 8 L 79/08	L R E	9285-4 J		
H 0 1 L 21/312	B	8518-4 M		
// H 0 1 L 21/90	S	7353-4 M		

審査請求 未請求 請求項の数4(全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平3-122985	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号
(22) 出願日	平成3年(1991)4月26日	(72) 発明者	松浦 徹 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	佐々木 重邦 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	安藤 慎治 東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 若林 忠

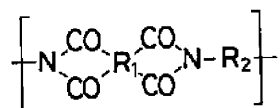
(54) 【発明の名称】 半導体用保護膜、及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 半導体素子の保護膜として十分な耐湿性、耐熱性及び低誘電率を合せ持つポリイミド保護膜を提供する。

【構成】 下記の式

【化1】



(式中 R₁、R₂ は明細書参照) で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドを含むことを特徴とする。

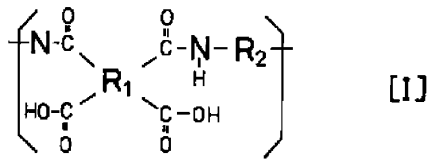
1

2

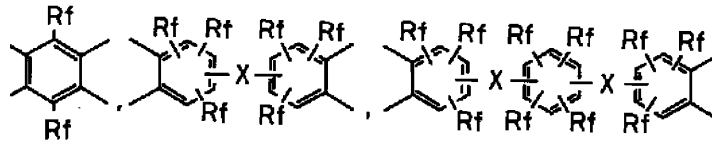
【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式 [I] :

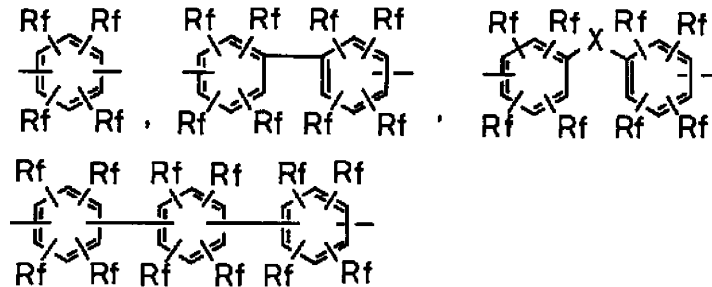
【化1】



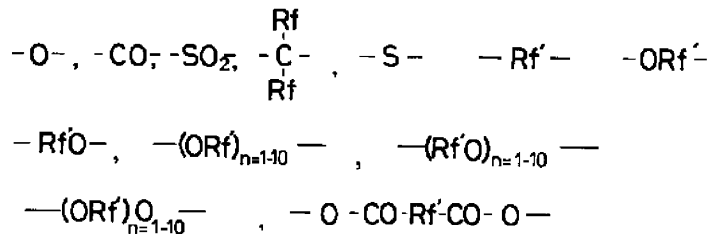
*

R₂ :

【化3】



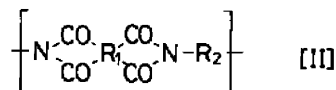
ここで式中 R f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、X は下記構造式： ※ 【化4】



ここで式中 R f はフッ素、又はパーフルオロアルキル基、R f ' はパーフルオロアルキレン基を示す。) で表わされる全フッ素化ポリアミド酸、及びそのポリアミド酸共重合体、ポリアミド酸混合物を含んでなる半導体保護膜用組成物。

【請求項2】 下記一般式 [II] :

【化5】

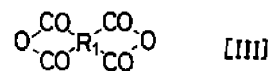


(式中 R₁、R₂ は請求項1の [I] 式と同義である。) で表わされる全フッ素化ポリアミド、及びそのポリアミド共重合体、ポリアミド混合物を含んでなる半導体保護膜用組成物。

【請求項3】 請求項2記載の一般式 [II] で表わされる全フッ素化ポリアミドを含むことを特徴とする半導体用保護膜。

【請求項4】 下記構造式 [III] :

【化6】



(式中 R₁ は請求項1の [I] 式と同義である。) で表わされるテトラカルボン酸二無水物又はそのテトラカルボン酸、及びその誘導体と、下記一般式 [IV] : H₂ N-R₂-NH₂ [IV]

40 (式中 R₂ は請求項1の [I] 式と同義である。) で表わされるジアミンとを反応させて得られる全フッ素化ポリアミド酸をイミド化することを特徴と半導体用保護膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、多層配線構造を有する IC や LSI に用いることのできる、全フッ素化ポリアミドを用いた耐熱性、及び低吸水性に優れ、低い誘電率を持つ半導体用保護膜とその製造方法に関する。

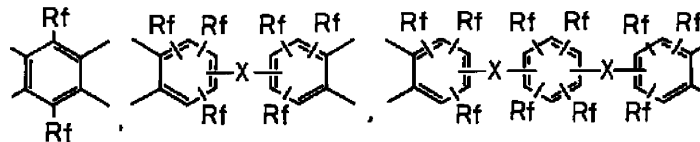
50 【0002】

【従来の技術】半導体基板に2層以上の多層配線構造を形成する際の層間絶縁膜用の材料としては、二酸化けい素、窒化けい素、酸化アルミニウム、ガラスなどの無機材料と、ポリイミド樹脂を代表とする高分子材料が用いられている。このうちでも低温で被覆ができるにもかかわらず耐熱性が高い、製造コストが安い、製造合理化が容易などの特徴を有するポリイミド樹脂が多く使用されるようになっている。特開昭50-8469号ではこれらのポリイミドとして、ピロメリット酸二無水物、ジアミノジフェニルエーテルから製造されたポリイミドを用いている。また米国特許第4001870号、同第4017886号、同第4040083号、同第4060828号では、多層配線における絶縁膜の材料としてポリイミドを用いることが示されている。ポリイミドは耐熱性、絶縁性に優れ、かつその前駆体のポリアミド酸の溶液からスピンコートやキャスト法により容易に薄膜を得られるため、多層配線の層間絶縁膜や半導体素子を外部の自然放射線から保護するための保護膜とし有用であることが知られている。

【0003】

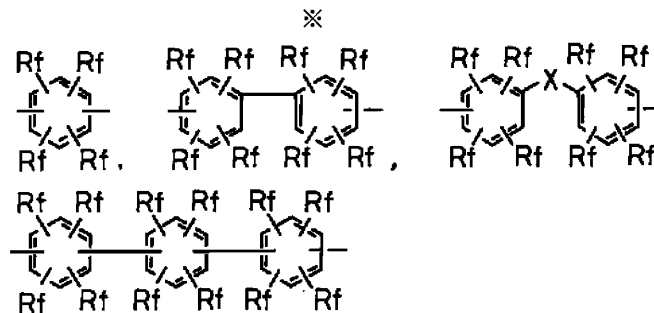
【発明が解決しようとする課題】しかし、分子構造中に極性の高いイミド環を有するポリイミドは吸水率が大きいために半導体素子のPN接合部にリークが生じたり、配線のアルミニウムの腐食の原因となったり、また誘電率が高いために信号の高速化が達成できないといった問題があった。

【0004】すなわち半導体素子の保護膜として用いる*

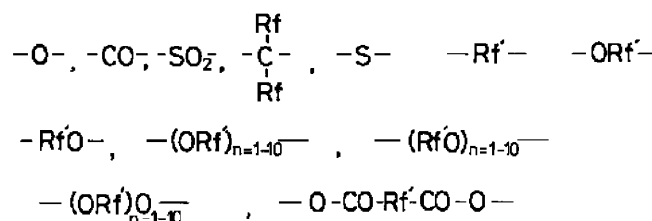


R₂ :

【0009】



ここで式中R fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、Xは下記構造式：



*ポリイミド材料には、吸水性という大きな問題があった。本発明はこのような現状にかんがみてなされたものであり、その目的は半導体素子の保護膜用として十分な低吸水性と耐熱性及び低誘電率を合わせ持つポリイミド組成物と保護膜を提供することにある。

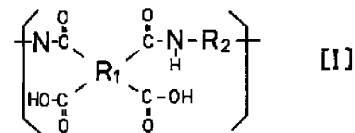
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、分子構造内に水素を持たない全フッ素化ポリイミドが、近赤外域における高度の透過性と耐熱性を有していることを見出した。次いでこれらのポリイミド及びポリイミド共重合体、ポリイミド混合物についてその耐湿性、誘電率について鋭意検討した結果、全フッ素化ポリアミド酸、またはそれを脱水閉環して得られる全フッ素化ポリイミドを保護膜用組成物の主構成要素として用いることにより所期の目的を達成することができることを見いだした。

【0006】すなわち本発明の第1は保護膜用組成物に関する発明であって、下記一般式I：

【0007】

【化7】



(ここで式中R₁、R₂は下記の構造式：R₁：

【0008】

【化8】

※【化9】

【0010】

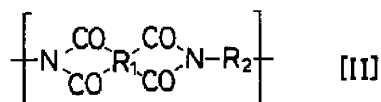
【化10】

5

ここで式中R_fはフッ素、又はパーフルオロアルキル基、R_f'はパーフルオロアルキレン基を示す。)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリアミド、または下記一般式 [II] :

【0011】

【化11】

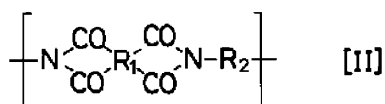


(式中R₁、R₂は上記式 [I] の夫らと同義である)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミド、及びそれらの共重合体または混合物を主構成要素とすることを特徴とする。

【0012】本発明の他の発明は半導体用保護膜に関する発明であって、下記一般式 [II] :

【0013】

【化12】

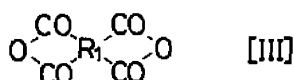


(式中R₁、R₂は上記式 [I] の夫らと同義である。)で表わされる繰り返し単位を有する全フッ素化ポリイミドを含むことを特徴とする。

【0014】さらに他の発明は、半導体用保護膜の製造方法に関する発明であって、下記構造式 [III] :

【0015】

【化13】



(式中R₁は上記 [I] 式と同義である。)で表わされるテトラカルボン酸二無水物またはそのテトラカルボン酸、及びその誘導体と下記一般式 [IV] : H₂N-R₂-NH₂ [IV]

(式中R₂は上記 [I] 式と同義である。)で表わされるジアミンとを反応させて得られる全フッ素化ポリアミド酸をイミド化することを特徴とする。

【0016】本発明者らは、種々の既存のポリイミドについて、その耐熱性、及び吸水性等について鋭意検討した。その結果、ポリイミドの分子構造中の水素原子をフッ素原子で置き換えることでフッ素の持つ洗水性がポリイミドに付与され、ポリイミドフィルムの吸水率が著しく低減できることが明らかとなった。

【0017】本発明に用いる全フッ素化ポリイミドはアルキル基、フェニル環等の炭素に結合する1価元素をフッ素、またはパーフルオロアルキル基とすることによって、フッ素含有率を高め、またイミド結合を主鎖構造に導入してポリイミドとすることによって、保護膜の信頼

6

性を保障する上での十分な耐熱性を持たせることができる。

【0018】本発明の全フッ素化ポリアミド酸及びポリイミドを製造する時に使用するテトラカルボン酸またはその誘導体としては、分子内のアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、またはパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよい。テトラカルボン酸並びにその誘導体としての酸無水物、酸塩化物、エステル化物としては次のようなものが挙げられる。ここではテトラカルボン酸としての例を挙げると1, 4-ジフルオロピロメリット酸、1-トリフルオロメチル-4-フルオロピロメリット酸、1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 3-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェニル)ヘキサフルオロプロパン、1, 4-ビス(3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン、ヘキサフルオロ-3, 3', 4, 4'-オキシビスフタル酸等が挙げられる。この中でピロメリット酸二無水物のベンゼン環にフルオロアルキル基を導入した含フッ素酸二無水物である1, 4-ジ(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二無水物、1, 4-ジ(ペンタフルオロエチル)ピロメリット酸二無水物等の製造方法は特願昭63-165056号に記載されている。

【0019】また本発明に用いることのできるジアミンの例としては、分子内のアミノ基を除くアルキル基、フェニル環等の炭素に結合するすべての1価元素をフッ素、またはパーフルオロアルキル基としたものであればどのようなものでもよく、3, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 2-フェニレンジアミン、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン、2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-1, 4-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノオクタフルオロビフェニル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル、ビス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)スルホン、ヘキサフルオロ-2, 2'-(ビストリフルオロメチル)-4, 4'-ジアミノビフェニル、等が挙げられる。

【0020】なお、ポリイミドが可溶性である場合にはこれらのジアミンの代りに対応するジイソシアネートを用いることも可能である。

【0021】本発明に使用する全フッ素化ポリイミド前駆体である全フッ素化ポリアミド酸の製造方法は、通常のポリアミド酸の製造条件と同じでよく、一般的にはN-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルアセトア

ミド、N、N-ジメチルホルムアミドなどの極性有機溶媒中で反応させる。本発明においてはジアミンまたはテトラカルボン酸二無水物とも単一化合物で用いるばかりではなく、複数のジアミン、テトラカルボン酸二無水物を混合して用いる場合がある。その場合は、複数または単一のジアミンのモル数の合計と複数または単一のテトラカルボン酸二無水物のモル数の合計が等しいかほぼ等しくなるようにする。前述のポリアミド酸などの重合溶液において、その溶液の濃度は5～40重量%であればよく、10～25重量%であることが好ましい。この反応は不活性溶媒中、室温付近の温度で攪拌することによって速やかに進行し、反応後の溶液の粘度は次第に上昇する。このポリマー溶液の回転粘度は、50～500ポアズ(25℃において)であることが好適である。

【0022】本発明においては上記ポリアミド酸溶液を2種類以上の混合物として用いてもよく、さらには吸水率、耐熱性について許容される範囲で上記ポリアミド酸溶液をこれ以外のポリアミド酸溶液、ポリイミド溶液、その他ポリイミド以外の樹脂溶液と混合して用いることも可能である。

【0023】本発明の半導体用保護膜の製造方法としては、通常のポリイミドフィルムの製造方法が使用できる。例えばポリアミド酸溶液を、基板上の半導体素子の上からスピコートし、窒素雰囲気下で70℃から200℃まで段階的に加熱(70℃2時間、160℃1時間、250℃30分、350℃1時間)し、イミド化する。

【0024】また実施例で示すようにイミド化が完了した後も極性溶媒に可溶となる場合には、イミド化したものを10～25%の濃度になるように溶媒に溶かし、それを塗布して70～100℃で2～6時間程度加熱し溶媒を除去することによっても、保護膜を製造することが可能である。所期の目的を達成するためには、保護膜用組成物の構成要素すべてが全フッ素化ポリアミド酸あるいは全フッ素化ポリイミドであることが好ましいが、全フッ素化されていない酸無水物やジアミンを原料として一部用いたとしても、その割合が小さければ大きな問題とはならない。

【0025】

【実施例】以下、実施例により本発明について詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0026】下記各例中、イミド化の確認は赤外吸収スペクトルにおけるカルボニル基の対称、及び非対称伸縮振動による特性吸収から行った。熱分解温度は窒素気流下10℃/分の速度で昇温したときの10wt%重量減少時の温度で示した。また、吸水率は厚さ20～30μmのポリイミドフィルムを作製し、これを23℃の水に浸して飽和したときの重量増加より求めた。さらにポリイミド保護膜の誘電率は、周波数1kHzにおける測定値で

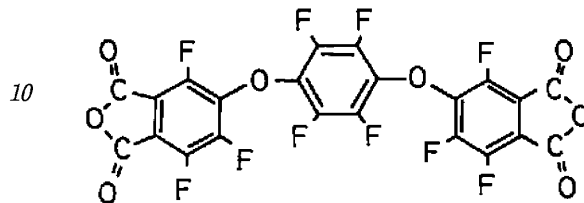
ある。

実施例1

三角フラスコに以下の構造式を持つ1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物

【0027】

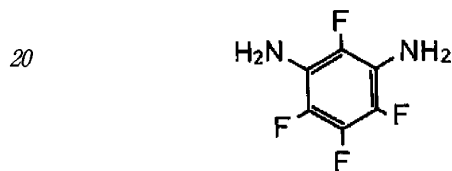
【化14】



11.644g(20.0mmol)と以下の構造式で示される2,4,5,6-テトラフルオロ-1,3-フェニレンジアミン

【0028】

【化15】



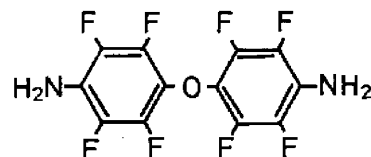
3.602g(20.0mmol)、及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)86gを加えた。この溶液を窒素雰囲気中、室温で3日間、攪拌し、ポリアミド酸のDMAc溶液を得た。このものをアルミ板上にスピコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱イミド化を行った。この試料を10%塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの赤外線吸収スペクトルを測定するとイミド基に特有の吸収が、1790cm⁻¹に現れ、イミド化が完全に進行したことが確認できた。このポリアミドフィルムの熱分解温度、飽和吸水率及び誘電率を表1に示した。

実施例2

三角フラスコに1,4-ビス(3,4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ)テトラフルオロベンゼン二無水物11.644g(20.0mmol)と以下の構造式で示されるビス(2,3,5,6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル)エーテル

【0029】

【化16】



6.883 g (20.0 mmol) 及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 105 gを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、及び飽和吸水率を表1に示した。

実施例3

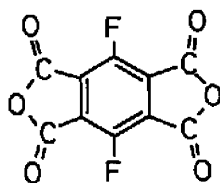
セパラブルフラスコに1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物 11.644 g (20.0 mmol) とビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) エーテル 6.883 g (20.0 mmol) 及びm-クレゾール 100 gを加えた。この混合物を窒素雰囲気下、室温で攪拌し溶解した後180℃で5時間反応させた。次いで反応液をメタノール中に投入し、生成した固形物をミキサーで粉砕した。これをメタノールで十分洗浄した後、真空下100℃で一昼夜乾燥し、全フッ素化ポリイミドの粉末を得た。これをDMAcに溶解し10wt%のポリイミド溶液を得た。この溶液の粘度は約80ポアズであった。これをアルミ板上にスピンコーティングし、窒素雰囲気下で100℃で4時間、溶媒の除去を行った。この試料を10%塩酸水溶液に浸し、アルミ板を溶解してポリイミドフィルムを得た。このフィルムは400℃で2時間保持した後も重量減少を起さず、表1に示すように吸水率は0.10%、誘電率は2.5であった。

実施例4

三角フラスコに以下の構造式を持つ1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物

【0030】

【化17】



5.082 g (20.0 mmol) と2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン 3.602 g (20.0 mmol) 及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 49 gを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、及び飽和吸水率を表1に示した。

実施例5

三角フラスコに1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物 5.082 g (20.0 mmol) とビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) エーテル 6.883 g (20.0 mmol)、及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 68 gを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、及び飽和吸水率を表1に

示した。

実施例6

三角フラスコに1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物 5.082 g (20.0 mmol) とビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) スルフィド 7.205 g (20.0 mmol) 及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 70 gを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、及び飽和吸水率を表1に示した。

実施例7

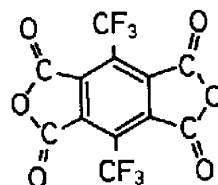
実施例3において使用した1, 4-ビス (3, 4-ジカルボキシトリフルオロフェノキシ) テトラフルオロベンゼン二無水物のかわりに、1, 4-ジフルオロピロメリット酸二無水物 5.082 g (20.0 mmol) を用いて、以下実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このフィルムは400℃で2時間保持した後も重量減少を起さず、吸水率は0.2%、誘電率は2.7であった。

実施例8

三角フラスコに以下の構造式で示される1, 4-ジ (トリフルオロメチル) ピロメリット酸二無水物

【0031】

【化18】



30

7.082 g (20.0 mmol) とビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) スルフィド 7.205 g (20.0 mmol)、及びN, N-ジメチルアセトアミド (DMAc) 57 gを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、及び飽和吸水率を表1に示した。

実施例9

実施例1において使用した2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミンの代わりに、2, 4, 5, 6-テトラフルオロ-1, 3-フェニレンジアミン 1.801 g (10 mmol) とビス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロ-4-アミノフェニル) エーテル 3.442 (10 mmol) を混合したものを用いて、以下実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このフィルムは400℃で2時間保持した後も重量減少を起さず、吸水率は0.2%以下、誘電率は2.7以下であった。

【0032】実施例10

50 実施例1で作製したポリアミック酸溶液 7.26 gと実

施例3で作製したポリアミック酸溶液8.90gを混合し、以下実施例1と同様の方法によりポリイミドフィルムを得た。このフィルムは400℃で2時間保持した後でも重量減少を起さず、吸水率は0.2%以下、誘電率は2.7以下であった。

【0033】実施例11

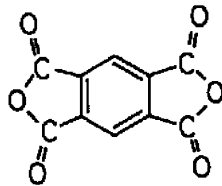
表面が酸化シリコンのシリコン基板上に作製したアルミニウム配線パタンの上に実施例1で作製したポリアミド酸溶液をイミド化後の最終膜厚が約2μmになるようにスピンコーティングし、窒素雰囲気下で70℃で2時間、160℃で1時間、250℃で30分、350℃で1時間加熱イミド化を行った。この試料をプレッシャクッパ試験機に入れ、120℃、水蒸気圧20気圧の条件で20時間処理した。処理終了後、配線のアルミニウムを顕微鏡で観察した。その結果、アルミニウムに腐食はほとんど見られなかった。

比較例1

三角フラスコに、以下の構造式を持つピロメリット酸二無水物

【0034】

【化19】



*

【表1】

	熱分解温度(℃)	飽和吸水率 (%)	誘電率
実施例 1	501	0.15	2.6
〃 2	485	<0.2	—
〃 3	—	0.10	2.5
〃 4	528	<0.2	—
〃 5	562	<0.2	—
〃 6	560	<0.2	—
〃 7	—	0.2	2.7
〃 8	496	<0.2	—
〃 9	—	<0.2	<2.7
〃 10	—	<0.2	<2.7
比較例 1	600	2.0	3.5

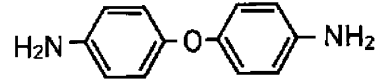
【0037】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば耐熱性、低吸水性、低誘電率性に優れた保護膜用組成物が得

* 4.362g (20.0mmol) と以下の構造式で示される4,4'-ジアミノジフェニルエーテル

【0035】

【化20】



10

4.005g (20.0mmol) 及びN,N-ジメチルアセトアミド(DMAc)75gを加え、以下実施例1と同様の方法でポリイミドフィルムを得た。このポリイミドフィルムの熱分解温度、飽和吸水率及び誘電率を表1に示した。

比較例2

実施例11において実施例1で作製したポリアミド酸溶液の代りに比較例1で作製したポリアミド酸溶液を用いて実施例11と同様の工程を行った。プレッシャクッパ試験終了後のアルミニウムには一部腐食が観察された。

【0036】

【表1】

20

られ、これによる本発明の半導体用保護膜は、従来のポリイミド樹脂膜と比較して耐水性に優れ、かつ十分な耐熱性を有していることが明らかとなった。