

低誘電率感光性ポリイミドの開発

倉田直樹・福岡孝博・望月 周*

日東電工株式会社 基幹技術センター

TEL:0726-21-0264/FAX:0726-31-0307 E-Mail*: amane_mochizuki@gg.nitto.co.jp

要 旨

低誘電率感光性ポリイミドの開発を行った。芳香族テトラカルボン酸二無水物と芳香族ジアミンモノマー四種の共重合体により、低熱膨張性で低誘電率のポリアミド酸を合成した。このポリアミド酸とジヒドロピリジン誘導体の組み合わせから感光性ポリイミドを得た。パターンニング後の皮膜は低熱膨張性($\alpha = 17\text{ppm}$)で低誘電率($\epsilon = 2.8 @ 1\text{MHz}$)であった。この感光性ポリイミド皮膜を絶縁層とした回路基板の信号伝送速度を評価したところ、低誘電率化による伝送速度向上効果がみられた。

1. 緒 言

感光性ポリイミド(SPSI)はその優れた耐熱性、絶縁性、機械特性に加え、加工プロセスも簡略化できるために、半導体素子のパッシベーション膜、バッファコート膜、高密度実装基板用絶縁膜として広く用いられている。また、ハードディスク(HDD)用回路付きサスペンション基板の絶縁層や保護層としても用いられるようになり、エレクトロニクス分野での適用範囲を拡大している。近年では、信号の高速化のための低誘電率基板の開発が活発に行われており、ハードディスクドライブ(HDD)の磁気抵抗型ヘッド(MRヘッド)を支える回路付きサスペンション基板においても例外ではなく、高速信号処理への対応から低誘電率絶縁膜材料の開発が重要になっている。

低誘電率材料を使うことのメリットは、[1]式に示すように、誘電率(ϵ)が小さいほど、伝播速度が速くなることにある。

$$V = k \cdot C / \sqrt{\epsilon} \quad [1]$$

(V:伝播速度 ϵ :誘電率 C:光速 k:定数)

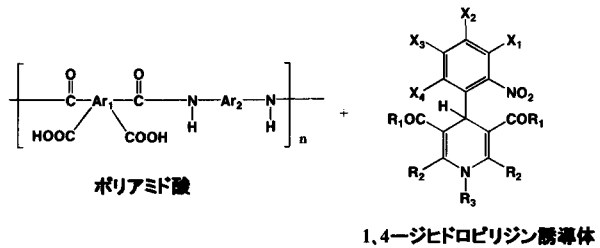
ポリイミドを低 ϵ 化する方法としては骨格中にフッ素原子のようなモル分極率の小さな原子を導入したり、嵩高い構造を導入する方法が知られている。このような分子設計指針をもとに、低誘電率のポリイミドが合成されている。しかし、モノマー合成に多段階を必要としている^{1,2)}。

本研究では、低誘電率ポリイミドと低熱膨張性ポリイミドを共重合することにより、低熱膨張性で

低誘電率の感光性ポリイミド(PSPI)前駆体の合成について検討した。さらに、この PSPI を絶縁層とした配線基板における信号伝送速度について検討を行った結果について報告する。

2. 実験方法

感光性ポリイミド(PSPI)は右式に示すように、相当するポリアミド酸の NMP 溶液に1,4-ジヒドロピリジン誘導体を所定量添加することにより調整した。



3. 結果と考察

使用したモノマーは表1に示すような分子体積とモル分極の比が小さくなるような原子団を選び、Clausius-Mossotti 式から ϵ を予測し、4種の芳香族ジアミンを選定した。酸無水物として、フッ素化テトラカルボン酸二無水物(6FDA)を選び、N-メチル-2-ピロリドン中でポリアミド酸を合成した。

ポリアミド酸溶液をガラス板上へキャストし、380°Cで熱処理することによりポリイミドフィルムを得た。

得られたポリイミドの誘電率(ϵ)および熱膨張係数(α)の測定結果を表2に示す。1MHzにおける ϵ は予測した値に近く、低誘電率ポリイミドが得られることがわかった。しかし、 α は全て60ppm程度であり、銅箔等の基材へキャストした場合、熱膨張係数が異なるためカールが生じてしまい実用的ではない。そこで、低 α 化を試みた。比較的低 ϵ で α が小さいポリイミド

骨格($\alpha=7.6/\epsilon=3.1$)を選択し、表2のポリイミドと共重合することにより、低誘電率、低熱膨張性のポリイミドを合成した。低 ϵ ・低 α PSPI(FK-1~FK4)の一般特性を表3に示す。標準品は

表1. 各原子および原子団の P/V

Atomic group	P:モル分極	V:モル体積	P/V
-F	1.80	10.9	0.16
-CF ₃	5.27	37.3	0.14
-CH ₃	5.64	23.9	0.24
-CH ₂ -	4.65	15.8	0.29
-Bu	19.5	76.3	0.25
-Ph-	25.0	65.5	0.38
-O-	5.20	10.1	0.52
-CO ₂ -	15.0	23.0	0.65
-CN	11.0	15.5	0.71
-C=O	10.0	13.4	0.75
-CONH-	30.0	28.8	1.04
-OH	17.0	9.70	1.75

Clausius-Mossotti 式

ϵ : Dielectric Constant

$$\epsilon = \frac{(1 + 2 \cdot \sum P / \sum V)}{(1 - \sum P / \sum V)}$$

P: Molar Polarization (cm³/mol)

V: Molar Volume (cm³/mol)

表2. 6FDAと各種ジアミンから得られるポリイミドの誘電率

R: Diamine	α (ppm)	$\epsilon_{\text{Found.}}$	ϵ_{calcd}
FKRT-1	54	2.6	2.5
FKRT-2	57	2.4	2.6
FKRT-3	62	2.5	2.6
FKRT-4	60	2.5	2.6

$\epsilon = 3.3$ であるのに対し、今回合成した4種のPSPIは $\alpha = 18 \sim 20$ ppmで $\epsilon = 2.8 \sim 3.0$ であった。

次にここで得られた PSPI を用いて、信号伝送速度評価用パターンを作製した。図1に示すように基材上に PSPI をスピコートし、90°Cで15分プリベークを行った。

その後、マスクを介し、UVを照射し、180°Cで露光後加熱(PEB)を10分行った。現像は40°Cの5%TMAH溶液で行った。

パターン形成後は380°Cで熱処理することにより、イミドへ転化した。この低誘電率感光性ポリイミドのパターン上に、銅配線を形成し、電気信号伝送速度評価用パターンを作製した。

表3. 四元共重合ポリイミドの一般特性

項目	FK-1	FK-2	FK-3	FK-4	標準品
α (ppm/°C)	20	20	20	18	17
ϵ (1MHz)	2.8	2.9	2.9	3.0	3.3
引張強度 (MPa)	147	165	163	196	245
引張弾性率 (GPa)	4.9	4.0	4.4	4.8	6.0

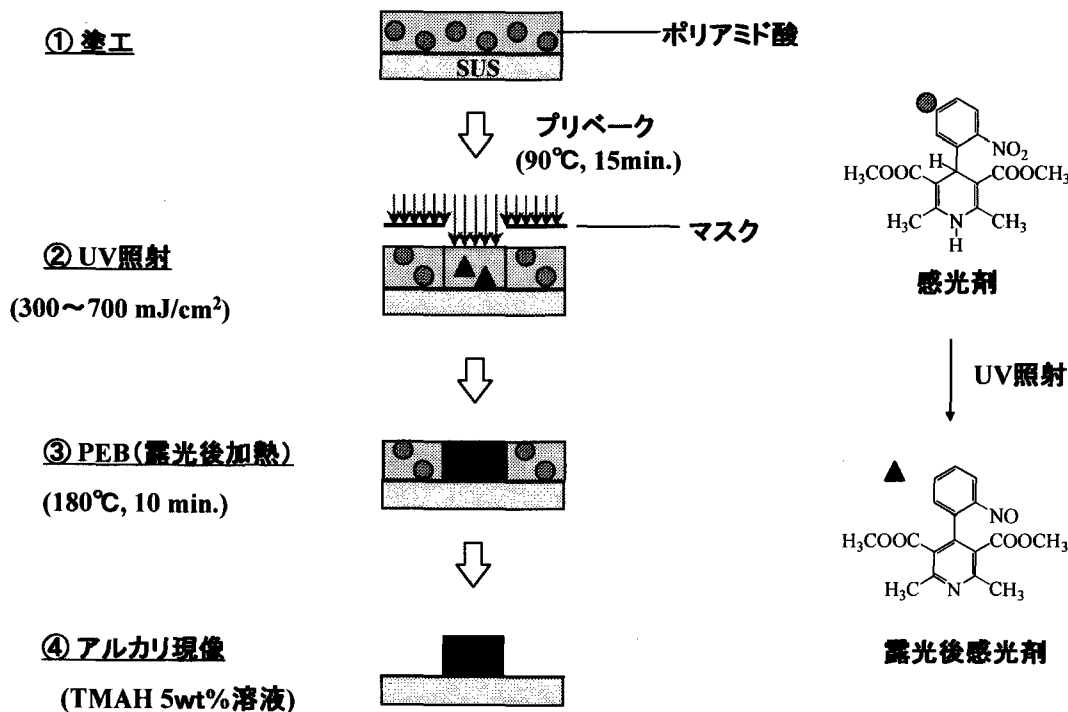


図1. 感光性ポリイミドのパターン形成工程

概略を図2に示した。TDR (Time Domain Reflectometry) 法にて伝送速度評価を行ったところ、標準品に比べ、低誘電率ポリイミド上に形成した回路においては、伝送速度の向上効果がみられ、計算値とほぼ一致する伝播速度となることがわかった。結果をまとめて表4に示した。

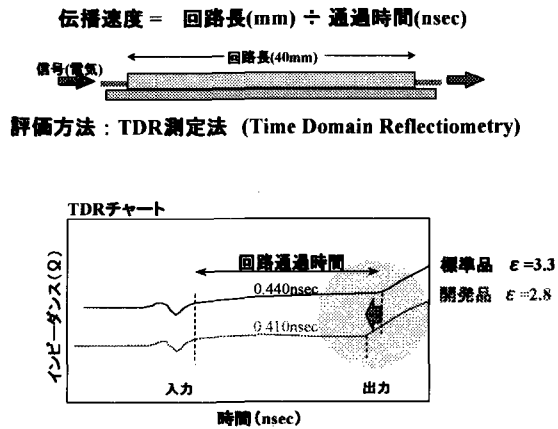


図2. 伝播速度の測定

表4. TDR法から求めた伝播速度

ポリイミド	ϵ	実測速度 (m/sec)	理論値 ($v = \frac{k \cdot C}{\sqrt{\epsilon}}$) (m/sec)
標準品	3.3	1.82×10^8	—
開発品	2.8	1.95×10^8 (7.1%up)	1.97×10^8 (8.5%up)
開発中	2.5	検討中	(14.9%up)

4. 結論

低熱膨張性で且つ、低誘電率の PSPI 開発を目的として、ポリイミドの構造を各種検討したところ、低 ϵ ポリイミドと低 α ポリイミドのモノマーを共重合することにより、低 α 、低 ϵ を両立するポリイミド前駆体を合成することができた。また、このポリイミド前駆体と感光剤との組み合わせから誘電率が 2.8 となる PSPI を合成することに成功した。これらの PSPI は、アルカリ水系現像液で現像可能で、水でリンスすることが可能であった。さらに、開発品を用いて、信号伝送速度について検討したところ、低誘電率化による伝播速度向上効果が認められた。

(参考文献)

- 1) B.C.Auman, T.L. Myers and D.P.Higley, *Journal of Polym.Sci., Part A*, **35**, 2441 (1997)
- 2) A. E. Feiring, B. C. Auman and E. R. Wonchoba, *Macromolecules* **26**, 2779 (1993)