

1.4 感光性ポリイミドの高感度化の分子設計

東京大学・先端科学技術研究センター
山下 俊

1.4.1 光・電子材料としてのポリイミド

ポリイミドは優れた耐熱性や絶縁性を活用して、たとえばハイブリッド高密度プリント配線基板など半導体製造プロセスにおいて、これまでの無機材料に替わる電子材料として用いられている。また、今日の光・電子素子の高密度化に伴う要請や将来の有機フォトニクス材料として、ポリイミドの優れた物性を活用しながら様々な機能素子を作成するなど、ますます重要な役割を担ってゆくものと期待されている。特に感光性ポリイミドは、ポリイミド自身が有している良好な性能に加えて、光化学反応によりパターン形成が可能であるため、製造工程の短縮化が図れ、また複雑な機能素子作成に応用できるなどの特徴があり、大きく注目されている。

感光性ポリイミドは、ポリイミド自体が感光性をもつものと、ポリアミド酸などの前駆体に感光性基を導入し光反応後加熱イミド化を行なう二つの方法が知られている。芳香族ポリイミド類は一般に有機溶剤に難溶であるため、可溶性の前駆体を用いる方が分子設計の自由度が大きい、イミド閉環に伴う脱水と架橋性基成分の揮散による体積収縮とによって膜厚の損失、寸法精度の低下がおこる。一方、ベンゾフェノン型ポリイミド類は可溶性かつ感光性であるため体積収縮等が小さくまた保存安定性に優れているなどの特徴があるが、光反応の感度が小さいという問題がある。

そこで、溶媒可溶性感光性ポリイミドの固相中における光架橋反応のメカニズムについて検討した結果、ポリイミドの光励起寿命と電荷移動構造がその光化学反応の量子収率に大きく影響することを見いだした。それに基づいて感光性ポリイミドの高感度化を図るための分子設計および反応設計について議論する。

1.4.2 光化学反応性を支配する要因

レジストの感度は、実用的には照射光量に対して発現した機能の割合として表されている。それは実際には光吸収の効率、光反応の効率、物性発現の効率の3つの因子により支配される(表1)。ポリイ

表1 感光性ポリイミドの感度を支配する要因

| 要因 | 具体的な因子の例 |
|-----------------|--------------------------------|
| 1) 光吸収の効率 | 試料の光学密度 官能基の濃度 光源の特性との相性 |
| 2) 官能基固有の光反応の効率 | 化学構造 固体状態 反応の種類 |
| 3) パターン形成の効率 | 溶解度 現像液 その他の要因..... |

ミド固有の反応性を制御するには、多くの固相反応と同様にその化学構造や反応の種類を設計するとともに、系の固相状態を制御しなければならない。これらの要因を個別に明かにし、克服してゆくことが重要である。

1.4.3 ベンゾフェノン型ポリイミド固相中の光化学反応の特徴

PI(BTDA/DEDPM)は三重項励起ベンゾフェノン基が近傍のポリイミド鎖のエチル基から水素を引き抜き、その結果生じたケチルラジカルとベンジルラジカルの再結合により架橋がおこる(図1) [3]。ところがその光架橋反応の量子収率は 10^{-3} のオーダーであり、ポリビニルアルコール中のベンゾフェノンの水素引き抜きの量子収率(~ 0.7)に比べて著しく低い。そこでモデル化合物M(BTDA/DMA)を用いて光励起から水素引き抜き反応に至るまでの各素反応速度を求めたところ、水素引き抜きの速度定数がベン

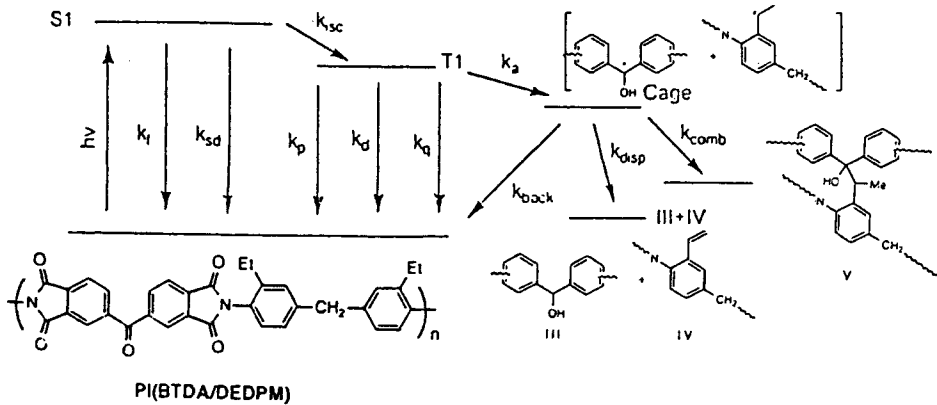


図1 PI(BTDA/DEDPM)の光架橋反応

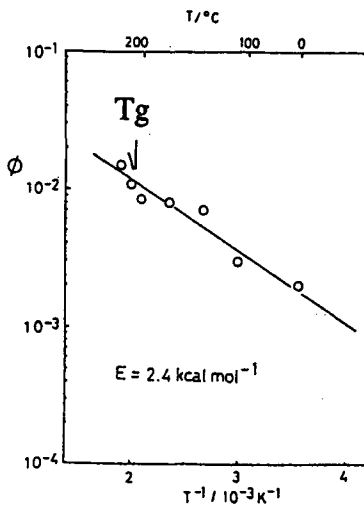


図2 PI(BTDA/DEDPM)の光架橋反応の量子収率のArrheniusプロット

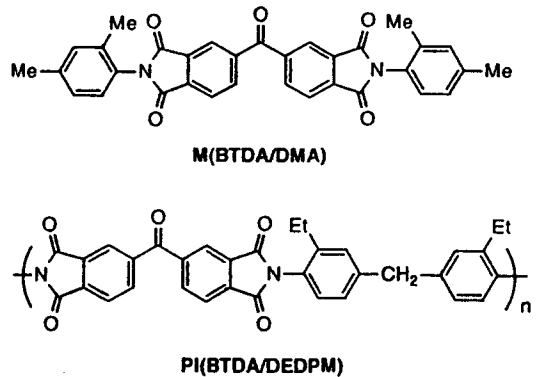


表2 M(BTDA/DMA)の素反応速度定数

| | ϕ_{vac} | ϕ_{air} | k | $k_a^{EB} (\text{M}^{-1}\text{s}^{-1})$ | $k_d + k_d^{EB} [\text{EB}] (\text{s}^{-1})$ |
|--------------|--------------|--------------|-----|---|--|
| Benzophenone | 0.88 | 0.29 | 1 | 1.0×10^6 | 1.2×10^6 |
| M(BTDA/DMA) | 0.066 | 0.025 | 1 | 9.3×10^4 | 1.1×10^7 |

ゾフェノンに比べて約一桁低下していると同時に、三重項からの失活が一桁増加していることが分かった(表2)。光架橋反応の量子収率のArrheniusプロットをとると、 $T_g(225^\circ\text{C})$ 付近でも活性化エネルギーの変化がみられないことから、PI(BTDA/DEDPM)の励起寿命がポリマー鎖の分子運動の時間に比べて短いため、反応は極めて局所的な分子運動に支配されており、励起分子が分子衝突することなく失活してしまう割合が大きいことが低量子収率の原因であると考えられる(図2)。

図3にベンゾフェノン基を含むモデル化合物の蛍光スペクトルを示す。M(BTDA/n-BA)は局所励起状態から弱い燐光を出すのに対し、M(BTDA/DMA)は長波長にシフトした電荷移動(CT)蛍光を出す。即ち、芳香族ジアミンからなるイミドでは、光励起状態において速やかに分子内電荷移動が起こることが、水素引き抜きの速度定数を低下させ、同時に三重項励起状態からの失活速度を増して反応性を低下させる原因であると考えられる。

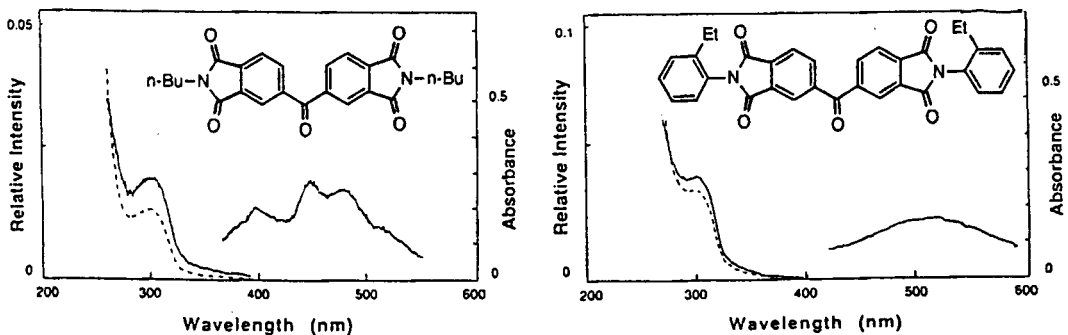


図3 ベンゾフェノン型ポリイミドのモデル化合物の発光スペクトル

M(BTDA/n-BA)(左) 400-500nmに弱い燐光を出し、励起三重項状態が生成していることが分かる。一方、M(BTDA/DMA)(右)は長波長に電荷移動(CT)蛍光を出し、光励起状態において速やかに分子内電荷移動が起こっていることを示す。

1.4.4 高効率化のための分子設計および反応設計

ベンゾフェノン型ポリイミドの光架橋反応のメカニズムの解析から、感光性ポリイミドの高感度化を図るには反応の活性種の寿命を延ばすことにより失活を抑制することが重要であることが分かった。そのためには、ポリイミドの電荷移動構造の形成を抑制するような分子構造を設計するか、鍵中間体として長寿命の活性中間体を経るような反応を設計すればよいということになる。電荷移動を抑制するためには、ジアミンの置換基を工夫してイミドのC-N結合のコンフォーメーションを規制したり、脂肪族ジアミンの導入^[2]や置換基の誘起効果によってイオン化ポテンシャルを制御する方法が考えられる。一方、長寿命活性中間体を用いる方法として、化学的活性種を用いれば反応の高効率化を図ることができると考え、ジアゾ基を含むポリイミドの合成をおこなった(図4)。

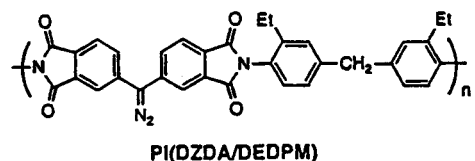


図4 ジアゾ基を含むポリイミドの構造
量子収率=0.13 (約二桁の向上)

1.4.5 ジアゾ基を含むポリイミド固相中の光化学反応の特徴

図5にPI(DZDA/DEDPM)の反応の機構を示す。光反応は雰囲気の影響を受けないことからジアゾ基の光励起により一重項カルベンが生成し、これが近傍のエチル基のC-H結合に挿入することにより架橋がおこると考えられる。このポリマーの光架橋反応の量子収率は0.13であり(表3)、ジアゾ基を導入することによりベンゾフェノン型ポリマーに比べ、反応性が約二桁も向上することが分かった。ジアゾ基の光分解によって生じるカルベンは、電子励起状態と異なり、分子衝突により化学反応を起こすまで「失活」がないことが、反応性の向上の原因であると考えられる¹⁾。

1.4.6 ジアゾ型モデル化合物の電荷移動構造と光反応性

ベンゾフェノン型モデル化合物：BPとM(BTDA/n-BA)の反応の量子収率はあまり差がみられないので、ベンゾフェノン基の反応性に対してイミド基は置換基としてあまり影響しないと考えられる(表3)。しかし、芳香族ジアミンからなるイミドM(BTDA/DMA)は約一桁小さくなっており、図3で示した電荷移動構造の形成が反応性の低下をもたらしたと考えられる。

ジアゾ型モデル化合物：PI(DZDA/DEDPM)のモデルでは、脂肪族イミドと芳香族イミドの反応性はあまり変わらないが、いずれもジアゾジフェニルメタン(DDM)に比べて小さくなった(表3)。図6に脂肪族ジアゾモデルの蛍光スペクトルを示す。300 nmで励起を行うとM(DZDA/n-BA)は局所励起状態からモノマー蛍光を出す。これはベンゾフェノンカルボニル基がないので、M(BTDA/n-BA)と異なり三重光への項間交差が起こりにくくなったためと考えられる。

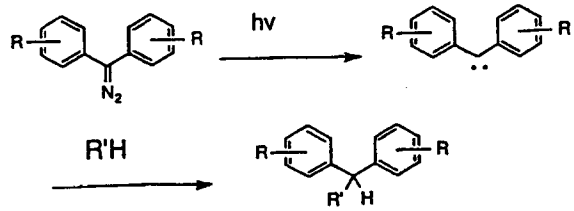


図5 PI(DZDA/DEDPM)の光反応の機構

表3 ポリイミドおよびモデル化合物の量子収率

| Chemical Structure of the Models | Ar ₁ Ar ₂ N ₂ | | Ar ₁ Ar ₂ O | |
|----------------------------------|---|--------------|--------------------------------------|------------------|
| | Ar | Atomosphere: | Ar | Vac |
| | | Air | 1.1 | 0.3 ^a |
| | | Vac | 0.88 ^a | |
| | | Air | 0.2 | 0.4 ^b |
| | | Vac | 0.15 ^c | 0.14 |
| | | Air | 0.02 | 0.066 |
| Polymer | Decomposition | | 0.06 | |
| | Crosslinking | | 0.13 | |
| | | Vac | 0.001 | 0.002 |

a) measured in ethylbenzene solution. Other model compounds are measured in THF solution. b) cited from ref. 2 c) same value is obtained in THF, CH₂Cl₂, and EB solution.

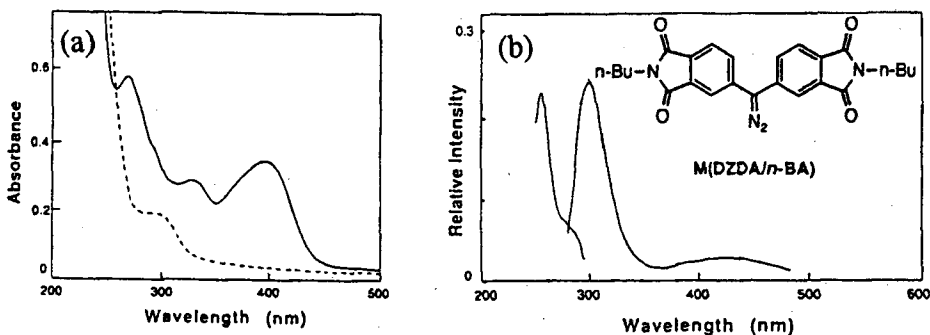


図6 脂肪族ジアゾモデルM(DZDA/n-BA)の吸収および蛍光スペクトル

- (a) 光照射前 (——) および光照射後 (·····) の吸収スペクトル。
 (b) 250nmで励起したときの蛍光スペクトルおよび320nmで観測した励起スペクトル。
 400 nmで励起を行なうと蛍光は観測されない。

一方、M(DZDA/o-EA)は300 nmで励起すると (図7)、M(BTDA/DMA)と同様に電荷移動蛍光が観測され、イミド基の励起状態では電荷移動が起こることを示している。ところが、ジアゾ基の吸収帯(400 nm)を励起すると、いずれも発光は起こらない。すなわちイミドの吸収帯とジアゾの吸収が共役していないため、ジアゾ基の励起状態からは電荷移動を起こすことなく、効率的にジアゾの分解が起こると考えられる。

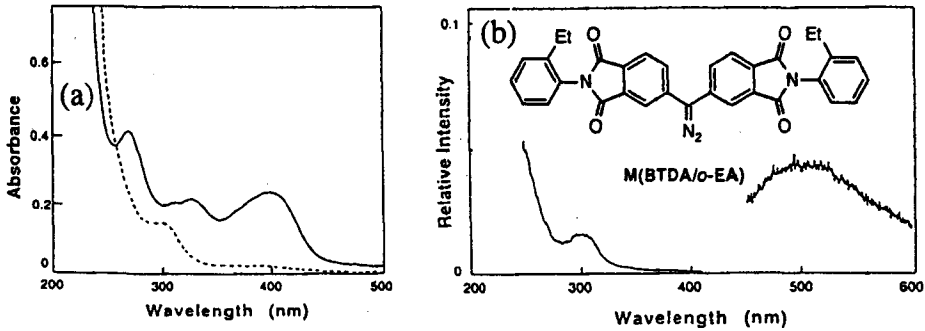


図 7 芳香族ジアゾモデルM(DZDA/o-EA)の吸収および蛍光スペクトル
 (a) 照射前 (—————) および照射後 (.....) の吸収スペクトル。
 (b) 250nmで励起したときの電荷移動蛍光スペクトルおよび500nmで観測した励起スペクトル。
 400nmで励起を行なうと蛍光は観測されない。

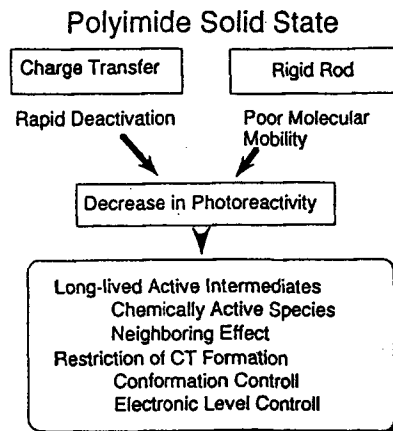
1.4.7 ポリマーとモデル化合物の反応の比較

PI(BTDA/DEDPM)の光架橋の量子収率はM(BTDA/DMA)に比べさらに一桁低下している。PI(BTDA/DEDPM)の光励起状態の寿命は電荷移動のために著しく短くなっているため、固相反応ではその励起寿命の間に分子間衝突せず架橋することなく失活する分子の割合が多いためと考えられる。一方、PI(DZDA/DEDPM)の光反応の量子収率はモデル化合物の値にほぼ一致している。これはジアゾ基は光励起により一分子的にカルベンを生成し、それは挿入反応を行うまで失活することがないためと考えられる。

1.4.8 高効率化のための分子設計 および反応設計

ポリイミドの分子内および分子間電荷移動構造はポリイミドの電子状態の特徴であり、柔軟で強い力学物性の発現や耐熱性・耐放射線性などの優れた物性の発現に影響している。その電子状態は同時にポリイミドの光反応性をも支配していることが明らかになった。また、ポリイミドの分子構造が異なったり、熱処理や力学的刺激・分子配向により固相状態を変化させれば、それを反映して電荷移動や分子間相互作用が変化し、系の電子状態が変化してしまう¹⁴⁾。そして、その電子状態の変化は同時にポリイミドの光反応性を支配する

表4 ポリイミド固相の特徴とその光化学反応の高効率化のための分子設計および反応設計



ことになる。したがって、感光性ポリイミドやポリイミドをマトリックスとして行なう固相反応を設計する上で、このような刻々と変化してゆく電子状態を含めた固体状態を解析し、それを制御してゆくことが重要である。

文献

- 1) H. Hichuchi, T. Yamashita, K. Horie, I. Mita, Chem. Mater., 3, 188 (1991)
- 2) Q. jin, T. Yamashita, K. Horie, J. Photopolym. Sci. Tech., 5, 335 (1992)
- 3) T. Yamashita, K. Horie, ACS, Polym. Mater. Sci. Eng., p.245 (1992)
- 4) K. Horie, T. Yamashita, Q. Jin, M. Hasegawa, Polym. Prep. 33, 880 (1992)