

「サンエバーの開発」

日産化学工業株式会社

阿部 豊彦

1. はじめに

ポリイミドは、1960年代に米国Du Pont社により開発され、超耐熱性の高分子としてフィルム、接着剤、絶縁被覆剤、絶縁コーティング剤などとして広く用途開発が進められてきた。ポリイミドの特徴は、機械的強度、耐熱性、耐薬品性といった材料としての信頼性が高いことと絶縁性をはじめとした優れた電気特性を有することであり、近年は電子材料用途への応用が活発になされている。しかし一方で、ポリイミドがテトラカルボン酸二無水物とジアミンを常温で反応させ、それを加熱脱水するという極めて単純な重合方法で得られるということも、また大きな特徴である。高分子合成という面から見ると、分子修飾が容易で比較的単純な有機合成的な手法で、種々の特性の付与、改良が可能であると言うことが大きな魅力である。

ポリイミド「サンエバー」は、我々が開発した電子材料用ポリイミドワニスの総称であり、脂環式構造を有するポリイミドであることが分子構造上の大きな特徴である。「サンエバー」の開発に当たっては、この脂環式構造の特徴を生かすと同時に、種々の分子設計を施すことにより、従来にはない新しい特性の付与を行ってきた。本報告では、「サンエバー」の材料としての基本特性と種々の用途開発に向けた新たな特性付与の方法について、その概要を報告する。

2. 脂環式構造を有するポリイミド

(1) シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA)

シクロブタンテトラカルボン酸二無水物 (CBDA) は、Fig-1 に示す無水マレイン酸の光二量化反応により合成される。通常の場合、光反応は収率が低く、工業的な生産には不向きといわれているが、この効率的な製造方法を確立することで、ポリイミドの原料として使用することが可能となった。¹⁾

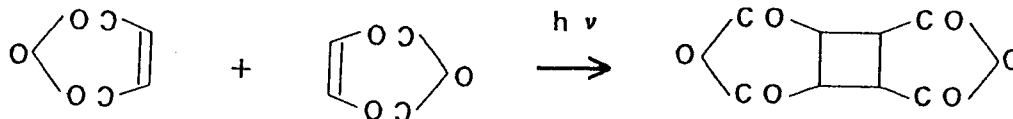


Fig-1: CBDAの合成

(2) CBDA系ポリイミド

CBDAは、ピロメリット酸二無水物 (PMDA) に代表される芳香族酸二無水物と同様に、種々のジアミンと反応させることでポリイミドを合成することが出来る。²⁾

Table. 1には、代表的なジアミンを用いて重合を行って得られたポリイミドの熱分解温度とフィルムの着色度を示す。得られたポリイミドは、いずれも有機溶剤には不溶であり、熱分解温度も450℃以上と高く、ガラス転移温度 (Tg) もない。これは、シ

クロブタン環が脂肪族環でありながら比較的剛直な構造であるためと考えられる。また、フィルムの着色度の指標となるイエローインデックス (YI) がきわめて小さく、従来の脂肪族系ポリアミドと同様に殆ど無着色透明なフィルムが得られるという特徴がある。従って、CBDA系ポリアミドは、脂肪族系ポリアミドと芳香族系ポリアミドの中間的な特性を有するポリアミドと位置づけることが出来る。

3. 「サンエバー」の用途開発

(1) 液晶配向膜用途

CBDA系ポリアミドは、芳香族系ポリアミドに比べて無着色で透明性が高く、また耐熱性が比較的高く、吸水率も小さいという特徴を有する。そこで、光学素子への用途展開を図り、液晶配向膜への応用について検討した。

配向膜の場合には、液晶の配向の均一性、安定性が重要であり、そのために最も耐久性に優れるポリアミドが用いられてきた。しかし、近年の液晶表示素子の高密度化、高精細化に伴い、単に耐久性ばかりでなく、液晶分子のチルト角制御、素子駆動時の電気特性の改善などのより高度な特性制御が要求されるようになった。そこで、ポリアミド自身にも液晶分子との相互作用を考慮した高度な分子設計が必要となる。ここではその一例として、チルト角の制御について紹介する。

Table-2には、種々のジアミン構造を選択し、ポリアミド膜の表面エネルギーを測定した結果を示す。更に、Fig-2にはこれらのポリアミドを配向膜として用いた際の液晶のチルト角を示す。ジアミン構造の選択により、ポリアミドの表面エネルギーの制御は可能であり、この表面エネルギーの調節で、液晶のチルト角の制御がある程度可能であることが分かった。³⁾

更に、ポリアミド膜と液晶分子の界面で

Table-1: CBDA系ポリアミド

R	熱分解温度 (°C)	着色度 (Y. I.)
	456	4.9
	452	9.9
	454	3.6
	454	2.7

PMDA/DDE	530	69.0

Table-2: ポリアミドの表面エネルギー

R	surface tension (dyn/cm)
	48
	46
	52
	40
	49
	40

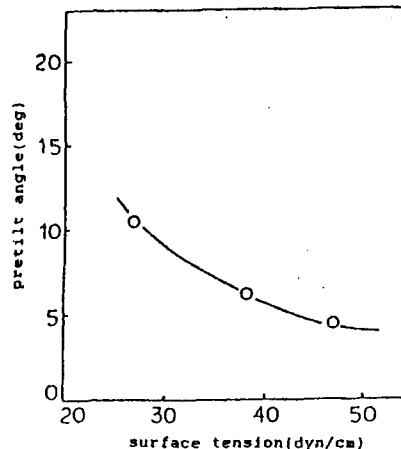


Fig-2: ポリアミドの表面エネルギーとチルト角

まず、種々のポリイミドについてFig-6に示すようなMPOS (Metal/Polymer/Oxide/Silicon) 素子を作成し、印加電圧を変化させた際の素子の容量変化からポリイミド膜の分極特性を評価した。通常のPMDA/DDEポリイミドでは、Fig-7 (a)に示すように、印加電圧をマイナスからプラスに変化させた場合とプラスからマイナスに変化させた場合の容量変化の間にはヒステリシスが観察される。これに対してFig-7 (b)のCBDA/DDEポリイミドではヒステリシスが全く生じないことが分かった。⁶⁾

更に、ポリイミドの分極は、高電界下でのポリイミド膜のリーク電流に大きな影響を与える。Fig-8は、電界強度を高くしていった際のポリイミド膜のリーク電流を測定した結果である。PMDA系ポリイミドの場合には、電界強度が高くなるに従ってリーク電流が増加して行くが、CBDA系ポリイミドの場合にはオーミックな電流以外にリーク電流は殆ど流れていないことが分かる。⁷⁾このようにCBDA系ポリイミドは低分極性で高い絶縁性を有するという特徴を有する。この特徴を生かして半導体用ポリイミドRN-812を開発し、半導体素子のパッシベーション、配線の層間絶縁膜用途への展開を図っている。また、最近では、CBDA系ポリイミドの透明性を生かしたディスプレイ用の絶縁膜、カラーフィルター保護膜などが注目されている。

(3)感光性ポリイミド

Fig-9にCBDA系ポリイミドのフィルムの透過光スペクトルを示す。CBDA系のポリイミドは、300nmから800nmの可視光領域に殆ど吸収がなく、一般にフォトリソグフェー行程で使用されるg-線(436nm)、i-線(365nm)といった露光波長を殆ど透過する。このCBDA系ポリイミドを感光性ポリイミドのベースポリマーとして用いれば、露光波長を有効に利用することが可能で、高感度、高解像度の感光性ポリイミドが得られると考えられる。そこで、CBDA系ポリイミドを用いたポジ型感光性ポリイミドの開発を実施した。⁸⁾

CBDA系ポリイミドは通常は有機溶剤に不溶で

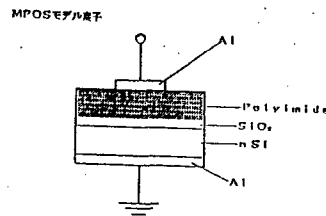


Fig-6: MPOSモデル素子

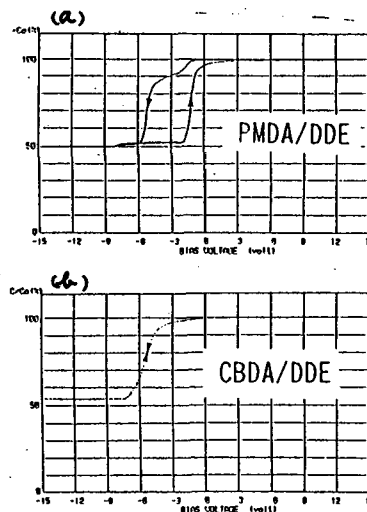


Fig-7: ポリイミド膜の容量変化

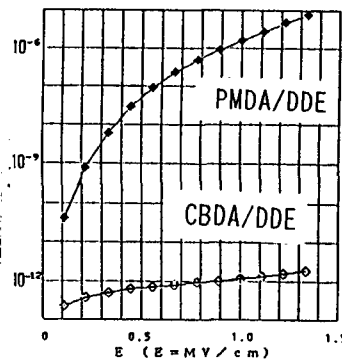


Fig-8: ポリイミド膜のリーク電流

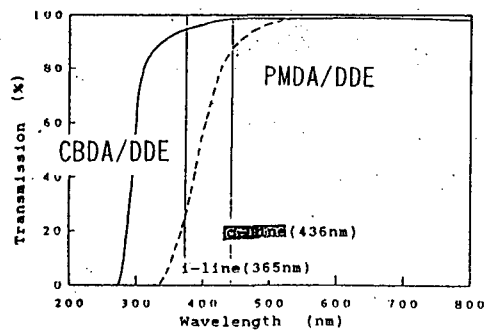


Fig-9: ポリイミドフィルムの光線透過率

あるが、Table-3に示すように屈曲構造を有するジアミンまたは嵩高い構造を有するジアミンなどを選択することで、イミド化後も有機溶剤に溶解するいわゆる溶解性のポリイミドを比較的容易に得ることが出来る。この点もCBDAが芳香族酸無水物と脂肪族酸無水物の中間的な特徴を有することによる。この溶解性ポリイミドと、ポジ型フォトレジストに用いられるナフトキノンジアド系の感光剤(NDA)を組み合わせ、ポジ型感光性について検討を行った。

Fig-10は、ポリイミドの露光部及び未露光部のアルカリ水溶液(水酸化テトラメチルアンモニウム水溶液)に対する溶解性を示す。(A)のように単に溶解性ポリイミドとNDAを組み合わせただけでは、露光部も未露光部も膜厚変化は全く見られない。それに対し、(B)のようにOH基のようなアルカリ親和性基を若干共重合すると、未露光部の膜厚は殆ど変化しないのに対し、露光部の膜厚は浸漬時間に比例して減少し、やがて完全に溶解する。同様の溶解性を芳香族系の溶解性ポリイミドである6FDA系ポリイミドについても検討したが、このような露光部、未露光部の溶解性の差は見られなかった。このようにCBDA系ポリイミドのアルカリ親和性を調節することでポジ型の感光性を得ることが出来る事が分かった。⁹⁾

この考え方をベースにポジ型感光性ポリイミドRN-901を開発した。この限界解像度は1 μ mであり、10 μ m以上の膜厚でもアスペクト比2以上の高解像度のパターン形成が可能である。更に、アルカリ現像が可能であるため、半導体製造ラインの効率化、環境問題などの点で高い評価を得ている。

Table-3: CBDA系ポリイミドの溶解性

Chemical Structure	NMP	γ -BL
	-	-
	+	±
	+	+
	+	+
	+	±

NMP: N-methylpyrrolidone
 γ -BL: γ -butyrolactone

+ : soluble ± : partially soluble - : insoluble

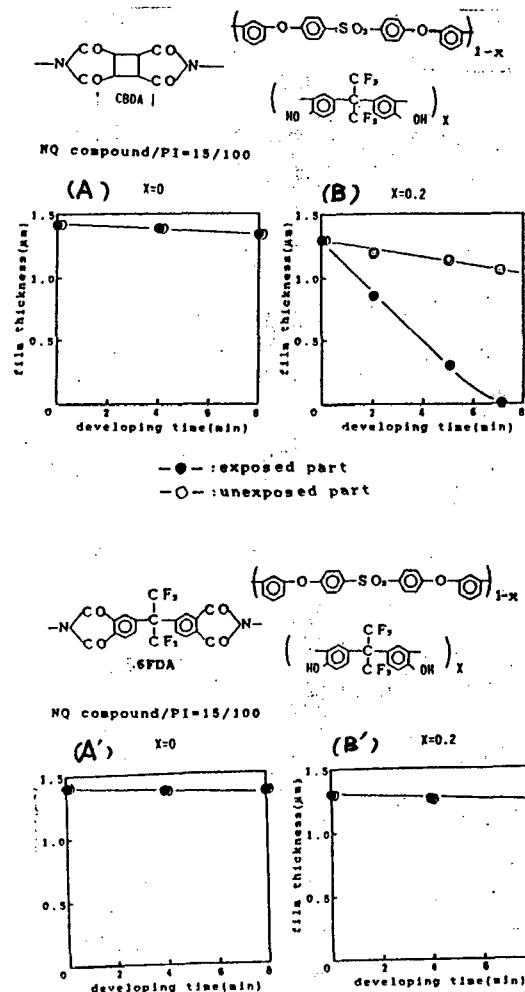


Fig-10: ポリイミドのアルカリ溶解性

4. まとめ

「サンエバー」はCBDAをベースとした脂環式のポリイミドで、芳香族系ポリイミドと脂肪族系ポリイミドの中間的な特性を有する。この特徴を生かしながら、更に用途に合わせた分子設計を行い、従来にはない新しい特性を付与しながら、液晶分野、半導体分野への用途展開を行っている。

(文献)

- 1) 日本特許 登録番号1,641,643
- 2) 日本特許 登録番号1,587,418
- 3) 阿部、袋, 有機合成化学協会誌, 49,505(1991)
- 4) 仁平、宮本、袋、阿部 第21回液晶討論会予稿集,334(1995)
- 5) Mazur et,al., J.Elect.Soc.,134,346(1987)
- 6) 小林、湯川、向當, 電子材料, No.12,41(1988)
- 7) T.Abe,M.Yukawa,N.Kohto, 2nd Pacific Pplymer Conf.,preprint 308(1991)
- 8) T.Abe,M.Mishina,N.Kohto, J.Photopolym.Sci.Technol.,5,323(1992)
- 9) T.Abe,M.Mishina,N.Kohto, Polymers for Advanded Technol.,4,288(1993)