

アセタール構造を有するポリイミドの合成と性質及び感光性ポリイミドへの応用

東工大工 〇加藤大輔・寺境光俊・柿本雅明
凸版印刷(株) 秋本 聡

【緒言】

芳香族ポリイミドは耐熱性、電気特性、および機械特性に優れていることから、様々な分野で幅広く実用化されている。しかしながら一般に芳香族ポリイミドは加工性に乏しく、パターンニングする場合には他のポジ型フォトレジストを併用して加工される場合が多い。近年このような加工性を改善すべくフォトレジスト機能を兼ね備えた感光性ポリイミドの開発が強く望まれている。

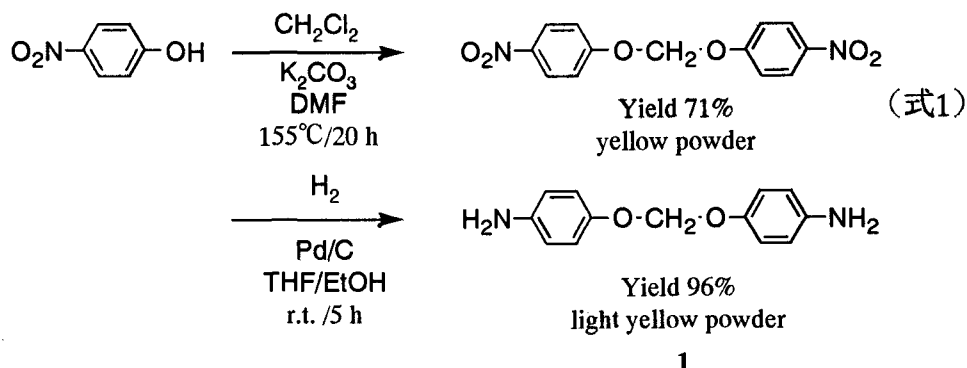
今回我々は、主鎖中にアセタール構造を導入した新規ポリイミドの合成を行い、その性質について評価するとともに、光酸発生剤を用いることにより新規な感光性ポリイミドへと応用したので報告する。アセタール結合は酸と水の存在により分解することが知られており、アセタール結合を主鎖中に有するポリイミドと光酸発生剤とを併用することにより、主鎖分解による低分子量化と加水分解で生じるフェノール性水酸基の存在を利用したアルカリ現像によるポジ型の画像形成が可能となる。

【合成と性質】

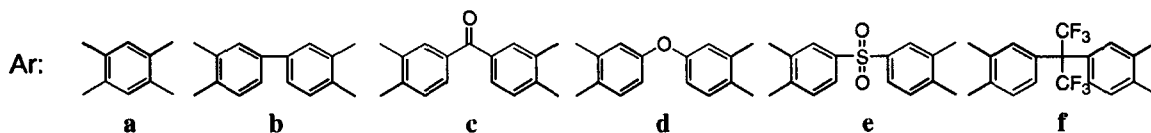
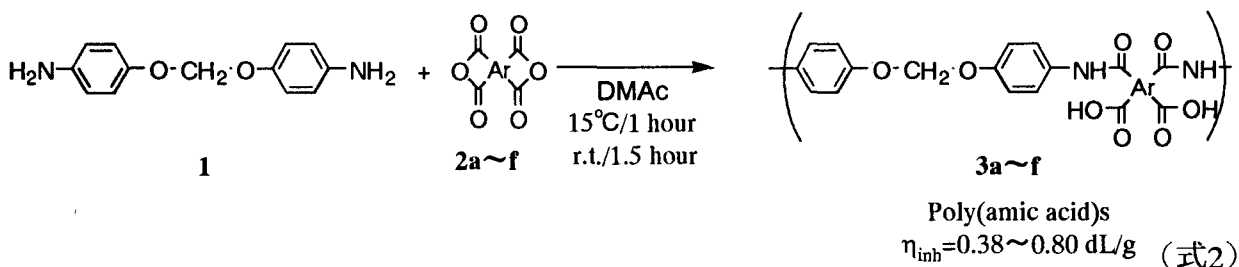
まずアセタール構造を有するモノマーとしてビス(4-アミノフェノキシ)メタン**1**を合成した。合成法は

-

ニトロフェノールと塩化メチレンから合成したジニトロ化合物を還元することでを行い、高収率で得ることが出来た(式1)。構造確認は¹H NMR、IRで行った。



また、得られたジアミン**1**とテトラカルボン酸二無水物**2a~2f**をDMAc中、窒素雰囲気下で反応させることにより得た固有粘度0.38~0.80dL/gのポリアミド酸**3a~3f**をガラス基板の上にキャストを行った後、100°C1時間、200°C1時間、300°C1時間の加熱処理を行いポリイミド**4a~4f**を得た(式2、3)。得られたポリイミドの構造はIRスペクトルで確認した。



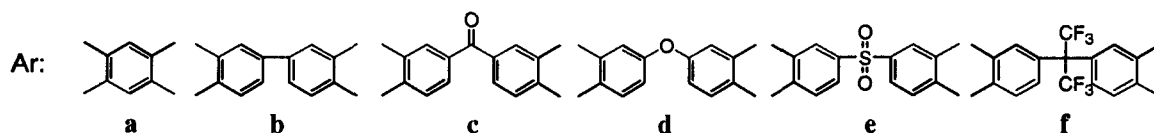
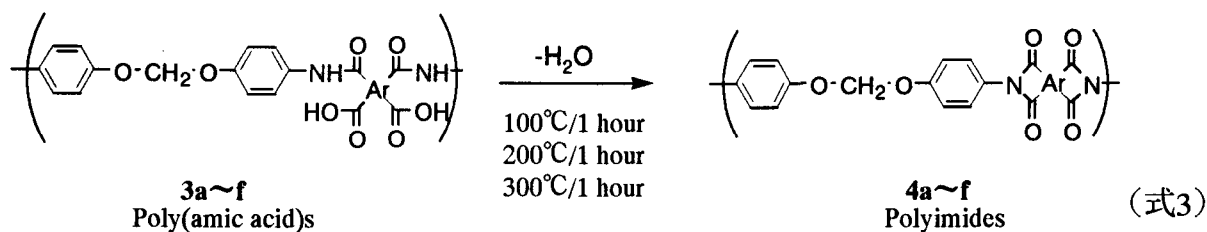


Table 1 Thermal Properties of Polyimides

Polyimide	Anhydride	T _g (°C) ^{a)}	T ₀ (°C) ^{b)}		T ₁₀ (°C) ^{b)}	
			in air	in N ₂	in air	in N ₂
4a	PMDA	---	375	400	470	465
4b	BPDA	---	355	425	445	465
4c	BTDA	240	370	375	480	465
4d	ODPA	210	360	395	445	450
4e	DSDA	250	360	380	430	440
4f	6FDA	230	375	385	495	450

a): Determined by DSC at heating rate 20°C/min.

b): Determined by TGA at heating rate 10°C/min.

得られたポリイミド**4a~4f**に対して熱分析を行ったところ、DSC測定によりガラス転移温度は210~250°C、TG/DTA測定により10%熱重量減少温度は窒素中で440~465°C、空気中で430~495°Cであった(Table 1)。

機械強度測定を行ったところ、同様の方法で合成したカプトン型ポリイミドに比べ破断歪みは低い値となったが、引張弾性率は1.6~3.5GPaで、カプトン型に劣らぬ値を示した(Table 2)。

また、溶解性評価を行ったところ、多くのポリイミドは有機溶媒に難溶であったが、6FDAからなる**4f**では、DMAc、NMP、THFなどの有機溶媒に可溶であり優れた溶解性を示した(Table 3)。

Table 2 Mechanical Properties of Polyimides

Polyimide	Anhydride	Tensile Modulus (GPa)	Elongation at Break (%)	Tensile Strength (MPa)
4a	PMDA	2.3	5.3	72
4b	BPDA	1.6	1.8	24
4c	BTDA	3.5	3.9	92
4d^{a)}	ODPA	2.2	5.2	72
4e	DSDA	2.0	9.1	83
4f	6FDA	1.7	4.8	59

Kapton (PMDA+ODA)
a) partially crystallized

Table 3 Solubility of Polyimides

Polyimide	Anhydride	DMAc	DMF	NMP	DMSO	THF	CHCl ₃	<i>m</i> -Cresol
4a	PMDA	-	-	-	-	-	-	-
4b	BPDA	-	-	-	-	-	-	-
4c	BTDA	-	-	-	-	-	-	-
4d	ODPA	-	-	-	-	-	-	-
4e	DSDA	-	-	-	-	-	-	-
4f	6FDA	+	++	+	+	+	++	+

++ : soluble at room temperature; + : soluble at heating; - : insoluble

【感光性ポリイミドへの応用】

高い溶解性を有するポリイミド**4f**を光酸発生剤と併用することで感光性ポリイミドとして応用した。まず、ポリイミドの光透過性を調べるために、UV-visスペクトルを測定した。g線(436nm)、i線(365nm)に対する透過率はそれぞれ100%、65%であり、ポリイミド**4f**は優れた光透過性を示した(Fig.1)。

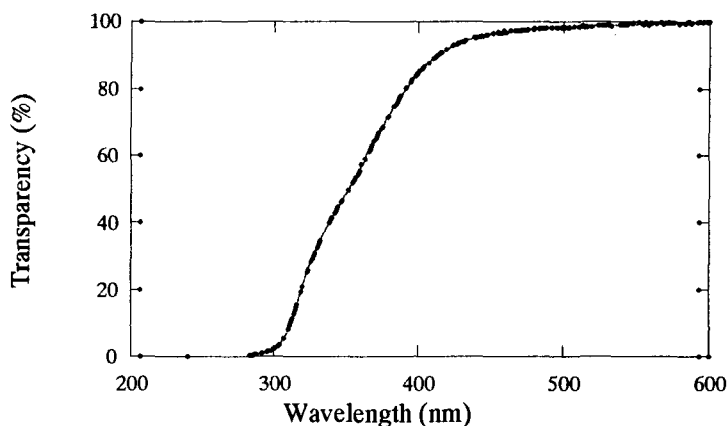
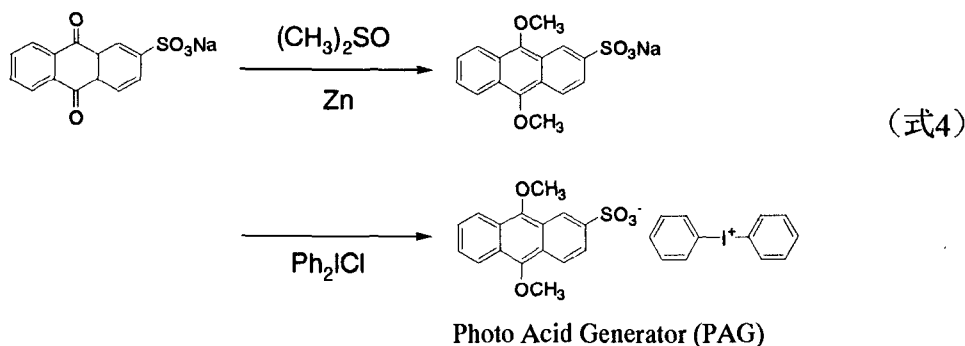


Fig. 1 UV-vis spectrum of Polyimide 4f.

※ The 1 μm PI films on quartz glass

今回併用する光酸発生剤として、ジフェニルヨードニウム-9,10-ジメトキシアントラセン-2-スルホネート(DIAS)を合成して用いた(式4)。構造は¹H NMR、¹³C NMRで確認した。



ポリイミド**4f**と30 wt%のDIASをキャストし、g線フィルターを介して超高圧水銀灯にて露光したときの量に対するUVスペクトルを測定した。光酸発生剤に由来するピークが露光量が増えるにつれて減少し、150 mJ/cm²の露光で完全に消失することから、露光による反応の進行を確認した(Fig. 2)。

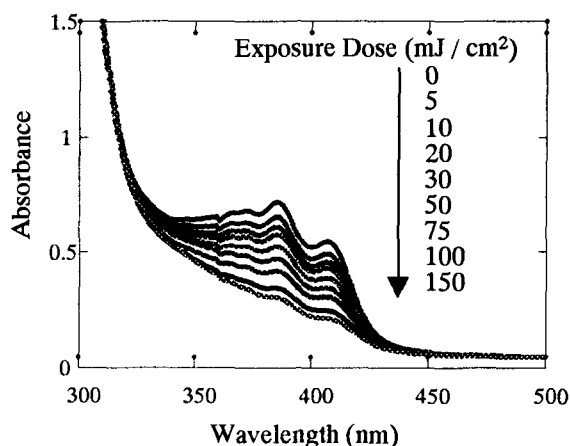


Fig. 2 UV spectra of Polyimide 4f containing 30wt% of PAG.

※ The 1 μm PI films were exposed at 436nm wavelength to the filtered super high-pressure mercury lamp.

また、30 wt%の光酸発生剤を加えたポリイミドフィルムに対し、露光を行った後にアルカリ水溶液で現像を行って残存膜厚を測定し、露光量に対し最初の膜厚を1として規格化して、感度曲線を求めた。これにより残存膜厚が0となる感度は150 mJ/cm²であった (Fig. 3)。

また、30 wt%の光酸発生剤を加えたポリイミドフィルムに対し、露光を行った後にアルカリ水溶液で現像を行ったものの電子顕微鏡写真から、ラインアンドスペースのパターニングが形成できることを確認できた (Fig. 4)。

現像後に永久膜として残るため、不純物となる光酸発生剤の除去を行わなければならない。そこで、加熱処理を行い、不純物の除去を行った。現像後との熱分解曲線では光酸発生剤など不純物に由来する重量減少が見られるが、一方、350°Cで30分加熱処理したものでは、ポリイミド本来のものと同様の熱分解曲線を描き、加熱処理により元のポリイミドのみの状態に戻せることを確認した (Fig. 5)。

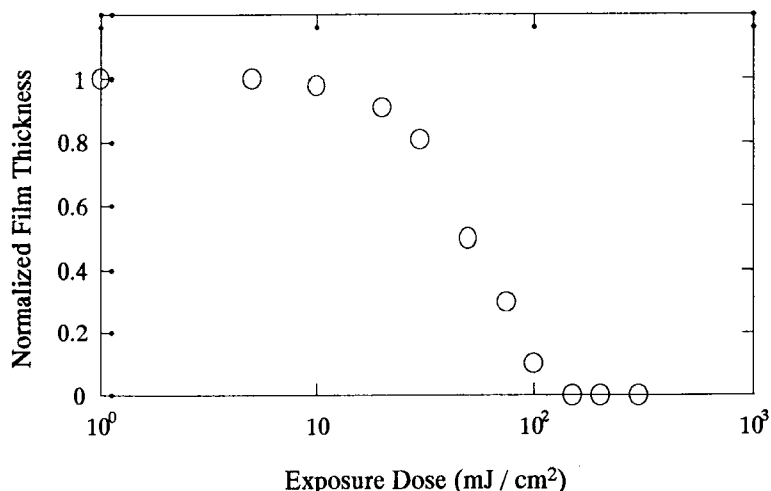


Fig. 3 Photosensitivity curve for the film of Polyimide 4f containing 30 wt% of PAG.

※ The 2 μm PI films containing 30 wt% of PAG on silicone wafer were exposed at 436 nm wavelength to the filtered super high-pressure mercury lamp, post baked at 140°C for 30 min., developed with 5 % tetramethylammonium hydroxide aqueous solution at 45°C.

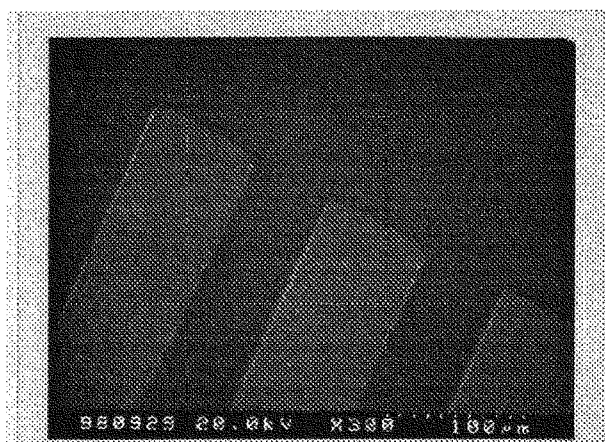


Fig. 4 Scanning Electron Micrograph of line and space patterns for Polyimide 4f containing 30 wt% of PAG.

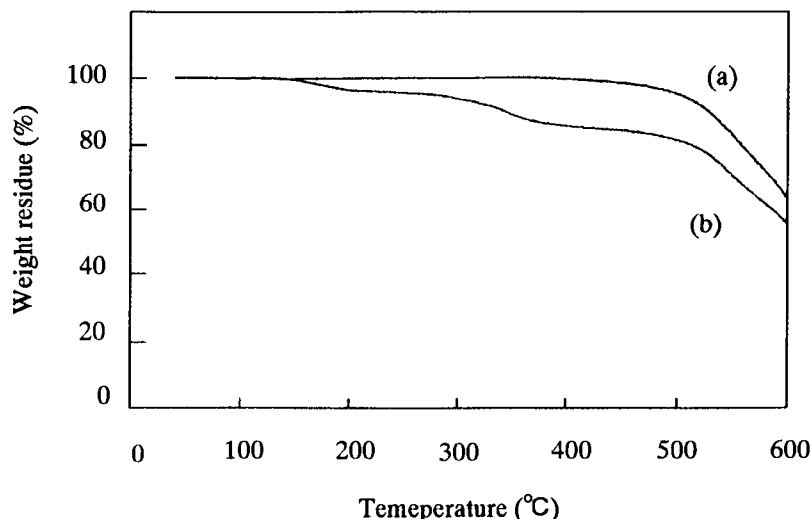


Fig. 5 TGA curves of Polyimide 4f containing 30 wt% of PAG; (a) after curing at 350°C for 30 min.; (b) after development.