

光酸化誘起重縮合機構による新規感光性ポリイミド

理化学研究所 ○田島右副・竹内江津・重光靖郎・武内一夫

〔要旨〕 光酸化誘起重縮合機構をポリイミド樹脂に適応し、側鎖にフラン環を含有するポリイミド樹脂とフラーレン C₆₀ を増感剤として組み合わせた新しい感光性ポリイミド樹脂を得た。この樹脂はフォトリソグラフィにより良好なパターンが得られたが、感度は樹脂構造により変化し、それはポリイミドから励起三重項 C₆₀ への電子移動に起因することが示唆された。さらに、熱重量分析(TGA)よりこの樹脂系は 300°C以下で分解・昇華する成分を含まず、高い耐熱性を有することが確認された。

〔緒言〕

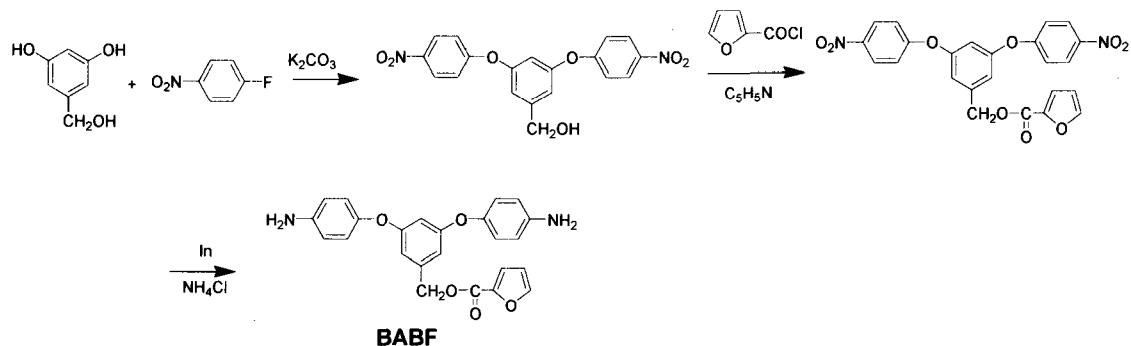
近年電子機器の軽薄短小化や高機能化が進み、これに伴い半導体素子の小型化、高集積化が急速に進行している。そのために、たとえば半導体チップ上のパッシベーション膜や層間絶縁膜、Chip Scale Package(CSP)等の半導体パッケージインターポーザーとして、高い耐熱性と加工性を有する有機材料が要求されている。これらの材料はチップ接合や実装時に 200~300°Cの高熱に曝され、配線の接合部や絶縁層の層間で導通を取るための微細な孔加工を行うため、基材にダメージを与えない程度の穏和な低温での加工性と 300°C以上の耐熱性の両立が必要である。

これらの用途のために、様々な感光性ポリイミドの研究が盛んに行われている。例えば、ポリイミドあるいはその前駆体であるポリアミド酸にアクリロイル基等を導入し、その光架橋によって発現する現像液に対する溶解度差を利用してパターン加工を行う。ところが、ポリイミドに導入されたこれらの感光基や増感剤は耐熱性が低く、そのままでは樹脂全体の耐熱性が損なわれてしまうため、光加工後に高温でそれらの分解除去が必要になる。そのため、従来の感光性ポリイミドは通常のポリイミド樹脂に比べてもさらに高い温度での加工が必要で、その用途が制限される。

これまでに我々は、酸素存在下でフラーレンなどの増感剤を光励起した際に発生する一重項酸素で樹脂の側鎖に導入したフラン基を酸化し、架橋(樹脂硬化)を誘発させる新しいネガ型感光性樹脂(光酸化誘起重縮合: Photo-oxidation induced polycondensation resin: POP 樹脂)機構を見出した。この POP 樹脂は、従来の光ラジカル重合型の感光性樹脂と異なり大気中の酸素による重合阻害を起こさないなどの特徴を有するが、さらに、重縮合型の架橋構造により光硬化後の化学的安定性に優れることが予想される。また、増感剤であるフラーレンの熱的安定性も極めて高いため、この POP 機構をポリイミドと組み合わせることにより高温アニール処理が不要な耐熱性感光性樹脂が得られることが期待できる。一方、POP 機構による活性種(三重項 C₆₀:³C₆₀^{*})の消光挙動は、特に窒素原子を有するポリイミドのような樹脂系では骨格樹脂の化学構造により変化すると考えられる。そこで、本研究では、種々の構造のフラン環含有ポリイミド樹脂を合成し、それらの樹脂溶液中での³C₆₀^{*}の寿命を測定することにより樹脂の化学構造が POP 機構に与える影響について調査し、フォトリソグラフィ評価の結果と比較した。さらに、加工後の樹脂の耐熱性についても調査した。

〔実験〕

ポリイミドの合成: フラン環含有ジアミンとして、3,5-bis(4-aminophenoxy) benzyl 2-furoate (BABF) および 3,5-bis-(4-amino-2-furoiloxymethoxy)benzene (DFDA) を、それぞれ対応するジニトロ化合物の還元することで合成した(Scheme 1)。還元剤とし



Scheme 1

てインジウムを使用することにより、側鎖のフラン環の脱離を起さず、良好な収率で目的のジアミンを得ることができた。BABF または DFDA の γ -ブチロラクトン溶液に 4,4'-(hexa-fluoroisopropylidene)diphthalic anhydride (6FDA) を加え、室温中 6 時間攪拌して、ポリアミド酸を合成した。次に、pyridine と無水酢酸を用いた脱水閉環反応を 120°C、72 時間の条件で行い、イミド化後、水/メタノール中に再沈殿することによりポリイミドを得た。得られたポリイミドの平均分子量はゲル浸透クロマトグラフィー(ウォーターズ社製アライアンス 2660 型、カラム：昭和電工社製 KF-80M+東ソー社製 TSKGEL G2000H_{HL}、流動相：テトラヒドロフラン)により、ポリスチレン換算値で得た。

励起三重項 C₆₀ の寿命測定： ポリイミド/アミド酸の ³C₆₀* の消光時間をフラッシュフォトリシス法により測定した。ポリイミドあるいはポリアミド酸の溶液に Nd-YAG レーザーの二倍波(532 nm)を照射し、消光挙動を Xe パルス光をプローブに光電子増倍管(浜松フォトニクス社製 R758)で観察した。

フォトリソグラフィ評価： これらのフラン環含有ポリイミドとフラーレン C₆₀(ポリイミドの 0.7 重量%) を 1,1,2,2-テトラクロロエタン(TCE)に溶解したものを、ガラス基板上にスピナーを使用して塗布し、ホットプレート上で 1 分/100°C で乾燥させることで膜厚約 1.5 μ m の樹脂塗膜を得た。この塗膜表面にフォトマスクを介し高圧水銀ランプで露光、熱風乾燥器中で 20 分露光後加熱 (PEB)を行った後、現像液(N,N-Dimethylacetamide/Ethyl Acetate, 85/15 v/v)に浸漬することによって行った。現像前後の膜厚は、触針式表面粗さ計(KLA-テンコール社製アルファステップ 500)を使用して測定した。

耐熱性評価： 上記の方法で得られたフラン環含有ポリイミド/フラーレン混合樹脂の塗膜を真空下 150°C で 1 時間乾燥後、基板より剥離し、熱重量分析(TGA, TA インストルメント社製 TGA2950 型、窒素雰囲気下、昇温速度 10°C/分)により熱重量減少率を測定した。

【 結果と考察 】

【 ポリイミド樹脂の合成 】 ポリイミドを POP 樹脂のベースポリマーとするため、ジアミンに BABF または DADF、テトラカルボン酸無水物として 6FDA を用いて重付加反応によりポリアミド酸を合成し、ピリジンと無水酢酸を用いた化学イミド化によって、それぞれ対応する 2 種類のフラン環含有ポリイミドを合成した。水/メタノール中での凝固再沈殿による精製で、それぞれのポリアミド酸及びポリイミドは白または灰色の固体として得られた。GPC による数平均分子量は BABF/6FDA 系ポリイミドで 13600、DFDA/

Table Rate constant for the decay of the triplet C₆₀ (k_q) and Ionization Potential of various polymers.

Polymer Structure	Formula	k _q ($\times 10^5 \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	Ionization Potential(eV)*
BABF / 6FDA	Polyamic Acid	47.9	8.42
BABF / 6FDA	Polyimide	27.5	8.89
DFDA / 6FDA	Polyimide	10.3	9.01

*calculated by PM3 method of model compounds.

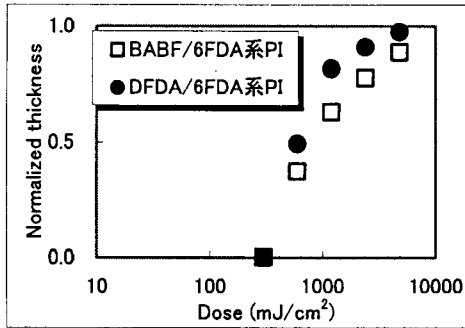


Figure. 1 Exposure characteristic curve for the system of furan substituted polyimide and fullerene.

フォトリス法によって測定した。Table に、測定結果より得た各ポリマー中での ${}^3\text{C}_{60}^*$ の消光速度定数 (k_q) と各ポリマーの化学構造に基づいて半経験的分子軌道計算(PM3 法)より求めたイオン化ポテンシャル (IP) を示した。 k_q を同じモノマー系(BABF/6FDA)で比較すると、ポリアミド酸よりもポリイミドの方が明らかに大きい。また、ポリイミドは、構成するジアミンモノマー成分によって k_q が異なり、BABF/6FDA 系より DFDA/6FDA 系の方が、小さくなることが明らかになった。また、 k_q に関するこれらの傾向が、各ポリマーの IP 計算値と一致したことから、 ${}^3\text{C}_{60}^*$ が消光される主要因は、ポリマーから ${}^3\text{C}_{60}^*$ への電子移動であることが示唆された。これらの結果は、IP の低いポリマー中では、 ${}^3\text{C}_{60}^*$ による酸素増感効率が減少し、光酸化誘起重縮合反応が阻害される可能性を示している。

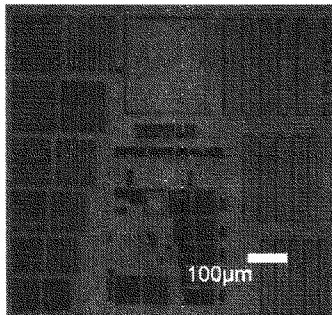
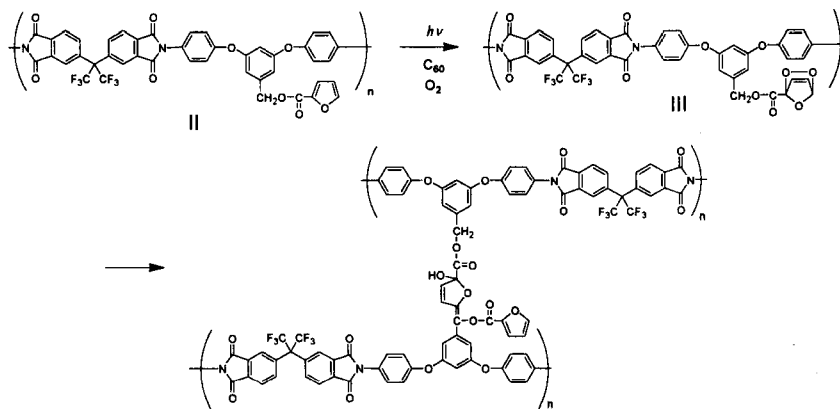


Figure. 2 Photograph of the pattern of POP Polyimide(6FDA/BABF, Film Thickness: 1.5 μm).



Scheme 2

6FDA 系ポリイミドで 31400 (ポリスチレン換算)であった。これらの樹脂は γ -ブチロラクトン、TCE、*N*-メチル-2-ピロリドン、*N,N*-ジメチルアセトアミドに可溶であった。

[ポリマー溶液中での励起三重項 C_{60} の消光] 励起三重項状態のフラレーン (${}^3\text{C}_{60}^*$) は基底状態に比べ、電子受容性が高まることが知られている。一方、ポリイミドのように骨格に窒素含有結合を有する高分子は、一般的にイオン化ポテンシャルが低く、電子供与性の物質である²⁾。そこで、今回合成したポリイミド及びポリアミド酸の γ -ブチロラクトン溶液中で ${}^3\text{C}_{60}^*$ の寿命をフラッシュ

[フトリソグラフィ評価] BABF/6FDA 系及び DFDA/6FDA 系のフラン環含有ポリイミド溶液に、増感剤としてフラレーン C_{60} を 0.1wt% 添加して 2 種類の POP ポリイミド樹脂を調製し、ネガ型フォトマスクと高圧水銀ランプを使ったフトリソグラフィ法によるパターン形成能評価を行った。Figure 1 に各樹脂に対する露光量と現像後残膜率の関係を示した。明らかに、同一露光量では DFDA/6FDA 系ポリイミドの残膜率が向上し、BFBA/6FDA 系より感度が幾分向上した。つまり、 ${}^3\text{C}_{60}^*$ の消光実験から得られる k_q が大きいポリマーは、感光性樹脂としての感度が低下したことになる。しかしながら、いずれのポリマーを用いた場合も良好なパターン (Figure 2) が形成されており、 k_q 値の差ほど感度が変化していないことから、ポリマーからの電子移動が ${}^3\text{C}_{60}^*$ の一重項酸素発生能に与える影響は小さい。その理由として、フィルム中ではポリマー分子の

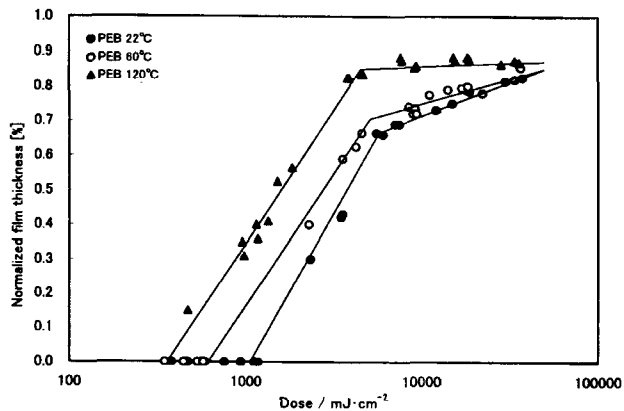


Figure 3. Exposure characteristic curve for the system of furan substituted polyimide/C₆₀ with PEB for 20 min. at various temperatures.

反応が高い活性化エネルギーを伴うため、PEBによって硬化速度が高まるものと思われる。

【ポリイミドの耐熱性評価】 BABF/6FDA系POP樹脂の塗膜を最高150°Cで乾燥した後基板より剥離することにより得た柔軟な樹脂フィルムの露光前熱重量減少挙動をTGAにより測定した。得られたTGA曲線を従来のアクリレート型の感光性ポリイミドのTGA曲線²⁾と併せてFigure 4に示す。従来のアクリレート型の感光性ポリイミドは、200°C前後より重量減少が始まっている。これは従来の感光性ポリイミドが含有する熱安定性の低い感光基及び増感剤の熱分解による重量減少に起因する。一方、POPポリイミド樹脂では、感光基であるフランエステル基は熱安定性が高く、増感剤として用いたフラーレンも極めて高い耐熱性を有するため、重量減少開始温度は300°C以上に及んだ。さらに、POP樹脂の光架橋構造がScheme 2に示されるような共役複素環構造をとるため、露光後に熱安定性が低下することもない。

【結論】

側鎖にフラン環を含有するポリイミドとフラーレンC₆₀を増感剤として組み合わせることで、光酸化誘起重縮合(POP)機構に基づく、新しい感光性ポリイミド樹脂を得た。ポリイミド/フラーレン間の電子移動に基づく光化学的相互作用を調査し、POP機構に与える影響を考察した。また、TGAを用いた熱重量分析によって、従来型感光性ポリイミドとの耐熱性に関する比較を行い、POPポリイミド樹脂の優位性を示した。

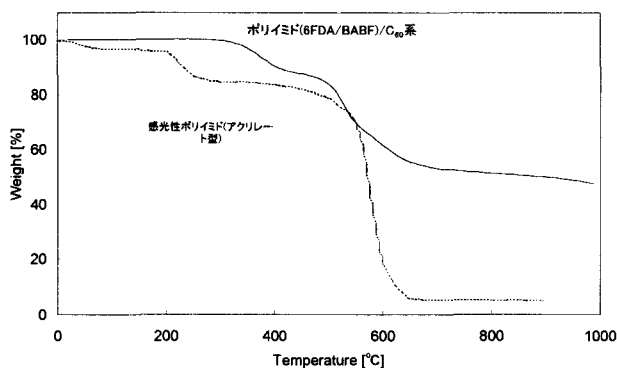


Figure 4. Thermogravimetric curve of furan substituted polyimide/C₆₀ system and conventional photosensitive polyimide. Heating rate = 10°C/min. in nitrogen.

摂動に比べて酸素分子の拡散速度が十分に大きい為、電子移動消光より酸素増感反応が優位に進行したと考えられる。

フォトリソグラフィ工程中の露光後加熱(PEB)の影響についても調査した。PEB条件を変化させた際のBABF/6FDA系POP樹脂の感度特性曲線をFigure 3に示す。Figure 3より、最高100°CのPEBによって同一露光量での残膜率が高

まることが確認された。この脱水縮合反応は、Scheme 2に示される形で進行すると考えられるが²⁾、この

参考文献

- 1) Tajima, Y, Tezuka, Y, Ishii, T., and Takeuchi, K., *Polym. J.*, 1997, 29, 1016.
- 2) Tajima, Y.; Arai, H.; Tezuka, Y.; Ishii T.; Takeuchi, K. *Fullerene Sci. Technol.* 1997, 5, 1531.
- 3) Berrada, M.; Carriere, F.; Coutin, B.; Monjol, P.; Sekiguchi, H.; Mercier, R. *Chem. Mater.*, 1996, 8, 1029.