

イオン結合型ネガ型感光性ポリイミドの開発

横浜国立大学大学院 工学研究科 福島誉史・大山俊幸・友井正男
Tel/Fax +81-45-339-3960, E-mail mtomoi@ynu.ac.jp

Abstract: Soluble polyimides having pendant carboxyl groups were prepared by a direct one-pot polycondensation of various acid dianhydrides and 3,5-diaminobenzoic acid as a key diamine monomer in the presence of γ -valerolactone/pyridine catalyst using 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP)/toluene mixture as the solvent at 180°C. The pendant carboxyl groups were blocked with photopolymerizable (meth)acrylamides, *N*-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamide (DMPAA) and *N*-[3-(dimethylamino)propyl]methacrylamide (DMPMA), through ionic bonding. The ionic-bonded photosensitive polyimide (PSPI) films containing photosensitizer Michler's ketone and ethylene glycol dimethacrylate as an external multifunctional cross-linker gave negative behavior by near-UV irradiation followed by development with 10% *aq.* NaOH at 25°C. The SEM photograph of the resultant images showed fine patterns with $\sim 15\mu\text{m}$ in thickness. The sensitivity of PSPIs with DMPAA or DMPMA was higher than that of PSPIs with (meth)acrylate esters such as 2-(dimethylamino)ethyl acrylate (DMAEA), 3-(dimethylamino)propyl acrylate (DMAPA), 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate (DMAMA), and 2-(diethylamino)ethyl methacrylate (DEAMA).

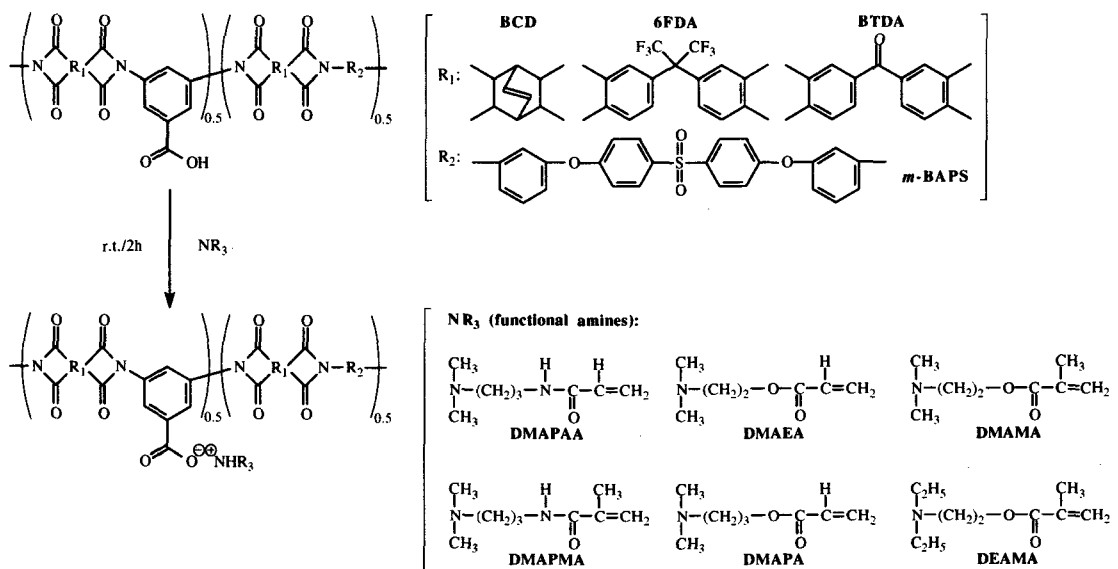
1. 緒言

感光性ポリイミド(PSPI)は、フォトリソグラフィーを利用した湿式プロセスにより容易に微細パターンを形成できる耐熱性高分子材料であり、LSI に代表される半導体の層間絶縁膜などに広く用いられている。一方、高い透明性を有する PSPI に対する要求が高くなり、液晶や有機 EL ディスプレイのカラーフィルターに使用される着色感光層(樹脂ブラックマトリックス)などにもその応用が期待されている。現在実用化されている主な PSPI は、エステル結合型あるいはイオン結合型のネガ型 PSPI 前駆体であり、有機現像によりパターンニングを行う。最終的にこれらは耐熱性、機械的特性に優れたポリイミドへ変換できる反面、極めて高い高温でキュアする必要があり、加熱条件等の不安定要素も多く、また、その温度によって用途が制限されている。

我々は、ワンポットポリ縮合により合成した溶剤可溶性のペンダントカルボキシル基含有ポリイミドにイオン結合を介して(メタ)アクリルアミド構造を導入し、これに増感剤、架橋剤を混合した三成分系イオン結合型ネガ型 PSPI を開発した。¹⁾ 本研究では、これらの PSPI を用いて感光特性を評価し、数十 μm 程度のパターン形成を行う。

2. 実験

既報に従い、種々の酸ジ無水物(BCD、6FDA、BTDA)、ジアミンとして 3,5-ジアミノ安息香酸(DABz)を使用し、 γ -バレロラクトン/ピリジン触媒存在下、NMP/トルエン溶媒中でポリ縮合することによってペンダントカルボキシル基含有ポリイミドを合成した。^{2,3)} これに光重合性アミンである *N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド(DMPAA、興人社製)、あるいは *N*-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]メタクリルアミド(DMPMA、Röhm 社製)を添加して室温で 2h 攪拌し([DMPAA]/[COOH]=2)、さらに増感剤ミヒラーケトン(MK、10wt%)、多官能性架橋剤エチレングリコールジメタクリレート(EGDMA、[EGDMA]/[COOH]=1)を混合してイオン結合型ネガ型 PSPI を調製した(Scheme1)。これをスピコート法で製膜し、超高圧水銀灯を用いて光照射(8,000 mJ/cm^2 / *i* 線換算)した後、10%NaOH 水溶液(25°C)でディップ現像して得られた微細パターンを SEM で観察した。また、光重合性アミンとしてアクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAEA)、アクリル酸 3-(ジメチルアミノ)プロピル(DMAPA)、メタクリル酸 2-(ジメチルアミノ)エチル(DMAMA)、メタクリル酸 2-(ジエチルアミノ)エチル(DEAMA)を使用して光架橋性および現像性、得られた像の形状を比較した。



Scheme 1. Preparation of polyimides having pendant (meth)acrylamide groups or (meth)acrylate esters.

Table 1. Preparation and characterization of polyimides having pendant carboxyl groups I-IV.^a

Pls	Dianhydrides	Reaction time (h)	Yield (%)	MW/COOH ^b (g/mol)	M_n^c	M_w^c	M_w/M_n^c	Imidization ratio ^d (%)	T_g^e (°C)	T_{d5}^f (°C)	Transmittance ^g @ 365 nm (%)
I	BCD	3.0	96	1009	10,300	23,700	2.3	100	236	407	81
II	6FDA	2.0	85	1401	9,700	17,500	1.8	93	270	462	52
III	BCD/BTDA 1/1 (molar ratio)	2.0	90	1083	11,400	41,000	3.6	93	258	426	15
IV	BTDA	1.5	96	1157	8,100	30,800	3.8	97	265	457	2

^a Polyimides were prepared from DABz/mBAPS 1/1(molar ratio) as diamines.

^b Molecular weight of repeating unit containing one equivalent COOH group; calculated values based on feed ratio.

^c By GPC using UV detector (based on polystyrene, solvent: DMF).

^d By ¹H-NMR in DMSO-*d*₆.

^e By DSC at a heating rate of 10°C/min under N₂.

^f By TGA at a heating rate of 10°C/min under N₂.

^g By UV-Vis spectrophotometer (film thickness: ~10μm).

3. 結果と考察

イミド化反応は容易に進行し、ペンダントカルボキシル基を有する可溶性ポリイミドを高収率で得た(Table I)。脂環式酸ジ無水物 BCD からなるポリイミドは最も透明性に優れ、*i*線での UV 透過率は 80%以上であった。ペンダントカルボキシル基に DMAPAA を反応させて四級化し、増感剤 MK、架橋剤 EGDMA を混合したネガ型 **PSPI** は、アルカリ水溶液を用いて現像可能であった。各 **PSPI** の感度曲線を Fig.1 に示す。感度 $D_{0.5}$ は酸ジ無水物の構造に強く依存し、BCD>6FDA>BTDA の順に低下した。この結果は UV 透過性の序列と相関していた(Table I)。初期膜厚 10-15μm の各感光性フィルムから得られたライン/スペース(L/S 50/50μm)パターンの SEM 写真を Fig.2 に示す。BCD 型 **PSPI** は鮮明な矩形状のパターンを形成したのに対して、BTDA 型 **PSPI** の架橋反応は不十分であり、マスク幅に比べて線幅が著しく細くなる様子が観察された。また、光重合性感光基の構造が感度 $D_{0.5}$ に与える影響を評価した(Fig.3)。アミノアルキル(メタ)アクリル酸エステルを使用した場合は、アミノアルキル(メタ)アクリルアミドを使用し

た場合に比べて著しく低下した。(メタ)アクリル酸エステルから得られたパターンのアスペクト比は小さく、大きく膜減りしていた(Fig.4)。一方、(メタ)アクリルアミド構造の導入により、アルカリ現像が可能な(現像時間約 60sec)、高感度($D_{0.5}$ 450mJ/cm²)、高コントラストのイオン結合型ネガ型 **PSPI** として利用できることが判明した。

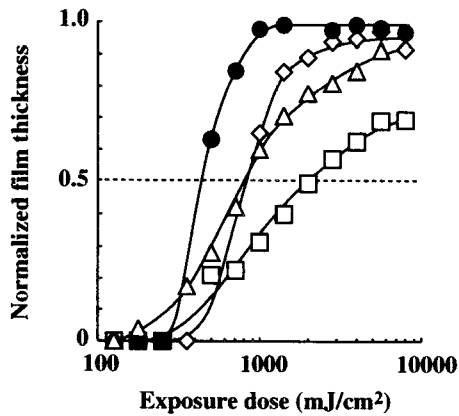


Fig.1 Sensitivity curves of ionic-bonded negative **PSPIs** with DMAPAA system:

- BCD-based; $D_{0.5}$ 450 mJ/cm²
- △ 6FDA-based; $D_{0.5}$ 800 mJ/cm²
- ◇ BCD/BTDA-based; $D_{0.5}$ 800 mJ/cm²
- BTDA-based. $D_{0.5}$ 2,000 mJ/cm²

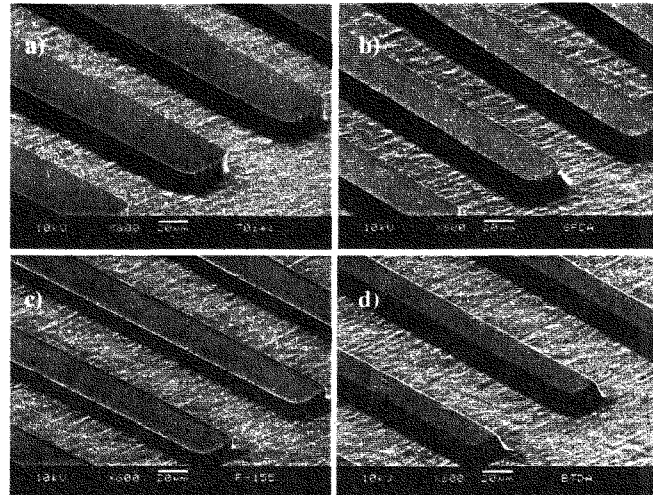


Fig.2 SEMs for L/S patterns of **PSPIs** with DMAPAA system: dependence of image on dianhydride structure;

- a) BCD-based; b) 6FDA-based;
- c) BCD/BTDA-based; d) BTDA-based.

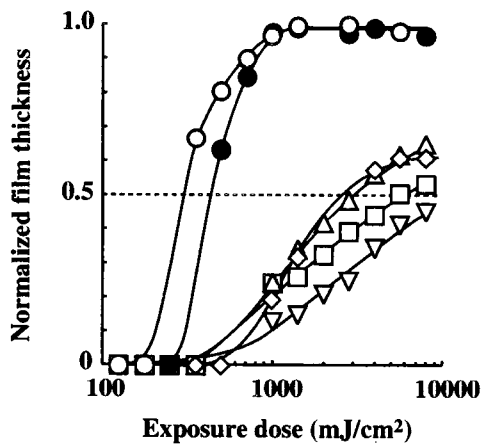


Fig.3 Sensitivity curves of BCD-based ionic-bonded negative **PSPIs**:

- DMAPMA; $D_{0.5}$ 300 mJ/cm²
- DMAPAA; $D_{0.5}$ 450 mJ/cm²
- ◇ DMAPA; $D_{0.5}$ 2,500 mJ/cm²
- △ DEAMA; $D_{0.5}$ 3,000 mJ/cm²
- DMAEA; $D_{0.5}$ 6,000 mJ/cm²
- ▽ DMAMA. $D_{0.5}$ 10,000 mJ/cm²

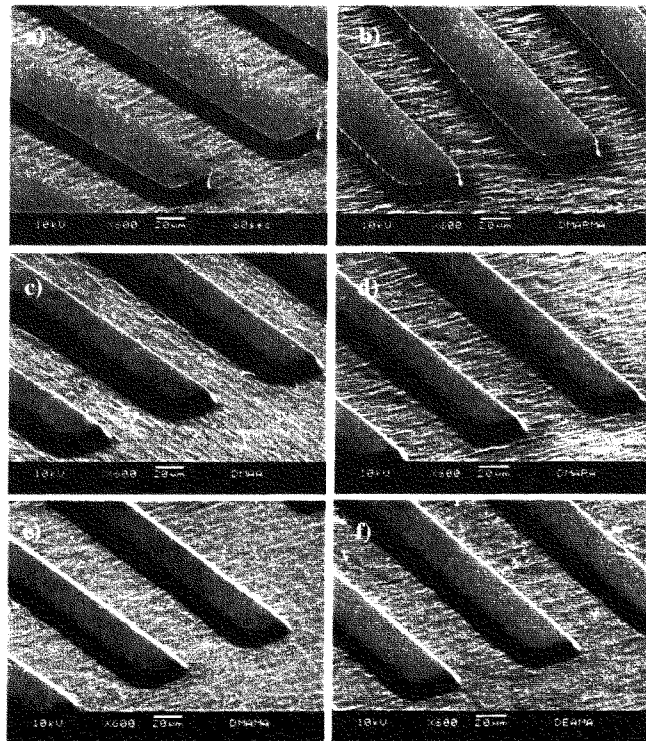


Fig.4 SEMs for L/S patterns of BCD-based **PSPIs**: dependence of image on pendant photosensitive groups; a) DMAPAA system; b) DMAPMA system; c) DMAEA system; d) DMAPA system; e) DMAMA system; f) DEAMA system.

10%NaOH 水溶液中に浸漬後の膜厚を測定することにより、アクリルアミド DMAPAA 系(初期膜厚 15.8 μm)およびアクリル酸エステル DMAPA 系(初期膜厚 14.0 μm)PSPI における露光部と未露光部の溶解速度を比較した(Fig.5)。未露光部では、DMAPA 系 PSPI の溶解速度に比べて DMAPAA 系 PSPI のそれは極めて高い。一方、露光部では、DMAPA 系 PSPI の溶解速度に比べて DMAPAA 系 PSPI のそれは高いが、未露光部で観測された結果と比較した場合、両者の溶解速度差は小さい。すなわち、(メタ)アクリルアミド系では未架橋部(未露光部)が速やかに溶解する間、架橋部(露光部)はほとんど溶解しないのに対して、(メタ)アクリル酸エステル系では、未架橋部(未露光部)が緩やかに溶解する間に架橋部(露光部)も溶解する。したがって、(メタ)アクリルアミドの適度な光硬化速度に加え高い親水性が鮮明な画像形成に強く影響していると言える。

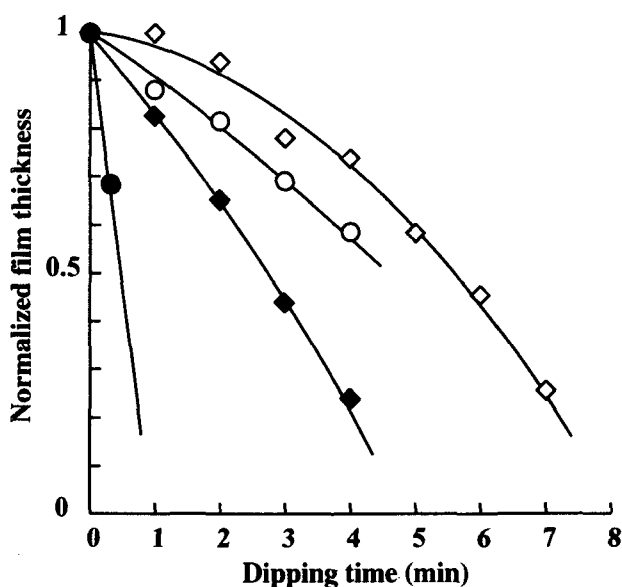


Fig.5. Dissolution behavior of irradiated/unirradiated BCD-based ionic-bonded PSPIs having pendant aminoalkyl acrylamide or acrylate ester:

- DMAPAA system unirradiated; ○ DMAPAA system irradiated;
- ◆ DMAPA system unirradiated; ◇ DMAPA system irradiated.

4. 結論

γ -バレロラクトン/ピリジン触媒存在下、ワンポットポリ縮合により、可溶性のペンダントカルボキシル基含有ポリイミドを合成した。さらにポリイミド中のペンダントカルボキシル基とアミノアルキル(メタ)アクリルアミド化合物 DMAPAA あるいは DMAPMA を反応させて中和し、増感剤 MK、架橋剤 EGDMA を混合することによってイオン結合型ネガ型 PSPI を合成した。DMAPAA 系 BCD 型 PSPI は、光照射後に 10%NaOH 水溶液で現像することにより良好なネガ型感光特性を示した(感度 $D_{0.5}$ 450mJ/cm²)。また、アミド基の高い親水性のため、(メタ)アクリル酸エステル系に比べて(メタ)アクリルアミド系の感度は著しく高い値を示した。DMAPMA 系 BCD 型 PSPI は最も高い感度($D_{0.5}$ 300mJ/cm²)、および解像度(L/S 20/20 μm 、膜厚約 15 μm)を示した。

5. 参考文献

- 1) T. Fukushima, T. Oyama, and M. Tomoi, *React. Funct. Polym.*, in preparation.
- 2) Y. Oie and H. Itatani, U.S. Patent 5,502,143 (1996).
- 3) T. Fukushima, K. Hosokawa, T. Oyama, T. Iijima, M. Tomoi, and H. Itatani, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **39**, 934 (2001).