

New Negative-type Photosensitive Alkaline-developable Semi-aromatic Polyimides with Low Dielectric Constants Based on Poly(amic acid) from Aromatic Diamine Containing Adamantyl Units and Alicyclic Dianhydrides, A Cross-linker, and A Photoacid Generator

(東工大院理工) 渡辺 康史、芝崎 祐二、安藤 慎治、上田 充

[要旨]

半脂環式ジアミンとして、アダマンチル基を有する 1,3-ビス(4-アミノフェノキシ)アダマンタンを合成し、脂環式テトラカルボン酸二無水物と重合を行うことにより半芳香族ポリアミ酸及びポリイミドを得た。ポリアミ酸と架橋剤、光酸発生剤の 3 成分系から新規感光性ポリイミドを開発した。ポリイミドの誘電率は屈折率から算出した値で 2.72-2.74 の低誘電性を示した。

[緒言] ポリイミドは優れた耐熱性、絶縁性、機械特性を有し、半導体素子表面の保護膜や高密度実装基板用絶縁膜として広く用いられている。近年、LSI は微細加工技術の進歩によって、高集積化、多機能化、高性能化の一途を辿っている。従って、高集積化に伴う配線内の信号遅延を防止するために、ここで用いられるポリイミドは低誘電性であることが必要である。本研究では、半芳香族ポリイミドがフィルム形成能を持ち、低誘電性であることに着目し、アダマンチル基のようなかさ高い置換基を有する芳香族ジアミンと脂環式テトラカルボン酸二無水物により低誘電性ポリアミ酸を合成し、それをマトリックスとしたネガ型感光性ポリイミドを開発することを目的とした。

[実験]

1. 試薬

1-メチル-2-ピロリジノン(NMP)、*N,N*-ジメチルアセトアミド(DMAc)は蒸留により常法に従い精製した。1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物(CBDA)(1a)、ビスクロ[2.2.2]-7-エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物(BCDA)(1b)は無水酢酸より再結晶を行い、減圧乾燥後用いた。ビスクロ[2.2.1]ヘプタン-2-メタン-カルボン酸-3,5,6-トリカルボン酸-2,3,5,6-二無水物(NDA)(1c)は無水酢酸とトルエンの混合溶液により洗浄後、そのまま使用した。

2-1. 1,3-ビス(4-ニトロフェノキシ)アダマンタンの合成(2)

ナス型フラスコに水素化ナトリウム 0.982 g (40.9 mmol)を入れ、そこに窒素雰囲気下で 1,3-アダマンタンジオール 3.13 g (18.6 mmol)を溶解させた DMAc 溶液 (30 ml)を滴下し、0 °C で 30 分間攪拌した。この溶液に 4-フルオロニトロベンゼン 5.61 g (40.9 mmol)を加えた後、室温に戻した。その後、この温度で 4 時間攪拌し、反応溶液を蒸留水に投げ 1 時間攪拌した。得られた粗生成物をアセトンにより再結晶し目的化合物を得た。収量 3.38 g (収率 44 %) : mp 145-147°C. Anal. Calcd for (C₂₂H₂₂N₂O₆) : C, 64.38; H, 5.40; N, 6.83; O, 23.39. Found: C, 64.30; H, 5.48; N, 6.85; O, 23.30.

2-2. 1,3-ビス(4-アミノフェキシ)アダマンタンの合成(3)

300 ml のナス型フラスコに 1,3-ビス(4-ニトロフェキシ)アダマンタン 6.68 g (16.3 mmol)、ヒドラジン-水和物 45ml、DMAc / エタノール (2 / 1) 150 ml、10 % Pd-C 0.180 g を入れ、16 時間還流を行った。その後、熱しろ過を行い、冷却後ろ液を蒸留水に投じ、1 時間攪拌した後、生成物をろ別、減圧乾燥を行った。得られた粗生成物を 1,4-ジオキサンから再結晶した(Scheme 1)。収量 3.61 g (収率 76 %) : mp 184-186°C. Anal. Calcd for (C₂₂H₂₆N₂O₂) : C, 75.40; H, 7.48; N, 7.99; O, 9.13. Found: C, 74.67; H, 7.55; N, 7.93; O, 9.97.

3. ポリアミ酸の合成

20ml フラスコに窒素雰囲気下 1,3-ビス(4-アミノフェキシ)アダマンタン 0.403 g (1.15 mmol)、NMP (2.72 ml) を入れ、ジアミンを溶解させた後、NDA 0.288 g (1.15 mmol) を加え、室温で 7 時間、65°C で 23 時間攪拌した (Scheme 2)。重合溶液を蒸留水 / メタノール (1 / 1) の混合溶媒 100 ml に投じ、1 時間攪拌後、ポリマーをろ別、減圧乾燥した。構造確認は IR スペクトルで行った。

4. 半芳香族ポリアミドの合成

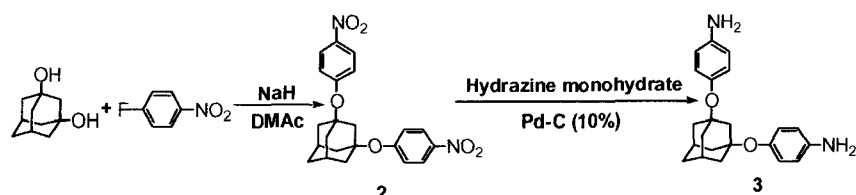
ポリアミドフィルムはポリアミ酸溶液を石英板上にスピンキャストし、このフィルムを窒素気流下、70°C で 2 時間、160°C で 1 時間、250°C で 0.5 時間、300°C で 1 時間熱処理することにより作成した。構造確認は IR スペクトルで行った。

5. 感光性評価

ポリアミ酸(4c)と架橋剤 4,4-メチレンビス[2,6-ビス(ヒドロキシメチル)]フェノール(MBHP)、光酸発生剤 5-プロピルスルフォニルオキシイミノ-5*H*-チオフェン-2-イリデン-2-(メチルフェニル)アセトニトリル(PTMA)から感光液を調整し(Scheme 3)、感光性評価を行った。

[結果と考察]

アダマンチル基を有する半脂環式ジアミンを 1,3-アダマンタンジオールから合成した(Scheme 1)。



モノマーとしてアダマンチル基を有する半芳香族ジアミン **3** と脂環式テトラカルボン酸二無水物を用い重合を行った(Scheme 2)。重合結果を Table 1 に示した。

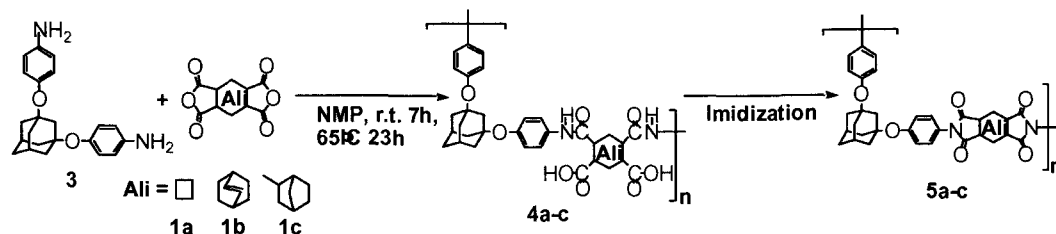


Table 1. Synthesis of Poly(amic acid)^a

Dianhydride	Solvent	Polymer	Yield (%)	Inherent Viscosity (dL / g) ^b
1a	NMP	4a	>99	0.62
1b	NMP	4b	>99	0.24
1c	NMP	4c	>99	0.33

^a) Polymerization was carried out with 1.0 mmol of each monomer in solvent at room temperature for 7 h then 80 °C for 23 h under nitrogen. ^b) Measured at a concentration of 0.5 g / dL in NMP at 30 °C.

Table 1 から、得られたポリアミ酸の固有粘度は 0.24-0.62 dL/g であり比較的高分子量体であることがわかった。また、得られたポリアミ酸の TGA 測定結果を Table 2 に示した。

Table 2. Thermal Properties of Polyimides

Polyimide	T_5 (°C) ^a	T_{d5} (°C) ^b
5a	320	390
5b	380	410
5c	340	380

^aStarting temperature of decomposition. ^b Temperature at 5% weight loss.

この結果から、ポリイミドの分解開始温度で 320-380°C、5%重量減少温度は 380-410°C であった。次に、ポリイミドフィルムの屈折率を測定し、この値から誘電率を算出した。結果を Table 3 に示した。

Table 3. Refractive Indices and Birefringence of Polyimides Films

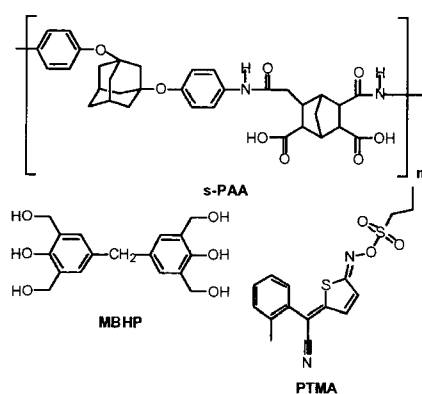
Polyimide	d (m) ^a	n_{TE} ^b	n_{TM} ^c	n_{AV} ^d	Δn ^e	ϵ^f
5a	7.1	1.5824	1.5716	1.5788	0.0108	2.74
5b	2.6	1.5759	1.5625	1.5714	0.0134	2.72

5c	3.9	1.5731	1.5703	1.5722	0.0028	2.72
----	-----	--------	--------	--------	--------	------

^a Film thickness. ^b In-plane refractive indices. ^c Out-of plane refractive indices. ^d Average refractive index; $n_{AV} = (2n_{TE} + n_{TM}) / 3$. ^e Birefringence; $\Delta n = n_{TE} - n_{TM}$. ^f Optically estimated dielectric constant; $\epsilon = 1.10 n_{AV}^2$.

ポリイミドフィルムの誘電率は、屈折率から算出し、2.72-2.74 の比較的低誘電性を示した。

ポリアミド酸(4c)と架橋剤 4,4-メチレンビス[2,6-ビス(ヒドロキシメチル)]フェノール(MBHP)、光酸発生剤 5-プロピルスルフォニルオキシイミノ-5H-チオフェン-2-イルイデン-2-(メチルフェニル)アセトニトリル(PTMA)から感光液を調整し(Scheme 3)、感光性評価を行った。その結果、感度とコントラストは、それぞれ 210mJ/cm²、12 と良好であった。また、最適条件を基にパターンニングを行い、線幅 15 ミクロン程度のネガ型パターンを得た。(Figure 1)。



Scheme 3

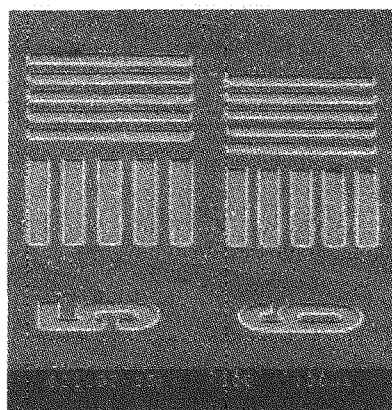


Figure 1. SEM image of negative-tone photosensitive polyimide (Film thickness 2.7

[結論]

脂環式骨格であるアダマンタンを有する半脂環式ジアミンを合成し、脂環式テトラカルボン酸二無水物と重合を行い、半芳香族ポリイミドを合成した。得られたポリイミドは、5%重量減少温度で約 400°C と高い耐熱性を有し、また、屈折率から算出した誘電率は 2.72-2.74 と低誘電性を示した。さらに、ポリアミド酸と架橋剤、光酸発生剤の 3 成分系からなる新規感光性ポリイミドは良好な感度とコントラストを示した。