

# ヒドロキシアミド基を含有するポジ型感光性ポリイミド (7) i-線透明性および熱安定性改善の方策

東邦大理 時田 康利、長谷川 匡俊

【緒言】現在、TFT 型液晶ディスプレイ(LCD)用ガラス基板代替透明プラスチック基板材料の研究開発が盛んに行われている。我々はこれまで、核水素化トリメイト酸(HTMA)とジオールから合成した様々な脂環式テトラカルボン酸二無水物が各種ジアミンと優れた重合反応性を示し、強靱で透明なポリイミド膜を与えることを報告してきた。しかしながら、HTMA から得られたポリエステルイミドでは多くの場合 T<sub>g</sub> が 250℃を超えず、物理的耐熱性については改善の余地があることが判明した。そこで本研究では、図1に示すような 2,3,5-ノルボルナントリカルボン酸(NTCA)から誘導される新規な脂環式テトラカルボン酸二無水物に着目した。NTCAはHTMAに対して架橋基が導入されたビスクロ環構造を有しているため、透明性や溶媒溶解性を犠牲にすることなく耐熱性(T<sub>g</sub>)の改善に有効であると期待される。

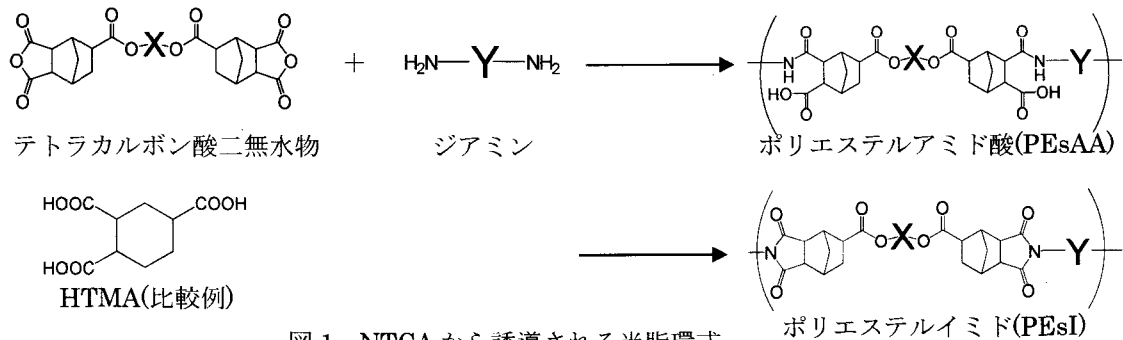


図1 NTCA から誘導される半脂環式  
ポリエステルイミドの合成経路

本研究では更に、NTCA から誘導されるポリイミドをポジ型感光性樹脂へ適応するアイデアに至った。近年、半導体チップを保護するバッファコート膜材料としてネガ型感光性ポリイミドやポジ型感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)が用いられている。バッファコート膜には耐熱性、i 線透明性の他に配線を通す微細な穴あけ加工を行うための光パターン形成能が要求される。環境への配慮から有機溶媒現像のネガ型よりもアルカリ現像可能なポジ型感光性が望まれている。本研究では上記の知見に基づき、光パターン形成に有利な高透明性を保持し、耐熱性(T<sub>g</sub>)の改善に有効である NTCA を用いて、ポリイミド前駆体(ポリアミド酸,PAA)のような重合の容易さと PBO 前駆体(ポリヒドロキシアミド,PHA)の微細パターン形成能を併せ持つ新規なヒドロキシアミド基含有ポリイミドを図2に示す経路で合成し、ポジ型パターン形成能を評価した。また、これを熱環化して得られるポリ(ベンゾオキサゾールイミド)の膜物性についても評価した。

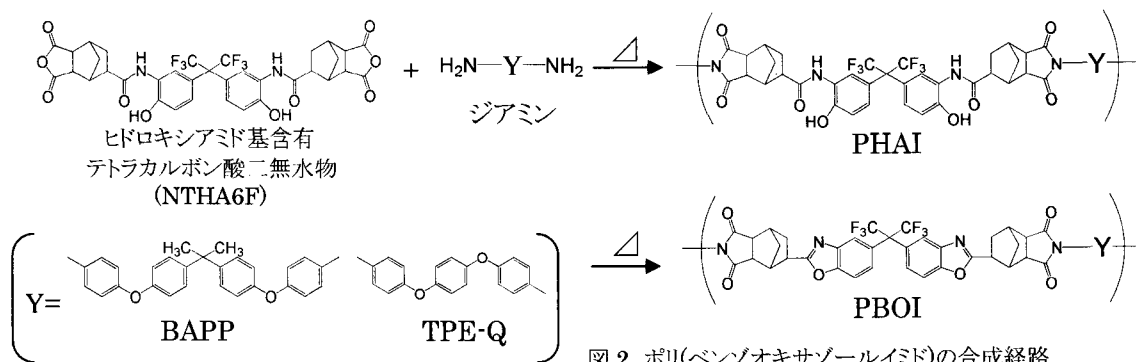


図2 ポリ(ベンゾオキサゾールイミド)の合成経路

【実験】まずよく乾燥したジアミンを脱水した溶媒に溶解し、等モルのテトラカルボン酸二無水物またはヒドロキシアミド基含有テトラカルボン酸二無水物粉末を徐々に加え、均一で粘稠なポリアミド酸(PAA)およびポリアミドアミド酸(PHAA)溶液が得られるまで攪拌した。その後所定の条件でイミド化を行いポリエステルイミド(PEsI)膜またはポリヒドロキシアミドイミド(PHAI)膜を得た。PHAI 膜を NMP に再溶解してワニス

とし、ジアゾナフトキノン (DNQ) を添加・溶解し、80°C/1h で乾燥後、100°C/10min でプリベイクして DNQ を 20~30wt% 含む感光性樹脂組成物膜の製膜を行い感光特性を評価した。また、DNQ を添加せず熱環化によって得られるポリ(ベンゾオキサゾールイミド) (PBOI) および PEsI についてガラス転移温度(T<sub>g</sub>)、線熱膨張係数(CTE)、紫外-可視透過率曲線(透明性)、破断伸び、弾性率、誘電率、5%熱重量減少温度(T<sub>d5</sub>)等の膜物性を評価した。また各種溶媒を用いて溶解性試験を行った。

【結果と考察】 1. NTCA から得られる半脂環式ポリエステルイミド

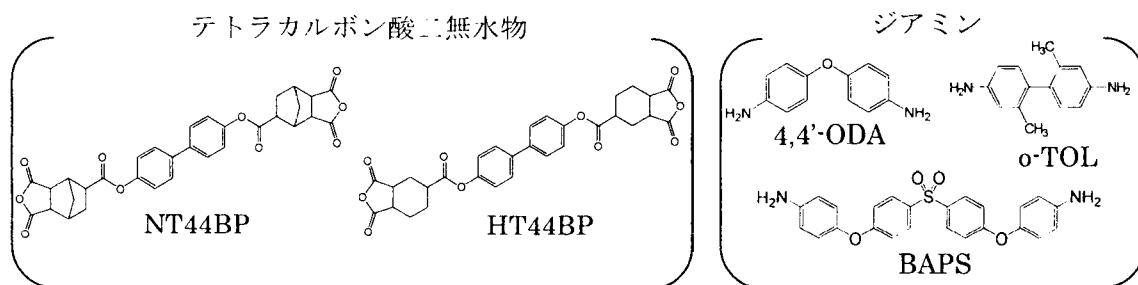


図3 本研究で使用したモノマーの構造

本研究で主に使用した脂環式テトラカルボン酸二無水物およびジアミンを図3に示す。表1に NT44BP 系 PEsI フィルムの膜物性を示す。比較のため核水素化トリメリット酸(HTMA) から誘導された PEsI[1,2]の膜物性も示してある。

表1 NT44BP 系 PEsI の膜物性

System	固有粘度 (dL/g)	T <sub>g</sub> (°C)	CTE (ppm/K)	Cut off (nm)	T% @400nm	ε <sub>cal</sub>	弾性率 (GPa)	破断伸び (%)
NT44BP/4,4'-ODA	0.97	269	69.5	309	81.1	2.85	1.95	8.7
HT44BP/4,4'-ODA	3.00	228	76.0	305	76.8	2.85	—	—
NT44BP/o-TOL	0.63	321	51.4	313	79.4	2.84	2.48	6.0
HT44BP/o-TOL	1.86	295	63.3	316	81.6	2.84	3.04	127.6
NT44BP/BAPS	0.60	265	69.4	308	82.7	2.89	1.89	8.4
HT44BP/BAPS	1.83	249	62.0	304	82.6	2.89	2.09	136.5

表2 NT44BP 系 PEsI の溶解性

System	Acetone	THF	DMAc	DMF	NMP
NT44BP/4,4'-ODA	—	—	++	++	++
HT44BP/4,4'-ODA	—	—	+	—	+
NT44BP/o-TOL	—	—	++	++	++
HT44BP/o-TOL	—	—	++	++	++
NT44BP/BAPS	—	—	++	++	++
HT44BP/BAPS	—	—	++	++	++

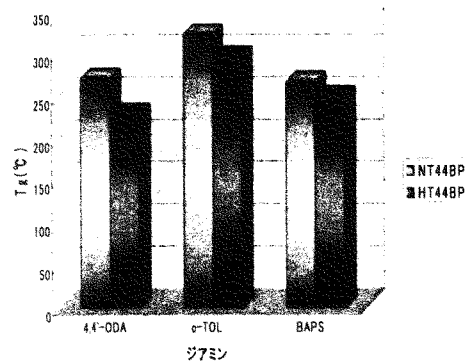


図4 ガラス転移温度(T<sub>g</sub>)の比較

NT44BP/4,4'-ODA系ではT<sub>g</sub>=269°C、NT44BP/o-TOL系ではT<sub>g</sub>=321°C、ジアミンに屈曲構造であるBAPSを用いたNT44BP/BAPS系でもT<sub>g</sub>=265°Cであり、脂環式PIにしては高い耐熱性を示した。対応するHTMA系PEsIのT<sub>g</sub>と比較した結果を図4に示す。NT44BP系PEsIのT<sub>g</sub>は15~40°Cも高いことがわかる。これはビシクロ環構造導入によりシクロヘキサン環部位のコンフォメーション変化が抑制された結果であると推測される。また得られたNT44BP系PEsIフィルム(膜厚20μm)はHTMA系PEsIと同様に透過率が80%(at 400nm)前後であり、高い透明性を示した。また、DMAcやNMP等の有機溶媒に室温で高い溶解性を示した(表2)。しかしながら破断伸びは10%以下と膜靱性の点では改善の余地が残

されている。NT44BP 系は HT44BP 系に比べて固有粘度が低く、より分子量が低いため、ポリマー鎖の絡み合いが不十分であることがその原因として考えられる。しかしながら 180° 折曲試験によって PEsi 膜の破断は見られず、膜形成能は十分であった。このようにビシクロ環にすることで高い透明性とすぐれた溶媒溶解性、低い誘電率を保持しながら Tg を大幅に改善することができた。

## 2. NTCA から得られるポジ型感光性樹脂

膜物性の一例を表3に示す。比較のため核水素化トリメリット酸 (HTMA) から誘導された系の膜物性も示してある [3]。NTHA6F 系では、PHAI の固有粘度は $[\eta]=0.38\sim 0.49\text{dL/g}$ であり、それほど高重合体にはならなかったが製膜可能であった。そのキャスフィルム (膜厚約 10 $\mu\text{m}$ ) の i 線透過率 (at 365nm) は 70~74%となり、HTMA 系 PHAI と同様に極めて高い i 線透明性を有していた。また、得られた PHAI 粉末は $\gamma$ -ブチロラクトン (GBL) に高い溶解性を示した。NTHA6F/BAPP 系に DNQ を配合して感光性樹脂組成物膜 (DNQ=20wt%) を作製し、2.38% テトラメチルアンモニウムヒドロキシドで現像 (21°C/90 秒) してパターン形成能を評価したところ、図5に示すような L&S=20 $\mu\text{m}$  の鮮明なポジ型パターンを得ることができた。

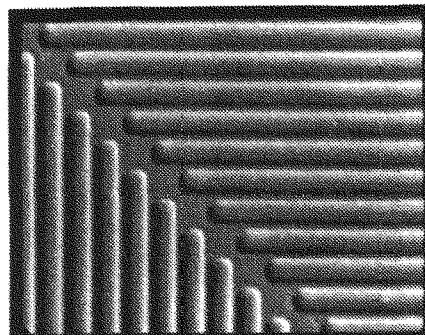


図5 NTHA6F/BAPP 系ポジ型パターンの SEM 写真 (L&S=20 $\mu\text{m}$ 、200 倍)

表3 主な PBOI の膜物性

System	$[\eta]$ (dL/g)	Tg (°C)	CTE (ppm/K)	Td <sup>5</sup> (N <sub>2</sub> ) (°C)	$\Delta n$	E <sub>cal</sub>
NTHA6F/BAPP	0.49	267	58.8	434	0.0004	2.79
HHTA6F/BAPP	0.32	227	61.9	470	0.0000	2.74
NTHA6F/TPEQ	0.38	285	55.6	441	0.0007	2.80
HHTA6F/TPEQ	0.85	238	63.3	472	0.0014	2.81

System	破断伸び (%)	弾性率 (GPa)	破断強度 (GPa)	吸水率 (%)	T% of PHAI (@365nm)	PHAI 粉末の GBL 溶解性
NTHA6F/BAPP	8.4	1.93	0.077	0.90	70.2	○
HHTA6F/BAPP	24.0	2.16	0.081	0.98	69.6	○
NTHA6F/TPEQ	7.0	2.23	0.078	—	74.1	○
HHTA6F/TPEQ	8.7	2.24	0.096	1.10	82.9	○

これを熱環化して得られた NTHA6F/BAPP 系 PBOI 膜は Tg=267°C を示し、対応する核水素化トリメリット酸系 (HHTA6F/BAPP) PBOI 膜の Tg=227°C より 40°C も改善することができた。また、NTHA6F/TPEQ 系 PBOI 膜は Tg=285°C を示し、対応する HHTA6F/TPEQ 系 PBOI 膜の Tg=238°C より 47°C も高い値であった。これらは前述の非感光性半脂環式ポリエステルイミドの場合と同様に、ビシクロ環構造の導入によりシクロヘキサン環部位のコンフォメーション変化が抑制された結果であると推測される。破断伸びは 10% 以下と膜靱性の点では改善の余地が残されている。しかしながら 180° 折曲試験によって PBOI 膜の破断は見られず、膜形成能は十分であり、NTHA6F/BAPP 系では比較的低い吸水率 (0.90%) を示した。これは疎水性のトリフルオロメチル基の存在によるものである。NTHA6F/BAPP 以外の系においても鮮明なポジ型パターンを形成することができ、i 線透明性を犠牲にすることなく耐熱性を大幅に改善することができた。このように高い i 線透明性や溶液加工性に加えて高い Tg を示すことから、NTCA から得られるポジ型感光性樹脂は半導体素子のバッファコート膜への適用が期待される

### <参考文献>

- [1] 長谷川匡俊、笠松啓太 「高分子学会予稿集」 56, 1898 (2007).
- [2] 長谷川匡俊、藤井真理、笠松啓太 「高分子学会予稿集」 56, 4294 (2007).
- [3] 「ポリイミド・芳香族系高分子、最近の進歩 2009」, 竹内力、河内岳大、赤堀廉一編, 繊維工業技術振興会, 2009, P89 - 91.