

ポリイミドの光物理と光化学

東京大学工学部 堀江一之、
東京大学先端科学技術研究センター 山下 俊、
東邦大学理学部 長谷川匡俊

要旨

ポリイミドは耐熱性高分子としてよく知られており、マイクロエレクトロニクス用高分子材料としてますます重要になりつつある。ポリイミドの分子内および分子間電荷移動 (CT) 錯体形成を蛍光スペクトルから明らかにし、その熱処理による高次構造形成のようす、あるいはイミド化過程での面内配向を蛍光および吸収二色性測定から解析した。また、ベンゾフェノン型感光性ポリイミドの光架橋反応の量子収率が励起状態での電荷移動により影響されることを示し、長寿命反応中間体であるジアゾ基の導入あるいは、CTを生じない脂環式ジアミンの導入により、高効率の感光性ポリイミドを実現した。

1. はじめに

芳香族ポリイミド (PI) は、もともと宇宙開発や航空機産業で必要とされていた高強度軽量の耐熱性材料の研究から生まれた耐熱性ポリマーのひとつであるが、耐熱性がよいことに加え、前駆体であるポリアミド酸 (PAA) の段階でキャストして加熱によりフィルムに成形できるという加工上の特徴が活かされて、フレキシブルプリント配線基盤や半導体の保護膜、さらには LSI の層間絶縁膜まで、マイクロエレクトロニクス用材料として広く使われるようになってきた。また、その際にポリイミドに対してフォトレジストでパターン加工するのではなく、ポリイミドまたは、その前駆体自体に感光性を付与した感光性ポリイミドも注目されている^{1,2)}。

電子用材料としてのポリイミドに要求されるさまざまな物性のうち、耐熱性とはハンダやボンディングに耐えることであるので、長期間高温での力学物性の保持は要求されず、さまざまな分子構造を持ったポリイミドの設計が可能となる。イミド環は、電子受容性の原子団であり、ジアミン成分の芳香環と電荷移動錯体を形成する可能性がある。電荷移動はポリイミドの着色の原因となり、固体状態では、分子間の電荷移動がポリイミドの凝集構造を反映し、感光性ポリイミドの反応性にも影響を与えることが最近わかってきた。ここでは、まず蛍光スペクトルをもとにして、ポリイミドの光物理過程をまとめ、ポリイミドの光化学反応の特徴を、ベンゾフェノン型感光性ポリイミドの光架橋反応を中心にして紹介し、ジアゾ基の導入あるいは、CTを抑制した脂環式ポリイミドによる光架橋反応の高効率化について述べる。

2. ポリイミドの分子間および分子内電荷移動蛍光

ピロメリット酸(PMDA)を使ったカプトン型ポリイミド(PI(PDMA/ODA))は、蛍光強度が非常に弱いので、長い間ポリイミドは無蛍光性であると考えられてきたが、長谷川ら³⁾によりビフェニル型(BPDA)ポリイミドを中心にポリイミドの蛍光スペクトルが調べられ、またネガ型フォトレジストの反応機構と関連してベンゾフェノン型(BTDA)ポリイミドの光励起状態⁴⁾も明らかにされつつある。ポリイミドの蛍光は、図1に示すように吸収波長(350nm)から長波長側へ大きくシフトして、500~600nmに見られるが、その波長の逆数は、ポリイミドを構成する酸無水物の電子親和力に対してプロットすると直線関係を示し、これらの蛍光が励起状態の電荷移動錯体(CTC)からの蛍光であることを示している。

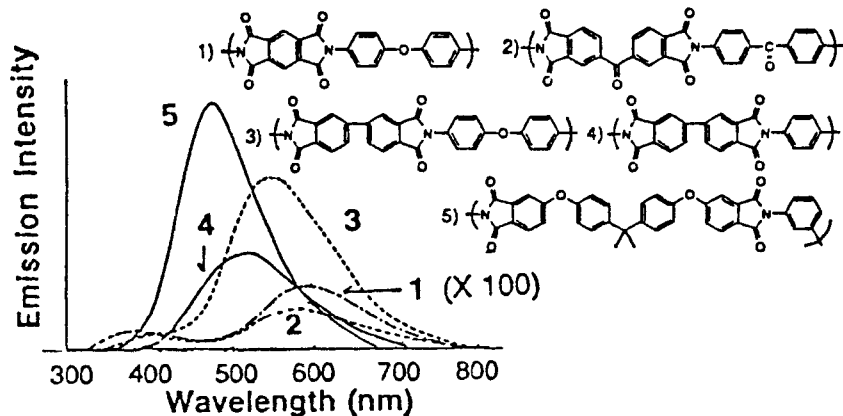


Fig. 1 Fluorescence spectra (300nm excitation) for several polyimide films.

ビフェニル型ポリイミドフィルム(4) PI(BPDA/PDA)の場合、330℃で熱処理すると、465nm励起で530nmにピークを持つもの10倍以上強い蛍光が現われる。この電荷移動錯体からの蛍光の強度は、熱処理条件より密度の増加に比例して増加し、蛍光異方性比は対応して小さくなるので、ポリイミドの凝集構造を反映した分子間の電荷移動蛍光と考えられ、CTC間でのエネルギー移動も起こっている。分子間CTC蛍光は、ポリイミド/ポリイミド分子状ブレンドの相溶性の解析⁵⁾やポリアミド酸のイミド化反応の追跡とイミド化温度の凝集構造に与える影響の研究⁶⁾にも使われている。

ポリイミドの吸収スペクトルの同定は、モデル化合物を使って行なわれ⁷⁾、ビフェニル型ポリイミドの吸収は、ビフェニルビスイミドの $\pi-\pi^*$ 吸収と帰属された。モデル化合物の溶液中の蛍光スペクトルから、芳香族アミンを使った場合には、分子内の励起電荷移動錯体の存在も確認され、脂肪族のシクロヘキシルアミンを使ったモデルビスイミドでは400nmにピークを持つ強い通常のモノマー蛍光が現われている(図2)⁷⁾。以上をまとめると、ポリイミドの光励起状態

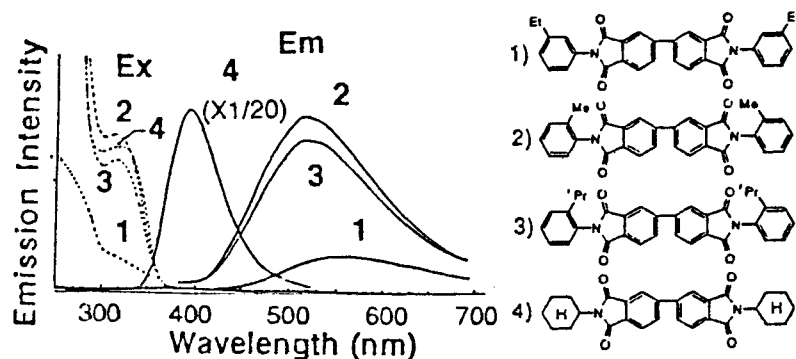


Fig. 2. Excitation and fluorescence spectra of several model compounds in CH_2Cl_2 solution.

は、図3のようになり、溶液中であるいは電子親和力の強いイミド環を持つ系では、分子内電荷移動が起こり、その状態 (D^+A^-) からは無放射失活の傾向が強く、固体中であつ適当な電子親和力を持つポリイミド系では、分子間の電荷移動錯体が形成されて強いCT蛍光が観測される。

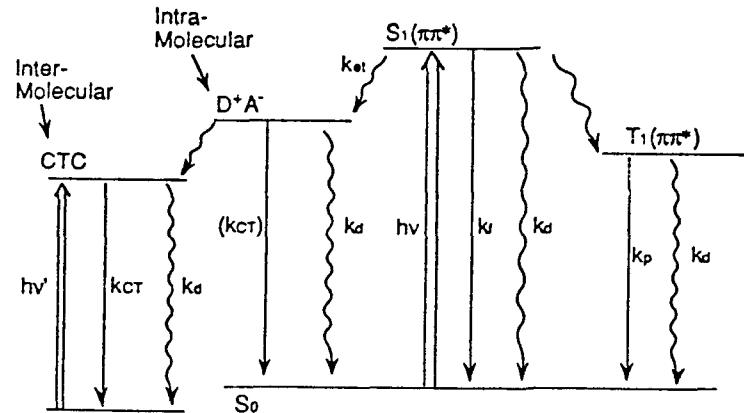


Fig. 3. Scheme of photophysical processes of biphenyl-type polyimides in solution and in film.

3. ポリアミド酸のイミド化過程と面内配向

ビフェニル型ポリイミドPI(BPDA/PDA)

のポリアミド酸からのイミド化過程での蛍光強度変化⁹⁾を図4に示す。イミド化温度が高温になる程、生成ポリイミドの分子内CT蛍光の強度が強くなり、凝集構造がより密になっていることを示している。

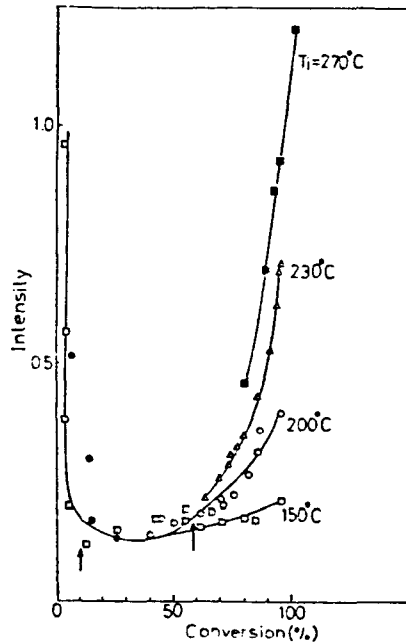


Fig. 4. Fluorescence intensity as a function of conversion, during imidization of PAA(BPDA/PDA).

系はイミド化反応の過程でガラス化するので、図5のように、

高温でイミド化する程高いイミド化率のところまで主鎖のミクロブラウン運動が可能で、望ましいパッキング状

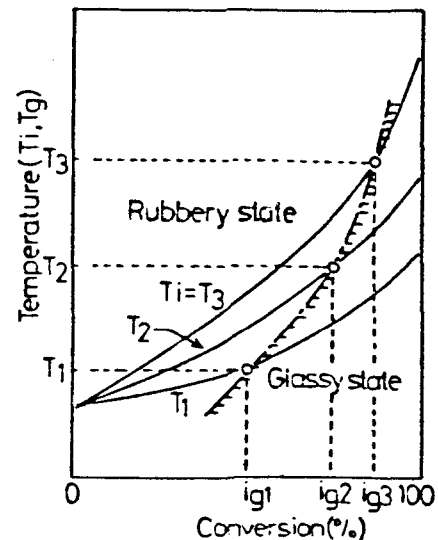


Fig. 5. Schematic diagram for glass transition during imidization.

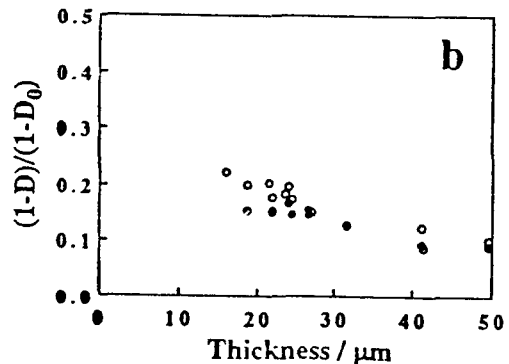
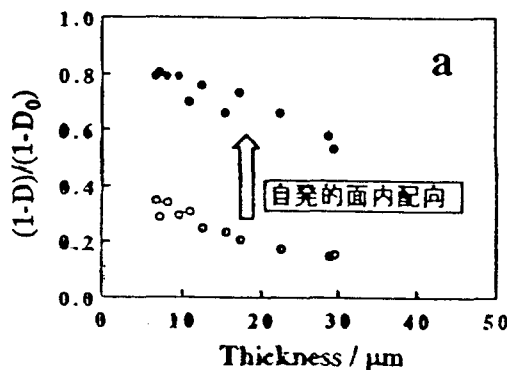


Fig. 6. Thickness dependence of the in-plane orientation of PAA(O) and PI(O) chains for BPDA/PDA(a) and BPDA/ODA(b) systems.

態への再配列が起こりやすいことを示している。

分子配向プローブとしてシクロヘキシルペリレンビスイミドCPBIを使用すると、ガラス基板上でのイミド化過程での面内配向を検出することができる(図6)⁷⁾。CPBIを含むポリアミド酸およびそれをガラス基板上でイミド化したポリイミドフィルムに対して屈折角が $\alpha = 28^\circ$ になるようにして偏光を入射し、その吸収二色性比 $D = A_p/A_s$ (A_p と A_s はp偏光とs偏光の吸光度)を測定すると、面内配向のパラメータ $f = (1-D)/(1-D_0)$ ただし $D_0 = \cos^2 \alpha$ は比較的やわらかいポリイミドPI(BPDA/ODA)ではイミド化の前後で変わらないが、剛直なポリイミドPI(BPDA/PDA)では、イミド化過程での自発的配向が顕著である。

4. ベンゾフェノン型感光性ポリイミドの架橋量子収率と電荷移動の影響

ポリイミド膜上にフォトリジストを置いてパターンを切った後にポリイミドをエッチングで加工するのではなく、ポリイミド自身をレジストとして使用し加工する方法が感光性ポリイミドである。露光により、架橋して溶剤不溶になるか、逆に溶剤可溶になるかにより、ネガ型とポジ型に分かれ、また、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸(PAA)の段階で露光・現像してその後熱処理によりイミド化する前駆体露光型と可溶性ポリイミドを使いポリイミド自体を露光・現像するポリイミド露光型に分けられる。

樋口ら⁴⁾は、目減りの少ないネガ型感光性ポリイミドであるPI(BTDA/DEDPM)の光架橋反応の量子収率 Φ_{cr} をGPCによる分子量増加曲線の解析から求め、モデル化合物M(BTD

Table 1. Various kinetic parameters for the photoreactions of M(BTDA/DMA) and benzophenone in ethylbenzene.

	ϕ_{vac}	ϕ_{air}	κ	k_a^{EB} ($M^{-1}s^{-1}$)	$k_d+k_d^{EB}[EB]$ (s^{-1})
Benzophenone	0.88	0.29	1	1.0×10^6	1.2×10^6
M(BTDA/DMA)	0.066	0.025	1	9.3×10^4	1.1×10^7

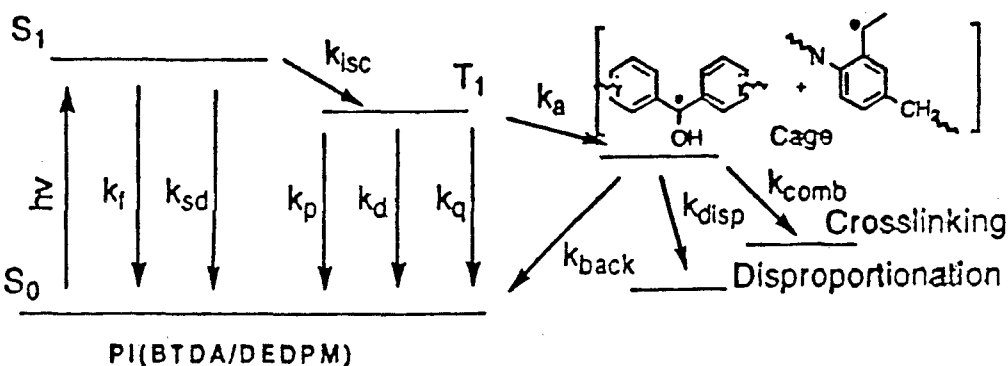
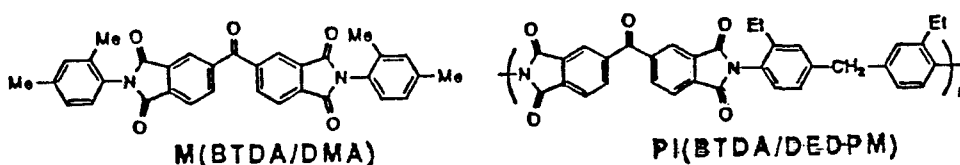


Fig. 7. Photophysical and photochemical processes of benzophenone-type polyimide PI(BTDA/DEDPM).

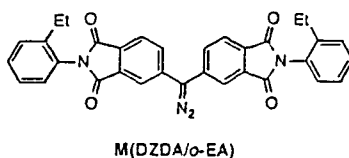
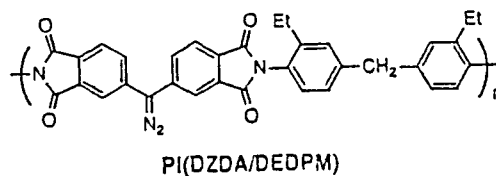
A/DMA)のベンゾフェノン基のエチルベンゼン溶液中での光分解の Φ_{dec} と比較し、表1のように、 Φ はベンゾフェノン(BP)からM(BTDA/o-EA)への移行で1桁、PI(BTDA/DEDPM)への移行でさらに1桁小さくなり、結局ベンゾフェノン型ポリイミドPI(BTDA/DEDPM)の光架橋の Φ_{cr} は、真空中で0.002、空気中で0.001とかなり小さいことがわかった。この光反応の機構は、図7のように考えられ、まず励起三重項 T_1 から水素引き抜きへ進む効率がBPからモデルビスイミドに変わって1/10に落ちており、さらに、水素引き抜きによってラジカルができてポリマーフィルム中で架橋に進む効率は1/10に落ちている。ベンゾフェノンからビスイミドへの変化については、ベンゾフェノン型ポリイミドの場合にも、芳香族ジアミンを用いた時には、励起三重項状態での電荷移動の寄与が大きくなり、失活速度定数 k_d が大きく水素引き抜き速度定数 k_h が小さくなったものと説明できる。このような問題点を解決するためには、(1)励起三重項のような比較的短寿命のものを使うのではなく、カルベン・ナイトレンのような長寿命反応中間体を発生させること、(2)ポリイミドの励起状態での電荷移動を抑制して、BTDAの水素引き抜き能を向上させること、の2つの方法が考えられる。

5. ジアゾ基を主鎖に含む感光性ポリイミド

山下ら⁹⁾は、活性反応中間体であるカルベンを経由して必ず架橋反応につながると期待されるジアゾ基を二酸無水物部分に導入したポリイミドPI(DZDA/DEDPM)を合成し、その Φ_{cr} をモデル化合物(表2)の Φ_{dec} と比較した。まず、DDMはエチルベンゼン中で $\Phi_{dec} \approx 1$ と非常に効率よく光分解するが、モデル化合物M(DZDA/o-EA)では、0.15となっており、この値は電荷移動を抑制[M(DZDA/n-BA)]してもあまり改善されないため、フェニル基がベンズイミド基になったことによる本質的なジアゾ基の反応性の低下のためかも知れない。モデル化合物からポリマーPI(DZDA/DEDPM)へ移行すると、カルベン発生効率で

Table 2. Quantum yields for photodecomposition, Φ_{dec} , and photocrosslinking, Φ_{cr} , of polyimides and their models.

Compound	Φ_{dec}		Φ_{cr}
	Air	Vac	
PI(BTDA/DEDPM)	—	—	0.002
M(BTDA/o-EA)	0.025	0.066	
M(BTDA/n-BA)	0.36		
BP	0.3	0.88	
PI(DZDA/DEDPM)	0.06	—	0.01, 0.13*
M(DZDA/o-EA)	0.15	0.14	
M(DZDA/n-BA)	0.20		
DDM	1.1		* 残存溶媒を十分に除去

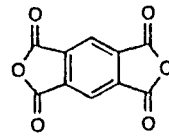


1/2、架橋へ進む効率で1/6、まとめて1/12低下し、 Φ_{cr} は0.01であった。しかし、架橋の量子収率は、フィルム中の残存DMFを十分除去したフィルムを作成して測定すると、 $\Phi_{cr}=0.13$ まで向上し、UVスペクトルからみたジアゾ基の減少の量子収率に等しくなって、ジアゾ基が光吸収して生成したカルベンは効率よく架橋反応につながっていることを示している。

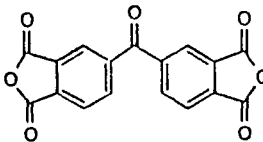
5. 脂環式ジアミンを含む感光性ポリイミド

ポリイミド中の電荷移動錯体形成を抑制すると、まず透明性が向上し、誘電率が低下し、ベンゾフェノン型感光性ポリイミドの場合には光架橋効率の向上が期待される。金ら^{9,10}は、図8のように3種類の二酸無水物と4種類のジアミンを組み合わせて、7種類の脂環式ジアミンを含むポリイミドおよび3種類の対応する芳香族ジアミン(DPM)を使ったポリイミドを合成した。これらの脂環式ポリイミドは、シクロヘキシル環を使っているので、表3に示すように T_g などの力学的性質は

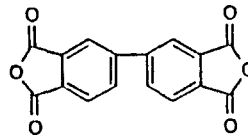
Acid Anhydride



PMDA

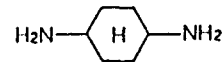


BTDA

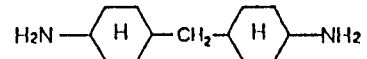


BPDA

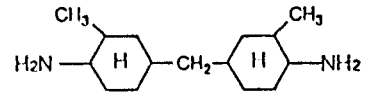
Diamine



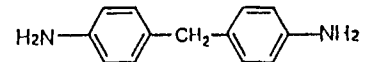
1,4-CHDA(mix-,trans,)



4,4'-DCHM (mix-, tt-,)



DMDHM



DPM

Fig. 8. Combination of diacid anhydrides and diamines.

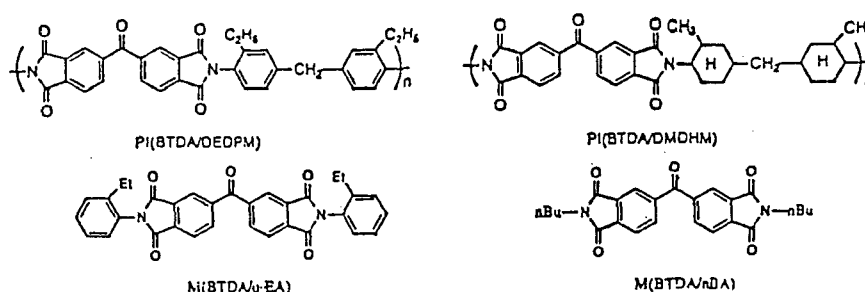
Table 3. Thermal properties of alicyclic polyimides measured by DSC and TMA.

Sample	Measurement by DSC				TMA T_g
	T_g	T_c	T_m	T_d	
PI(BPDA/mix-1,4-CHDA)	225			450	255
PI(BTDA/t-1,4-CHDA)	240			450	---
PI(BTDA/mix-DCHM)	240			450	222
PI(BTDA/tt-DCHM)	225	290	410	450	258
PI(BTDA/DPM)	240		>500	>500	---
PI(BPDA/mix-DCHM)	230			450	261
PI(BPDA/tt-DCHM)	235			450	276
PI(BPDA/DPM)	290		>500	>500	282
PI(PMDA/mix-DCHM)	325	360	>500	450	315
PI(PMDA/tt-DCHM)	330	355	>500	450	336
PI(PMDA/DPM)	330	365	>500	>500	336

対応する構造の芳香族ポリイミドに比べて低下せず、電荷移動のないポリイミドとしての新しい特徴、すなわち透明性と低誘導性を実現されている。ジアミンとしてDCHMを使ったポリイミドは、二酸無水物にBPDAやPMDAを使った場合でもフィルムは透明でほとんど色はつかず、吸収スペクトルもすそは

Table 4. Quantum yields for hydrogen photoabstraction, Φ_{ab} , and photocrosslinking, Φ_{cr} , of aromatic and alicyclic polyimides and their model compounds.

Compound	Solvent	Φ_{ab}		Φ_{cr} (film)	
		Air	Vac	Air	Vac
PI(BTDA/DMDHM)				0.004	0.004
PI(BTDA/DEDPM)				0.001	0.002
M(BTDA/n-BA)	THF	0.56	0.56		
	MTHF	0.34			
M(BTDA/o-EA)	THF	0.054			
	Ethylbenzene	0.025	0.066		
Benzophenone	Ethylbenzene	0.3	0.88		



400nm以下で完全になくなっている。PI(BPDA/mix-DCHM)の誘電率は、約2.6~2.8であった。フッ素の導入と組み合わせるとさらに大きな変化が期待できる。

ベンゾフェノン型の脂環式ポリイミドPI(BTDA/DMDHM)では、励起状態での電荷移動の抑制により、水素引き抜き速度が増加し、光架橋反応の効率の向上が期待される。表4¹⁰⁾に示すように、まずモデル化合物でアミン成分をn-ブチルアミン(n-BA)に変えて電荷移動の起こらないM(BTDA/n-BA)を合成し、THF中で Φ_{dec} を測定すると、BPの Φ_{dec} と同程度まで増大し、電荷移動の抑制により光反応の Φ をさらに向上できることが明らかになった。溶媒からの水素引き抜きの Φ_{dec} が空気中でも真空中でも変わらないことは、水素引き抜きの速度が酸素による消光速度よりもかなり大きいことを示唆している。溶媒可溶型の感光性脂環式ポリイミドPI(BTDA/DMDHM)の光架橋の量子収率は $\Phi_{cr}=0.004$ であり、空気中の芳香族の感光性ポリイミドPI(BTDA/EDPM)に比べて4倍向上しており、空気中でも真空中でも変わらない。これは脂環式ジアミンを導入して電荷移動を抑制した効果であるが、モデルビスイミドの水素引き抜き反応が脂肪族になって約10倍増加したことを考慮すると、その向上の程度はあまり大きくない。その要因としては、DMDHMの場合、ベンゾフェノンケチルラジカルと対になって生成したアルキルラジカルは、 β 位置に3級水素をもっており、ラジカル対の再結合による架橋形成のみならず、架橋につながらない β 水素引き抜きによる不均化反応が進行したためと考えられる。

このように溶媒可溶性のネガ型感光性ポリイミドの感度は、素反応の反応機構を明らかにし、障害となっている因子を取り除くことにより、まだまだ向上の余地が

あると思われる。

1. 三田 達、高分子学会第1回光反応・電子用材料研究会予稿集、(1991)、p.1.
2. 堀江一之、J. Photopolymer Sci. Tech., 5, 315 (1992).
3. M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, R. Yokota, J. Polym. Sci., C, 27, 263 (1989) .
4. H. Higuchi, T. Yamashita, K. Horie, I. Mita, Chem. Materials, 3, 188 (1991).
5. M. Hasegawa, I. Mita, M. Kochi, R. Yokota, Polymer, 32, 3225 (1991).
6. M. Hasegawa, H. Arai, I. Mita, R. Yokota, Polym. J., 22, 875 (1990).
7. M. Hasegawa, Y. Shindo, T. Sugimura, S. Ohshima, K. Horie, M. Kochi, R. Yokota, I. Mita, J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed., 31, 1617(1993).
8. T. Yamashita, K. Horie, ACS Symp. Series, 537, 440 (1994).
9. Q. Jin, T. Yamashita, K. Horie, R. Yokota, I. Mita, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 31, 2345 (1993).
10. Q. Jin, T. Yamashita, K. Horie, J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 32, 503 (1994).