

感光性ポリイミドの分子設計とその機能

日東電工（株）基幹技術センター

表利彦・藤井弘文・国領明彦

【要旨】

感光性ポリイミドの材料設計において、1) ポリイミドの骨格構造を制限しない感光性付与技術、2) ポリイミド、感光剤の吸収波長のコントロール技術、を構築することは極めて重要なことである。本報では、1、4-ジヒドロピリジン誘導体を含有した新規感光性ポリイミドの画像形成機構、ならびに本系で用いる感光剤（1、4-ジヒドロピリジン誘導体）の吸収波長／分子構造の関係について検討した。その結果、前者については、露光後加熱処理（PEB）温度が低い領域では、感光剤である1、4-ジヒドロピリジン誘導体ならびにその光反応生成物と、ポリアミック酸との間での弱い分子間相互作用の変化によりポジ画像を形成でき、一方PEB温度が高い領域では、光反応生成物であるピリジン誘導体がポリイミド前駆体のイミド化を促進する触媒として働くとともに、それ自体も熱的に難溶、耐熱化合物に変化するいわゆる化学増幅型の機構によりネガ画像を形成することがわかった。また、後者においては、感光剤の各種誘導体を合成して得られた吸収波長の実測値と、分子軌道法を用いた計算により導かれた感光剤のHOMO、LUMOエネルギー差との相関関係から、その吸収波長が分子内電荷移動型のものであり、各種の置換基を選択することで365～436 nmでの吸収波長制御が可能であることがわかった。

【緒言】

感光性ポリイミドは、耐熱性、耐溶剤性、電気特性などに優れたポリイミドに光反応性を付与した材料である[1]。この実用的意義は、ポリイミド自体が光に感度をもつため、写真法により直接的に基板上への画像形成が可能となり、非感光性ポリイミドを使用して画像形成を施す方法に比べ、大幅な工程削減が可能となることにある。一方、この材料の通常フォトレジストとの大きな相違点は、フォトレジストが画像形成後、基板上に各種の加工処理を施した後に、最終的には剥離されるといった消耗材であるのに対し、感光性ポリイミドは、最終的に得られる電子、電気部品内に永久膜として残る。したがって、ポリイミドフィルムとしての各種の特性制御は実用上極めて重要である。また、感光機能に関しては画像性制御の意味から、使用する光源の波長に合わせて感光剤の吸収波長を制御することが重要と考えられる。

我々は今までに、従来から知られている光重合型[2]とは全く異なる光反応性を利用した新規感光性ポリイミドを報告してきた[3]。本報では、その後の研究において

明らかとなったネガ型の記録特性を中心に、その画像発現機構を明らかにしたので報告する。また、本系にて使用される感光剤（1、4-ジヒドロピリジン誘導体）の光吸収の機構、ならびに光吸収波長の制御に関する検討結果を報告する。

【実験】

材料はすべて使用する前に蒸留、再結晶などの常道手段により精製、単離した。溶液中での熱反応は、溶媒にN-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用い、密閉系にて乾燥機中にて加熱した。光反応生成物ならびに熱反応生成物はオープンカラム（溶離液；塩化メチレン1：1アセトン；充填材：Wako gel C300）にて単離生成後、FTIR, Mass, NMRにて同定した。また、反応物の定量はカラムクロマトグラム（カラム：Nucleosil 10C18；溶離液：メタノール3：2 H₂O）にて行なった。分子軌道計算による化合物のHOMO、LUMOエネルギーおよび最適安定化構造は、CHarmm[4]による分子力場計算により安定化構造を或る程度規定した後にAM1法[5]により導いた。（その他の実験条件は文献[3]と類似）

【結果および考察】

1. 画像形成機構

1-1 ポジ画像形成機構

図-1に本系の基本材料構成を示す。また、本材料により画像を形成するプロセスを図-2に示す。ここで露光後加熱工程（PEB）は本系にて画像形成するのに必須工程であり、画像形成機構を理解するうえで極めて重要である。なかでも、現象的にすでに確認されていることとして[6]、1) PEB温度が140℃前後の比較的低温領域においてはポジ型画像を形成するのに対し、170℃以上ではネガ型の反転画像を呈する。さらに2) 1、4-ジヒドロピリジン誘導体の種類（例えば、3、5位の置換基がメチルエステル、アセチルなど）によって、ポジ、ネガ画像反転するPEB温度に違いがでてくる。したがって、これら1) 2) に答をだすことが画像形成機構全体を理解する上で重要となる。

著者らは今までに、1) におけるポジ画像形成機構については赤外スペクトル観察により明らかにしてきた[3]。その主たる機構を模式的に図-3に示す。つまり、未露光部分においては、PEBにより感光剤の1位の>NH基とポリアミック酸の-COOH基の間に水素結合が形成されることで、親水性および現像液の膜中への拡散速度が低下し、結果的にアルカリ性現像液に対する溶解速度が低下する。しかし、露光部においては中性化合物である1、4-ジヒドロピリジンは塩基性のピリジン構造に変化し、-COOHとの間の水素結合はもはや形成できなくなり、変わって弱い塩構造が形成されることにより親水性が増し、現像液への溶解速度が増す。ところが、PEB温度が170℃以上では、ポジと同様な機構では説明のつかないネガ型の記録特性を示すことは前述の通りである。そこで次ぎにネガ型に関する

る機構解明を試みた。

1-2 ネガ画像形成機構

ネガ画像形成機構を検討するにあたり、まずポリアミック酸のみをフィルムキャストした後にPEB処理をした場合と、ポリアミック酸と1,4-ジヒドロピリジンの混合溶液よりキャストされたフィルムをPEB処理した場合のイミド化率を赤外スペクトルからもとめた。その結果を図-4に示す(実際の系では未露光部に相当)。両者に大きな差は見られず、1,4-ジヒドロピリジンの添加によるイミド化反応の促進は認められない。次に170℃以上のPEB後においても赤外分光法による反応追跡を試みた。しかし、感光剤(1,4-ジヒドロピリジン)の熱反応生成物のスペクトルが重なることから、あまりにもスペクトル自体が複雑になりすぎ同定が困難であった。また、ポリマーマトリックスが種々の有機溶剤には膨潤しにくいこともあり、定量的に感光剤もしくはその反応生成物のみを抽出することも困難であった。そこで、高温PEB後の検討においては、ポリアミック酸のモデル化合物(図-5)を用い反応系を考察することとした。1,4-ジヒドロピリジンの光反応生成物(図-6)をポリアミック酸のモデル化合物と共に溶液中(NMP)で熱処理した後、液体クロマトグラムにかけイミド化率をピーク面積比より求めた(図-7、8)。その結果、1,4-ジヒドロピリジンの光反応生成物である化合物1b、2b(図-6中3、5位がメチルエステルのもものが1b、アセチルのもものが2b)を含む系では、それらを含まない系よりもはるかにモデルアミック酸から相当するイミドへの反応が速く進行することが確認できる。すなわち、塩基性ピリジン化合物1b、2bは、明らかにイミド化反応の触媒として作用している事がわかる。これはまさに、実際のポリアミック酸の系においても露光部のイミド化が未露光部のそれよりも進行していることを表しており、このことが結果的に露光部のアルカリ現像液に対する溶解性を著しく低下させる1つの要因となっている。では、なぜ1,4-ジヒドロピリジン誘導体の違いによりポジ、ネガ画像反転温度が異なるのであろうか。図-7からは両者間のイミド化反応に大きな差が認められず、単にイミド化によってこれを説明することはできない。そこで次ぎにこの疑問点を解決するため1b、2bの熱反応性に着目し検討した。

図-9、10に、ポリアミック酸のモデル化合物に、各1b、2bを混合したNMP溶液を熱処理した後の液体クロマト測定結果を示す(1bについては140℃、2bについては100℃)。1b系では140℃の温度でも比較的安定であり、得られた生成物はモデルアミック酸が熱的に環化したイミド化合物がほとんどであった。しかし、一方2b系では100℃という低温にもかかわらず、4.2分程度のリテンションタイムに、さらに環化した新規化合物2cが観察された。これらのピーク面積比より得られた種々化合物の濃度変化のグラフを図-11、12に示す。これより、明らかに2bが1bに比べ耐熱性が劣ることが判る。さらに2b系

より得られた新規化合物を単離精製し溶解性ならびに耐熱性を調べた結果、極めて難溶性で高耐熱性を示すことがわかった。

次に、1 b、2 bの熱安定性を直接調べるためにDSC測定を行なった(図-13)。その結果、1 bは熱反応にともなう発熱ピークを約200℃に有するのに対し、2 bでは165℃近辺に極めてシャープなピークが認められる。これは、実際のフィルムのアルカリ現像液に対する溶解速度測定の結果(図-14)と良く対応していることがわかる。つまり、ポジ型(露光部溶解速度が未露光部のそれより大きい)を示すPEB温度領域は、b化合物が熱的な反応を生じるDSCの発熱ピーク温度以前の温度領域と対応しており、逆にネガ型(未露光部の溶解速度が露光部のそれより大きい)を示すPEB温度領域では、その発熱ピークよりも高い温度領域と良く対応していることが判る。さらに、実際のポリアミック酸に2 a、2 b、2 cを混合したフィルムの溶解速度を測定すると、図-15に示す様に2 aの濃度が高くなると単純に溶解速度を速め、逆に2 cでは速度を低下させる。2 bの場合はほぼ横ばいの値となるが、これは前述したように2 bがポリアミック酸のイミド化触媒としてはたらくこともあり、ポリマー自体の溶解性の低下と2 bの溶解性向上の両者が平均化された結果を反映したものと考えられる。しかしながら、2 b添加系の溶解速度はいずれの濃度においても2 a添加系のそれを下回ることは無く(これはポジ型)、この結果はポリアミック酸のイミド化促進のみがネガ形成機構の支配的要因ではないことの1つの説明となる。さらに150℃程度の熱処理でも(実際の系では150℃はポジもしくは画像形成できない領域)、もし2 cが存在すれば、画像はネガ型になることを示している。つまり、1、4-ジヒドロピリジンの光反応生成物であるピリジン化合物がポリアミック酸のイミド化を促進しフィルムの溶解速度を低下させると同時に、ピリジン化合物が熱的(実際にはPEBによる)に新規環化化合物(2 c)に変化することにより、さらに不溶化が促進されることがネガ型画像形成の主要因であるといえる。したがって、実用的なネガ画像が形成できるのは本1、4-ジヒドロピリジン系感光材の特異的性質と考えられる。

1-3 本系の画像形成機構

上記1-1、2の結果より本系の画像形成機構の全体をまとめると以下の様になる。

1) PEB温度が低い領域では(ポジ型)

露光部: ポリマー、ピリジン化合物間での塩形成により溶解速度向上

未露光部: ポリマー、1、4-ジヒドロピリジン間での水素結合形成により溶解速度低下

2) PEB温度が高い領域では(ネガ型)

露光部: ポリマーはイミド化が進行、さらにb化合物の熱反応生成物である

2 c 化合物の生成により溶解速度が大幅に低下

未露光部：1) における未露光部とほぼ同様で、露光部に比べては溶解速度は大きい

以上の反応を模式的に図-16に示す。

2. 感光剤の構造と吸収波長

比較的厚膜での画像形成を必要とする感光材料においては、ポリマー自体の光吸収波長と感光剤の吸収波長をずらすことが、膜厚方向への光反応性を高める点で重要である。図-17に示す様に、ビフェニルテトラカルボン酸二無水物と p-フェニレンジアミンより得られるポリアミック酸は436 nm (G線) 波長の光に対しては高い透過率を有するものの、365 nm (I線) 波長に対しては僅か0.17 μ mの膜厚においても40%強の光を吸収してしまう。これをさらに厚膜領域に拡張して考えると、436 nm光では50 μ m程度の膜厚においても90%近くの光が膜中を透過するのに対し、365 nmでは4~5 μ m程度で照射光は全てポリアミック酸膜中に吸収されてしまい、光照射面とは反対側には全く光が透過しなくなってしまう(図-18)。一方、本系にて使用される感光剤の1,4-ジヒドロピリジン誘導体のなかでも3,5位がメチルエステルである化合物(NIFEDIPINE)の光吸収領域は、365 nm付近が λ_{max} で、しかも405 nm、436 nmにおいてはほとんど吸収をもっていない。したがって、この様な系においては(ただし、ポリアミック酸の吸収をコントロールすることも可能ではあるが)通常の高圧水銀灯による光照射では、膜中のNIFEDIPINEが充分365 nm波長光を吸収できずに、特に厚膜において低感度を示したり、パターンの形状に問題を生じる。したがって、1,4-ジヒドロピリジン誘導体の構造と光吸収波長との関係を理解することは、実用的な感光材の材料設計において、極めて重要なことである。

一般的な実験結果より、3,5位の置換基の経験的 σ^* と、対応する1,4-ジヒドロピリジン誘導体の光吸収波長の間には図-19に示す左上がりの傾向がある。そこで、さらに詳しい検討を行なうために、種々のベンゼン環、ならびにピリジン環の置換基を変化させた各種誘導体を合成した。得られた各種誘導体をメタノールで濃度が 1.0×10^{-4} mol/lになるように調製し、分光光度計にてそれらの λ_{max} 、365 nm、436 nmにおけるモル吸光係数(ϵ_{365} 、 ϵ_{436})を測定した。その結果を表-1に示す。一方、感光剤をその基本構成となるベンゼン環を有する部分と、1,4-ジヒドロピリジン環部分の2分子に分解し、各々のHOMO、LUMO軌道エネルギーを半経験法であるAM-1法を用い計算した。その結果、いずれにおいてもベンゼン環側のLUMOとピリジン環側のHOMOとのエネルギー差が最も小さくなったため、これをエネルギーギャップとして各々の誘導体についてその数値を見積もった(表-2)。以上、実験より得られた λ_{max} と計算により得られたエネルギーギャップの関係をグラフ化すると、図-20に示される様に

なる。両者のあいだには比較的良好な直線関係が認められ、この結果は本感光剤の光吸収が電荷移動型（CT性）のものであることを示唆している。さらに、NIFEDIPINEのHOMO、LUMOを計算しそれらの軌道図を作製すると（図-21）、HOMOではピリジン環に極在化しているのに対し、LUMOでは反対にベンゼン環に極在化しているのがわかる。このことはまさにCT性の性質を表しているものと考えられる。

以上の結果より、1、4-ジヒドロピリジン誘導体の光吸収波長を長波長に伸ばすには、できる限りHOMO-LUMOのエネルギーギャップを小さくする方向、すなわち、ピリジン環側にはその電子供与性を高める置換基を導入し、一方ベンゼン環側には電子受容性を高める置換基を導入することが好ましいことが判った。このことは高感度でしかも実用的な画像を得るうえで極めて重要な、分子、材料設計指針をあたえる。

【まとめ】

以上、新規感光性ポリイミドに関する検討を行なった結果、以下のことが明らかとなった。

1) 本系の画像形成機構に関する検討からは、

- ・ポジ型画像発現に関しては、ポリアミック酸と感光剤である1、4-ジヒドロピリジンならびにその光反応生成物であるピリジンとの間に生じる、弱い相互作用が支配的要因である。
- ・ネガ型画像発現に関しては、1、4-ジヒドロピリジン誘導体の光反応物であるピリジン誘導体が触媒的にポリアミック酸のイミド化を進行させること、ならびにピリジン誘導体自体の熱反応が支配的要因である（本系特有の化学増幅機構）。
- ・ポジ、ネガ型画像反転を生じる各種誘導体のPEB温度の違いは、各々のピリジン誘導体の熱安定性に起因する。

2) 感光剤の構造と吸収波長の関係に関する検討からは、

- ・1、4-ジヒドロピリジン誘導体の光吸収はCT性が関与している。
- ・1、4-ジヒドロピリジン誘導体は、ベンゼン環側置換基として電子受容性基を、またピリジン環側に電子供与性基を導入することにより吸収波長を長波長シフトすることが可能になる。

以上の結果は、実用的な1、4-ジヒドロピリジンを含む新規感光性ポリイミドの分子、材料設計において極めて有効な知見を与える。

【参考文献】

- [1] 例えば、フォトポリマーテクノロジー、日刊工業新聞社、1988他
- [2] R,Rubner, H.Ahne, E.Kuhn, G.Kolodziejm ; Photogr. Sci. Eng., 23, 5, 303 (1979)他
- [3] T.Omote, T.Yamaoka; Polym. Eng. Sci., 32, 21 (1992)
- [4] B.Montgomery Pettitt, M.Karplus, J. Am. Chem. Soc., 107, 1166 (1985)
- [5] M.J.S.Dewar, E.G.Zoebisch, E.F.Healy, J.J.P.Stewart, J. Am. Chem Soc., 107, 13, 3902 (1985)
- [6] T.Omote, S.Hayashi, T.Yamaoka, Polymer Preprints Japan, 41, 3 (1992)

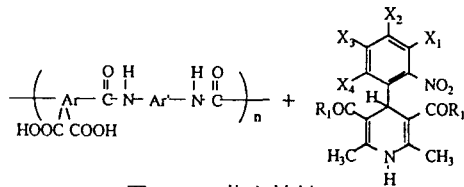


図-1 基本材料

Patterning Mechanism

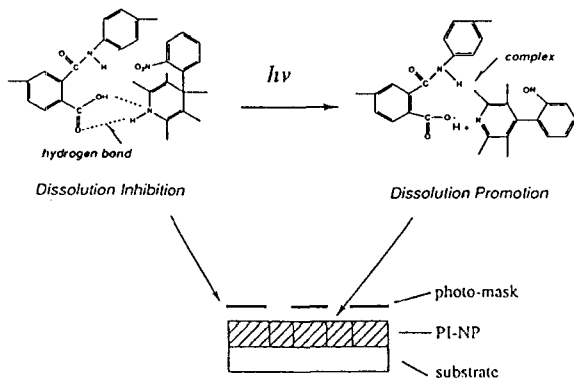


図-3 ポジパターン形成機構

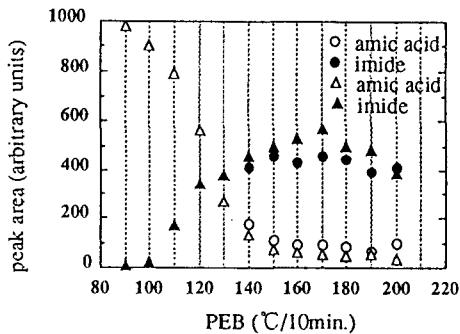


図-7 光反応生成物含有モデルアミック酸のイミド化率変化

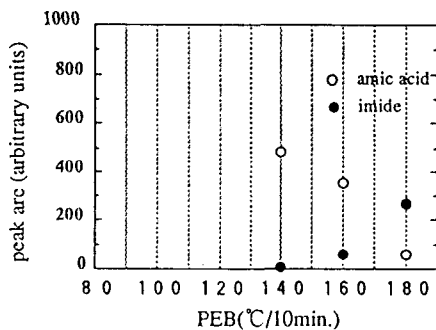


図-8 モデルアミック酸のみのイミド化率変化

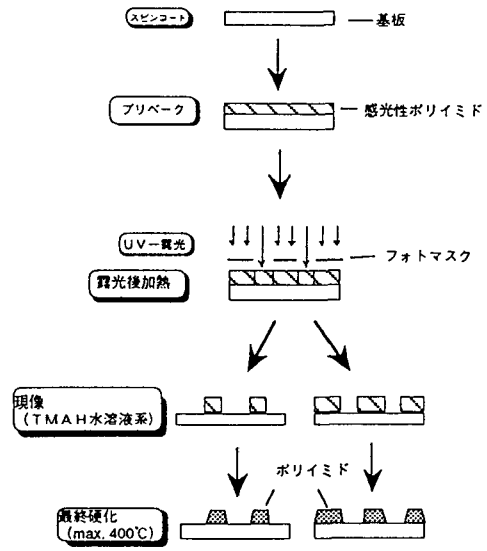


図-2 パターン作製プロセス

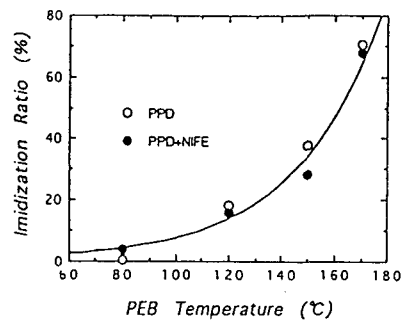


図-4 PEB温度の違いによるイミド化率の変化

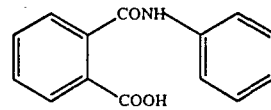


図-5 ポリアミック酸のモデル化合物

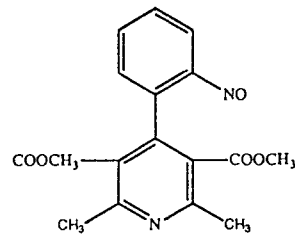


図-6 光反応生成物

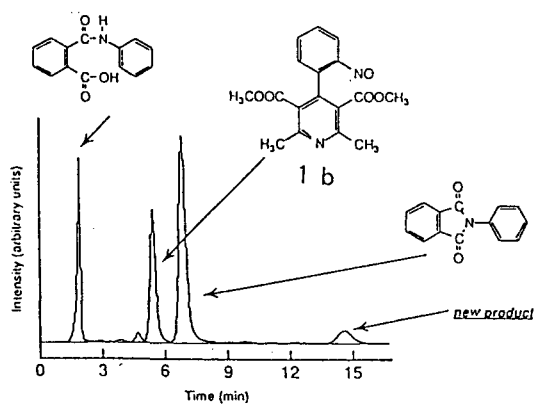


図-9 モデルアミック酸/1 b系における140°C /10分熱処理後のHPLCスペクトル

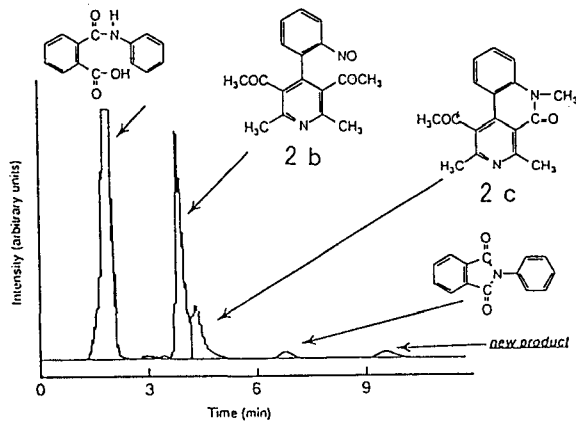


図-10 モデルアミック酸/2 b系における100°C /10分熱処理後のHPLCスペクトル

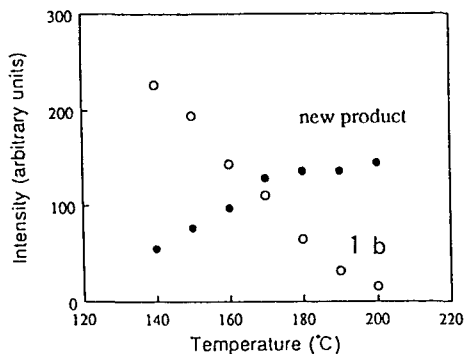


図-11 図-9のスペクトル面積比からグラフ化したもの

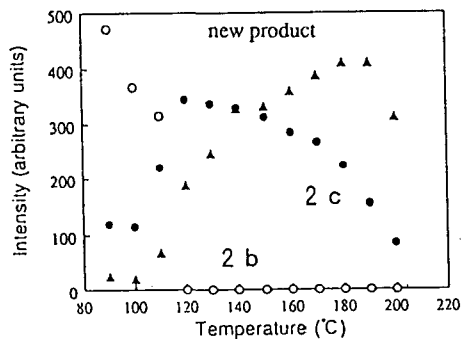


図-12 図-10のスペクトル面積比からグラフ化したもの

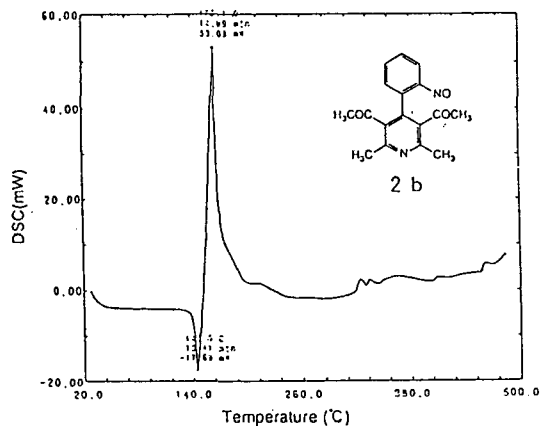
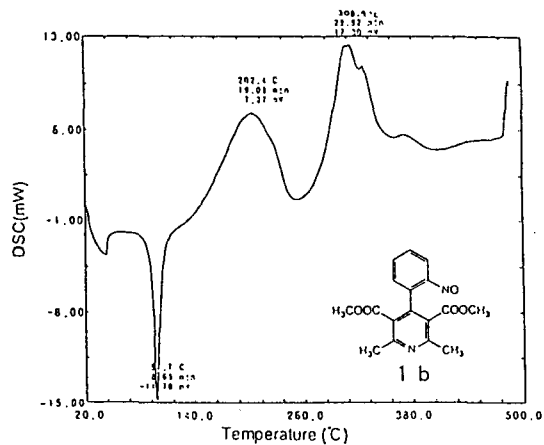


図-13 1 b、2 bのDSC測定結果

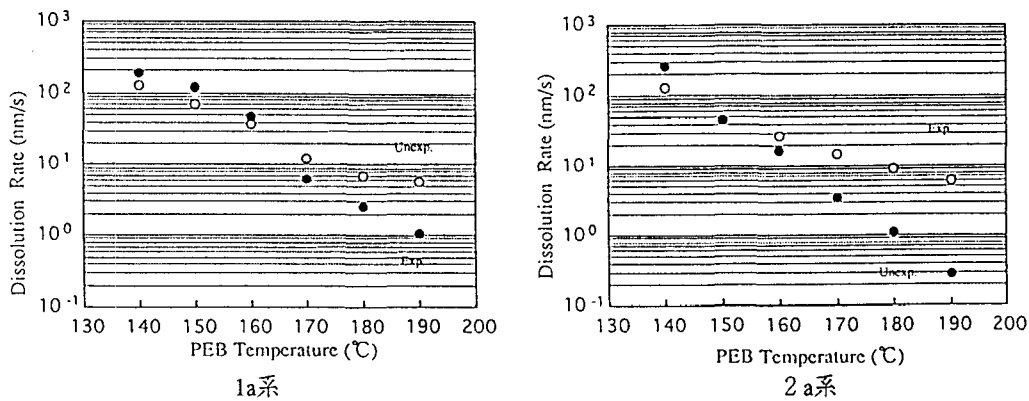


図-14 実際の感光性ポリイミドフィルムのアルカリ現像液に対する溶解速度

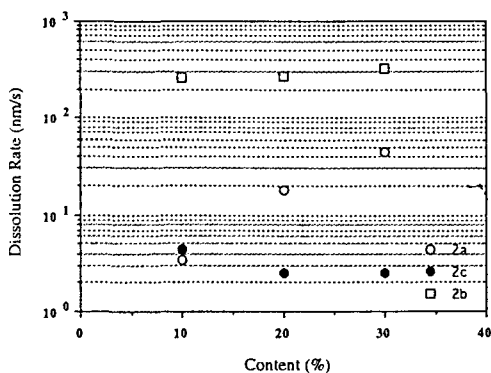


図-15 ポリアミック酸に各化合物を添加したフィルムのアルカリ現像液に対する溶解速度 (150°C/10min)

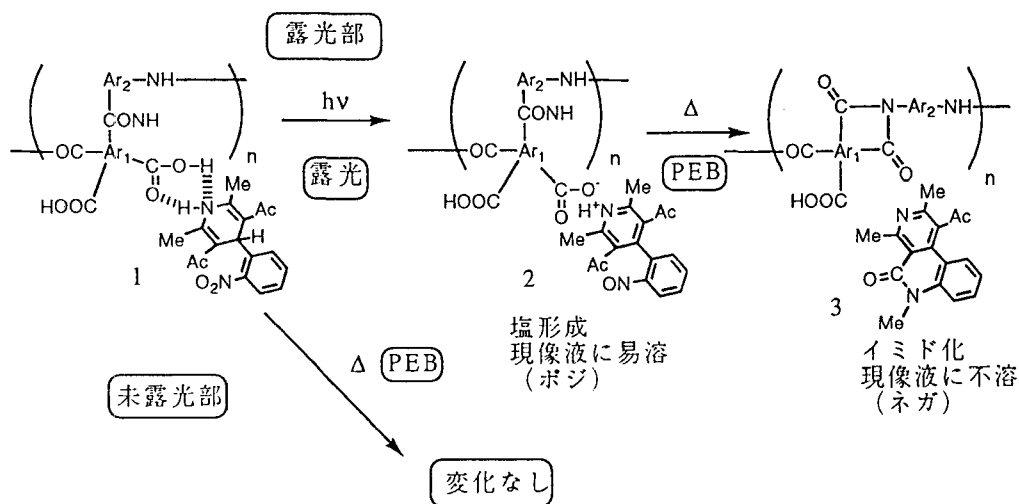


図-16 1、4-ジヒドロピリジン系感光性ポリイミドのパターン形成機構

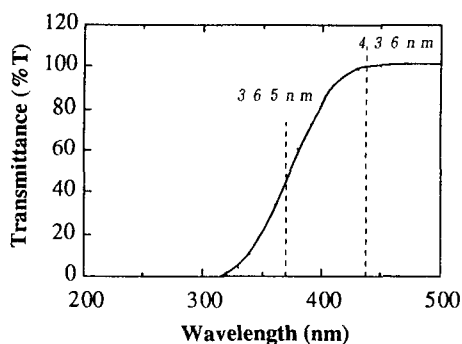


図-17 BPDA/PPDポリアミック酸のフィルム透過率曲線 (膜厚: 0.17 μm)

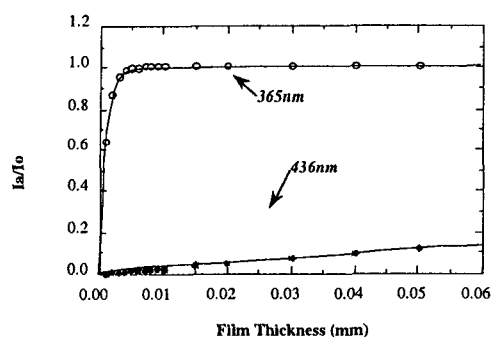


図-18 光透過率の膜厚依存性

表-1 各種1, 4-ジヒドロピリジン誘導体の365 nm、436 nm波長におけるモル吸光係数

derivative	X1	X2	R	(nm)		
				λ max	ε 365	ε 436
1	H	H	COOCH3	354	4500	-
2	H	H	CN	338	3310	-
3	H	H	COCH3	380	4530	755
4	H	NO2	COOCH3	380	2455	793
5	H	NO2	CN	375	1820	170
6	H	NO2	COCH3	400	3585	1890
7	OCH3	H	COOCH3	348	4400	-
8	OCH3	OCH3	COOCH3	335	6600	-

表-2 AM-1法より求めた1, 4-ジヒドロピリジン誘導体(2分子系)のHOMO-LUMOエネルギーギャップ

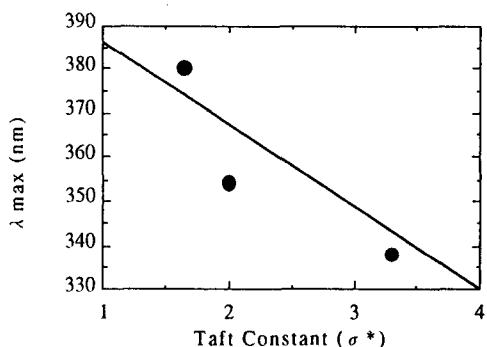
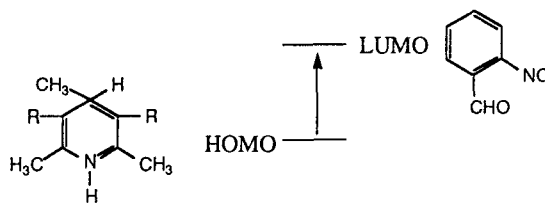


図-19 1, 4-ジヒドロピリジン誘導体に関する3, 5位置換基のσ*と吸収波長の関係



derivative	Energy gap (eV)	Wavelength (nm)
1	7.50	354
2	7.61	338
3	7.37	380
4	6.66	380
5	6.78	375
6	6.53	400
7	7.58	348
8	7.82	335

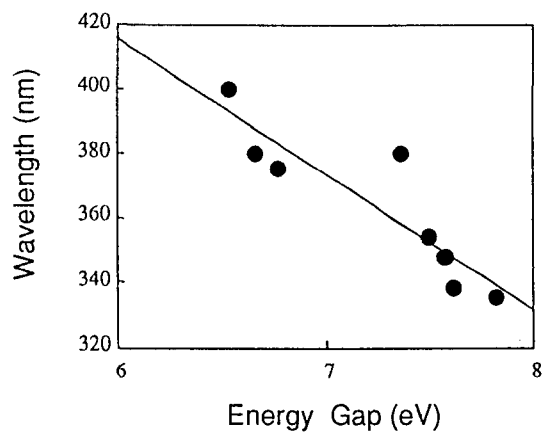


図-20 各種1、4-ジヒドロピリジン誘導体の λ_{max} とHOMO-LUMOエネルギーギャップの関係

HOMO-LUMO of NIFEDIPINE Calculated by AM1 method

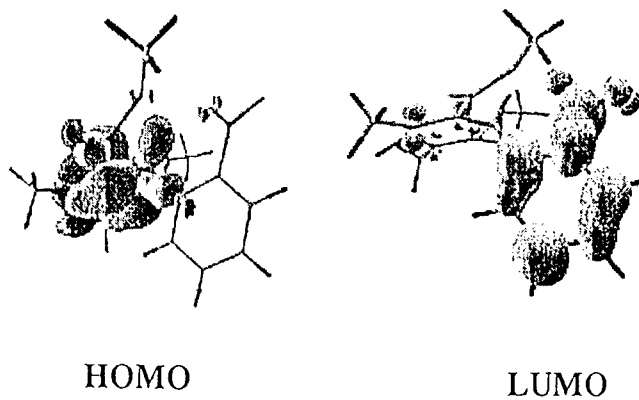


図-21 AM-1法によりもとめたNIFEDIPINEのHOMO、LUMO軌道図