

ポリイミド前駆体としてのポリイソイミドを用いた感光性ポリマーの合成

山形大学 工学部
望月 周*・寺西 直史・上田 充

要 旨

新しい光塩基発生剤として、{ [(4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル } -2,6-ジメチルピペリジン (1) を2,6-ジメチルピペリジン (DMP) と4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル-p-ニトロフェニルカーボネートから合成した。ポリイソイミド (PII) はオキシジフタル酸二無水物 (ODPA) と3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DDS) の開環重付加により相当するポリアミック酸を調整し、トリフルオロ酢酸-トリエチルアミン (TEA) で脱水閉環することにより合成した。3-30 wt %の1を含むPIIフィルムの異性化挙動について検討したところ、未露光部の異性化はほとんど進行しないのに対し、露光および露光後加熱 (PEB) 後のフィルムは15-75%相当するポリイミドへ異性化した。10 wt %の1を含むPIIフィルムを露光後、150°Cで5分間のPEBをした後、シクロヘキサノンで現像すると、ネガ型のパターンを与えることがわかった。

1. 緒 言

現在市販されている感光性ポリイミド (PSP I) の多くは、ポリアミック酸のカルボキシル基にエステル結合などを介して感光基を導入したものである。我々はポリアミック酸に代わるポリマーマトリックスとして、溶解性に優れ、水分などの揮発成分を放出することなくイミドに異性化するポリイソイミド (PII) に着目した [1]。PIIは酸、塩基触媒存在下に容易に相当するポリイミド (PI) に異性化する [2]。

そこで本研究ではポリイソイミドと光塩基発生剤の組み合わせによる新しい感光性ポリイミド前駆体の開発を行った。

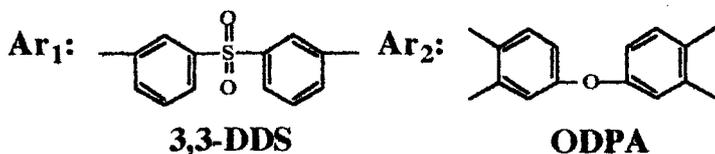
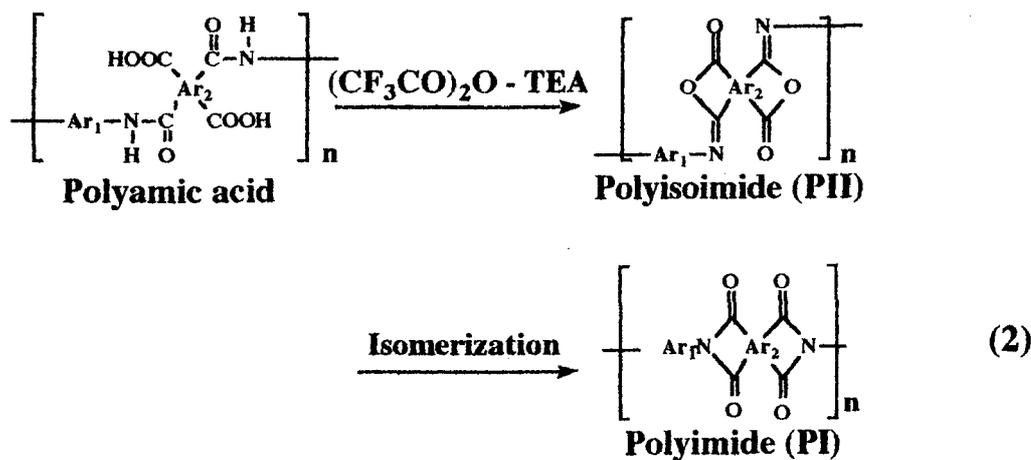
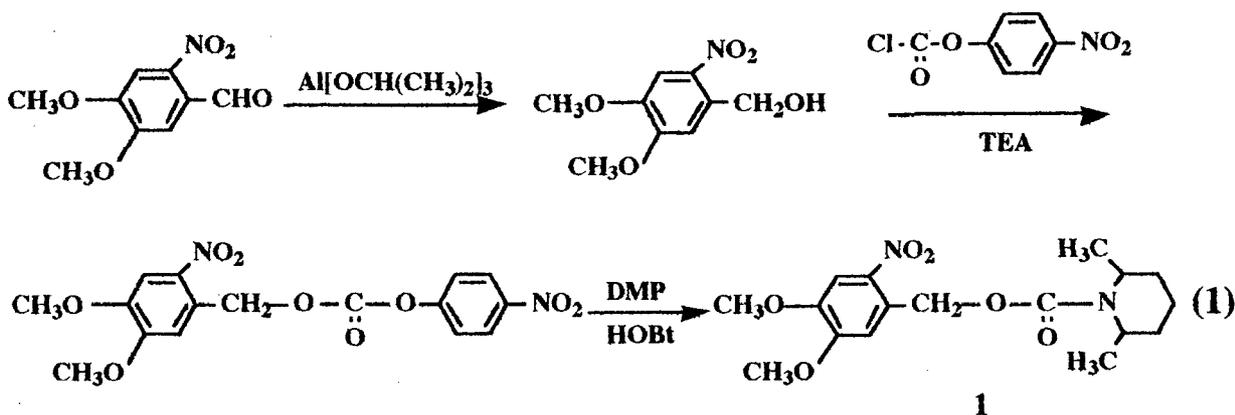
2. 実験方法

PIIはN-メチル-2-ピロリドン (NMP) 中、オキシジフタル酸二無水物 (ODPA) と3,3'-ジアミノジフェニルスルホン (3,3'-DDS) からポリアミック酸を合成し、これをトリフルオロ酢酸無水物-トリエチルアミン (TEA) で閉環することにより合成した。光塩基発生剤 { [(4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル) オキシ] カルボニル } -2,6-ジメチルピペリジン (1) は2,6-ジメチルピペリジン (DMP) と4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル-p-ニトロフェニルカーボネートより合成した。構造の確認はIR, NMR, 元素分析により行った。異性化率の評価はPIIに1を加えたシクロヘキサノン溶液をNaClプレート上にスピンコート、予備乾燥、UV照射、露光後加熱 (PEB) を行い、FT-IRにより 1380 cm^{-1} (イミド) と 1500 cm^{-1} (内部標準) との比より求めた。

3. 結果と考察

3-1 光塩基発生剤 (1) と P I I の合成

光塩基発生剤 (1) は式 1 に示すように、2,6-ジメチルピペリジン (DMP) と 4,5-ジメトキシ-2-ニトロベンジル-p-ニトロフェニルカーボネートより合成した。P I I (ODPA/3, 3'-DDS) は相当するポリアミック酸を T E A 存在下トリフルオロ酢酸無水物で脱水閉環することにより合成した (式 2)。



感光性ポリイミドの材料設計において、ポリマーの光透過性と光反応性化合物の吸収波長を制御することは非常に重要である。そこで図 1 および図 2 に光塩基発生剤 (1) と P I I の UV スペクトルを示した。化合物 1 は約 350 nm に吸収極大を有し、400 nm 付近まで吸収波長が長波長側へシフトしていることがわかる。また、ODPA/3, 3'-DDS 系の P I I は 365 nm 付近の透過率が比較的高く、化合物 1 との組み合わせにより、パターン形成が可能であると予想される。

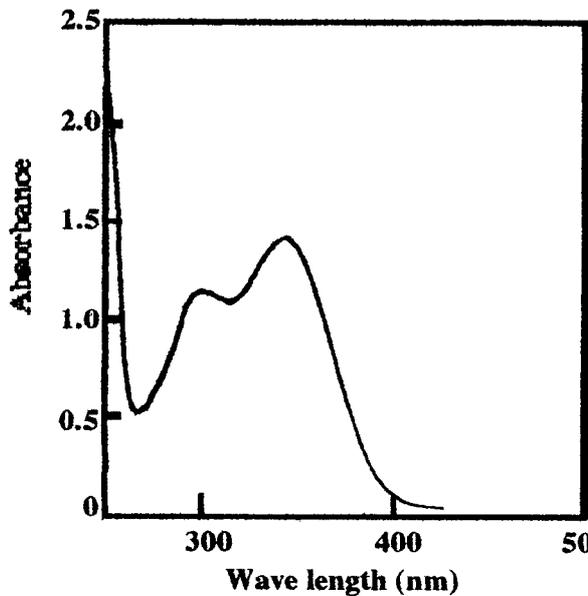


Figure 1 UV-visible spectrum of 1

3-2 モデル反応

PIIからPIへの異性化反応に及ぼすDMPの触媒効果についてモデル化合物としてN-フェニルフトルイソイミド (2a) を用いて検討を行い (式3)、結果を表1に示した。DMP存在下、120°C、15分の加熱により、70%以上の異性化が進行し、DMPはイソイミドの異性化反応を促進する触媒として有効であることがわかった。

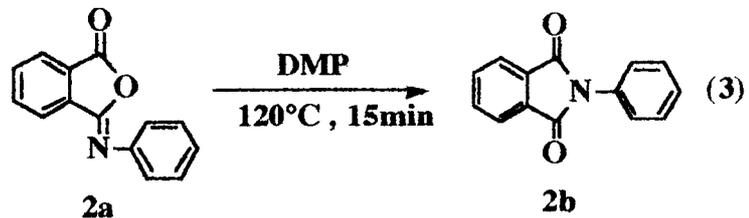


Table 1. 2,6-Dimethylpiperidine (DMP) catalyzed isomerization of 2a to 2b^a

DMP (wt%)	Conversion (%)
0	12
10	73

^a Isomerization reaction was carried out in sealed tube at 120°C for 15min.

3-3 化合物 (1) によるPIIの異性化

PIIから相当するPIへの異性化率に対するPEB温度の効果を検討した。結果を図3に示す。光照射部の異性化率はPEB温度の上昇とともに増加し、150°C、5分で50%以上の異性化が進行することがわかった。また、光未照射部では170°CにPEB温度を上げて異性化はほとんど進行しないことがわかった。

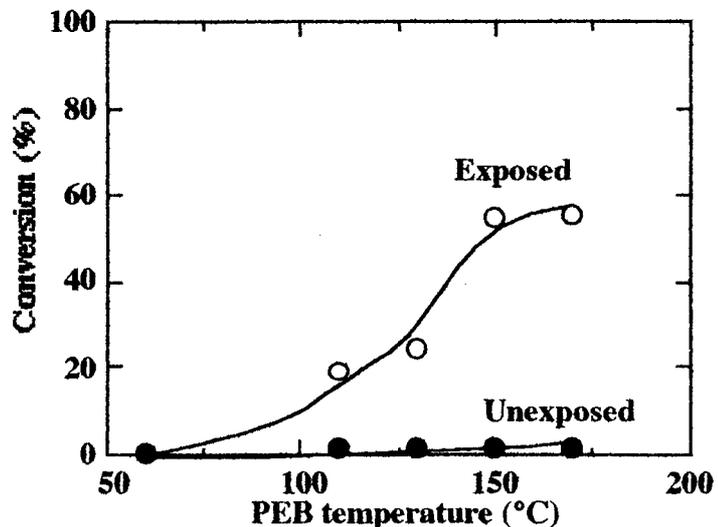


Figure 3. Thermal isomerization of PII in the presence of 10wt% of 1

PIIとPIの溶解性は大きく異なることから、パターン形成が可能であると考えられる。

3-3 画像評価

これらの知見をもとに画像形成を行った。PIIに化合物1を10wt%の加えたシクロヘキサノン溶液をシリコンウエハー上にスピコートし、60℃で10分間予備乾燥を行った。次に365nmのUV光を照射した後150℃で5分間PEBを行い、40℃のシクロヘキサノンで現像したところ、鮮明なネガ型のパターンを解像していることがわかった(図4)。さらに、感度曲線を図5に示した。この系の感度($D^{0.5}$)はi線に対して900mJ/cm²であり、解像度($\gamma^{0.5}$)は3.4であった。

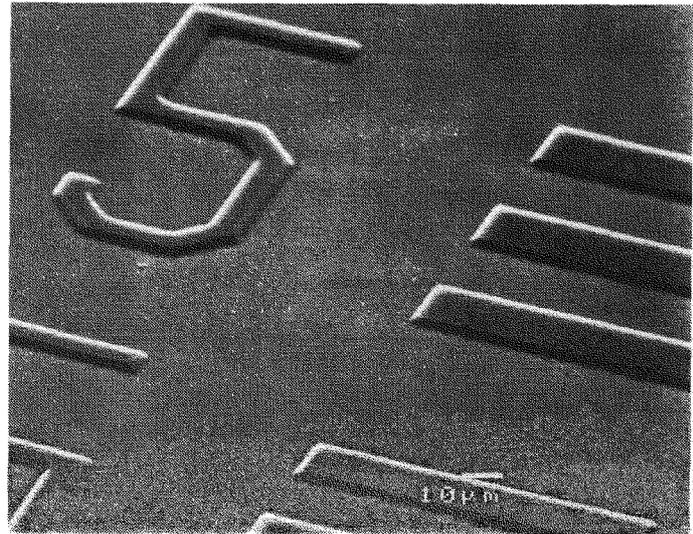


Figure 4. Scanning electron micrograph of pattern from PII containing 1.

4. 結論

化合物1はUV照射により、DMPを発生し、PIIから相当するPIへの異性化反応を促進した。また、化合物1を10wt%含むPIIフィルムはネガ型の感光性PI前駆体となることがわかった。この系の感度($D^{0.5}$)および解像度($\gamma^{0.5}$)はそれぞれ900mJ/cm²、3.4であった。

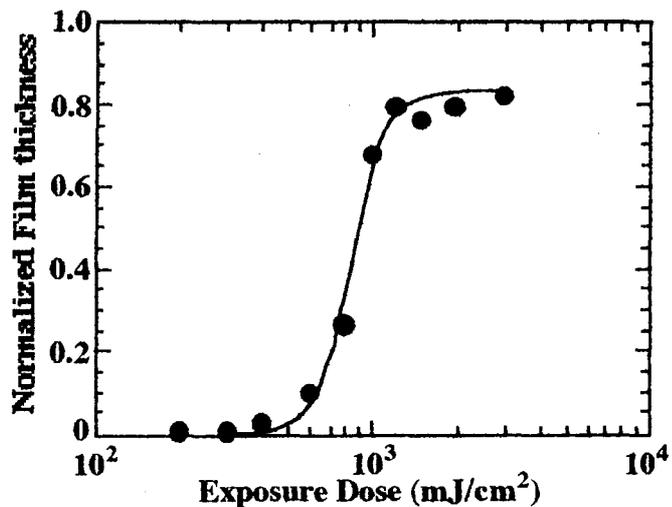


Figure 5. Exposure characteristic curve for the system of PII and 10 wt% of 1

引用文献

- 1) 望月 周、寺西 直史、上田 充：「ポリイミドの最近の進歩—1994—」、今井淑夫、柿本雅明編、レイテック、1994、p. 10
- 2) A. Mochizuki, T. Teranishi and M. Ueda, *Polym. J.*, 26 (3), 315 (1994)