

可溶性感光性ポリイミドの合成とその光反応(V)

柳 漢成、 山下 俊、 堀江 一之
東京大学工学部化学生命工学科

1. 結論

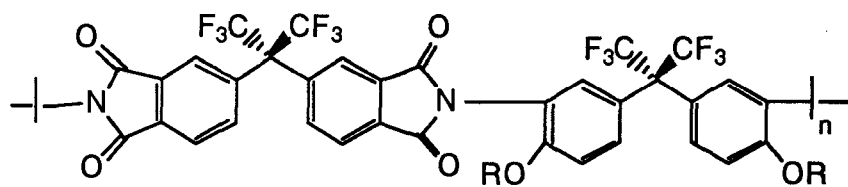
ポリイミドは高耐熱性、低誘電率などの優れた物性を持っているため、エレクトロニクス分野を中心に広く応用されているが、その加工プロセスを簡略化するため、現在多くの感光性ポリイミドについての研究が行われている。我々は、ポリマーの側鎖にカチオン重合可能なエポキシ基を含む、可溶性ポリイミド、PI(6FDA/ep-AHHFP)を合成し、その光照射に伴う側鎖エポキシ基の化学増幅型の架橋反応及び酸触媒重合反応挙動について研究を行った。

酸発生剤としてジフェニルヨードニウム六フッ化ヒ素(DPI-AsF₆)を用いた場合には、架橋反応の活性化エネルギー(約6 kJ/mol)、光発生剤から発生した酸のPI(6FDA/ep-AHHFP)内での反応半径($r_r = 19-30 \text{ \AA}$)、動力的鎖長($\nu = 58 - 213$)、感度($4.8 \times 10^{-10} \text{ einstein/cm}^2$)、解像度($\gamma = 5.7$)及び架橋の量子収率(3.0)等の値を得た。[1]

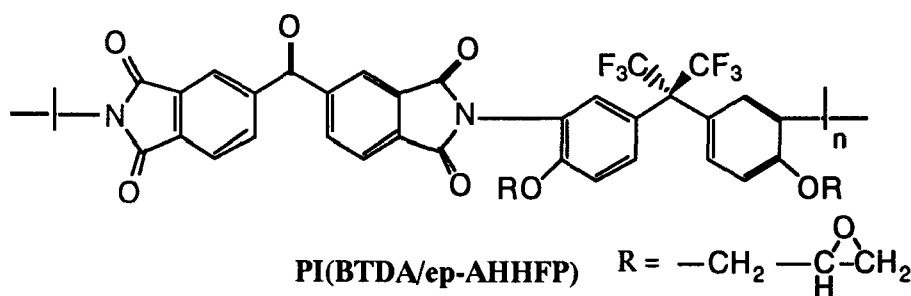
しかし、光酸発生剤として使用したDPI-AsF₆の300 nm以上でのUV吸収が非常に小さいため($\epsilon < 10$)、照射した光量のうち吸収される効率がよくない。そこでポリイミドも主鎖構造の影響を調べるため、ベンゾフェノン単位を主鎖に持つポリイミドを合成し、光酸発生剤との増感効果について研究した。

2. 実験

ポリイミド、PI(BTDA/AHHFP)は、*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)中、室温で12時間反応させて、ポリアミド酸を得、さらに*m*-キシレンを入れ、熱イミド化して合成した。エポキシ基を含むポリイミド、PI(BTDA/ep-AHHFP)はこのようにして得られたPI(BTDA/AHHFP)をエピクロロヒドリンに溶かし、ベンジルトリメチルアムモニウムクロリド(BTMA)を相間移動触媒として用いて110-120 °Cで合成した。合成したポリマーの構造はIRとNMRより確認した。NMRからエポキシ基の導入率はほぼ100%であることが分かった。合成したポリイミド、PI(BTDA/ep-AHHFP)は、一般の溶媒であるNMP、DMAc、DMSO、THF、CH₂Cl₂等に可溶性可溶性ポリイミドである。PI(6FDA/ep-AHHFP)とPI(BTDA/ep-AHHFP)の構造を下に示す。



PI(6FDA/ep-AHHFP)



PI(BTDA/ep-AHHFP) R = $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-$

このPI(BTDA/ep-AHHFP)と光酸発生剤の DPI-AsF₆をジクロロエタンに溶解させて試料溶液を調製し、ガラス板にコートし、フィルムを作成し、450-W 高圧水銀燈を用いて UVD36A/UV33のフィルターを通して光反応を行った。光反応及び熱処理 (post-cure) 時の反応は、IRによるエポキシ基 (905 cm⁻¹) とベンゾフェノン基 (1675 cm⁻¹) の変化によって調べた。初期の光の強度は 2.0×10⁻⁹ einstein cm⁻² sec⁻¹である。

3. 結果と考察

1) PI(BTDA/ep-AHHFP)の光反応

Fig. 1に、DPI-AsF₆ (10 wt%) を含んでいる PI(BTDA/ep-AHHFP)の光照射前と、330-400 nmの光照射 (1 hr) と熱処理 (100 °C、40分) 後のIR-スペクトラを示した。光反応及び熱処理によって、エポキシ基 (905 cm⁻¹) とベンゾフェノン基 (1675 cm⁻¹) の吸収バンドに大きな変化があることが分かった。内部標準としては、1510 cm⁻¹の芳香環の吸収バンドを利用した。

Fig. 2に、エポキシ基の反応率に対する熱処理 (100 °C) 時間と光照射時間の影響を示した。熱処理時のエポキシ基の反応は、初期段階にははやく進むが、反応が進むにつれ遅くなり、熱処理 40分以上では飽和することが分かった。これは、架橋されたマトリクス内でエポキシ基の動きが抑えられたためであると考えられる。ベンゾフェノン基を持つ PI(BTDA/ep-AHHFP)の方がベンゾフェノン基を持たない PI(6FDA/ep-AHHFP)より最終反応率が高くなるが、PI(BTDA/ep-AHHFP)は光反応直後の熱処理前の段階でもすでに反応がかなり進んでいることが分かった。こういう結果から酸触媒以外の機構による反応が同時に進行しているものと考え

られる。また、ベンゾフェノンモノマーとしてPI(6FDA/ep-AHHFP)中に入れたものとPI(BTDA/ep-AHHFP)とは反応度にあまり差がないことも分かった。即ち、系にベンゾフェノン基が存在すれば、PI(6FDA/ep-AHHFP)の反応率もPI(BTDA/ep-AHHFP)と大体同じ(反応率(X) = 0.15)である。PI(BTDA/ep-AHHFP)の反応では、 905 cm^{-1} のエポキシ基の減少と同時に 1675 cm^{-1} のベンゾフェノン基の大きな減少が観測された。これは、光照射によってベンゾフェノンカルボニルによる水素引き抜き反応が起こっていることを示している。

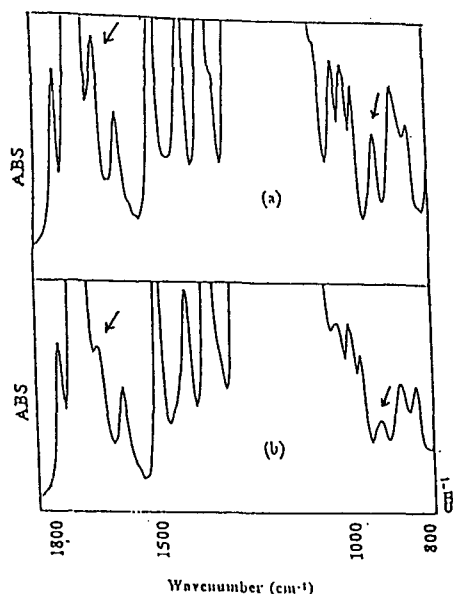


Figure 1. The changes in IR spectra of PI(BTDA/ep-AHHFP) during irradiation; (a) before irradiation, (b) after irradiation (1 hr) with post-cure at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ during 40 min.

2) 光酸発生剤の濃度の効果

光酸発生剤の濃度のエポキシ基の反応に対する影響を調べた。Fig. 3に、光照射60分の場合の光酸発生剤の濃度の反応率に対する影響を示した。60分の光照射では酸発生剤の約5.0%が分解することが、吸収光量、初期の酸の濃度、酸発生量子収率($\Phi_{\text{acid}} = 0.1$)から計算出来た。5 wt%酸発生剤($X_{60} - X_0 = 0.13$)に比べて10 wt%酸発生剤($X_{60} - X_0 = 0.27$)の場合、熱処理時に反応率の大きな増加は、DPI-AsF₆の酸発生に対するベンゾフェノン基の増感効果を示す。

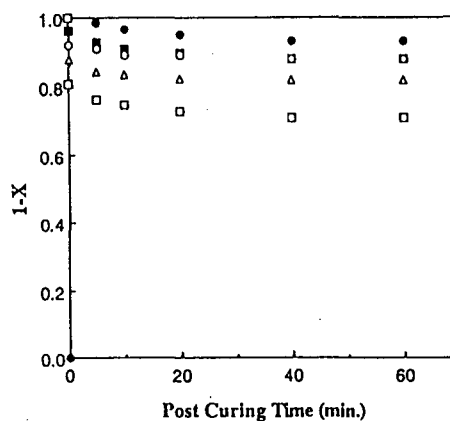


Figure 2. The changes of relative absorbance ratio of epoxy group with photoirradiation and post cure of $100\text{ }^{\circ}\text{C}$.

● : PI(6FDA/ep-AHHFP) - 20 min photoirradiation,
 ■ : PI(6FDA/ep-AHHFP) - 60 min photoirradiation,
 ○ : PI(BTDA/ep-AHHFP) - 20 min photoirradiation,
 △ : PI(BTDA/ep-AHHFP) - 40 min photoirradiation,
 □ : PI(BTDA/ep-AHHFP) - 60 min photoirradiation.

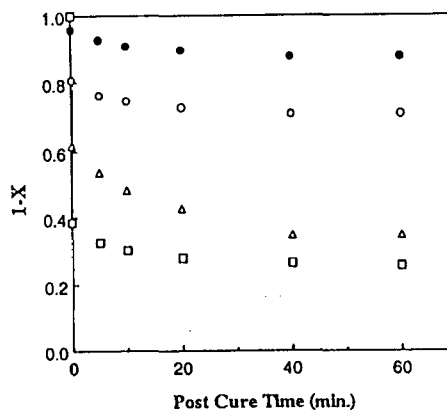


Figure 3. The changes of relative absorbance ratio of epoxy group with irradiation (60 min) and post cure at $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ at various DPI-AsF₆ concentrations.

● : PI(6FDA/ep-AHHFP) with 5 wt% DPI-AsF₆
 ○ : PI(BTDA/ep-AHHFP) with 5 wt% DPI-AsF₆
 △ : PI(BTDA/ep-AHHFP) with 10 wt% DPI-AsF₆
 □ : PI(BTDA/ep-AHHFP) with 20 wt% DPI-AsF₆

増感による酸発生効率 (Φ_{sens}) の酸発生剤の濃度に対するプロットを Fig. 4 に示した。照射 20 分での増感による酸発生効率 (Φ_{sens}) は $2.4 \times 10^{-4} - 2.6 \times 10^{-3}$ で、照射 60 分では $1.5 \times 10^{-4} - 3.7 \times 10^{-4}$ である。また、熱処理のない時に起こった反応から、ラジカル誘起反応の効率は、照射 20 分では 0.1 - 0.41 で、照射 60 分では 0.05 - 0.36 である。以上の結果から、PI(BTDA/ep-AHHFP)/酸発生剤の反応は scheme I のように考えられる。一般の化学増幅反応のように熱処理時に反応が起こると同時に、熱処理のない時にベンゾフェノン基の水素引き抜きを経由するラジカル誘起開環反応 (Φ_{rad})、増感によって発生した酸による開環反応 (Φ_{sens}) が一緒に起こるものと考えられる。また、PI(BTDA/ep-AHHFP) は分子内にベンゾフェノン基と活性水素を持っている、それ自身が光反応性を持つタイプのポリイミドである

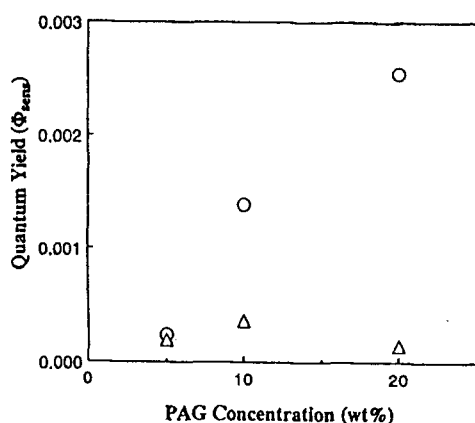
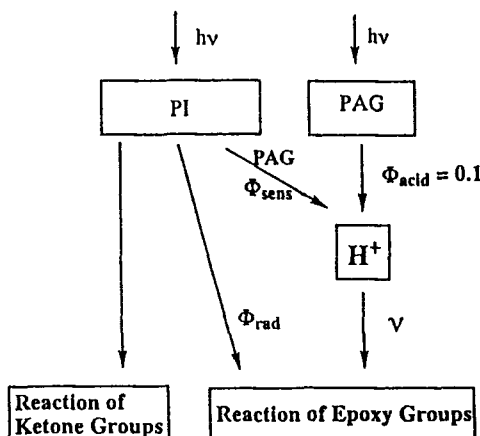


Figure 4. The quantum yield of acid generation by photosensitizing effects on various various DPI-AsF₆ concentration. O (20 min irradiation) and Δ (60 min irradiation)

Scheme I. The reaction scheme of PI(BTDA/ep-AHHFP) with photo-acid generator (PAG), DPI-AsF₆.



4. 結論

ベンゾフェノン単位をポリイミドの主鎖に導入した PI(BTDA/ep-AHHFP) を合成し、その照射及び熱処理時の反応性を光酸発生剤として DPI-AsF₆ を用いて調べた。ベンゾフェノン基を持つ PI(BTDA/ep-AHHFP) の方がベンゾフェノン基を持たない PI(6FDA/ep-AHHFP) より反応率が高くなることが分かったが、PI(BTDA/ep-AHHFP) は光反応直後の熱処理前の段階でも反応がかなり進んでいることが分かった。照射 20 分での増感による酸発生の効率 (Φ_{sens}) は $2.4 \times 10^{-4} - 2.6 \times 10^{-3}$ で、照射 60 分では $1.5 \times 10^{-4} - 3.7 \times 10^{-4}$ である。

PI(BTDA/ep-AHHFP)/酸発生剤の反応は、一般の化学増幅反応のように熱処理時に反応が起こると同時にラジカル誘起反応も熱処理のない時に一緒に起こるものと考えられる。

5. 文献

- 1) Yu, H.S., Yamashita, T., and Horie, K., *Macromolecules*, in press