

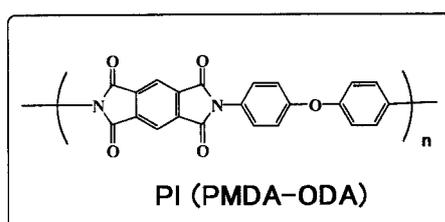
## 脂環式ポリイミド“サンエバー”の開発とその電子材料への応用

日産化学工業（株）

仁平貴康

### 1. はじめに

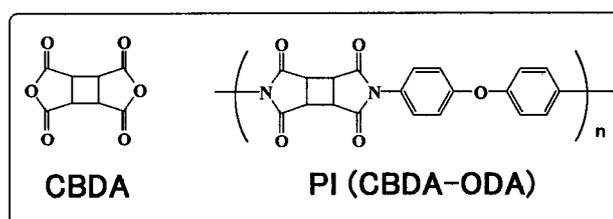
ポリイミドの特徴は高い耐熱性のみならず、耐薬品性、機械強度、電気絶縁性など多くの優れた特性を有することにある。これらの優れた特徴は、過酷条件下で高い信頼性を要求される先端電子材料分野においては必須の特性であり、同時にポリイミドがこれらの分野において広く認知されるようになった理由の一つであると考えられる。



一方、ポリイミドがここまで広く用いられるようになった理由として、上述の優れた特性もさることながら、ハンドリング性の良さもあげられる。すなわちポリイミドはジアミンと酸二無水物を極性溶媒中、常温で反応させ、溶媒可溶性ポリアミック酸としたのち、加熱脱水するという極めて単純な方法により得られる。またこれらのモノマーは、適切な分子設計指針のもと有機化学的手法により分子修飾を施すことが可能であり、必要とされる特性、機能付与が比較的容易である点も魅力となっている。実際、様々な用途に応じて良好な配向性、透明性、感光性、接着性、射出成型性などの機能付与が行われてきた。

ポリイミドは一般に上記に示すような全芳香族系が広く知られている。一方でごく最近、酸二無水物として様々な脂環式化合物を用いたポリイミドの研究が広く行われるようになってきた<sup>1)</sup>。

我々はこれまでシクロブタン酸二無水物（以下CBDAと略）に代表される脂環式構造を有するポリイミドの開発を行ってきた。“サンエバー”は当社で開発された電子材料用ポリイミドの総称である。



すでに当会議において“サンエバー”の用途開発経緯については詳細な報告がなされている<sup>2)</sup>。そこで本報告では、できるだけ重畳を避け“サンエバー”の基本的特性ならびに最近の結果概略について報告することとする。

### 2. CBDA系ポリイミドの特性

#### ①CBDA<sup>3)</sup>

CBDAは、無水マレイン酸の光2量反応により合成される。一般にこの反応は、収率が低く工業生産は不向きと言われてきたが、効率的製造法を確立することでポリイミド原料として利用できるようになった。CBDAは、ピロメリット酸二無水物（以下

PMDA と略) に代表される芳香族酸二無水物同様に、種々のジアミンと容易に重合反応が進行し、高分子量のポリイミドを与える。

### ②CBDA系ポリイミドの特性<sup>4)</sup>

得られたポリイミドは、全芳香族系ポリイミドと同様に有機溶剤に不溶であり、熱分解温度も 450°C以上と高い。またガラス転移温度 (T<sub>g</sub>) も高く、熱膨張係数も PMDA と同等である。この点は CBDA が脂環式化合物でありながら剛直な構造を有するためと考えられる。また図 1 に示すように CBDA 系ポリイミドは可視部の吸収がほとんどなく、無色透明な塗膜を得ることができる(膜厚 1.5 μm)。

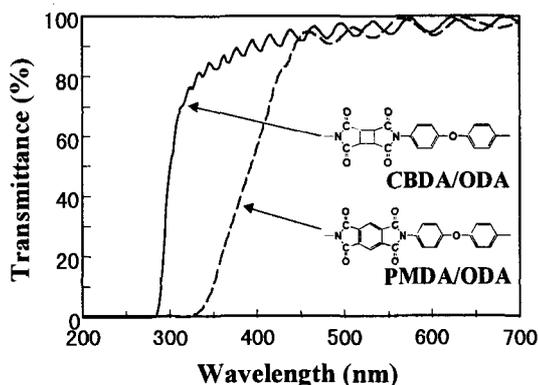


図 1 ポリイミドフィルムの透過率

## 3. “サンエバー” の開発

### ①液晶配向膜<sup>5)</sup>

液晶配向膜に求められる最も大切な特性は、文字通り液晶を均一に配向させることにある。そのため信頼性に優れるポリイミドが配向膜としてこれまで用いられてきた。しかし、近年の液晶表示素子における表示品位の向上は目覚ましいものがあり、それに伴いポリイミドに求められる特性もますます高度化してきている。特に液晶のプレチルト角の制御、素子駆動時の電気特性の改善などがその代表的なものである。この場合、液晶分子と配向膜の相互作用を考慮した分子設計、特にポリイミドの界面設計が重要になってくる。

プレチルト角の制御については、種々ジアミン構造を変換することで表面エネルギーが変化し、これに対応してプレチルト角を制御できることを見出してきた。図 2 には側鎖構造に長鎖アルキル基および液晶類似基であるシアノビフェニル基を導入した場合の表面エネルギーとプレチルト角の相関を示した。側鎖導入量の変化に伴いプレチルト角は変化するが、側鎖構造依存性が観察された。このことは、プレチルト角がポリイミドの表面エネルギーだけでなく、ポリイミドの分子レベルでの界面特性に影響されていることを示唆している。我々はこの知見をもとに種々の液晶類似基を導入したポリイミドを系統的に合成し、

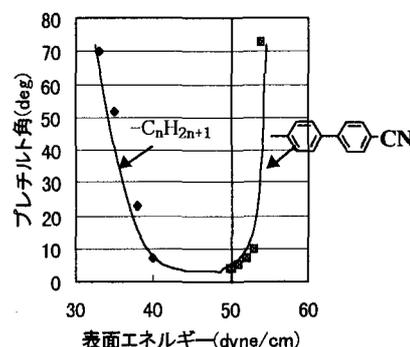
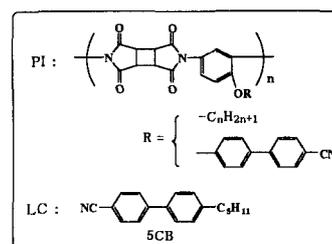
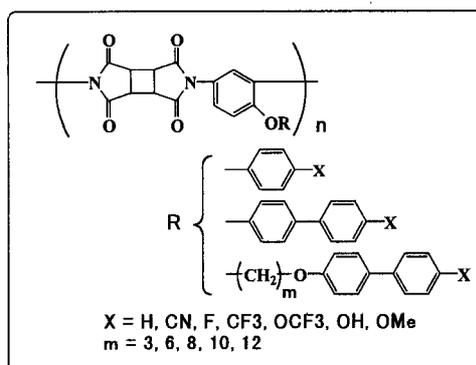


図 2 表面エネルギーとプレチルト角

詳細な検討を加えた。<sup>6)</sup>

図3には、実際に液晶(5CB)のプレチルト角の検討を行ったポリイミド構造を示した。興味深いことに、液晶類似基の分子末端極性基が正のHammett定数、言い換えればシアノ基など電子吸引性の置換基である場合、顕著に高いプレチルト角を与えることがわかった。さらにフェニル基に比べてビフェニル基の場合においてその効果が顕著であった。塗膜の表面エネルギーとプレチルト角の相関は観察されなかった。このことは、前述



のように液晶のプレチルト角を規定している因子が 図3 液晶類似基を有するポリイミドポリイミドの界面に存在する分子の立体構造だけでなくその電子構造をも含めた複雑なものであることを示唆している。我々は、この点についてさらに検討を行うため、竹添教授のグループと以下の共同検討を行った。

竹添教授らは、シアノビフェニル側鎖構造を有するポリイミドが表面SHG活性である点に着目し、液晶との相互作用の詳細について検討した。結果として界面において8CB液晶分子がシアノ基側から配向膜に突き刺さるように吸着していることがわかってきた。この場合、界面に存在する側鎖シアノビフェニル基と8CBの双極子-双極子相互作用が吸着現象の主な支配因子でないかと考察された。図4には8CBの吸着模式図を示した。

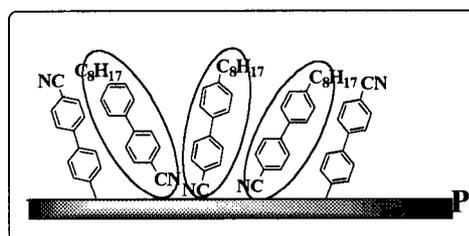


図4 ポリイミド界面への吸着模式図

さらに同様の手法により、ラビング処理による表面シアノビフェニル基の動的変化などが明らかとなった<sup>7)</sup>。ラビング前の空気側表面においてはシアノビフェニル基は法線方向から $58^\circ$ 傾いて等方的に分布しているが、ラビング処理を施すことにより、この分布に異方性が生じる。一方、ガラス-ポリイミド界面のシアノビフェニル基は同様に $16^\circ$ の傾きをもって分布しているが、ラビング処理による変化は見られなかった。竹添教授らは最近、NEXAFS測定からプレチルト角が界面の主鎖構造の傾き角と対応することなども明らかとしている。

我々はこれらの知見を発展させ側鎖基としてアルキルシクロヘキシルフェニル基などの液晶残基を用いた場合、界面の耐熱性が向上しプレチルト角の熱安定性も向上することなども見出した<sup>8)</sup>。図5にはその構造を示した。これらの側鎖構造を用いると長鎖アルキル基をプレチルト角発生部位として用いた場合に比べて著しく液晶セルにおけるプレチルト角の

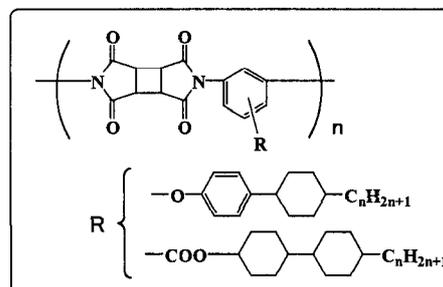
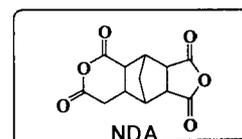


図5 PCHおよびBCH系ポリイミド

安定性が向上する。これは剛直な側鎖液晶メソゲン構造の影響であると考えられる。

さらに我々は CBDA 以外の脂環式酸二無水物についても様々な化合物を合成し検討を行ってきた。



一般に配向膜の基礎特性としてプレチルト角の付与、安定化同様に液晶セルの高温電圧保持率の向上は LCD の表示品位、信頼性を左右する大切な特性の一つである。種々検討を行った結果、

NDA が高温時の電圧保持率に優れた配向膜を与えることがわかった<sup>9)</sup>。電圧保持率に影響を与える因子としては液晶中に存在する不純物イオンが大きく関与していると言われている。脂環式ポリイミドは、この電圧保持率改善に有効である。

これらの知見を応用し、TN-TFT、STN、IPS、VA、FLC だけでなく最近注目されている光配向など種々の表示モードに対応した液晶配向膜を開発してきた。いずれにせよ今後の配向膜設計にあたっては、ポリイミドバルクだけでなく、液晶との相互作用を考慮に入れたポリイミドの緻密な界面設計が重要であり、今後も益々その重要性は増してくると考えられる。

## ②ポジ型感光性ポリイミド<sup>10)</sup>

感光性ポリイミドは半導体素子のバッファークोट膜、層間絶縁膜などの用途に現在広く用いられている。感光性ポリイミドは図6に示すようにポジ型とネガ型に分類される。一般にポジ型感光性ポリイミドはアルカリ現像可能、高解像度などの特徴を有する。CBDA系ポリイミドは前述のように可視光領域にほとんど吸収がなく、g-線(436nm)やi-線

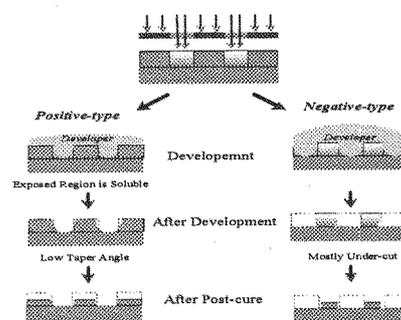


図6 感光性ポリイミドの分類

(365nm) などの露光波長をほとんど透過する。

このことは露光波長を有効活用した高感度化の可能性を意味する。我々は、この知見を発展させ、ポジ型感光性ポリイミドの開発を行った。

CBDA系ポリイミドは用いるジアミンを適宜選択することにより溶媒可溶性にすることができる。このポリイミドにアルカリ親和性を付与し、溶解抑制剤としてナフトキノンジアジド系感光剤と組み合わせることで、高感度、高現像性、高解像度、低膜収縮率などの特徴を有

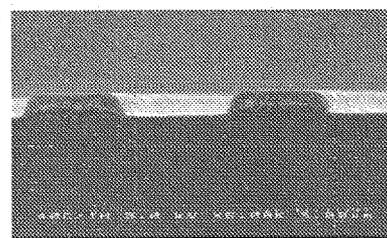


図7 SEM写真

するポジ型感光性ポリイミドを開発した。図7にはそのSEM写真を示した。最近さらなる高感度化の目的で、感光性ポリイミドに対する酸二無水物の添加効果について検討を行った。この場合第3成分である酸二無水物は露光部の溶解促進剤として作用することが期待された。結果として溶解添加する酸二無水物の構造により、感光特性が大きく変化することなどを見出してきた<sup>11)</sup>。図8には、ベースポリマーに対して、感光剤ならびに酸二無水物を数%添加した際の感度特性と酸二無水物におけるこはく酸部分の

体積分率の関係を示した（膜厚 5  $\mu\text{m}$ ）。

酸二無水物の化学構造によりこはく酸部分の体積分率は変化するが、感度との間により相関が見られた。すなわち添加する酸二無水物におけるこはく酸部分の体積分率が増えれば増えるほど、高感度化することがわかった。このことは、露光部に存在する特定の酸二無水物成分が、アルカリ現像液の進入により、インデンカルボン酸と協同的に溶解促進剤として作用し、現像性を大きく向上させることを意味している。このようにこれまでの知見を活用し、現在様々な用途に対応したポジ型感光性ポリイミドの開発を積極的に展開している。

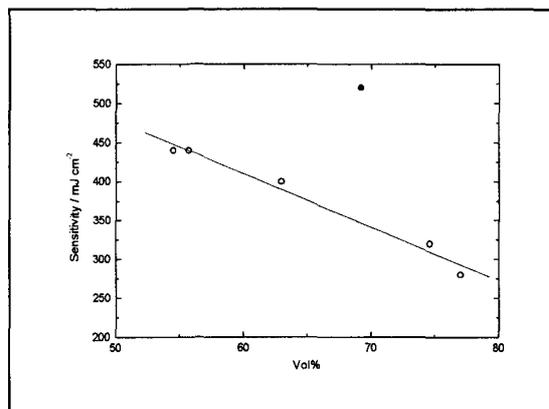


図8 添加酸無水物構造と感度の関係

### ③高透明低分極ポリイミド<sup>12)</sup>

透明性ポリイミドは、現在光学素子の耐熱保護膜や光導波路などに用いられている。また CBDA 系ポリイミドは可視の透明性に優れるだけでなく、高電界下で分極しにくく、高い絶縁性を有するという特徴がある。これらの特徴を活かし上述の用途以外に、半導体素子のパッシベーション、配線の層間絶縁などに展開されている。我々は、さらなる透明性の向上とその塗膜物性を検討する目的で、フッ素含有ジアミンを用いた高透明性ポリイミドの検討を行った。

図9には我々の開発した高透明低分極ポリイミド SE-812 といくつかのフッ素系ポリイミドの紫外可視吸収スペクトルを示した（膜厚 8  $\mu\text{m}$ ）。組み合わせるジアミンを適宜選択することにより、可視領域のみならず UV 領域においても高い透明性を有するポリイミドが得られることがわかった。これらの塗膜は透明性が向上するだけでなく、低屈折率、低複屈折、低誘電率など興味ある特性を示した<sup>13)</sup>。

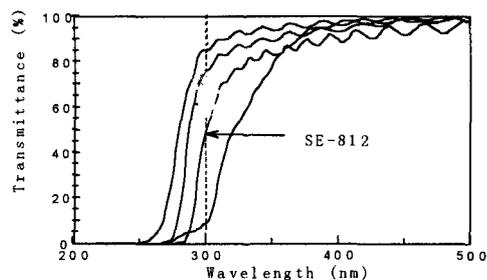


図9 CBDA系ポリイミドの吸収スペクトル

## 4. まとめ

以上のべてきたように、これまで脂環式ポリイミドの特徴を活かしながら種々の用途に対応して分子設計を行い、従来にない機能付与を行った“サンエバー”シリーズを開発してきた。

5, 参考文献

- 1)松本利彦, 有合化, **58**, 776 (2000) references cited there-in.
- 2)阿部豊彦 “サンエバーの開発”, ポリイミド最近の進歩 1996, 17p(レイテック)
- 3)日本特許 登録番号 1,641,643
- 4)日本特許 登録番号 1,587,418
- 5)阿部豊彦, 袋裕善, 有合化, **49**, 506 (1991)  
袋裕善, 遠藤秀幸, 高分子, **45**, 842 (1996)
- 6)仁平貴康, 宮本禎夫, 遠藤秀幸, 袋裕善, 阿部豊彦, 第 21 回液晶討論会予稿集, 334(1995)
- 7)T.Sakai, J-G Yoo, Y.Kinoshita, K.Ishikawa, H.Takezoe and A.Fukuda,  
T.Nihira and H.Endo, Appl. Phys. Lett., **71**, 2274 (1997)
- 8)T.Nihira, H.Nawata, H.Endo and H.Fukuro, Proceeding of Polycondensation '98
- 9)H.Nawata, Y.Ohtsuka, K.Sawahata, T.Nihira, H.Suzuki and H.Fukuro,  
Proceeding of International Symposium of Polyimides and Other High  
Temperature Polymers (1999)
- 10)T.Abe, M.Mishina and N.Kohto, J. Photopolym. Sci. Technol., **5**, 323 (1992)  
T.Abe, M.Mishina, N.Kohto, Polymers for Adv. Technol., **4**, 288 (1993)
- 11)T.Nakayama, T.Nihira and H.Fukuro, Proceeding of the 12<sup>th</sup> International  
Conference on Photopolymers (2000)
- 12)小林孝史, 湯川昌彦, 向富宣昭, 電子材料, **12**, 41 (1988)
- 13)T.Nihira, T.Nakayama, H.Fukuro, T.Matsuura, S.Sasaki and F.Yamamoto,  
Proceeding of International Conference on Polymers of Electronic Packaging  
(2000)