

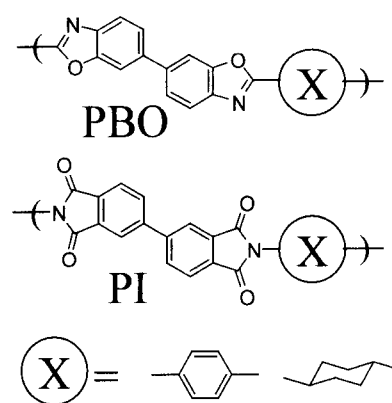
剛直なポリベンゾオキサゾールのフィルム特性(3)

東邦大理 ○長谷川 匡俊*、立花 大敬、神奈川工科大工 三枝 康男、

Russian Academy of Sciences Leonid Vladimirov

ABSTRACT: Considerable efforts for decreasing dielectric constant (K) of polyimide (PI) interlayer dielectrics have been made to enhance the signal propagation rate in microprocessors. PIs are also strongly demanded to have low CTE in order to reduce the thermal stress in PI/metal laminates. However, it is not easy to attain these properties simultaneously. However, there seems to be a limit in decreasing K since PIs involve a high concentration of highly polarizable imide carbonyl groups in their structure. This report describes a possibility of polybenzoxazoles (PBO) as an alternative low-K and low-CTE high temperature materials. PBOs are usually produced as a fiber form after the one-step polycondensation in polyphosphoric acid. In order to apply PBO systems to microelectronic purpose, we have developed a production route for PBO films from their soluble precursors. High molecular weight PBO precursors, polyhydroxyamides (PHAs), were prepared from silylated 3,3'-dihydroxybenzidine (DHB) and dichlorides of terephthalic acid (TPA) or trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid in DMAc/HMPA in the presence of pyridine and LiCl. The as-cast PHA films were washed with water to remove salt, then the dried films were heated at 400°C/1h to ensure complete cyclization. The obtained PBO films showed a much lower K, lower CTE and higher Tg than the corresponding PIs.

【緒言】電子デバイスにおける配線層の信号伝搬速度向上を目指して、層間絶縁膜の低誘電率(K)化が盛んに検討されている。絶縁膜にはそれと同時に金属基板/絶縁膜積層体における熱応力低減のために低熱膨張特性も要求されている。現在信頼性の高い有機絶縁材料としてハンダ耐熱性を有するポリイミド(PI)樹脂が用いられているが、低誘電率、低線熱膨張係数(CTE)、高Tgを同時に満たす実用上有益なPIは今のところ殆どない。我々は主鎖中に剛直な脂環構造を導入して低誘電率・低熱膨張を



同時に満たすポリイミドについて検討してきたが[1,2]、PIでは骨格中に高濃度に含まれる高分極性のイミド基が存在するという点では低誘電率化には不利である。そこで本研究では一つの試みとして剛直なポリベンゾオキサゾール(PBO)に着目し、低誘電率・低CTE絶縁材料としてのPBOの可能性を模索した。しかしながらPBOは一般にbis(o-aminophenol)とジカルボン酸をポリリン酸中で一段階で重縮合して得られるため、

溶液紡糸とは違い、流涎/乾燥により良質の膜を得ることは簡単ではない。本研究では PBO を層間絶縁膜等に利用するために溶液キャスト法が可能な PBO 前駆体を經由して PBO 膜を製造する工程を検討した。また PBO と対応する骨格の PI のフィルム特性を比較した。

【実験】まず PHA の重合条件を検討した。典型的な重合手順は以下の通りである。LiCl を含むアミド系溶媒/ピリジン混合溶媒に 3,3'-dihydroxybenzidine (DHB) を溶かし 4 倍モルのクロロトリメチルシランを加え室温で数時間攪拌して DHB のアミノ基、ヒドロキシル基共にトリメチルシリル化した。シリル化物をあえて単離せず、この反応溶液へ等モルのテレフタル酸 (TPA) 二塩化物または trans-1,4-cyclohexanedicarboxylic acid (CHCA) 二塩化物を徐々に加えて重縮合を行い、シリル化ポリヒドロキシアミド (PHA) を得た。モノマー濃度 10wt% で重合を開始した後、粘度増加と共に 5wt% まで希釈した。重合の際 TPA の二塩化物は市販品をシクロヘキサンから再結晶したものをを用いた。CHCA は DMF を触媒として塩化チオニルで塩素化した。塩化チオニル除去後、再結晶を試みたが結晶が析出してこなかったため、そのまま重合に用いた。PHA キャスト膜は塩を除くため大量の水で 24 時間かけてリンス後、乾燥したフィルムを金枠固定して 380°C または 400°C で熱閉環して図 1 に示す PBO フィルムを得た。熱閉環は TGA、DSC および FT-IR により追跡した。得られた PBO フィルムについて複屈折、CTE、熱重量減少温度、 T_g 等を評価した。誘電率は $K = 1.1 \times n_{av}^2$ に基づいて平均屈折率から計算により見積もった。

【結果と考察】PBO 合成によく用いられるポリリン酸法では PHA の段階で止めることができず PBO まで進んでしまう。骨格が剛直な PBO の場合はポリリン酸以外の非プロトン系有機溶媒に対する溶解度がとても低いため、ポリリン酸から再沈殿でポリマーを一旦取り出した後、溶媒に再溶解して製膜するといった工程をとり難い。そのため本研究ではより溶解度の高い PBO 前駆体を經由するプロセスを検討することにした。低 CTE ポリイミド系においては例外なく主鎖骨格が直線的で剛直な構造を有しているという経験則から、本目的の PBO 製造に用いるビス(o-ヒドロキシアミン)として直線的で剛直な DHB を選択した。

まず DHB/TPA 系の重合条件を検討した結果を示す。溶媒として DMAc や NMP 等を単独で用いた場合、DHB のシリル化の有無によらず重合反応中に沈殿物が析出してしまったが、DMAc/HMPA (1/2, v/v) 混合溶媒を用いると沈殿析出を避けられることがわかった。この際 DHB をシリル化しない場合は得られた PHA は低重合度であったが、シリル化した場合は高重合体を得られた。次に LiCl 濃度依存性を検討した。当初 LiCl は生成する PHA の溶解度を高め析出を防ぐ目的で加えたが、得られる PHA の重合度にも影響を及ぼすことがわかった。表 1 に示すように LiCl を 1wt% 添加した場合が最も高い固有粘度 (1.0dL/g) が得られた。LiCl を添加しない場合は反応後

次第には白濁したり、ゲル化する傾向が見られた。この白濁した溶液は偏光顕微鏡下で光学的異方性が観察された。また DHB に高純度品 (DHB*) を用いると、より高分子量の PHA が得られた。DHB/CHCA 系では LiCl を 1wt% 含む反応系で固有粘度 0.80dL/g の PHA が得られた。DHB/CHCA(cis/trans-mix)系でも同様な溶媒および塩添加効果がみられた。均一(透明)な PHA 溶液からキャストした PHA フィルムは黄色に着色しているが透明で光学異方性は見られず、機械的にも強靱であった。

次に PHA の熱環化温度を調べるために幾つかの温度で熱処理して赤外吸収スペクトルを測定した。その結果、通常ポリアミド酸(PAA)のイミド化が 95%以上には進む 250°Cでは PBO への環化反応は殆ど起こらず、殆どの系でイミド化が完結する 350°C 処理でも PHA の環化は全く不十分であることがわかった。DHB/TPA 系では 400°C/1h、DHB/CHCA 系では 380°C/1h の熱処理で熱環化が完了することが IR スペクトルから示された。得られた PBO 膜は全て強靱であった。このように環化を完結するのに非常に高温が必要である理由として、環化反応温度は PHA の固有の熱環化反応性が PAA 系に比べてずっと低いこと、PHA キャスト後のリンスにより可塑剤として働くはずの残留溶媒が PHA 膜中から完全に除かれていること(IR スペクトルより確認)、PBO 主鎖が剛直なことにより分子運動律速の状況にあること等が原因としてあげられる。ともあれ PHA の熱環化反応は PAA の熱イミド化ほど十分に研究されておらず、今後、環化反応と自発的分子配向現象や秩序構造形成との関係、環化温度の低温化の検討等について系統的な研究が必要であるように思われる。

表2に PBO と対応する構造を有する PI の物性を示す。全芳香族 DHB/TPA の PBO フィルムは予想通り対応する s-BPDA/PDA ポリイミド(K=3.5)よりも低い K(3.0)を示した。また s-BPDA/PDA と同レベルか若干低い、極めて低 CTE 値(3.5 ppm/K)を示した。これは高い複屈折値から推定されるように PBO 鎖の高度な面内配向によるものである。興味深いことにより高重合度の DHB*/TPA 系では負の CTE が観測された。我々はいくつかの PI 系で負の CTE が観測されることを以前報告したが[3]、DHB*/TPA 系でも同様に、PBO 主鎖の極めて高度な面内配向および結晶性が低いという

Table 1 Effect of LiCl content on inherent viscosity of PHA.

系	LiCl 濃度 wt%	固有粘度 dL/g
DHB/TPA	0	0.52
	1	1.03
	2	0.58
	3	0.49
DHB*/TPA	1	9.17
DHB/CHCA	0	ゲル化
	1	0.80
DHB/CHCA (trans/cis mixture)	1	0.73

条件がそろったことによると考えられる。 π 電子のより少ない半芳香族 DHB/CHCA(trans 100%)系では更に低い誘電率が期待されたが、実際には全芳香族 PBOよりわずかに低いか同レベルの誘電率であった。この半芳香族 PBOはパラフェニレン基よりも平面/直線性の若干劣る trans-1,4-cyclohexane 構造を含んでいるためか全芳香族 PBOよりも CTE(22ppm/K)は高くなったがそれでもなお銅に近い低 CTE 値を保持していた。また DHB/CHCA(cis/trans 混合物)系では予想どおり DHB/CHCA(trans 100%)系よりも CTE は高くなった。これは cis-シクロヘキサン基の折れ曲がった構造によるものと思われる。全芳香族、半芳香族どちらの PBO 系も DMTA 曲線上でガラス転移は明瞭ではないが、400°C以上に T_gらしき転移が見られた。また5%重量減少温度の比較から対応する PI と同程度の極めて高い熱安定性が確認された。このように剛直な PBO は低 K・低 CTE 耐熱材料の1つの有力な候補であることが示された。しかし PBO には、①製造工程が PI ほど簡便ではないこと、②前駆体溶液中の不純物の問題、③入手可能な bis(o-aminophenol)が限られていること、環化反応温度が高いこと等、解決すべき問題が残されている。特に②は重要であり、電子材料用途では LiCl 等の塩は添加しないほうが望ましい。PBO の性能を落とすことなく、重合で生成する PHA の溶解度を高め、結果として塩添加を回避する分子設計上の工夫が必要である。

【参考文献】

- [1] M. Hasegawa, *High Perform. Polym.*, **13**, 93 (2001).
 [2] M. Hasegawa, M. Koyanaka, *High Perform. Polym.*, in press.
 [3] 長谷川匡俊、高田 綾, *Polym. Prepr. Jpn.*, **50**, 858 (2001).

Table 2 Properties of PBO films and the corresponding PI films.

系	K	CTE ppm/K	Δn	T _g / °C	T _d ⁵ / °C in N ₂	T _d ⁵ / °C in air
DHB/TPA	3.03	3.5	0.22	426	> 580	576
DHB*/TPA	3.09	-4.6	0.25	426	-----	-----
DHB/CHCA	2.98	21.6	0.14	410-430	499	461
DHB/CHCA (t/c mixture)	3.14	32.4	0.11	410-430	489	491
s-BPDA/PDA	3.46	5 - 10	0.22	370	603	580
s-BPDA/CHDA	3.15	9.5	0.18	350	495	472