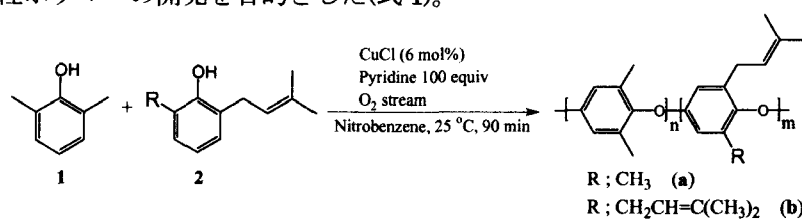


# イソブテニル基を有するポリフェニレンエーテルと光酸発生剤からなる新規ネガ型感光性ポリマー

東工大 ○松本 和也・芝崎 祐二・安藤 慎治・上田 充

【緒言】ポリイミドは耐熱性、機械特性、耐候性に優れた材料で、フレキシブルプリント基板や半導体の絶縁膜、バッファコート膜などに用いられてきた。しかし、近年の電子デバイス機器の著しい高速化によりデバイスの性能向上を阻害しない新たな絶縁材料の開発が熱望されるようになってきている。LSI 内部の電子信号の損失や遅延を起こさないためには、絶縁材料に低誘電、低誘電損失性が要求されるが、従来用いられてきたポリイミドの誘電率は 3.5 であり、次世代半導体材料には適合しない。そこで、我々は耐熱性、機械特性が良好で低誘電率 ( $\epsilon \sim 2.5$ )、低誘電損失 ( $\tan \delta \sim 0.0007$ ) 性を有するポリフェニレンエーテル(PPE)に着目した。さらにこの PPE の熱安定性と耐溶剤性を向上させるため 2-アリル-6-メチルフェノールを用いて熱硬化性樹脂の開発を行った。本研究ではカチオン架橋部位を有する PPE を合成し、光酸発生剤との組み合わせでネガ型の感光性ポリマーの開発を目的とした(式 1)。

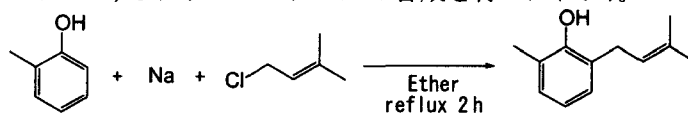


Scheme 1 Synthesis of PPEs having cationically crosslinkable allyl groups

## 【実験】

### 2-(3-メチル-2-ブテニル)-6-メチルフェノールの合成

カチオン架橋部位としてブテニル基を選択し、PPE に導入することとした。まず、モノマーである 2-(3-メチル-2-ブテニル)-6-メチルフェノールの合成を行った(式 2)。



Scheme 2 Preparation of 2-(3-methyl-2-butenyl)-6-methylphenol

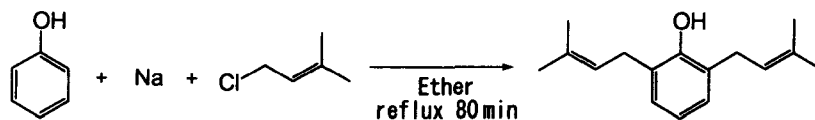
合成は既法に従って行った<sup>2,3)</sup>。

$\sigma$ クレゾールをジエチルエーテルに溶かし、そこにナトリウムを加え 60 分間攪拌した。そこに 1-クロロ-3-メチル-2-ブテンを滴下し、120 分間還流を行った。希塩酸で中和し、酢酸エチルで抽出、溶媒を除去した後、減圧蒸留により精製を行った結果、淡黄色の油状物質を得た(収率 44%)。

精製した化合物の構造は IR、<sup>1</sup>H-NMR により確認した。

### 2,6-ジ(3-メチル-2-ブテニル)フェノールの合成

カチオン架橋部位を持つモノマーとして 2,6-ジ(3-メチル-2-ブテニル)フェノールの合成を行った(式 3)。



Scheme 3 Preparation of 2,6-di-(3-methyl-2-butenyl)phenol

合成は 2-(3-メチル-2-ブテニル)-6-メチルフェノールと同様に行った。

フェノールを乾燥ジエチルエーテルに溶かし、そこにナトリウムを加え 90 分間攪拌した。そこに 1-クロロ-3-メチル-2-ブテンを滴下し、80 分間還流を行った。希塩酸で中和し、酢酸エチルで

抽出、溶媒を除去した後、減圧蒸留により精製を行った結果、淡黄色の油状物質を得た(収率 55%)。精製した化合物の構造は IR、<sup>1</sup>H-NMR により確認した。

### 2,6-ジメチルフェノールと 2-(3-メチル-2-ブテニル)-6-メチルフェノールおよび 2,6-ジ(3-メチル-2-ブテニル)フェノールの酸化カップリング共重合

カチオン架橋部位を有する PPE を合成するため、2,6-ジメチルフェノールと 2-(3-メチル-2-ブテニル)-6-メチルフェノールおよび 2,6-ジ(3-メチル-2-ブテニル)フェノールの酸化カップリング共重合を行った(式 1)。合成は報告されている方法に従い<sup>4,5)</sup>、カチオン架橋部位の導入によるポリマー特性の変化を調べるため、共重合比の異なるポリマーを合成した。

酸素気流下、ニトロベンゼン中で銅/ピリジン(1/100)混合溶液を調製し、2,6-ジメチルフェノールと 2-(3-メチル-2-ブテニル)-6-メチルフェノールのニトロベンゼン溶液を加え(触媒濃度 6 mol%, モノマー初期濃度 0.6 mol/l)、25°C で 90 分間攪拌した。反応終了後、大過剰の塩酸/メタノールに沈殿させ、メタノールで数回洗浄後、減圧乾燥させた。クロロホルムに溶かし不溶物を濾別後、大過剰のメタノールに再沈殿させ、沈殿物を回収後、減圧加熱乾燥することで白色のポリマー(PPE-a)を得た。

上と同様の手順で、2,6-ジメチルフェノールと 2,6-ジ(3-メチル-2-ブテニル)フェノールの酸化カップリング共重合を行い、白色のポリマー(PPE-b)を得た。

### 【結果と考察】

重合結果を表 1 にまとめる。

Table 1 Synthesis of PPE having allyl groups

Polymer	Feed ratio [1] <sub>0</sub> /[2] <sub>0</sub>	Yield [%]	$M_n^{\alpha}$	$M_w/M_n^{\alpha}$	$n : m^{\beta}$
PPE-a-1	86/14	75	14,000	3.8	88 : 12
PPE-a-2	80/20	41	33,000	6.0	82 : 18
PPE-b-1	93/7	74	24,000	5.4	95 : 5
PPE-b-2	86/14	74	11,000	6.1	90 : 10
PPE-b-3	80/20	80	8,800	5.0	85 : 15
PPE	100/0	78	51,000	4.7	100 : 0

<sup>α</sup> Determined by GPC (PSt, CHCl<sub>3</sub>), <sup>β</sup> Determined by H<sup>1</sup>-NMR

### ポリマーの分子量

共重合体の数平均分子量( $M_n$ )、及び分子量分布( $M_w/M_n$ )はクロロホルムを溶離液とした GPC(ポリスチレン換算、40°C)にて決定した。いずれの場合も得られたクロマトグラムは単峰性であった。PPE-b では、2,6-ジ(3-メチル-2-ブテニル)フェノールの仕込み比を増加させるに従い、得られるポリマーの  $M_n$  は小さくなっている。これは、PPE の生長反応がラジカル種を經由しており、そのため 2,6-ジ(3-メチル-2-ブテニル)フェノールのアリル部位からの連鎖移動等の副反応により高分子量体が得られにくいためであると考えられる。逆に、PPE-a では 2-(3-メチル-2-ブテニル)-6-メチルフェノールの割合を増加させると、分子量が増大した。ただしこの時、収率が低下しており、一概に反応性について言及することはできない。

### 熱架橋

窒素雰囲気下、300°C で 1 時間加熱する前後におけるポリマーの IR スペクトルを比較したところ、二重結合由来の吸収(925 cm<sup>-1</sup>、990 cm<sup>-1</sup>)の減少が見られ、架橋の進行が示唆された(図 1)。また、加熱後のポリマーをクロロホルム、塩化メチレン、THF、トルエンに浸したが、溶解せず、架橋の進行が確認された。

### 熱物性

加熱前後におけるポリマーのガラス転移温度を熱機械分析(TMA)により測定した(表 2)。加熱前の

共重合体のガラス転移温度は PPE のそれよりも低い値を示した。これは、共重合体の側鎖として存在する柔らかいブテニル基の影響であると考えられる。これに対し、加熱後の共重合体のガラス転移温度は PPE よりも高く、240°Cに達した。

Table 2 Thermal Properties of PPEs

Polymer	$T_g$ [°C]	$T_g^*$ [°C]	$T_{d5}$ [°C]	$T_{d5}^*$ [°C]	CTE [ppm/°C]
PPE-a-1	187	238	408	422	52
PPE-b-2	175	243	409	424	48
PPE	210	—	421	—	54

\*after curing at 300 °C for 1 h under N<sub>2</sub>

### 感光性評価

#### 感度曲線

次に、得られたポリマーのクメン溶液に光酸発生剤である PTMA(図 2)<sup>6)</sup>を溶かし、フィルムを作製し、その感光性評価を行った。PTMA の添加量、露光後加熱(PEB)の温度および時間の検討を行った結果、PTMA はポリマーに対し 15 wt%、PEB は 145°Cで 5 分間の条件が最適であった。そのため、PPE-b-3 と、その 15 wt%の PTMA を含有するクメン溶液を調製し、プリベイクとして 120°Cで 3 分間加熱し、膜厚 2.5 μm のフィルムを作製して感度曲線を作成した(図 3)。

得られた感度曲線から、g 線露光した際の感度(D<sub>0.5</sub>)およびコントラスト(γ)はそれぞれ 35 mJ/cm<sup>2</sup>、1.6 であることが分かった。

#### パターン形成

最適化した条件でシリコンウェハ上にフィルムを作製し、密着露光法によりフォトマスクを通して 100 mJ/cm<sup>2</sup>の照射量にて g 線を照射し、145°Cにて 5 分間 PEB を行い、トルエンを用いて現像し、パターン形成を行った(膜厚 1.5 μm)。得られたレーザー顕微鏡によるパターンの観察結果を図 4 に示す。最大解像度 35 μm の鮮明なパターンの作成が可能であることが分かる。

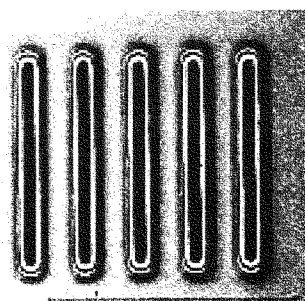
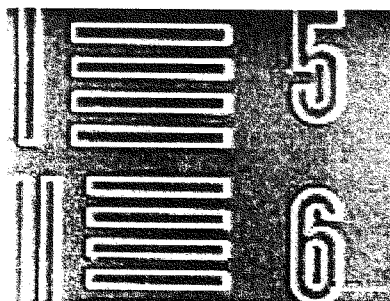
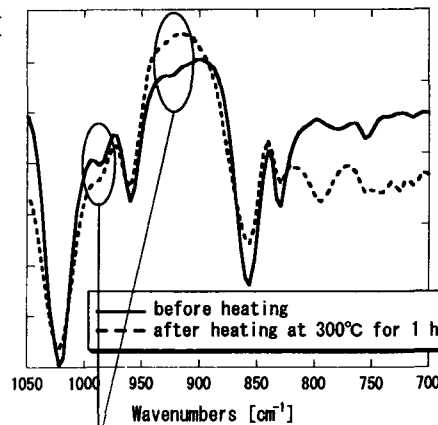


Figure 4 Laser Microscope Image (film thickness : 1.5 μm)



925 and 990 cm<sup>-1</sup> peak (signal from butenyl) decreased by curing

Figure 1 IR spectra of PPE-a-1

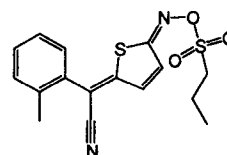


Figure 2 Chemical structure of PTMA

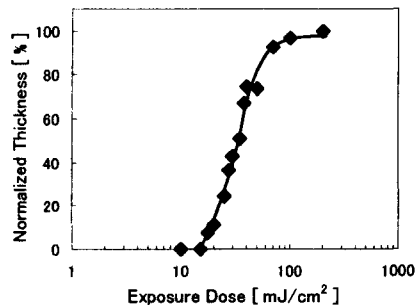


Figure 3 Exposure characteristic curve of the system of PPE-b-3 and PTMA (15 wt%) using toluene as a developer

## 誘電率測定

### 屈折率による誘電率の測定

屈折率と分子構造の間には、Lorentz-Lorenz の式が成り立つことが知られており(式 4)、これによると、分子屈折(R)は分子分極率(P)に関係している。また、誘電体の誘電率( $\epsilon$ )とモル分極率( $P_M$ )との間には式 5 で示される関係がある。

$$R=(4\pi)\cdot 3^{-1}\cdot N_A\cdot P=(n^2-1)\cdot(n^2+1)^{-1}\cdot M\cdot \rho^{-1}\cdot\dots\dots(4)$$

$$P_M=(\epsilon-1)\cdot(\epsilon+2)^{-1}\cdot(M\cdot \rho^{-1})\dots\dots(5)$$

ここで、 $N_A$ :アボガドロ数、 $n$ :屈折率、 $\rho$ :密度、 $M$ :分子量である。したがって、誘電率と屈折率との間には相関があることが分かり、屈折率の測定結果から材料の大まかな誘電率を求めることは可能である。

ところで、式 6 にしたがって、フィルム面方向の屈折率( $n_{TE}$ )、厚さ方向の屈折率( $n_{TM}$ )から平均屈折率( $n_{AV}$ )を求めることができる。

$$n_{AV}=(2n_{TE}+n_{TM})/3\dots\dots(6)$$

求められた  $n_{AV}$  を変形された Maxwell の式(7)に代入することで 1 MHz での材料の誘電率を予測できる。

$$\epsilon=1.10\cdot n_{AV}^2\dots\dots(7)$$

このように、それぞれのポリマーについて窒素雰囲気下、300℃で 1 時間加熱後での屈折率測定を行い、得られたデータから誘電率を算出した(表 3)。いずれのポリマーも屈折率が 1.54 強であり、誘電率は 2.6 強であった。PPE の平均屈折率は 1.567 であり、誘電率は 2.70 と予測されることから、本実験で合成した共重合体は報告されている PPE と同様の低誘電率性を示すことが分かった。

Table 3 Reflective Indices and Calculated Dielectric Constants

Polymer	d ( $\mu$ m) <sup>a</sup>	$n_{TE}$ <sup>b</sup>	$n_{TM}$ <sup>c</sup>	$n_{AV}$ <sup>d</sup>	$\Delta n$ <sup>e</sup>	$\epsilon$ <sup>f</sup>
PPE-a-1	5.81	1.5477	1.5450	1.5468	0.0027	2.63
PPE-a-2	7.16	1.5497	1.5471	1.5489	0.0008	2.64
PPE-b-2	5.51	1.5405	1.5461	1.5424	-0.0011	2.62
PPE-b-3	5.08	1.5463	1.5431	1.5452	0.0032	2.63

<sup>a</sup>Film thickness. <sup>b</sup>In-plane refractive index. <sup>c</sup>Out-of plane refractive index.

<sup>d</sup>Average refractive index;  $n_{AV}=(2n_{TE}+n_{TM})/3$ . <sup>e</sup>Birefringence;  $\Delta n=n_{TE}-n_{TM}$ .

<sup>f</sup>Optically estimated dielectric constant;  $\epsilon=1.10n_{AV}^2$

**【結論】** 2,6-ジメチルフェノールと 2-(3-メチル-2-ブテニル)-6-メチルフェノールおよび 2,6-ジ(3-メチル-2-ブテニル)フェノールを銅/ピリジン錯体触媒を用いて酸化カップリング共重合することにより、架橋部位をもつポリフェニレンエーテル(PPE-a, PPE-b)を合成した。

合成した PPE-b-3 と、その 15 wt% の光酸発生剤である PTMA からなるレジスト系はネガ型の感光性ポリマーとして機能することが分かり、g 線露光後、トルエンで現像した場合の感度( $D_{0.5}$ )およびコントラスト( $\gamma$ )はそれぞれ 35 mJ/cm<sup>2</sup>、1.6 であることが分かった。

熱硬化後のポリマーは 240℃という高いガラス転移温度を示し、また、PPE-a および PPE-b の屈折率から算出した誘電率は 2.6 ほどであり、これは PPE と同程度の値であった。

### 【参考文献】

1. T. Fukuhara, Y. Shibasaki, S. Ando, M. Ueda, *Polymer*, **45** (3), 843-847 (2004)
2. S. Yamada, H. Nishide, E. Tsuchida, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, **1**, 647-650 (1980)
3. S. Yamada, F. Ono, T. Katagiri, J. Tanaka, *Synth. Commun.*, **5**, 181-184 (1975)
4. H. Nishide, Y. Suzuki, E. Tsuchida, S. Yamada, *Makromol. Chem.*, **182**, 2361-2369 (1981)
5. H. Nishide, T. Minakata, E. Tsuchida, S. Yamada, *Makromol. Chem.*, **183**, 1889-1895 (1982)
6. T. Asakura, H. Yamato, M. Ohwa, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **13** (2), 223-230 (2000)
7. Haraya, Kenji; Hwang, Sun Tak, *J. Membr. Sci.*, **71**, 13-27 (1992)