

剛直なポリベンゾオキサゾールのフィルム特性(9)  
 ~溶液キャスト製膜可能な低熱膨張・低吸水性ポリベンゾオキサゾール~  
 東邦大理 小林淳平、長谷川匡俊

【緒言】

現在の情報化社会は電子部品やこれらを搭載した実装基板などの高集積化、高速作動化の技術によって大きく支えられている。そして高速演算対応の配線の微細化と多層化による高集積化の動きが近年ますます加速されている。しかし配線の微細化に伴い、絶縁膜の吸湿時における誘電率の増大による信号伝播速度の遅延や、寸法安定性が問題となってくるため、絶縁膜の低吸水性が求められている。また、電子デバイスにおける絶縁膜には金属基板/絶縁膜積層体における熱応力低減のための低熱膨張特性、そして電子部品を実装するためのハンダ耐熱性(高いガラス転移温度)も同時に求められている。

現在有機絶縁材料としては耐熱性の高いPI(ポリイミド)が主に用いられているが、PI中には分極率の高いイミド基が高濃度に存在する為、更なる低吸水性を目指す上では不利になる。そこで本研究では構造中にイミド基を含まず、しかもPIと同等の耐熱性を持つポリベンゾオキサゾール(PBO)に着目した。まずPBOを電気絶縁膜等に利用するために、PI系のように溶媒に可溶な前駆体溶液を基板上にキャスト後、熱環化反応によりPBO膜を基板上に製膜するプロセスを検討した。また、骨格中に脂環構造、フッ素基やエステル基を導入して溶液キャスト製膜可能なPBO前駆体を合成し、熱環化反応を経て良質なPBO膜を得ることができたのでその膜物性について報告する。

【実験】

図1および2に示すPBO前駆体(PHA)の重合およびPBOフィルムの作製を次のように行った。

ビス(o-アミノフェノール)を、ピリジンを含むDMAc/HMPA(1/2,v/v)混合溶媒に室温で溶解させ、4倍モルのクロロトリメチルシランを加え、1時間攪拌してシリル化を行った。この溶液にLiClを溶解させ、ビス(o-アミノフェノール)と等モルのジカルボン酸クロリドを固体のままゆっくりと加えていき、24時間攪拌して均一で粘稠なシリル化ポリヒドロキシアミド(Si-PHA)溶液を得た。PBOフィルムは以下の3つの方法で作製した。製膜方法①: Si-PHA溶液を125℃でガラス基板上にキャストし、塩を除く為、大量の水でリンスした。基板からはがれたPHAフィルムを金枠に固定して380℃~400℃で熱閉環し、PBOフィルムを得た。製膜方法①': ①でリンスした時に基板からはがれなかったフィルムについて、基板上でそのまま熱閉環を行ってPBOフィルムを得た。製膜方法②: Si-PHA溶液を大量の水中へ滴下・再沈して塩類を除去した。この時脱シリル化も起こることが分かった。得られた沈殿を徹底的にリンスして乾燥後、LiClを含まない適当な有機溶媒に再溶解してガラス基板上に125℃でキャストした。これを基板ごとEtOHへ浸漬させて残留溶媒を除去し、基板上で熱閉環してPBOフィルムを得た。電子材料用途に用いる為には製膜方法②でPBO膜を形成できなければならない。PHAの熱環化反応が完結する温度はIRスペクトルよりあ

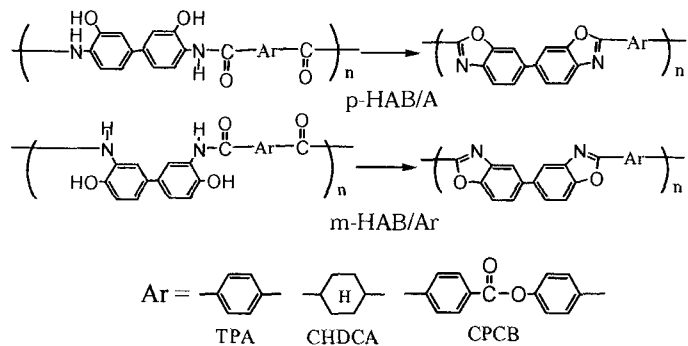


Fig.1 Structures of PBOs and their precursors studied.

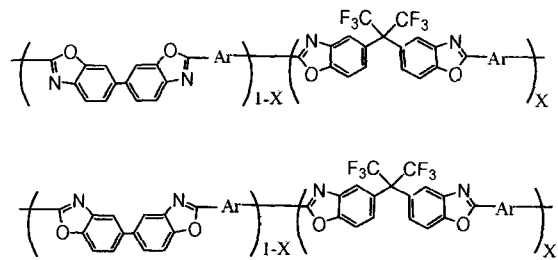


Fig.2 Structures of copolybenzoxazoles.

らかじめ決定した。得られた PBO フィルムについて線熱膨張係数(CTE)、5%重量減少温度、T<sub>g</sub>、誘電率、吸水率を測定した。

【結果と考察】

1. ホモポリマー(Fig.1:p-HAB/Ar)

PBO フィルムの低熱膨張化には主鎖骨格が剛直である必要がある。p-HAB/TPA では前駆体である PHA はいかなる有機溶媒にもほとんど溶解性を示さず、②の製膜方法で基板上に PBO フィルムを作製することは困難であった。そこで①の方法で製膜したところ、-23.6ppm/K という負の CTE 値を示した。また、T<sub>g</sub> は 430℃、5%重量減少温度は窒素中、空気中共に 570℃以上と、非常に高い熱安定性を示した。

透明性の向上が期待される半脂環式 p-HAB/CHDCA では、その PHA は汎用溶媒である NMP には不溶であったが、HMPA に再溶解可能であった(再溶解濃度:2wt%)。②の方法で製膜したこの半脂環式 PBO フィルムは銅(18ppm/K)に近い CTE(22.4ppm/K)を示した。そして p-HAB/TPA に比べて Cut-off は短波長側へ移動し、脂環を導入することで予想通り透明性は向上した。

Table 1 Properties of PBO films of p-HAB/Ar.

System	$\eta_{red}$ (dl/g) (PHA)	CTE (ppm/K)	T <sub>g</sub> (°C)	Td <sup>5</sup> (°C) (N <sub>2</sub> )	Td <sup>5</sup> (°C) (air)	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	Cut-off (nm)	環化 温度 (°C)
p-HAB/TPA	5.60	-23.6	430	>590	576	0.2	3.17	451	400
p-HAB/CHDCA	27.9	22.4	ND	464	438	0.17	3.09	354	330

2. 異性体効果(Fig.1:m-HAB/Ar)

p-HABの異性体であるm-HABを用いた系はPHA段階で屈曲構造を有し、PBOに変換するとp-HAB系と類似した剛直な構造をとるため、低熱膨張性を保持したまま溶液キャスト製膜性を持つことが期待される。m-HAB/CHDCAは意外にも①の方法でしか製膜できなかったが、m-HAB/TPAのDMAc/HMPA(1/2,v/v)に対する溶解性はp-HAB/TPAに比べてかなり改善され、②の方法で製膜可能であった。得られたPBOフィルムは低CTE(7.6ppm/K)、高T<sub>g</sub>(420℃)を示した。また、m-HAB/TPAとp-HAB/TPA、m-HAB/CHDCAとp-HAB/CHDCAをそれぞれ比較すると、熱安定性(Td<sup>5</sup>)については異性体効果はほとんど見られなかった。

Table 2 Properties of PBO films of m-HAB/Ar.

System	$\eta_{red}$ (dl/g)	CTE (ppm/K)	T <sub>g</sub> (°C)	Td <sup>5</sup> (°C) (N <sub>2</sub> )	Td <sup>5</sup> (°C) (air)	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	Cut-off (nm)	環化 温度 (°C)
m-HAB/TPA	1.7	7.6	420	>590	521	0.16	3.14	420	400
m-HAB/CHDCA	1.4	43	ND	477	427	0.09	2.98	327	270

3. フッ素化モノマーを用いたPBO共重合体(Fig.2)

p-HAB/Ar および m-HAB/TPA に屈曲性フッ素化のモノマー(AH6FP)を共重合することにより、低CTEを保持したままでPHAの溶解性の向上を試みた。AH6FPを0~50mol%の範囲で共重合させたところ、p-HAB/AH6FP/CHDCA(X=0.1)のPHAはDMAc/HMPA(1/2,v/v)に再溶解可能になり、②の製膜方法で製膜が可能であった。

得られたPBOフィルムはp-HAB/CHDCAに近いCTE(21.6ppm/K)を示した。また、p-HAB/Ar系、およびm-HAB/TPA系へのフッ素化モノマーの共重合により再溶解性

大幅に向上し、p-HAB;AH6FP/TPA(X=0.5)はNMPに再溶解可能となった。このPBOコポリマーフィルムは、X=0.1~0.5の範囲で2.7~24ppm/Kという低CTEを示し、300℃以上の高T<sub>g</sub>を保持していた。吸水率の測定を行ったところp-HAB;AH6FP/TPA(X=0.4~0.5)は0.25~0.45%、m-HAB;AH6FP/TPA(X=0.2~0.3)では0.59~0.75%であり、フッ素化モノマー導入効果により極めて低い吸水率を示した。また、p-HAB;AH6FP/TPA、m-HAB;AH6FP/TPAのCut-offはベースポリマーに比べて短波長側へシフトし、透明性が向上した。

Table 3 Properties of PBO films of p-HAB;AH6FP/CHDCA.

System	$\eta_{red}$ (dl/g) (PHA)	CTE (ppm/K)	T <sub>g</sub> (°C)	Td <sup>5</sup> (°C) (N <sub>2</sub> )	Td <sup>5</sup> (°C) (air)	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	Cut-off (nm)	環化 温度 (°C)
X=0.1	3.0	21.2	ND	480	423	0.1	3.06	350	380

Table 4 Properties of PBO films of p-HAB;AH6FP/TPA.

System	$\eta_{red}$ (dl/g)	CTE (ppm/K)	T <sub>g</sub> (°C)	Td <sup>5</sup> (°C) (N <sub>2</sub> )	Td <sup>5</sup> (°C) (air)	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	Water uptake (%)	Cut -off (nm)	環化 温度 (°C)
X=0.1	3.9	2.7	420	>590	552	0.2	3.11	-	420.5	400
X=0.2	6.6	8.2	400	546	537	0.18	3.10	-	463	400
X=0.3	3.6	9.7	360	559	538	0.14	3.10	-	420	380
X=0.4	12.4	12.9	370	547	526	0.11	3.07	0.45	402	380
X=0.5	3.1	24	360	543	522	0.094	3.13	0.25	401	370

Table 5 Properties of PBO films of m-HAB;AH6FP/TPA.

System	$\eta_{red}$ (dl/g)	CTE (ppm/K)	T <sub>g</sub> (°C)	Td <sup>5</sup> (°C) (N <sub>2</sub> )	Td <sup>5</sup> (°C) (air)	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	Water uptake (%)	Cut -off (nm)	環化 温度 (°C)
X=0.1	2.2	11.6	390	>590	545	0.12	3.17	-	420	400
X=0.2	0.68	15.2	385	573	539	0.11	3.15	0.75	420	380
X=0.3	1.1	21.0	364	562	544	0.10	3.15	0.59	386	370

#### 4. 新規エステル基含有ジカルボン酸(CPCB)を用いたPBO

低熱膨張性を保持し、なおかつPHAでの再溶解性を向上させるその他のアプローチとしてエステル基を含むp-HAB/CPCB系に着目した。CPCBの重合反応性は十分高く還元粘度3.6dl/gと、高重合体を得られた。またPHAの段階でDMAc/HMPA(1/2,v/v)に再溶解可能であり、②の製膜方法でPBOフィルムを得ることができた。得られたPBOフィルムは6.3ppm/Kという極めて低いCTEを示し、吸水率は0.6%と、低吸水性を示した。誘電率はp-HAB/TPA系に比べやや下がり、3.05となった。また、Td<sup>5</sup>は窒素中、空気中共に500℃以上と、高い熱安定性を示した。

Table 6 Properties of PBO film of p-HAB/CPCB.

$\eta_{red}$ (dl/g)	CTE (ppm/K)	T <sub>g</sub> (°C)	Td <sup>5</sup> (°C) (N <sub>2</sub> )	Td <sup>5</sup> (°C) (air)	$\Delta n$	K <sub>RI</sub>	Water uptake (%)	Cut- off (nm)	環化 温度 (°C)
3.6	6.3	241	522	520	0.14	3.05	0.60	405	380

### 5. PBOのポジ型パターン形成

p-HAB;AH6FP/TPA (X=0.5)のPHAはNMPに再溶解可能であり、60°Cという低温でキャストを行うことができた。そしてPHAキャスト膜のCut-offは401nmであった。そこでこのPHA膜中に感光剤(ジアゾナフトキノン:DNQ)を分散させてポジ型パターンの形成を試みた。

$\eta_{red}=3.1$ dl/gの高重合度のPHAはアルカリ水溶液に対する溶解性が悪かった為、末端封止剤としてベンゾイルクロリドを用いて $\eta_{red}=0.5$ の重合度を制御したPHAを重合した。これを再沈・乾燥後、NMPに再溶解させ、DNQを30wt%分散させた。次にシリコンウエハ上にスピナーでキャストし、60°C/1h乾燥させた。そしてフォトマスクを通して高圧水銀灯で全光照射を行い、0.6%TMAH水溶液で現像後、370°C/1h真空中で熱処理を行ったところ、Fig.3に示す微細パターンを得ることができた。

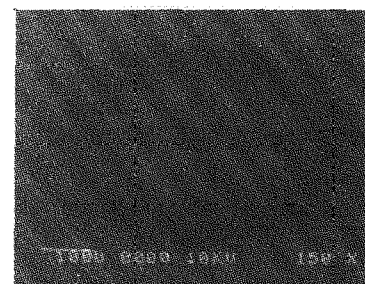


Fig.3 SEM image of positive-tone photosensitive polybenzoxazole (p-HAB;AH6FP/TPA, X=0.5) (L&S: 30  $\mu$ m)

#### 【結論】

- p-HAB/TPAは-23.6ppm/Kという負のCTEを示し、T<sub>g</sub>が430°Cと、高い耐熱性を保持していた。しかしPHAの段階で再溶解することが出来ず、溶液キャスト製膜性を有していなかった。

一方、p-HAB/CHDCAは毒性のあるHMPAには再溶解可能であり、一応溶液キャスト製膜性を持っていた。また、得られたPBOフィルムは銅(18ppm/K)に近い低CTE(22.5ppm/K)を示し、脂環構造を導入した分、p-HAB/TPAに比べて透明性を向上させることができた。
- p-HAB/TPAのPHA時の溶解性を改善する為、p-HABの異性体であるm-HABを重合に用いたところ、m-HAB/TPAはPHAの段階で再溶解可能であり、溶液キャスト製膜性を持っていた。そして得られたPBOフィルムは銅を大きく下回る低いCTE(7.6ppm/K)を示した。
- p-HAB/TPA、p-HAB/CHDCAおよびm-HAB/TPAにフッ素化モノマーAH6FPを共重合することにより低熱膨張性(CTE<25ppm/K)を保持しつつ、PHA時の再溶解性を向上させることに成功した。また、低吸水性(吸水率=0.25~0.75%)を付与することができた。
- エステル基含有モノマーCPCBを用いたp-HAB/CPCBはPHAの段階でDMAc/HMPA(1/2,v/v)に再溶解可能であり、溶液キャスト製膜性を持っていた。得られたPBOフィルムは、6.3ppm/Kという銅を下回る低CTEを示し、吸水率は0.6%と低吸水性を示した。

#### 【参考文献】

- [1] Hasegawa M, High Performance Polymers, 13, S93-S106 (2001)
- [2] 今井淑夫, 横田力男, 最新ポリイミド ~基礎と応用~ (2002)