

## 剛直なポリベンゾオキサゾール(PBO)のフィルム特性(6) ～溶液キャスト製膜可能な低熱膨張 PBO～

東邦大理 小林淳平、佐藤優司、長谷川匡俊、ロシア科学アカデミー Leonid Vladimirov

### 【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化が盛んに検討されているが、金属基板と絶縁膜との熱応力低減の為に低熱膨張性も同時に要求されている。現在、有機絶縁材料としては耐熱性の高いポリイミド(PI)が主に用いられているが、低誘電率、低熱膨張係数、高 Tg を同時に満たす実用的な PI は今のところほとんどないといっても過言ではない[1,2]。更に PI 系では骨格中のイミド基の高い分極率の為に低誘電率化には限界がある。そこで本研究ではポリベンゾオキサゾール(PBO)に着目し、低誘電率、低熱膨張、高 Tg を同時に満たす絶縁材料としての PBO の可能性を模索した。PBO を層間絶縁膜等に利用するには PBO よりも溶解性の高い PBO 前駆体の段階で製膜し、熱環化を経て PBO 膜をつくる方法が実用的である。低熱膨張性を発現させる為には PBO 骨格が剛直である必要があるが、その結果 PBO 前駆体の段階ですら有機溶媒に溶解しにくくなり、キャスト製膜が不能になってしまう。そこで PBO 膜の低 CTE 特性は保持したまま前駆体に屈曲結合を導入して溶解性を向上させることを検討した。

### 【実験】

bis(3-hydroxy-4-amino)biphenyl(p-HAB, 和歌山化学)またはその異性体である bis(4-hydroxy-3-amino)biphenyl(m-HAB, 住友ベークライトより供与)を LiCl、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、シリル化を行った。この溶液に等モルのテレフタル酸(TPA)の塩化物を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。Si-PHA の還元粘度( $\eta_{red}$ )は重合溶媒(DMAc:HMPA=1:2, (v/v))中 0.5wt%、30°C でオストワルド粘度計を用いて求めた。

Si-PHA の還元粘度( $\eta_{red}$ )は重合溶媒(DMAc:HMPA=1:2, (v/v))中 0.5wt%、30°C でオストワルド粘度計を用いて求めた。

Si-PHA の溶解性が乏しく、有機溶媒に再溶解しない場合は次の方法で PBO フィルムを製膜した。製膜方法①:Si-PHA 溶液を 100~180°C でガラス基板上にキャストし、水に浸漬させてガラス基板からフィルムをはがし、塩を除く為に大量の水で 24 時間リンスした。そしてフィルムを金枠に固定し、熱閉環した後、残留応力を除く為に閉環温度 + 10°C でフリーキュアを行い、PBO フィルムを得た。

Si-PHA が有機溶媒に再溶解する場合は次の方法で製膜した。製膜方法②:重合直後の Si-PHA 溶液を適当に希釈後、塩類を除去する為に大量の水中へ再沈、リンスして真空乾燥後、塩を含まない重合溶媒に再溶解してガラス基板上にキャストした。これを基板上で熱閉環した後、水中に浸してガラス基板からフィルムをはがし、製膜方法①の時と同様にフリーキュアを行った。

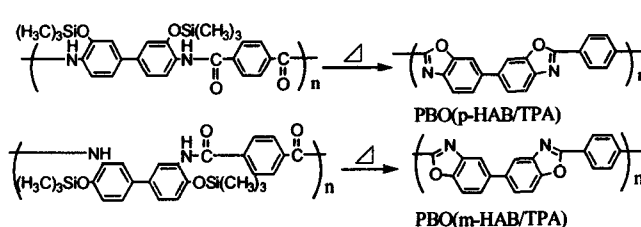


Fig.1 Structures of PBOs and their precursors studied.

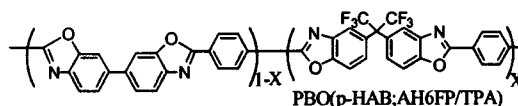


Fig.2 Structure of copolybenzoxazole.

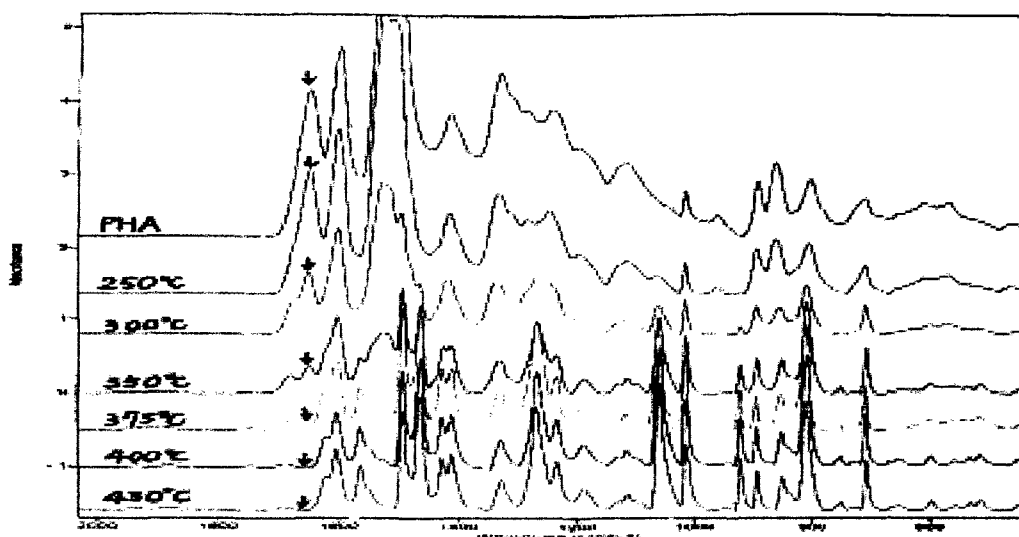


Fig.3 FT-IR spectra of p-HAB/TPA as a function of cure temperature

そして Si-PHA キャスト膜の残留溶媒を除去する為に次の方法を取った。製膜方法③②の方法で基板の上にキャストした Si-PHA 膜をメタノールに 5 時間浸漬(30 分ごとにメタノールは交換)させ、熱閉環した後、水中に浸してガラス基板からフィルムをはがし、製膜方法①の時と同様にフリーキュアを行った。

このようにして得られた PBO フィルムについて線熱膨張係数(CTE、100~200°Cの平均値)、複屈折および  $K_{RI}=1.1 \times n_{av}^2$  に基づき、誘電率を見積もった。また、空気中および窒素中での 5%熱重量減少温度(Td<sub>5</sub>)、T<sub>g</sub> を測定した。さらに Fig.2 に示す共重合体系についても同様に重合・製膜し、物性評価を行った。

#### 【結果と考察】

まず、閉環温度条件を決める為に各系の Si-PHA 薄膜を種々の温度で熱処理して FT-IR スペクトルを透過法で測定した。一例として p-HAB/TPA の FT-IR スペクトルを Fig.3 に示す。閉環温度が高くなるにつれてオキサゾール環の吸収ピーク(1620cm<sup>-1</sup>,1057cm<sup>-1</sup>)が徐々に増加している。それと同時にアミド基の C=O 伸縮振動のバンド(1645cm<sup>-1</sup>)は徐々に減少しているが、250°Cではまだ未反応アミド基が多く残っており、ほとんどの PI 系でイミド化が完了する 300°Cでさえも 40%程度の未反応のアミド基が残っていることからこの系は PI 系に比べて非常に閉環反応が起こりにくいと考えられる。375°Cではほとんどアミド基が見えなくなり、400°Cで完全に消失したことから、物性測定に用いる PBO フィルム作製は 400°Cで行うことにした。他の系についても同様の実験を行い、閉環温度を決定した。それらを Table 1~3 に示した。

p-HAB/TPA 系は直線的で剛直な骨格を有することから低 CTE 特性が期待される。しかし、この系のフィルム特性はこれまで報告されていない。そこでまず、p-HAB/TPA の良質なフィルムを作製することを試みた。この系では前駆体の Si-PHA(パラ-アラミド)も剛直であり、有機溶媒に対する溶解性が低すぎる為に再沈、再溶解という工程を取ることが出来なかったため製膜方法②の様に基板の上に PBO フィルムを形成するのは困難であった。しかし製膜方法①で PBO フィルムを作製することができた。物性値を Table 1 に示す。CTE を測定したところ、予想通り極めて低い線熱膨張係数(5.3ppm/K)を示した。T<sub>g</sub> は 430°C、5%重量減少温度は窒素中、空気中ともに 570°C以上と非常に高い熱安定性を示した。

しかしながら p-HAB/TPA 系では①の製膜方法しかとれないので電子材料用絶縁膜として実用性に欠ける。そこで PBO 前駆体の段階で屈曲構造を有する m-HAB/TPA 系について検討を行った。m-HAB/TPA 系では前駆体の段階では屈曲構造(メタ-アラミド)を有している為、再沈、再溶解の工程が取れ、基板上に溶液をキャストし、そのまま閉環できると期待される。さらに閉環すると p-HAB/TPA と類似した直線的で剛直な構造をとるため低熱膨張性を維持することも期待される。予想通り Si-PHA(m-HAB/TPA)の DMAc/HMPA(1/2)に対する溶解性が良く(再溶解濃度:10wt%)、②の方法で製膜することが可能であった。作製した PBO フィルムの物性値を Table 2 に示す。この系の Tg は 420°C、5%重量減少温度も空気中では p-HAB/TPA 系に比べるとやや減少したが、520°C以上であり、こちらも高い熱安定性を示した。得られたフィルムはかなり着色してはいたが、製膜方法①で作製したフィルムに比べて強靱であった。m-HAB/TPA は p-HAB/TPA と同等の誘電率、優れた熱特性を示したが、CTE 値はより大きな値(17ppm/K)を示した。前駆体である Si-PHA キャスト膜の複屈折を比較したところ m-HAB/TPA の方が明らかに低く、p-HAB/TPA の方が前駆体でより高度に面内配向していることが示唆された。したがって前駆体の段階でより面内配向していることが、熱環化後の PBO 膜の低 CTE 化に重要であると考えられる。とはいえ PBO(m-HAB/TPA)が示した CTE 値はほぼ銅の値に匹敵するほど低いことに違いはない。

Table 1 Properties of PBO film prepared by method ①.

System	$\eta_{red}$ (dl/g)	CTE (ppm/K)	Tg (°C)	Td <sup>5</sup> (°C)(N <sub>2</sub> )	Td <sup>5</sup> (°C)(air)	$\Delta n$ (PHA)	n <sub>av</sub> (PBO)	K <sub>RI</sub>	環化温度 (°C)
p-HAB/TPA	5.6	5.3	430	>590	576	0.13	>1.74	>3.31	400

Table 2 Properties of PBO film prepared by method ②.

System	$\eta_{red}$ (dl/g)	CTE (ppm/K)	Tg (°C)	Td <sup>5</sup> (°C)(N <sub>2</sub> )	Td <sup>5</sup> (°C)(air)	$\Delta n$ (PHA)	n <sub>av</sub> (PBO)	K <sub>RI</sub>	環化温度 (°C)
m-HAB/TPA	1.7	17	420	>590	521	0.075	>1.74	>3.34	400

前述のように p-HAB/TPA の CTE は銅のそれよりはるかに低い為、屈曲性のモノマーを共重合することにより銅の CTE にマッチさせることが可能である。そこで、もう一つのアプローチとして p-HAB/TPA に適当な屈曲性のモノマーを共重合して低 CTE を保持したまま溶解性の向上を試みることにした。屈曲成分として 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane(AH6FP, セントラル硝子より供与)をわずか 10%(X=0.1)共重合したところ、DMAc/HMPA(1/2)に対する再溶解性を飛躍的に向上させることができ、②の方法で製膜することができた。しかしながら DMAc や NMP よりもとびにくい HMPA を使用した為か、PBO フィルムがかなり着色していた為、以後は製膜方法③のように残留溶媒を除去してから閉環し、着色を抑えた PBO フィルムを作製した。閉環温度および物性値を Table 3 に示す。AH6FP 含有量が増加するにつれて閉環温度は徐々に低下し、環化しやすくなった。また、Tg および 5%重量減少温度は共に減少する傾向にあるが、X=0.4 でもなお Tg=360°C、Td<sup>5</sup>(air)=497°Cと、依然として高い熱安定性を保持している。誘電率の AH6FP 含有量依存性はあまり大きくはなかったが、CTE 値は AH6FP の増加と共に徐々に増加したが、40%共重合させた(X=0.4)ところまでは銅の CTE を下回っていた。X=0~0.4 の範囲では銅よりも低い CTE 値を示した。しかしながら X=0.5 では、CTE 値は 27ppm/K となり、銅の CTE

値を越えてしまった。このような AH6FP 含有量の増加に伴う CTE 値の増加は、複屈折( $\Delta n$ )の減少と良く対応していることから、低熱膨張化と面内配向度は密接な関係にあることが確認された。X=0.5 の Si-PHA は DMAc/HMPA(1/2)に 10wt%まで溶解した。X=0.1~0.4 ( $\eta_{red} = 3.6\sim 6.5$ )の試料でも還元粘度を 1 程度に制御すれば更に再溶解性を高めることができると考えられる。X=0.4 および 0.5 の重合系では重合溶媒として NMP/LiCl を用いても重合することができたが、水に再沈・LiCl 除去後、Si-PHA を NMP へ再溶解するのは困難であった。しかしながら、これらも重合度を制御すれば NMP への再溶解が可能になると考えられる。

m-HAB/TPA、p-HAB;AH6FP/TPA の PBO 系は低 CTE を示し、更にポリイミドと同様に前駆体溶液を基板に塗布して熱処理する工程で製膜できる点で実用上期待される。

Table 3 Properties of PBO(p-HAB;AH6FP/TPA) films prepared by method ③.

X	$\eta_{red}$ (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)	$\Delta n$ (PBO)	n <sub>av</sub> (PBO)	K <sub>Ri</sub>	閉環 温度 (°C)	再溶解 濃度 (wt%)
0.1	3.93	2.6	420	>590	552	0.20	1.683	3.11	400	6
0.2	6.55	8.2	400	546	541	0.18	1.679	3.10	400	4
0.3	3.62	9.7	360	544	538	0.14	1.679	3.10	380	6
0.4	5.40	15	360	553	528	0.11	1.680	3.10	380	4
0.5	1.92	27	355	540	517	0.094	1.687	3.13	370	10
1	3.46	53	310	521	532	0.0029	1.643	2.97	320	5

【結論】

- ・ p-HAB/TPA の PBO フィルムは非常に低い CTE 値を示したが、溶液キャスト成膜性がほとんどなかった。
- ・ PBO にしたときに p-HAB/TPA と類似した剛直な構造をもつ m-HAB/TPA 系では PHA 段階では LiCl を含まない DMAc/HMPA に可溶で、溶液キャスト成膜が可能であった。これは Si-PHA が折れ曲がった構造を含む為である。また、その PBO 膜の CTE は 17ppm/K と、銅に匹敵する程であった。
- ・ p-HAB/TPA、m-HAB/TPA の PHA フィルムでの複屈折を比較したところ、p-HAB/TPA の方が、より高度に面内配向していることが分かった。これより熱閉環後の PBO 膜の低 CTE 化に PHA フィルムの段階での面内配向が重要であることが分かった。
- ・ p-HAB/TPA 系に屈曲成分として AH6FP を共重合させたところ、低熱膨張性を保持しつつ溶液キャスト成膜性を持たせることが可能になった。

【参考文献】

- [1] Hasegawa M, High Performance Polymers, 13, S93-S106 (2001)
- [2] Hasegawa M, Koyanaka M, High Performance Polymers, 15, 47-64 (2003)

【謝辞】

bis(4-hydroxy-3-amino)biphenyl をご提供いただいた住友ベークライトの平野孝氏、  
2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane をご提供いただいたセントラル硝子の  
前田一彦氏に感謝します。