



Title	耐熱性梯子型シリコン樹脂の開発
Author(s)	足達, 廣士; 足立, 悦志
Citation	電気材料技術雑誌. 1994, 3, p. 57-61
Version Type	VoR
URL	https://hdl.handle.net/11094/81553
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

耐熱性梯子型シリコン樹脂の開発

足 達 廣 土、足 立 悦 志

三菱電機株式会社 中央研究所

兵庫県尼崎市塚口本町八丁目 1 番 1 号

Development of high temperature silicone-ladder-polymer

Hiroshi Adachi, Etsushi Adachi

Mitsubishi Electric Corporation

Central Research Laboratory

Tsukaguchi Honmachi 8-1-1, Amagasaki, Hyogo

High purity high molecular weight poly(phenylsilsesquioxane) (PPSQ) has been synthesized. Weight average molecular weight is larger than 10^4 . The content of impurity ion, that is, Na^+ , K^+ etc. is less than 0.5 ppm. Specimen films were prepared by solvent casting method. The thermal decomposition temperature of the specimen cured at 350°C for 60 min is 500°C in air. The storage modulus for the cured specimen is $9.0 \times 10^{10} \text{ dyne/cm}^2$ at 25°C , and $3.0 \times 10^9 \text{ dyne/cm}^2$ at 250°C . Break down field of the specimen is $4 \sim 5 \text{ MV/cm}$. These results indicate that PPSQ is high heat resistant polymer. The resist image was prepared in PPSQ film spin-coated on Si wafer with organic solvents.

キーワード：シリコンラダーポリマー、高分子量、高純度、高耐熱、高耐電圧、パターン形成

1. はじめに

電気絶縁材料に高耐熱化の要求が強まる中で、梯子型の無機高分子であるシリコンラダーポリマーが注目されている。¹⁾そこでまずシリコンラダーポリマーへの期待、並びにそれを達成するためにどのような技術課題があるかまとめる。ついで我々の開発した側鎖にフェニル基を有するフェニルシリコンラダーポリマーの特性を紹介する。

1.1. シリコンラダーポリマーへの期待

電気絶縁材料には機器の小型化、長寿命化、使用環境の高温化の流れの中で、高耐熱化の要求が強い。すでにポリイミド樹脂が高耐熱樹脂として使用されているが、さらなる高耐熱化が求められている。中でも無機高分子が、特に梯子型シリコン樹脂(図1)が新材料として注

目されている。²⁾その構造より有機系樹脂より優れた種々の特性が期待される(表1)。即ち、梯子型構造ゆえに①高耐熱性で、かつ③低粘度である。また分子骨格にシロキサン結合を有し、④光透過性、⑤酸素プラズマ耐性、⑥無機基板との親和性に優れる。

さらには側鎖を替えることで種々の特性が得

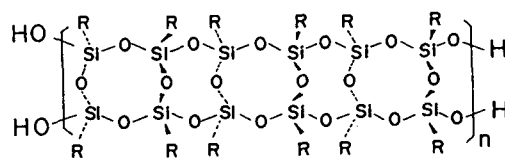


図1. シリコンラダーポリマーの分子構造

Fig.1 Molecular structure of silicone-ladder polymer.

表1. 構造と期待される特性

Table1 Properties expected from molecular structure.

構 造	特 長
(1)梯子型構造	①高耐熱 ②高ガラス転移 ③低粘度
(2)シロキサン結合 (—Si—O—)	④光透過性 ⑤耐酸素プラズマ性 ⑥無機物との親和性良
(3)側 鎖 (—R)	⑦高耐湿性 ⑧高耐電圧 ⑨低誘電率
(4)末 端 (—OH)	⑩熱硬化性 ○接着性向上

られ、ベンゼン基を導入すると、①高耐熱化、⑦高耐湿化、さらには⑧高耐電圧化する。また⑨メチル基を導入すると 低誘電率化する。このようにシリコンラダーポリマーには種々の優れた特性が期待できるが、解決すべき技術課題が多く、まだ実用化例が少ない。

1.2. 技術課題

最大の技術課題は合成技術の開発である。²⁾通常無機高分子は高分子量化が困難であった。シリコンラダーポリマーの合成には、酸素原子とケイ素原子とを交互に梯子型に、しかも長く結合するという、通常は無機高分子にはない合成の難しさがある。

また材料は、それを加工する技術が開発されないと使用できない。特に、半導体を使用するにはシリコンウエハ上の塗膜にパターンを形成する技術の開発が必須である。

梯子型の分子構造を正確に同定する分析技術の確立がシリコンラダーポリマーの量産化には欠かせない。現状では赤外スペクトルでシロキサン結合の逆対称伸縮振動に帰属される吸収ピークが、 1100cm^{-1} 付近にダブルピークとして存在することが梯子型構造であることを確認する唯一の手段である。¹⁾

2. フェニルシリコンラダーポリマーの開発

我々は側鎖にフェニル基を有するシリコンラ

ダーポリマー（以下 PPSQ と略す）を電子デバイスへの適用を目的に開発を進め、高純度（Na, K イオン濃度 $<0.5\text{ppm}$ ）、高分子量（重量平均分子量 $\approx 10\sim 20$ 万）の物を合成する技術を確立し、³⁾この樹脂膜を用いて、パターン形成技術も開発した。⁴⁾

PPSQ は側鎖にフェニル基を有することからシリコンラダーポリマーの中では空気中での耐熱性が特に高い。開発した PPSQ は高分子量のため厚膜（ $\sim 20\mu\text{m}$ ）に成膜でき、かつ半導体用表面保護膜としての耐環境性（プレッシャークッカー試験など）にも優れる。この樹脂は熱可塑樹脂的な性質を示し、ポリイミド樹脂などの熱硬化性樹脂と異なり、乾燥するだけで十分な特性（耐熱性、力学特性など）を有している。しかし 350°C で熱処理すると、末端水酸基間で生じる脱水縮合反応により硬化し、もはや有機溶剤には不溶となる。また非水性の有機溶剤に溶解し、そのワニスは耐湿性で、スピンコーティング法により容易に所定の厚さの膜形成ができる。

ここでは熱特性、力学特性、電気特性、パターン形成技術について報告する。

2.1. 実 験

2.1.1. 試 料

実験には高分子量の PPSQ（重量平均分子量が16.5万）を用いた。力学特性の実験にはソルベントキャスト法で、約1週間かかって調整した厚さ 0.2mm のフィルムを 200°C で60分（乾燥試料）、さらには 350°C で60分熱処理（熱硬化試料）を行い、幅 3mm と 5mm 、長さ 20mm と 40mm の短冊状に切り出した物を試料として用いた。

2.1.2. 熱 特 性

熱重量分析は熱硬化した粉末試料を用い、空気中で室温から 800°C の温度範囲で昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ で行った（デュポン；TGA-951）。

2.1.3. 力学特性

動的弾性率と損失率の温度依存性を空気中で室温から 400°C の温度範囲で周波数 16Hz で測定した（Rheometrics; RSA-2）。測定には幅 5mm 、長さ 40mm のフィルムを用いた。

応力-歪み曲線は延伸速度 0.02S^{-1} で、空気中、所定の各温度で行った（セイコー電子工業；TMASS-20）。測定には幅 3mm 、長さ 20mm のフィルムを用いた熱線膨張はフィルムの長さ方向に、室温から 350°C の温度範囲で、昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{分}$ で測定した。なお乾燥試料については

昇温し、その後350°Cに1時間保持し、さらには降温過程でも測定した(セイコー電子工業; TMASS-20)。測定には幅3mm、長さ20mmのフィルムを用いた。

2.1.4. 電気特性

測定試料はシリコンウエハ上にスピコート法で所定の膜厚に成膜し、200°Cで30分、350°Cで60分熱処理を行い、その上に所定の面積のアルミ電極を蒸着して作成した。測定はLCRメータ(YHP;4275A)を用いた。

誘電率は側鎖がフェニル基とメチル基からなる共重合体をアルミを蒸着したシリコンウエハ上に厚み約1 μ m塗布し、その上に直径4mmのアルミ電極を蒸着し、10KHzの静電容量から値を求めた。

絶縁破壊電界の測定は、シリコンウエハ(比抵抗:0.01 Ω cm)上に所定の膜厚に塗布し、直径1mmのアルミ蒸着電極を形成、印加電界毎にリーク電流を測定した。リーク電流値が10⁻⁶A/mm²になる電界を絶縁破壊電界とした。測定個数は約150個であった。

2.1.5. パターン形成

半導体の表面保護膜としてシリコンラダーポリマーを適用するには厚さ約5 μ m以上の膜に1分以内の短時間で所定のパターンを形成する必要がある。そこで有機溶剤によるウェットエッチングプロセスを検討した。

2.2. 結果

2.2.1. 熱特性

図2に見られるように、空気中での耐熱性は高く、熱分解開始温度は500°Cである。また460°Cに60分間保持したときの重量減少率は約

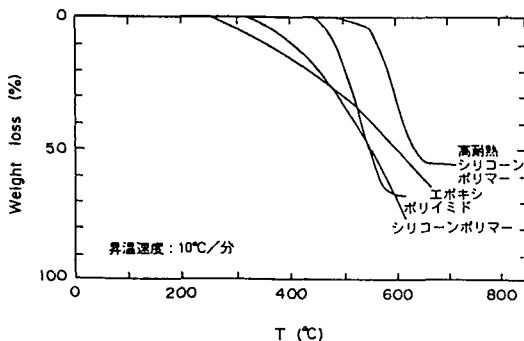


図2. 熱硬化粉末試料の熱重量曲線(空気中)
Fig.2 Thermal gravimetric analysis curve for PPSQ specimen cured at 350°C in air.

1%で、ポリイミド樹脂⁶⁾よりも高耐熱性であった。

2.2.2. 力学特性

動的粘弾性と損失率の温度依存性を図3に示す。弾性率は乾燥試料、熱硬化試料ともに室温から250°Cまで単調に減少し、高温側ではほぼ一定の値となる。室温での値は乾燥試料の方が幾分高く、1.8X10¹⁰dyne/cm²である。また250°C以上では、熱硬化試料は3X10⁹dyne/cm²、乾燥試料は2X10⁹dyne/cm²で、熱硬化試料の方が大きい。また損失率は両試料ともに室温から300°Cに亘る幅広い吸収を示した。

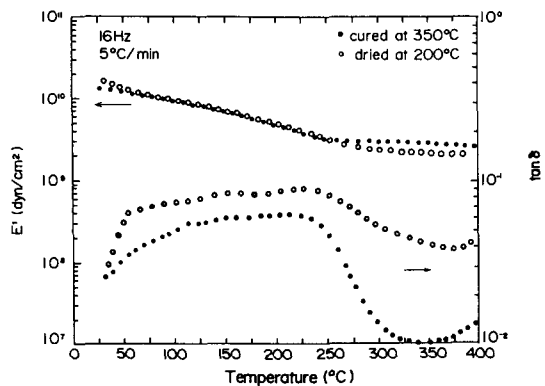


図3. 動的弾性率、損失率の温度依存性
Fig.3 Temperature dependences of storage modulus and loss Tangent δ at 16Hz at heating rate of 5°C/min.

図4は応力-歪み曲線を示す。いずれの試料も、測定温度域では脆性的な挙動を示す。傾きから求めた熱硬化試料の静的弾性率は室温で、9X10¹⁰dyne/cm²と通常の樹脂膜の約3倍で、300°Cでも3X10⁹dyn/cm²と高い強度を有し、優れた耐熱材料である事を示している。弾性率は180°Cまでは乾燥試料の方が大きい、250°C以上では熱硬化試料の方が大きく、架橋の効果を示している。

図5に線膨張の温度依存性を示す。乾燥試料では線膨張は単調に増加する。また350°Cで1時間保持した時の熱硬化収縮率は約0.1%であった。この事実は、熱硬化によって膜厚がほとんど変化しないことと対応しており、ポリイミド樹脂の膜厚が熱硬化によって30%収縮するのに比較して優れた特性である。

傾きから求める線膨張率は、乾燥試料では測定温度域で約9X10⁻⁵であった。また熱硬化試料では線膨張は220°Cで交差する2本の直線

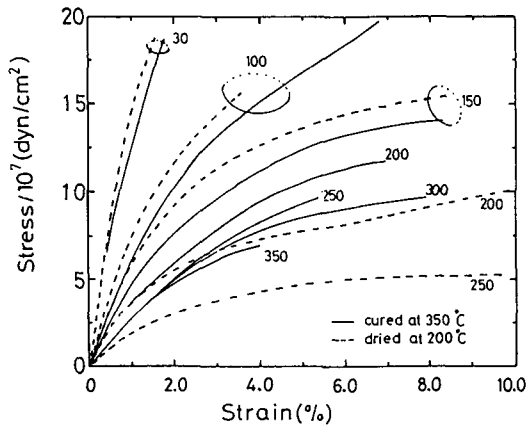


図4. 応力-歪み曲線 (延伸速度: 0.02S-1)
Fig.4 Stress-strain curves on strain rate of 0.02 S-1,
at temperatures indicated in the figure.

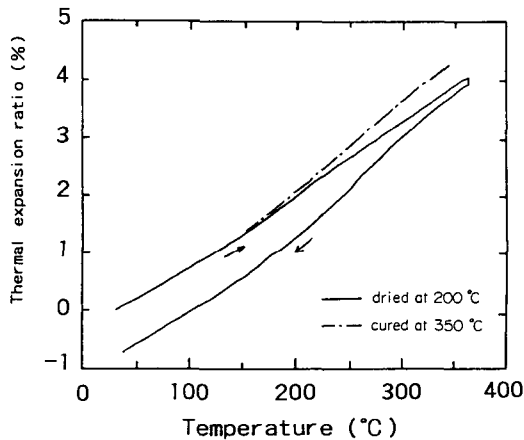


図5. 線膨張の温度依存性 (昇温速度: 3°C/分)
Fig.5 Thermal expansion ratio on heating at 3°C/min from
room temperature to 350°C.

になり、低温では乾燥試料と同じであるが、
高温では約 12×10^{-5} であった。

2.2.3. 電気特性

誘電率の側鎖のフェニル基含有量に対する
依存性を図6に示す。フェニル基100%では3.2
であり、メチル基の含有量が増えるに伴い減
少し、メチル基100%で2.8に低下する。この
結果は側鎖の組成を制御することで誘電率が
制御できることを示している。

図7に絶縁破壊電界 (BDF) のワイブル分
布を示す。膜厚が薄いと、初期不良に相当す
る低い電界での破壊が見られるが、厚膜にな
ると摩耗故障に相当する破壊モードとなり、
膜厚 $1.6 \mu\text{m}$ では4~5 MV/cmとなり、安定

した絶縁破壊電界を示す。この値は通常の有
機樹脂膜より高く、この樹脂が電気絶縁材料

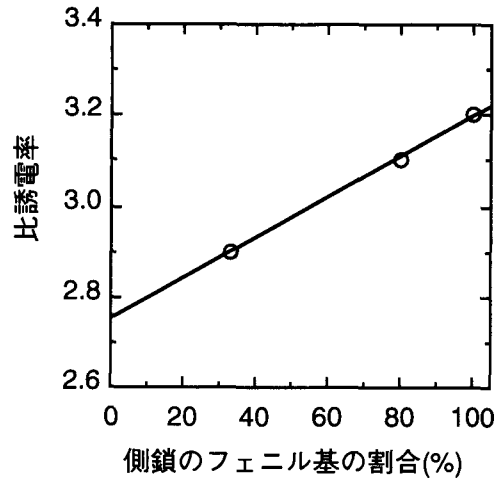


図6. 誘電率の側鎖依存性
Fig.6 Dependence of dielectric constant of silicone-ladder-
polymer on content of phenyl group as side group.

として優れている事を示している。

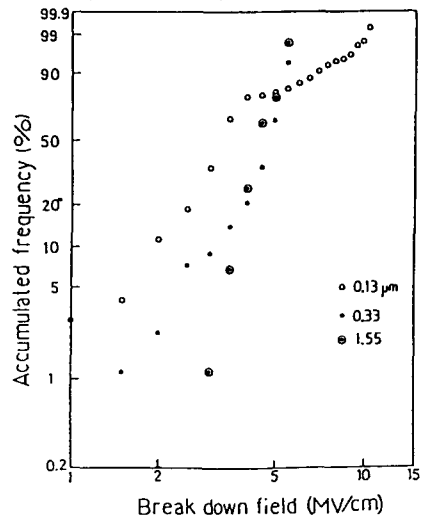


図7. 絶縁破壊電界のワイブル分布
(熱硬化試料の膜厚: $0.13 \mu\text{m}$, $0.33 \mu\text{m}$, $1.6 \mu\text{m}$)
Fig.6 Weibull distribution of breakdown-field of PPSQ
films cured at 350°C.

2.2. パターン形成技術

有機溶剤を用いたパターン形成の例を写真1
に示す (寸法精度 $10 \mu\text{m}$)。半導体デバイスの表
面保護膜として使用するのに十分なパターン精
度が得られた。

参考文献

- 1) J.F. Brown, Jr., J. Polym. Sci., Part C, 1, 83 (1963).
- 2) 松井、高分子加工、36、299 (1990).
- 3) 足達、足立、林、岡橋：特開平1-026639.
- 4) 足達、足立、相葉：特開平2-222537.
- 5) 有機金属ポリマー、学会出版センター.
- 6) D. Makino IEEE Electron Insulation Magazine 4, 65 (1988)

(1994年7月6日受理)

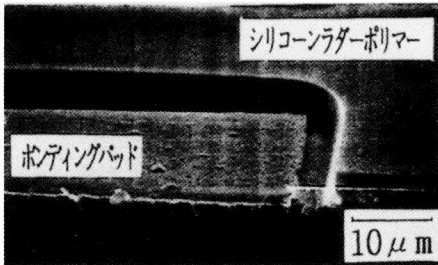


写真1. PPSQ膜に形成したパターン
Photograph 1 Resist image in PPSQ film formed with organic solvent.

3. まとめ

シリコンラダーポリマーは耐熱絶縁材料として優れた特性を有しており、今後半導体デバイス用の他に光デバイス、さらには可撓性を付与する合成技術が開発されれば耐熱電線用絶縁膜としての用途をも期待できる新素材である。

足達 廣士



昭和24年5月生まれ。昭和55年3月大阪大学理学研究科高分子学専攻後期課程終了。同年4月三菱電機入社。生産技術研究所、中央研究所にて電子デバイス用絶縁材料の開発に従事。理学博士。日本化学会、応用物理学会会員。

足立 悦志



昭和37年7月生まれ。昭和58年3月岐阜工業専門学校電気工学科卒業。同年4月三菱電機入社。生産技術研究所、中央研究所にて電子デバイス用絶縁材料の開発に従事。電子情報通信学会会員。