

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005 年 12 月 29 日 (29.12.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/123809 A1

(51) 国際特許分類: **C08G 73/10**

(JP). 並河 亮 (NAMIKAWA, Makoto) [JP/JP]; 〒5678680
大阪府茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 日東電工株式
会社内 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2005/011457

(22) 国際出願日: 2005 年 6 月 22 日 (22.06.2005)

(74) 代理人: 小栗 昌平, 外 (OGURI, Shohei et al.); 〒
1076013 東京都港区赤坂一丁目 1 2 番 3 2 号 アーク
森ビル 1 3 階 栄光特許事務所 Tokyo (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2004-183789 2004 年 6 月 22 日 (22.06.2004) JP
特願 2004-334511
2004 年 11 月 18 日 (18.11.2004) JP

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が
可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR,
BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR,
LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ,
NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日東電工
株式会社 (NITTO DENKO CORPORATION) [JP/JP];
〒5678680 大阪府茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 Osaka
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 藤井 弘文 (FUJII,
Hirofumi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積一
丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 宇園
田 大介 (UENDA, Daisuke) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府
茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内
Osaka (JP). 丸岡 伸明 (MARUOKA, Nobuaki) [JP/JP];
〒5678680 大阪府茨木市下穂積一丁目 1 番 2 号 日
東電工株式会社内 Osaka (JP). 寺田 好夫 (TERADA,
Yoshio) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木市下穂積一丁
目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka (JP). 石坂 整
(ISHIZAKA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒5678680 大阪府茨木
市下穂積一丁目 1 番 2 号 日東電工株式会社内 Osaka

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護
が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,
BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HEAT-RESISTANT RESIN, METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND BASE PLATE FOR DUST REMOVAL
OF SUBSTRATE TREATING DEVICE USING THE RESIN

(54) 発明の名称: 耐熱性樹脂、その製造方法およびこの樹脂を用いた基板処理装置の除塵用基板

(57) Abstract: A heat-resistant resin which is obtained by reacting a tetra-carboxylic acid anhydride, an aliphatic diamine and an elastomer having two or more carboxyl groups; a method for producing the heat-resistant resin; and a base plate for the dust removal of a substrate treating device which uses said heat-resistant resin. The heat-resistant resin can be used, in particular, as a tool for dust removal, even in a situation wherein the contamination of a silicone may cause a serious trouble, such as in HDD use or in a part of semiconductor use.

(57) 要約: HDD 用途や一部半導体用途など、シリコンの汚染により重大な障害が発生し得る状況下においても使用可能な、特に除塵用として使用可能な、耐熱性樹脂、その製造法、および該耐熱性樹脂を用いた除塵用基板、すなわち、テトラカルボン酸無水物、脂肪族ジアミン、及びカルボキシ基を二つ以上有するエラストマーを反応させて得られる耐熱性樹脂、その製造方法及び該耐熱性樹脂を用いた基板処理装置の除塵用基板を提供する。

WO 2005/123809 A1

明 細 書

耐熱性樹脂、その製造方法およびこの樹脂を用いた基板処理装置の除塵用基板

技術分野

- [0001] 本発明は、耐熱性除塵用樹脂、特にブタジエン－アクリロニトリル共重合体構造を含む二級ジアミン化合物とテトラカルボン酸無水物から得られる耐熱性樹脂に関する。更に本発明は、これらの樹脂を用いて得られる半導体装置などの基板処理装置の除塵用基板に関する。

背景技術

- [0002] 低弾性ポリイミドは半導体用保護膜、多層回路基板の絶縁膜、半導体の接着フィルム、フレキシブル回路基板のカバーレイなどに低応力かつ耐熱性の材料として使用されている(特許文献1、2、3、4、5参照)。

しかしながら、これら低弾性率のポリイミドはシリコーンを含有するジアミン、またはテトラカルボン酸無水物を共重合して得られるため、HDD用途や、一部半導体用途など、シリコーンの汚染により重大な障害が発生する用途においては使用することができなかった。

- [0003] このように、HDDや半導体の製造装置内等において、汚染を生じずに使用可能な、低弾性の耐熱性樹脂が求められていた。

また、装置内の除塵のための除塵用基板は、シリコンウエハ上にアクリル樹脂などの合成樹脂からなるシート(特許文献6、7参照)を有するものがあるが、耐熱性が特に要求される前処理工程などにおいて耐熱性が充分とはいえず、耐熱性に優れた除塵用基板が求められていた。

特に、半導体前半工程装置の除塵用ウエハー、とりわけPVD装置などでは、高温で 사용되는場合が多く、これら装置を除塵する温度範囲で耐熱性を有し、かつ、安定した諸物性が要求されている。

- [0004] 特許文献1:特開平5－170901号公報

特許文献2:特開平6－73178号公報

特許文献3:特開平6-207024号公報

特許文献4:特開平6-73178号公報

特許文献5:特開2002-50854号公報

特許文献6:特開2001-351960号公報

特許文献7:特開2002-18377号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0005] 本発明は、HDD用途や一部半導体用途など、シリコーンの汚染により重大な障害が発生し得る状況下においても使用可能な、特に除塵用として使用可能な、耐熱性樹脂、その製造方法、及び、該耐熱性樹脂を用いた除塵用基板を提供する。

課題を解決するための手段

- [0006] 上記課題は、下記構成によって達せられた。

(1) テトラカルボン酸無水物、脂肪族ジアミン、及びカルボキシル基を二つ以上有するエラストマーを反応させて得られる耐熱性樹脂。

(2) カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーがジカルボン酸エラストマーである上記(1)に記載の耐熱性樹脂。

(3) ジカルボン酸エラストマーが水素化ポリブタジエンを含む末端ジカルボン酸エラストマーである上記(2)に記載の耐熱性樹脂。

(4) 上記(1)～(3)のいずれかに記載の耐熱性樹脂を(例えば、塗布または張り合わせによって基板上に形成し)200℃以上にて熱処理して得られる耐熱性樹脂。

- [0007] (5) カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーと、該カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーに対し化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンとを脱水縮合反応させて得られた生成物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させることを特徴とする耐熱性樹脂の製造方法。

- [0008] (6) 基板と、該基板の少なくとも一方の面に、上記(1)～(4)のいずれかに記載の耐熱性樹脂を含有するクリーニング層を有する基板処理装置の除塵用基板。

(7) 上記(6)に記載の除塵用基板の樹脂面を基板処理装置の表面に接触させることで当該表面を除塵する方法。

発明の効果

- [0009] 本発明の耐熱性樹脂は、シリコーンの汚染により重大な障害が発生する用途、例えば、HDD用途や、半導体用途において、高耐熱・低応力の低弾性率ポリイミド樹脂として使用することができる。

本発明の耐熱性樹脂は、特に半導体装置などの基板処理装置の除塵用基板に用いるクリーニング層として有用であり、例えば、これを用いて、半導体前半工程装置の除塵用など、広い温度範囲で使用可能な除塵用ウエハーを製造することが可能となった。

また、本発明の基板処理装置の除塵用基板は、半導体装置、特に、高真空となる半導体装置内部のクリーニングに有効であって、これら半導体装置内部の真空度を低下させずに、または、より、速やかに、真空度を復活させることで、効率的かつ短時間でのクリーニングが可能となる。

発明を実施するための最良の形態

- [0010] 本発明の耐熱性樹脂は、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマー、脂肪族ジアミン、テトラカルボン酸無水物の3成分を反応させて得られる耐熱性樹脂である。

ここで、耐熱性樹脂とは、イミド結合が形成されたイミド樹脂とともに、イミド樹脂の前駆体であるイミド化されていないポリアミック酸をも包含する意である。

- [0011] 本発明の耐熱性樹脂として、より具体的には、テトラカルボン酸無水物と、該テトラカルボン酸無水物に対し化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンと、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーを反応させて得られる耐熱性樹脂(以降、耐熱性樹脂(A)ともいう)、及び、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーと、該カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーに対し化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンと、テトラカルボン酸無水物とを反応させて得られる耐熱性樹脂(以降、耐熱性樹脂(B)ともいう)を挙げることができる。

- [0012] 耐熱性樹脂(A)及び(B)において、特にカルボキシル基を二つ以上有するエラストマーがジカルボン酸エラストマーであることが好ましい。

また、耐熱性樹脂(B)の製造方法として、ジカルボン酸エラストマーと、該ジカルボン酸エラストマーに対し化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンとを脱水縮合反応さ

せて得られた生成物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させる方法が好ましい。

[0013] 次に、各成分について説明する。

〔カルボキシル基を二つ以上有するエラストマー〕

本発明で用いられるエラストマーは、カルボキシル基を複数、その骨格に導入した、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーである。

これらエラストマーとしては、特に限定されないが、ガラス転移点(T_g)が室温以下である重合体が好ましく、たとえば、ポリブタジエン、ポリブタジエン-アクリロニトリル共重合体に代表されるポリブタジエン共重合体、ポリイソプレン重合体、ポリイソプレン共重合体、ならびにこれらすべての水素添加物のカルボキシル基変性樹脂、アクリル酸またはメタクリル酸の単独重合体または共重合体などがあげられる。特にこの中でも、耐熱性が高い水素化ポリブタジエンを用いることが望ましい。

[0014] カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーは、公知の方法でエラストマーにカルボキシル基を導入することで合成することができる。カルボキシル基のエラストマーへの導入は、例えば、カルボキシル基を含むモノマーを共重合することで導入したり、部分的にイソプレンや、ブタジエンを共重合して得られる二重結合を酸化分解して導入することができる。その他、特定の触媒を用いることで炭酸塩としてのポリマーの両末端に導入することもできる。

なお、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーとして、市販のものを使用してもよい。

カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーは、特にカルボキシル基を2個有することが好ましい。

カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーの質量平均分子量は一般的には100～100000、好ましくは500～2000である。

[0015] 〔脂肪族ジアミン〕

脂肪族ジアミンとしては、例えば、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、1,8-ジアミノオクタン、1,10-ジアミノデカン、1,12-ジアミドデカン、4,9-ジオキサ-1,12-ジアミドデカン、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンなどがあげられる。好ましい脂肪族ジアミンは1,12-ジアミドデカンで

ある。

脂肪族ジアミンの分子量は、通常50～1000、好ましくは100～300である。

[0016] [芳香族ジアミン]

なお、脂肪族ジアミンとともに、芳香族ジアミンを併用することもできる。

芳香族ジアミンとしては、例えば、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、m-フェニレンジアミン、p-フェニレンジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3, 3'-ジアミノジフェニルプロパン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、1, 4-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(3-アミノフェノキシ)ベンゼン、1, 3-ビス(4-アミノフェノキシ)-2, 2-ジメチルプロパン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン等が挙げられる。

芳香族ジアミンの添加量は、脂肪族ジアミンに対し、一般的には0～90質量%、好ましくは60～80質量%である。

[0017] [テトラカルボン酸無水物]

テトラカルボン酸無水物としては、例えば、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、2, 2', 3, 3'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、2, 2-ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(2, 3-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン二無水物、ピロメリット酸二無水物、エチレングリコールビストリメリット酸二無水物等が挙げられ、それらは、単独で用いてもよいし、2種以上を併用してもよい。

好ましいテトラカルボン酸無水物としては、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシジフタル酸二無水物、2, 2-ビス(3, 4-ジカルボキシ

フェニル)ヘキサフルオロプロパン二無水物(6FDA)が挙げられる。

[0018] 耐熱性樹脂(A)は、テトラカルボン酸無水物と、該テトラカルボン酸無水物に対し化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンと、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーを反応させて得る。

[0019] 脂肪族ジアミンの添加量は、テトラカルボン酸無水物に対し化学量論的に過剰量であり、一般的には化学量論量の1～5倍、好ましくは2～4倍である。

カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーの添加量は、テトラカルボン酸無水物1モルに対し、一般的には0.1～10モル、好ましくは0.2～0.5モルである。

[0020] 溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等が挙げられ、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。

[0021] 反応液中の溶質濃度は一般的には5～50質量%で、反応温度は一般的には室温(例えば23℃)～220℃で、反応時間は一般的には1～10時間、好ましくは3～6時間である。

[0022] 耐熱性樹脂(B)は、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマー(特に、ジカルボン酸エラストマー)と、化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンと、テトラカルボン酸無水物とを反応させて得る。

[0023] 脂肪族ジアミンの添加量は、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーに対し化学量論的に過剰量であり、一般的には化学量論量の1～5倍、好ましくは2～4倍である。

テトラカルボン酸無水物の添加量は、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマー1モルに対し、一般的には0.1～10モル、好ましくは2～5モルである。

[0024] 反応条件などは耐熱性樹脂(A)における場合と同様である。

[0025] なお、耐熱性樹脂(B)の製造方法としては、カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーと、該カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーに対し化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンとを脱水縮合反応させて得られた生成物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させる方法が好ましい。

[0026] カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーと、化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンとは、触媒下もしくは無触媒下、適宜の有機溶媒中で脱水反応させることが

できる。ただし、製造上、その生成物の単離を必要としない共沸脱水法が望ましい。ただし共沸脱水法においては、塩基性触媒などを使用することが一般的であるが、本発明の方法においては、芳香族ジアミンと比べて塩基性が強い脂肪族のジアミンを過剰に用いることにより、これが触媒となり、特に他の触媒を用いずとも容易に反応を完結することができる。

ここで有機溶媒として用いられる溶剤は、N, N-ジメチルアセトアミドや、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミドなどの高沸点溶剤と、トルエンやキシレンなどの水と共沸可能な溶剤を併用して用いることができる。反応温度は、150℃～200℃程度であって高沸点溶剤と、共沸溶剤との量の比率を調整することで、適宜決定することができる。

[0027] 次に、上記でカルボキシル基を二つ以上有するエラストマーと化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンとを脱水縮合反応させて得られた生成物とテトラカルボン酸二無水物とを反応させる。

[0028] 反応生成物を回収したのち、所定の溶媒に添加、テトラカルボン酸二無水物を添加してもよいし、反応生成物を含む反応溶液に、直接テトラカルボン酸二無水物を添加してもよい。

反応条件は、耐熱性樹脂(A)及び(B)における、3成分を同時に添加して反応を行う場合と同様である。

[0029] ここで反応溶媒に用いる溶剤としては、N, N-ジメチルアセトアミドや、N-メチル-2-ピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミドなどが挙げられるが、原材料や樹脂の溶解性を調整するために、トルエンや、キシレンなどといった非極性の溶剤を適宜、混合して用いることができる。

[0030] 上記方法にて得られた耐熱性樹脂は、好ましくは不活性雰囲気下、高温にて熱処理して、より耐熱性を向上させることができる。熱処理条件は、後述の基板処理装置の除塵用基板の製造における加熱処理条件と同様である。

[0031] 〔基板処理装置の除塵用基板の製造〕

本発明の基板処理装置の除塵用基板は、上記耐熱性樹脂を基板上に塗布後、溶剤を乾燥除去し、好ましくはさらに、高温で熱処理し、得ることができる。

本発明の耐熱性樹脂を含有するクリーニング層は、本発明の耐熱性樹脂以外にも他の樹脂、添加剤などを含有することができるが、クリーニング層の全質量に対し、50質量%以下が好ましく、10質量%以下がより好ましい。

[0032] 塗布の方法としては、スピコート法、スプレー法などを用いて、シリコンウエハーなどの適宜の基板上に直接塗布するか、PETフィルムや、ポリイミドフィルム上にコンマコート法や、ファウンテン法、グラビア法などを用いて塗工形成し、これをシリコンウエハーなどの適宜の基板上に、転写、張り合わせて形成してもよい。

そして、溶剤乾燥後、高温で加熱処理する温度としては、200℃以上がよく、好ましくは250～350℃、処理時間は通常10分～5時間、好ましくは30分～2時間である。樹脂の酸化劣化を防ぐため、窒素雰囲気下や真空中など不活性な雰囲気下で加熱処理することが望ましい。これによって、樹脂中に残った揮発成分を完全に除去することができる。

[0033] なお、クリーニング層の引張弾性率(JISK7127に準じて測定。測定温度:23℃)は、10MPa～1GPaが好ましく、このようなクリーニング層は上記の方法にて調製することができる。

[0034] クリーニング層を設ける面は基板の少なくとも片面に設ければよく、両面に設けても良い。また、全面に設けても、端面(エッジ部)などの一部のみに設けても良い。

また、本発明において、除塵が行われる基板処理装置としては特に限定されず、たとえば、露光装置、レジスト塗布装置、現像装置、アッシング装置、ドライエッチング装置、イオン注入装置、PVD装置、CVD装置、外観検査装置、ウエハプローバーなどがあげられる。

[0035] 本発明では前記の方法により除塵された上記の基板処理装置についても提供できるものである。

実施例

[0036] [引張弾性率]

試験法JISK7127に準ずる方法にて23℃で測定した。

[0037] [除塵性]

クリーニングシート製造用のライナーフィルム剥離装置(日東精機製、HR-300C

W)を用いて除塵性評価を行った(装置A)。まず装置のチャックテーブルに1mm×1mmに裁断したアルミ片を20片設置した。次に装置Aにクリーニング搬送部材のクリーニング層側をダミー搬送させ、チャックテーブルに真空吸着($0.5\text{kg}/\text{cm}^2$)させ、クリーニング層とチャックテーブル接触部位と強く接着させた。その後、真空吸着を解除し、クリーニング搬送部材をチャックテーブル上から取り除いたときの、チャックテーブル上のアルミ片の数より除塵率を測定した。測定は3度行い、その平均を求めた。

[0038] [搬送性]

上記装置にて同様にチャックテーブル上に搬送し、真空吸着を行い、真空を解除した後、リフトピンにてクリーニング部材をチャックテーブルから剥離できるかどうかを評価した。剥離できたものを○、できないものを×とした。

[0039] [真空到達時間]

真空到達度は昇温脱離質量分析装置(電子科学製EMD-WA1000S)に該クリーニング搬送部材 1cm^2 を投入した場合に、 50°C 保持下で初期真空度 $1\times 10^{-9}\text{Torr}$ ($1.33\times 10^{-7}\text{Pa}$)に復帰する時間を測定した。ここで測定条件は、チャンバー内の温度を 50°C に保持し、試料サイズは 1cm^2 、初期真空度を $3\times 10^{-10}\text{Torr}$ ($4.0\times 10^{-8}\text{Pa}$)とし、試料投入後、真空度が $1\times 10^{-9}\text{Torr}$ ($1.33\times 10^{-7}\text{Pa}$)に復帰した時間を真空到達時間として求めたものである。

この真空到達時間は小さいことが、真空下での本生産への影響が小さく好ましい。

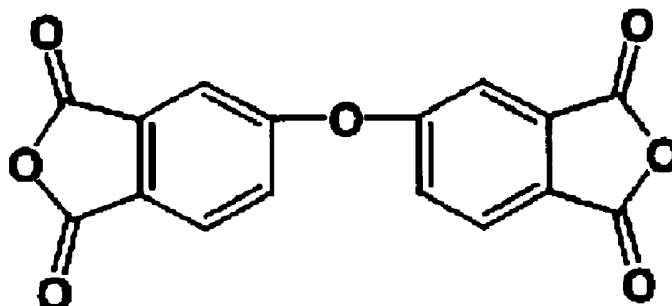
[0040] [実施例1]

水素化ポリブタジエン両末端カルボン酸化合物(日本曹達製CI-1000、酸価:52(KOH mg/g)、質量平均分子量:2000、カルボキシル基:2個)36.6g、および1,12-ジアミノドデカン22.8gを、N-メチル-2-ピロリドン(以下NMPと略する)119gとキシレン59gの混合溶媒中、加熱溶解した。窒素気流下、キシレンを除去しながら、温度を 195°C 温度まであげ、水の留出がなくなるまで、共沸脱水、縮合させた。冷却後、NMP119g、キシレン119gを加えたのち再び 80°C まで加熱し、下記に示す4,4'-オキシジフタル酸二無水物(以下ODPAと略する)30.0gを加え、反応させた。冷却し得られた、樹脂溶液をスピンコーターで8インチシリコンウエハーの鏡面上、および圧延銅箔シャイン面上に塗布し、 90°C で20分乾燥した。これを、窒素雰囲気下

、280℃で2時間熱処理して、厚み20 μ mの耐熱性樹脂皮膜を形成した。

[0041] [化1]

ODPA:



[0042] [実施例2]

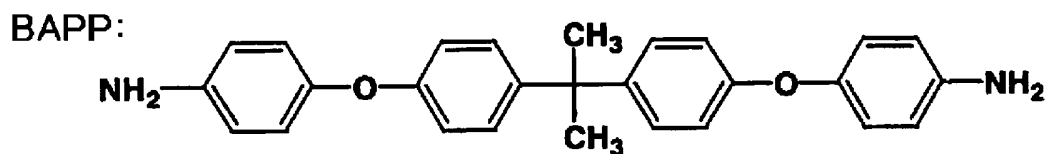
水素化ポリブタジエン両末端カルボン酸化合物(日本曹達製CI-1000、酸価:52 (KOH mg/g)、質量平均分子量:2000、カルボキシル基:2個) 23.0g、および1, 12-ジアミノドデカン21.5gを、NMP89gとキシレン45gの混合溶媒中、加熱溶解した。窒素気流下、キシレンを除去しながら、温度を195℃温度まであげ、水の留出がなくなるまで、共沸脱水、縮合させた。冷却後、NMP105g、キシレン105gを加えたのち再び80℃まで加熱し、ODPA30.0gを加え、反応させた。冷却し、得られた、樹脂溶液をスピンコーターで8インチシリコンウェハーの鏡面上、および圧延銅箔シャイン面上に塗布し、90℃で20分乾燥した。これを、窒素雰囲気下、280℃で2時間熱処理して、厚み20 μ mの耐熱性樹脂皮膜を形成した。

[0043] [実施例3]

水素化ポリブタジエン両末端カルボン酸化合物(日本曹達製CI-1000、酸価:52 (KOH mg/g)、質量平均分子量:2000、カルボキシル基:2個) 51.8gおよび1, 12-ジアミノドデカン12.1gを、窒素気流下、NMP126gとキシレン63gの混合溶媒中、加熱溶解し、そのまま195℃で水が留出なくなるまで、共沸脱水、縮合させた。冷却後、NMP175g、キシレン175gを加えたのち再び80℃まで加熱し、下記に示される2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン(BAPP) 24.8gおよび、ODPA30.0gを加え、反応させた。冷却し、得られた、樹脂溶液をスピンコーターで8インチシリコンウェハーの鏡面上、および圧延銅箔シャイン面上に塗布し、90℃で20分乾燥した。これを、窒素雰囲気下、280℃で2時間熱処理して、厚み20 μ mの耐

熱性樹脂皮膜を形成した。

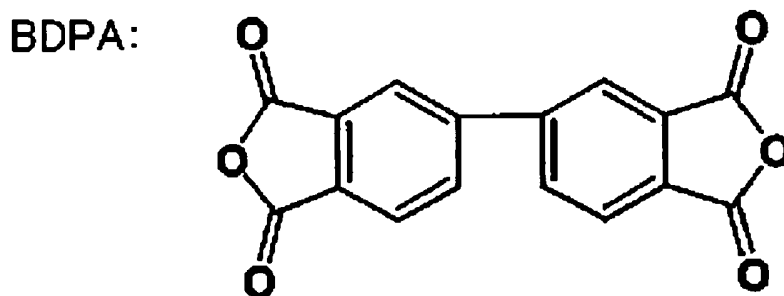
[0044] [化2]



[0045] [実施例4]

水素化ポリブタジエン両末端カルボン酸化合物(日本曹達製CI-1000、酸価:52 (KOH mg/g)、質量平均分子量:2000、カルボキシル基:2個)38.5gおよび1, 12-ジアミドデカン24.0gを、窒素気流下、NMP138gとキシレン69gの混合溶媒中、加熱溶解し、そのまま195℃で水が留出しなくなるまで、共沸脱水、縮合させた。冷却後、NMP116g、キシレン116gを加えたのち再び80℃まで加熱し、下記にて示される3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物(以下BDPAと略す)30.0gを加え、反応させた。冷却し、得られた、樹脂溶液をスピンコーターで8インチシリコンウエハーの鏡面上、および圧延銅箔シャイン面上に塗布し、90℃で20分乾燥した。これを、窒素雰囲気下、280℃で2時間熱処理して、厚み20 μmの耐熱性樹脂皮膜を形成した。

[0046] [化3]



[0047] [実施例5]

水素化ポリブタジエン両末端カルボン酸化合物(日本曹達製CI-1000:酸価;52 (KOH mg/g)、質量平均分子量;2000、カルボキシル基;2個)23.4gおよび下記にAとして示すm-キシレンジアミン6.0gをキシレン30g中に、加熱溶解した。窒素気

流下、キシレンを除去しながら、温度を220℃まで上げ、水が留出しなくなるまで、共沸脱水、縮合させた。冷却後、BAPP16.6g、及び、NMP300gを加え溶解させたのち再び80℃まで加熱して、下記にBとして示すエチレングリコールのビストリメリット酸エステル二無水物30.0gを加え、反応させた。

冷却し、得られた、樹脂溶液をスピncerで8インチシリコンウエハーの鏡面上、および圧延銅箔シャイン面上に塗布し、90℃で20分乾燥した。これを、窒素雰囲気下、280℃で2時間熱処理して、厚み20 μ mの耐熱性樹脂皮膜を形成した。

[0048] [実施例6]

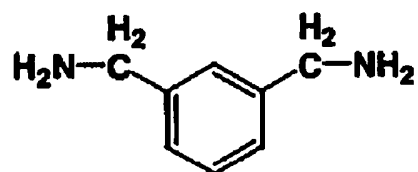
カルボキシル化ポリブタジエン(日本曹達製BN-1015:酸価;134(KOH mg/g)、質量平均分子量;1260、カルボキシル基;平均3個)26.2gと5-アミノ吉草酸3.7gをキシレン30g中で反応させたポリブタジエンの多価カルボン酸化合物の溶液を得た。これにm-キシレンジアミン7.4gを加えた。次に窒素気流下、キシレンを除去しながら、温度を220℃まで上げ、水が留出しなくなるまで、共沸脱水、縮合させた。冷却後、BAPP20.6g、及び、NMP300gを加え溶解させたのち、再び80℃まで加熱して、下記にBとして示すエチレングリコールのビストリメリット酸エステル二無水物30.0gを加え、反応させた。

冷却し、得られた、樹脂溶液をスピncerで8インチシリコンウエハーの鏡面上、および圧延銅箔シャイン面上に塗布し、90℃で20分乾燥した。これを、窒素雰囲気下、280℃で2時間熱処理して、厚み20 μ mの耐熱性樹脂皮膜を形成した。

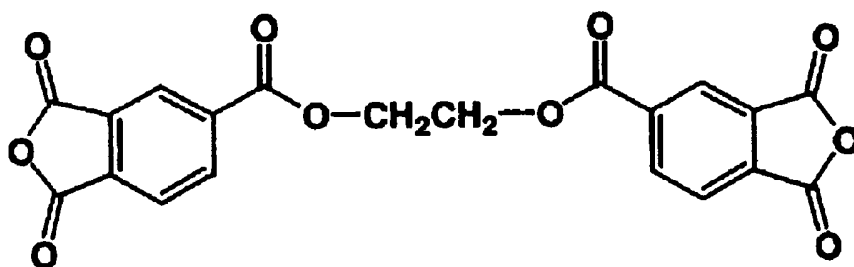
[0049] 実施例1～6において作製した耐熱性樹脂皮膜を形成した8インチシリコンウエハーについて、耐熱性樹脂皮膜を除塵面として、上記方法にて除塵性、搬送性及び真空到達時間の評価を行った。また、銅箔上に形成した耐熱性樹脂皮膜については、銅箔を塩化第二鉄溶液にてエッチング除去したあと、上記方法に従い、引張弾性率を測定した。

[0050] [化4]

A:



B:



[0051] [比較例1]

8インチシリコンウエハーの上に樹脂を塗布せず、鏡面を接着面として、除塵性、搬送性及び真空到達時間の評価を行った。

[0052] [表1]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
弾性率 (GPa)	0.2	0.7	0.5	0.4	0.1	0.3	—
除塵率 (%)	100	100	100	100	100	100	70
真空到達時間 (分)	3.4	3.5	3.5	3.2	3.3	3.2	3.0
搬送性	○	○	○	○	○	○	○

[0053] 本発明のイミド樹脂由来の耐熱性に優れたクリーニング層を有する除塵用基板は、優れた除塵性を示すとともに、通常のウエハーと比べ、真空到達時間がそれほど大きくなることなく、また搬送性にも問題がないことがわかる。

請求の範囲

- [1] テトラカルボン酸無水物、脂肪族ジアミン、及びカルボキシル基を二つ以上有するエラストマーを反応させて得られる耐熱性樹脂。
- [2] カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーがジカルボン酸エラストマーである請求項1に記載の耐熱性樹脂。
- [3] ジカルボン酸エラストマーが水素化ポリブタジエンを含む末端ジカルボン酸エラストマーである請求項2に記載の耐熱性樹脂。
- [4] 請求項1～3のいずれかに記載の耐熱性樹脂を200℃以上にて熱処理して得られる耐熱性樹脂。
- [5] カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーと、該カルボキシル基を二つ以上有するエラストマーに対し化学量論的に過剰量の脂肪族ジアミンとを脱水縮合反応させて得られた生成物と、テトラカルボン酸二無水物とを反応させることを特徴とする耐熱性樹脂の製造方法。
- [6] 基板と、該基板の少なくとも一方の面に、請求項1～4のいずれかに記載の耐熱性樹脂を含有するクリーニング層を有する基板処理装置の除塵用基板。
- [7] 請求項6に記載の除塵用基板の樹脂面を基板処理装置の表面に接触させることで当該表面を除塵する方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl. ⁷ C08G73/10		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl. ⁷ C08G73/00-73/26		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 8-12763 A (Tomoegawa Paper Co., Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims (Family: none)	1-7
X Y	JP 11-21455 A (Toyobo Co., Ltd.), 26 January, 1999 (26.01.99), Claims; Par. No. [0008] (Family: none)	1-4, 6, 7 5
X Y	JP 2000-86888 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 28 March, 2000 (28.03.00), Claims (Family: none)	1-4, 6, 7 5
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 July, 2005 (14.07.05)		Date of mailing of the international search report 02 August, 2005 (02.08.05)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/011457

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	JP 2005-42086 A (Nitto Denko Corp.), 17 February, 2005 (17.02.05), Claims (Family: none)	1-4, 6, 7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G73/10

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08G73/00-73/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 8-12763 A (株式会社巴川製紙所) 1996.01.16, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-7
X Y	JP 11-21455 A (東洋紡績株式会社) 1999.01.26, 特許請求の範囲、 0008段落 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7 5
X Y	JP 2000-86888 A (日立化成工業株式会社) 2000.03.28, 特許請求の 範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって、出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

14.07.2005

国際調査報告の発送日

02.8.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐々木 秀次

4 J

3347

電話番号 03-3581-1101 内線 3457

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P, X	JP 2005-42086 A (日東電工株式会社) 2005.02.17, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-4, 6, 7