

低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール(5). 新規ビス(*o*-アミノフェノール)の効果

東邦大理 ○菊池 紘平, 渡辺 亮祐, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】

ポリベンゾオキサゾール(PBO)系バッファーコート材の低熱膨張化を検討した。一般的に低熱膨張性 PBO の前駆体であるポリヒドロキシアミド(PHA)は汎用の有機溶媒に難溶で、重合中に沈殿するなど合成するうえで課題があった。本検討の新規ビス(*o*-アミノフェノール)から得られる PHA は、アミド溶媒に可溶であり、その PHA フィルムから得られる PBO は、熱環化を通じて直線的な構造に転換するため比較的低い線熱膨張係数を示したので報告する。

【緒言】

半導体素子は外部からの汚染やストレスなどから素子を守るためにバッファーコート層が設けられている。従来のバッファーコート層に用いられている材料は、フォトリソグラフィによって微細な加工が施されたポリイミド系やポリヒドロキシアミド(PHA)を熱閉環させたポリベンゾオキサゾール(PBO)系によって形成される(Fig. 1)。近年、半導体素子の高集積化によって、半導体の基板であるシリコンウェハーが薄くなりつつある。結果、バッファーコート層とシリコンウェハーとの熱膨張差によって基板の歪みが大きくなり、素子への悪影響が懸念されていた。そこで、本研究では PHA の微細加工性をそのままに、低熱膨張性の PBO 膜の開発を目指した。

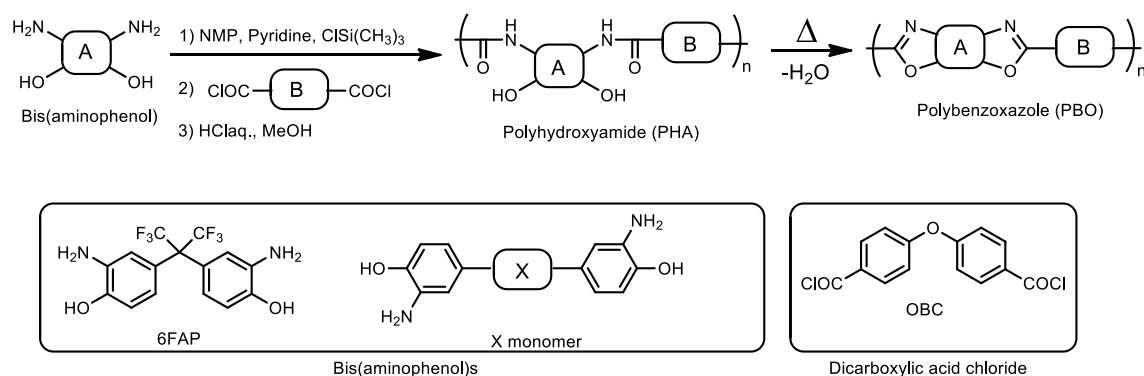


Fig 1 . Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【実験】

PHA および PBO は Fig. 1 のスキームに従い合成した。*N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶媒中ビス(*o*-アミノフェノール)をシリル化した後、等量のジカルボン酸クロリドを加え室温で重合した。得られた PHA を脱シリル化し、イオン交換水で洗浄後、乾燥して PHA 粉末を得た¹⁴。PHA の還元粘度は γ -ブチロラクトン (GBL) または NMP 0.5 wt% 溶液 (30 °C) をオストワルド粘度計で測定した。溶媒に対する溶解度は、PHA 粉末を室温で各溶媒に溶解させ続けて溶液の流動性が消失した時点までを溶解度とした。製膜は PHA 粉末を GBL または NMP に室温で再溶解さ

せ粘度を適宜調整したうえでガラス基板上にキャストし、100°C/1h 乾燥させ PHA 膜を得た。PBO 膜は PHA 膜を真空中で所定の温度で加熱環化し、基板から剥離後、熱処理をして残存歪を取り除いた。得られた膜は動的粘弾性測定装置 DMA (0.1 Hz), または熱機械分析によって接線法からガラス転移温度 (T_g) を測定した。平均線熱膨張係数 (CTE) は 100~200°C の平均値として TMA によって測定した。また、熱天秤によって窒素または空気雰囲気における 5% 重量減少温度 (T_d^5) を評価した。PHA 膜の 365 nm における光透過率 (T_i) は、可視紫外分光光度計によって評価した。

【結果・考察】 <従来の PHA, PBO について>

Table1 に PHA の還元粘度 (η_{red}), 有機溶媒に対する溶解度, 365 nm 光透過率 (T_i), および PBO フィルムの熱特性を示す。従来の PBO 系バッファーコート材の 1 つである 2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン (6FAP) と 4,4'-オキシビス(ベンゾイルクロリド) (OBC) から得られる PHA は、GBL 中 30.0 wt% の高溶解度を示し優れた溶液加工性を有していた。その溶液から得られた PHA フィルムの i -線透過率 T_i は 27.0 % であった。熱閉環した PBO フィルムの TMA 曲線を Fig.2 に示す。線熱膨張係数 (CTE) は、57.7 ppm/K と高く、シリコンウェハーとの熱膨張差が大きいことが分かった。これらの特性の発現は OBC や 6FAP 由来のエーテル結合、そしてヘキサフルオロイソプロピリデン結合の「屈曲」「嵩高」構造に由来する。有機溶媒への高溶解性は PHA 主鎖構造が大きく屈曲し、かつ嵩高い置換基によって主鎖の凝集が抑制されたためと考えられる。そして、この構造を有する PHA を熱閉環した PBO は、主鎖の面内配向度が高くなり、CTE の増大を招く。一方、Fig. 3 に示すような低熱膨張性が期待できる直線性の高いモノマー 3,3'-ジヒドロキシベンジジン (p -HAB) とテレフタロイルクロリド (TPC) からシリル化法によって重合される PHA は、以前の検討で LiCl などを含まない汎用有機溶媒に対して溶解性が著しく低いため、重合中、ゲル化・析出してしまうことが分かっている。このように、一般的に、「優れた溶媒溶解性 PHA」と「低熱膨張性 PBO」を両立させることは難しい。そこで、6FAP に代わる新たなビス(o -アミノフェノール)を分子設計し、相反する特性の両立を試みた。

Table 1 Film properties of OBC-based PHAs and PBOs.

Bis(<i>o</i> -aminophenol)	PHA			PBO			
	$[\eta_{red}]_{PHA}$ (dL/g)	Solubility (wt%)	T_i (%)	T_g (TMA) (°C)	$T_d^5(N_2)$ (°C)	$T_d^5(air)$ (°C)	CTE (ppm/K)
6FAP	0.47 inGBL	GBL (30.0)	27.0	273	530	517	57.7
X-monomer	1.97 inNMP	NMP (14.0)	6.0	347	455	437	38.5

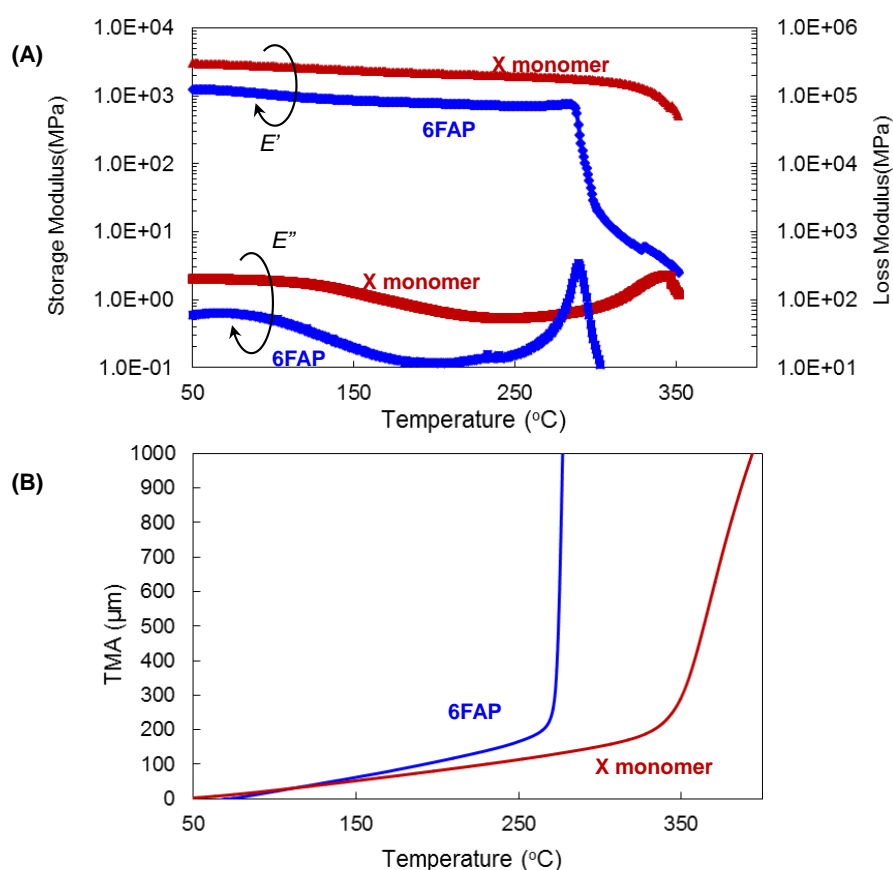


Fig 2 . DMA (A) and TMA (B) curves of PBO films.

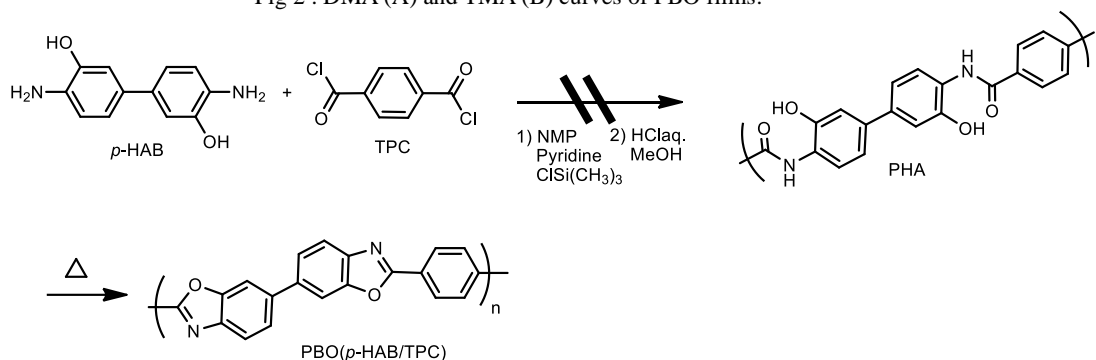


Fig 3 . Polymerization scheme and molecular structures.

<本検討の PHA, PBO について>

PHA が優れた溶媒溶解性を示しながら PBO の低熱膨張化を実現するために、PHA の主鎖構造が屈曲的であるが、熱閉環とともに PBO 主鎖が直線的になるような Fig.4 に示す新規ビス(*o*-アミノフェノール) (X-monomer) を分子設計し合成した。Table1 に示すように、新規ビス(*o*-アミノフェノール) (X-monomer) と OBC から重合された PHA の還元粘度は 1.97 dL/g であり、X-monomer の重合反応性は十分高く、また、得られた PHA 粉末の溶媒に対する溶解度は、GBL に難溶であったが、LiCl を使用せずともアミド溶媒である NMP に対して 14.0 wt% まで溶解できることが分かった。これは、PHA 主鎖を屈曲させた効果と考えられる。PHA を NMP に再溶解させてガラス基板上でキャスト製膜した PHA フィルムの *i*-線透過率 T_i は 6.0 % であり、

6FAP と比較して低い値を示した。これは、合成した X-monomer の酸化による着色が原因と考えられる。現在、合成条件を見直し、改善を試みている。Fig.2 に DMA と TMA 曲線を示す。PBO フィルムのガラス転移温度 T_g は 6FAP 系が 273 °C に対して X-monomer は 347 °C と著しく向上した。これは、PBO の主鎖構造が剛直であることと、X-monomer 由来の極性基によるためと考えられる。一方、5%重量減少温度(熱分解温度) T_d^5 は 6FAP 系に比べ 75~80 °C 低下してしまったが、それでも 430°C 以上の耐熱性を有していた。最後に、6FAP 系の線熱膨張係数 CTE が 57.7 ppm/K に対して、X-monomer 系では 38.5 ppm/K までに低下させることができた。当初の目論見通り、「PHA の溶媒溶解性」と「PBO の低熱膨張化」の両立に対して本検討の分子設計が有効であることが分かった。しかし、溶媒溶解性では GBL に難溶であったこと、CTE は低下したものの 38.5 ppm/K にとどまったことから、更に溶媒溶解性と低熱膨張化に向けて検討を継続している。

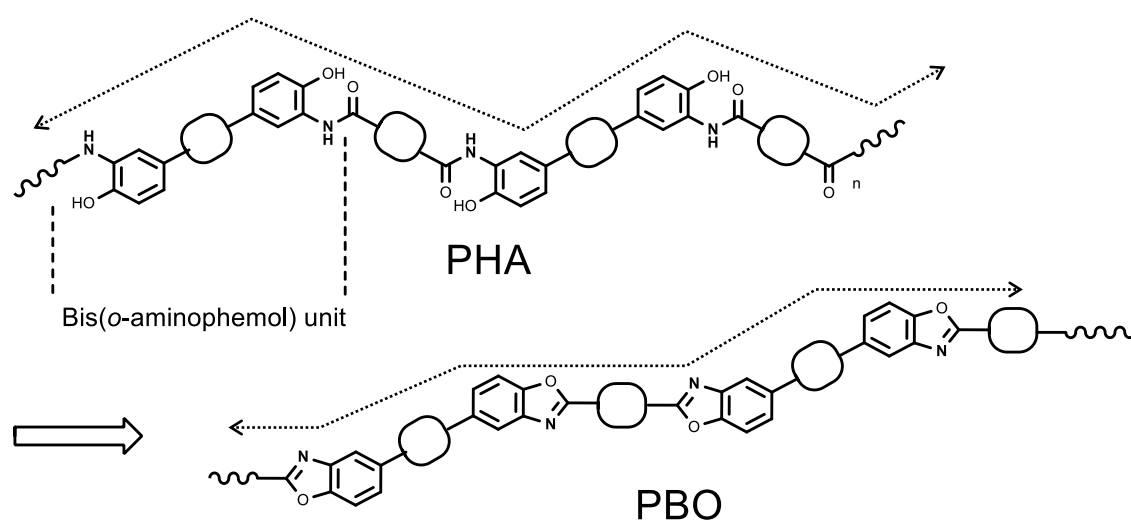


Fig.4 Schematic illustrations for simplified PHA and PBO extended-chain structures.

【結論】

ポリベンゾオキサゾール(PBO)系バッファーコート材の低熱膨張化を検討した。新規ビス(*o*-アミノフェノール)(X-monomer)を用いることで、室温でアミド溶媒 NMP に 14.0 wt%まで溶解できる PHA を合成でき、その PHA から熱閉環で得られる PBO フィルムは、高いガラス転移温度 347 °Cを示し、熱膨張係数 CTE は 38.5 ppm/K までに低減することができた。

【謝辞】本研究の一部は JSPS 科研費 JP21K04697 の助成を受けたものです。

【参考文献】

- (1) Y. Maruyama et al., *Macromolecules*, **21**, 2305-2309 (1988).
- (2) Y. Tanaka et al., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **29**, 1941-1947 (1991).
- (3) Y. Oishi et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **19**, 669-672 (2006).
- (4) M. Hasegawa et al., *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **17**, 253-358 (2004).