

低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール (10). エーテル基含有モノマーの効果

東邦大理 ○佐藤 飛翔, 菊池 紘平, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】

ポリベンゾオキサゾールのモノマーであるビス(*o*-アミノフェノール)として, 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (6FAP)を固定し, Terephthaloyl Chloride (TPC)および, その類縁体で重合したポリマーについて物性を調査した。

【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クोट層が設けられている。従来のバッファークोट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)系が主流である。近年, 半導体素子の基板であるSiウェハラの薄型化が進み, Siウェハラとバッファークोट膜との間の熱膨張係数(CTE)差によって歪みが生じ, 素子への悪影響が懸念されている。そこで, 本研究では, 系統的にPBOの化学構造を変化させ低熱膨張性と, その他の特性について調査した。

【実験】

ポリヒドロキシアミド(PHA)およびポリベンゾオキサゾール(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¹⁻⁴。PHAの還元粘度(η_{red})はオストワルド粘度計によってNMP 0.5 wt%溶液(30 °C)で測定した。定性的溶解度(Qualitative solubility)は1 mLの γ -ブチラクトン(GBL)に10 mgのPHA粉末を入れ, 室温溶解は「++」, 加熱時溶解は「+」, 不溶な場合は「-」として評価した。PHAの溶解度(Solubility)は一定量のGBLまたはNMPにPHA粉末を徐々に加え室温で溶解させ, 流動性がなくなった時点を溶解度とした。製膜は適度に濃度調節したPHA溶液をガラス基板上に流延して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。得られた膜は熱機械分析(TMA)によって接線法からガラス転移温度(T_g), そして100~200 °Cの平均線熱膨張係数(CTE)を測定した。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_{365})は, 可視紫外分光光度計によって評価した。

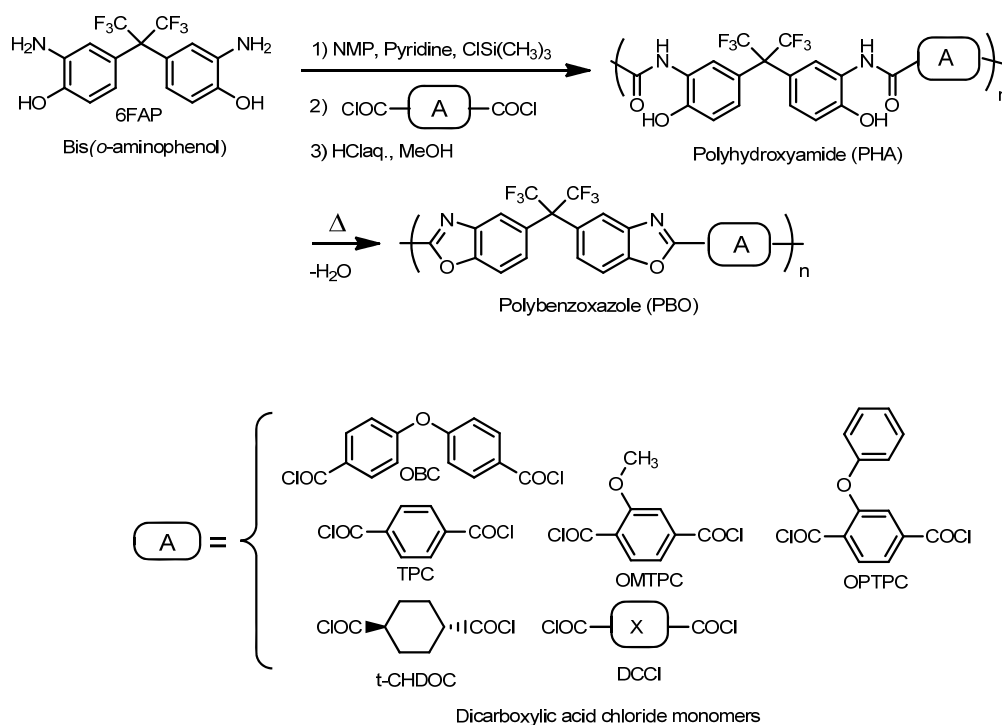


Fig.1 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果・考察】 Fig.1 に示したビス(*o*-アミノフェノール)を6FAPで固定し、様々なジカルボン酸クロリドと重合したPHAおよびPBOの物性値をTable 1に示す。現行材料である6FAP/OBCからなるPHAは、低吸湿溶媒であるGBLに30 wt%まで溶解させることができ、高い溶液加工性を示した。そして、PHA膜を熱閉環して得られるPBO膜のガラス転移温度(T_g)は、297 °Cと比較的高く、熱分解温度(T_d^5)も500 °C以上であり、優れた熱安定性を有していた。しかしながら、平均線熱膨張係数(CTE)が57.5 ppm/KとシリコンウェハのCTE(<3 ppm/K)に対して高い値であり、低熱膨張化が必要であることが分かった。そこで、低熱膨張化に有利に働くと考えられる直線的な構造を有するジカルボン酸クロリドモノマー5種類(TPC, t-CHDOC, OMTPC, OPTPC, DCCI)を選定し、その効果を検証した(Fig.1)。5種類のジカルボン酸クロリドモノマーからなる各PHAの還元粘度がOBC系と同程度、または高い値であったので、十分な重合反応性を持つことが分かった。GBLに対する定性的な溶解性は、直線的な構造のt-CHDOCおよびTPC系は不溶であったが、DCCIおよびTPCに側鎖を置換したOMTPCとOPTPCは加熱または室温で可溶であった。しかしながら、製膜に必要な十分な溶解度は示さなかった。一方、非プロトン性アミド溶媒であるNMPには、5系ともに10.0 wt%以上の溶解度を示し、t-CHDOC, OMTPC, OPTPCはOBC並の溶解度、特にDCCIは40.7 wt%と極めて高い溶解度を示した(Fig.2)。そして、PHAの流延製膜は

NMP 溶液であれば、全て可能であった。以上のことから溶媒に対する溶解度は、ジカルボン酸クロリドの屈曲性と側鎖の大きさに依存していることが示された。PHA 膜の光透過率(T_{365})は、脂環構造を有する t-CHDOC 系が最も高く 66.6 %であったが、TPC をはじめとする TPC 誘導体は透明性が悪化し、フォトソグラフィーに不利な特性を示した。PBO 膜のガラス転移温度(T_g)は、Fig.3 の TMA 曲線に示すように、TPC 系が、OBC 系に比べ高い T_g (340 °C)を示し、優れた熱特性であった。しかしながら、CTE は、何れの系も OBC 系と同等か、高い結果となり、低 CTE 化に有利な構造を見いだせなかった。そこで、現在、高い溶解度を示した DCCI を中心に、直線性の高いモノマーと共重合し現行材の 6FAP/OBC の優れた特性を維持しつつ、低 CTE 化を検討している。

Table 1 Solution and film properties of 6FAP-based PHAs and PBOs

A	PHA				PBO			
	η_{red} (dL/g)	Qualitative solubility*	Solubility (wt%)	T_{365} (%)	T_g by MA (°C)	T_d^5 N ₂ (°C)	T_d^5 air (°C)	CTE (ppm/K)
OBC	0.47	++	30.0 (GBL) 24.8 (NMP)	26.9 (19.4 μ m)	297	530	517	57.5
t-CHDOC	0.72	–	25.0 (NMP)	66.6 (21.0 μ m)	257	483	389	70.3
TPC	0.59	–	10.0 (NMP)	0.54 (24.0 μ m)	340	517	467	56.6
OMTPC	0.58	+	22.0 (NMP)	10.3 (39.3 μ m)	306	440	427	57.1
OPTPC	0.64	++	25.0 (NMP)	0.41 (27.7 μ m)	260	501	463	62.2
DCCI	0.42	++	35.0 (GBL) 40.7 (NMP)	4.9 (27.3 μ m)	280	524	492	66.0

* Qualitative solubility of PHA powder into GBL (1 wt%); (++) Soluble at room temperature, (+) soluble upon heating at established temperature, (–) insoluble.

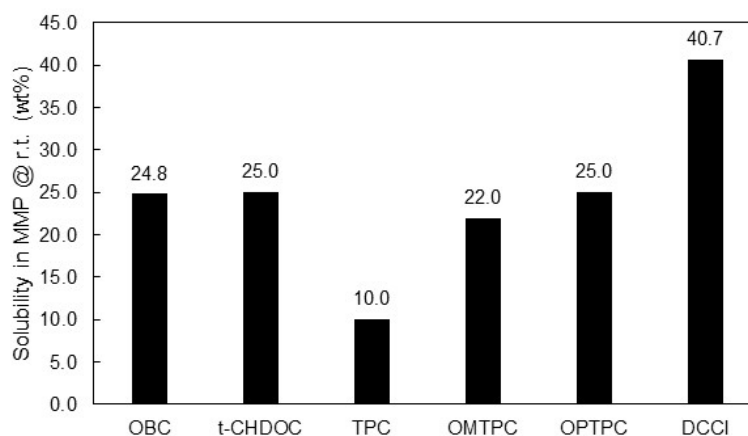


Fig.2 Solubility of PHA powder in NMP.

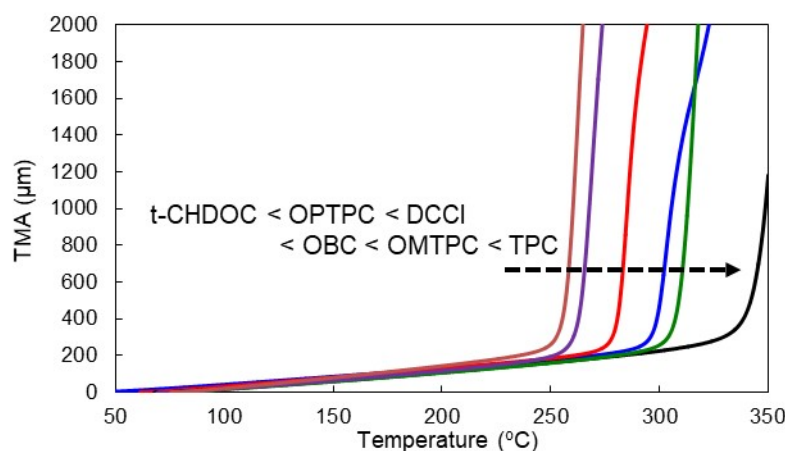


Fig.3 TMA curves of PBO films.

【結論】ビス(o-アミノフェノール)6FAP に対して、5 種類種類のジカルボン酸クロリドモノマー (TPC, t-CHDOC, OMTPC, OPTPC, DCCI) の物性比較を行った。GBL に対する定性的な溶解性は、t-CHDOC および TPC 系は不溶であったが、OMTPC, OPTPC, DCCIは加熱または室温で可溶であった。NMP には、5 系ともに 10.0 wt%以上の溶解度を示し、t-CHDOC, OMTPC, OPTPC は OBC 並の溶解度を示した。特に DCCI は 40.7 wt%と高い溶解度を示した。PHA 膜の光透過率は、脂環構造を有する t-CHDOC 系が最も高く 66.6 %であったが、TPC, OMTPC, OPTPC, DCCIは悪化した。 T_g は、TPC 系が OBC 系に比べ高い T_g (340 °C)を示し、優れた熱特性であった。しかしながら、CTE は、何れの系も OBC 系と同等か、高い結果であった。

【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。そして、OBC, t-CHDOC, OPTPC, OMTPC を提供して下さったイハラニッケイ化学工業株式会社殿に深謝いたします。また、素原料の一部を提供して下さった本州化学工業株式会社殿に深謝いたします。

【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).