

低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール(11). エステル基含有ビス(*o*-アミノフェノール)の効果

東邦大理○中藺 樹杏, 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。本検討では、直線性の高いエステル基含有ビス(*o*-アミノフェノール)を合成し低熱膨張化に対する効果を調査した。

【緒言】

半導体素子は、外部からのストレスや汚染から素子を保護するためにバッファーコート材が使われている。従来のバッファーコート材は、アルカリ現像により微細な加工が施されたポリヒドロキシアミド(PHA)を熱によって閉環させたポリベンゾオキサゾール(PBO)や感光性ポリイミドなどで形成されている。近年、半導体素子の高集積化が進み基板となるシリコンウェハーが薄くなりつつある。シリコンウェハーの薄化に伴い、従来のバッファーコート膜では、シリコンウェハーとの線熱膨張係数(CTE $< 5 \text{ ppmK}^{-1}$)の違いにより生じる歪によって素子への不具合が懸念されていた。そこで、本研究では、PBOに着目し、現像特性の優れたPHAから低熱膨張性PBOフィルムを形成できる新規バッファーコート材の開発を目指した。

【実験】

エステル基含有ビス(*o*-アミノフェノール)の合成経路を Fig.1 に示す。4-ヒドロキシ-3-ニトロ安息香酸と1,4-ジヒドロキシベンゼンから縮合剤(1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩;EDAC·HCl)を用いて合成した(収率 81%)。PHA および PBO は Fig. 2 のスキームに従い合成した。脱水した *N*-メチル-2-ピロリドン(NMP)溶媒中でビス(*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。得られた膜は熱機械分析によって接線法からガラス転移温度(T_g)、平均線熱膨張係数(CTE)は100~200°Cの平均値として評価した。また、熱天秤によって窒素雰囲気下における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。

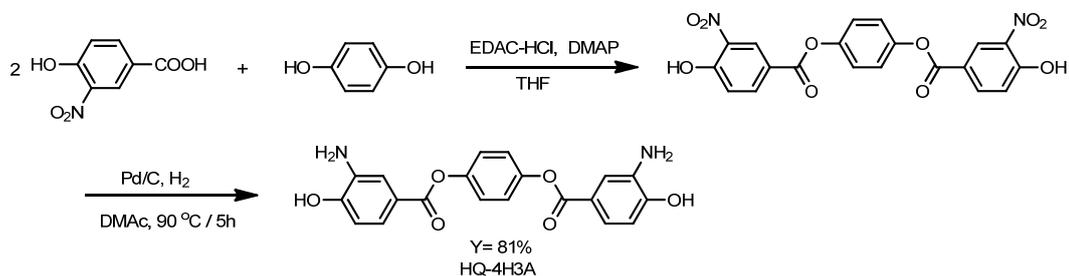


Fig. 1 Reaction scheme of ester-containing bis(*o*-aminophenol) (HQ-4H3A).

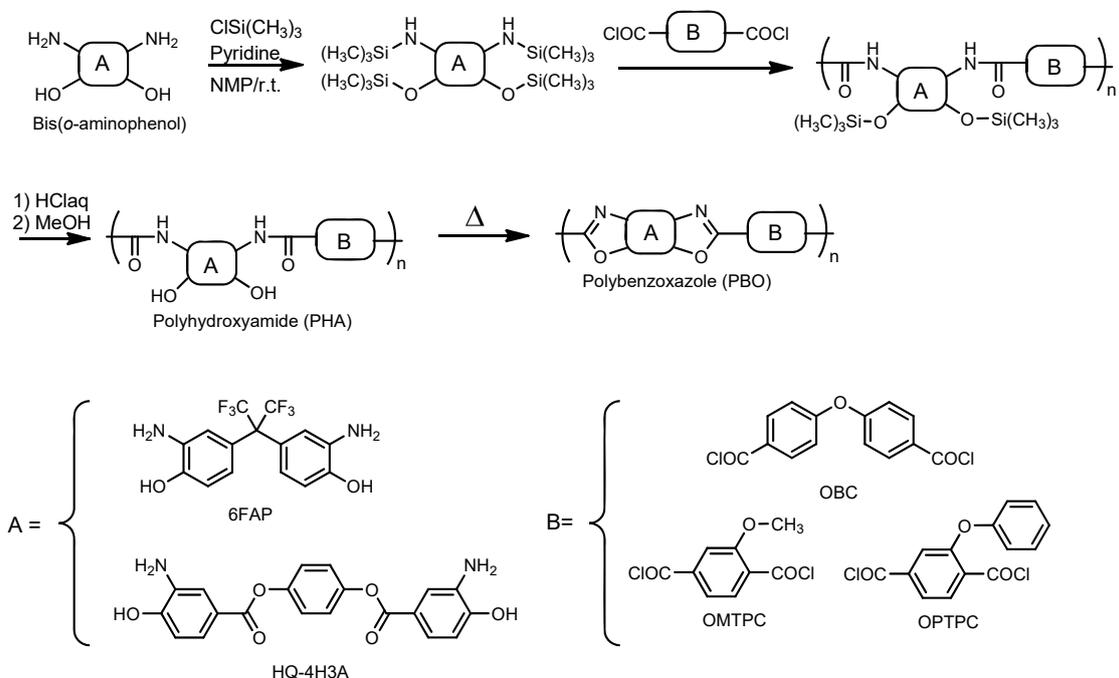


Fig. 2 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果および考察】

Table1 に PHA の還元粘度 (η_{red}), 室温における NMP に対する溶解度, 365 nm 光透過率 (T_i), そして, PBO フィルムの熱特性を示す。従来の PBO 系バッファークコート材の 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, NMP に 36.1 wt% の溶解度を示し, 優れた溶媒溶解性を有していた。PHA の NMP 溶液から得られる PHA フィルムの i 線透過率は 31.6 %, PBO フィルムのガラス転移温度 (T_g) は 300 °C, 5% 重量減少温度 (T_d^5) が 530 °C であり, 耐熱性も高く, バランスのとれた特性である。しかし, 線熱膨張係数 (CTE) が 61.6 ppm/K と高い結果であり,

これは PBO 主鎖を形成する 6FAP と OBC 由来の屈曲構造が原因で、PBO 主鎖の面内配向度が低下した結果である。そこで、直線的なエステル基を含有する Fig.1 のビス(*o*-アミノフェノール), HQ-4H3A を合成し、6FAP/OBC 系の共重合に用いた。その結果、HQ-4H3A の共重合比を増やすと、CTE が低減し、60 mol%まで割合を増やすと、CTE が 54.8 ppm/K とやや低減することができた。しかしながら、100 mol%の HQ-4H3A/OBC では、残念ながら PHA 重合中にゲル化してしまい PHA 溶媒溶解性と PBO 低 CTE 化の両立はできなかった。そこで、ジカルボン酸クロリドに着目し、Fig.2 に示した直線的な構造をもつテレフタロイルクロリド (TPC) に置換基を有する 2 つの TPC 誘導体である OPTPC (フェノキシ基) と OMTPC (メキシ基) を用いて重合した。重合は、ビス(*o*-アミノフェノール)側を 6FAP(50mol%);HQ-4H3A(50mol%)と固定し、ジカルボン酸クロリドの効果を調べた。その結果、嵩高い置換基の効果もあって PHA はゲル化することなく重合できた。しかしながら、PHA フィルムの 365 nm 光透過率が著しく低下してしまっ。一方、PBO フィルムの CTE は、OMTPC (メキシ基) のときに、49.5 ppm/K を示し CTE の低減に効果がみられた。ガラス転移温度 (T_g) に着目すると、Table 1 および Fig. 3 の TMA 曲線から、6FAP/OBC が 300 °C であるのに対し、6FAP の 50mol% を HQ-4H3A に置きかえた共重合系では 260 °C を示した。HQ-4H3A の導入は大きく T_g を低下させるようである。そして、ジカルボン酸クロリドを OBC から OPTPC に変えると 230 °C と更に T_g が低下し、熱可塑的な挙動を示すことがわかった。これは、OPTPC 中のフェノキシ基によるためと考えられる。しかし、メキシ基が置換された OMTPC になると、 T_g が 306 °C まで上昇し、6FAP/OBC 並の T_g を示すことがわかった。

Table 1 Solution and film properties of PHAs and PBOs.

A (mol%)	B	Appearance of solution after polymerization	PHA			PBO		
			Solubility in NMP @r.t [wt%]	η_{red} [dLg ⁻¹]	T_i [%] [Thickness]	T_g by TMA [°C]	CTE [ppmK ⁻¹]	$T_d^{5\%}$ [°C]
6FAP(100)	OBC	Homogeneous	36.1	0.67	31.6 [15 μm]	300	61.6	530
6FAP(50) HQ-4H3A(50)	OBC	Homogeneous	17.3	1.37	26.7 [22 μm]	260	56.9	465
6FAP(40) HQ-4H3A(60)	OBC	Homogeneous	24.5	0.81	33.3 [18 μm]	252	54.8	459
HQ-4H3A(100)	OBC	Gelatinous	—	—	—	—	—	—
6FAP(50) HQ-4H3A(50)	OPTPC	Homogeneous	27.2	1.0	0.8 [20 μm]	230	56.4	424
6FAP(50) HQ-4H3A(50)	OMTPC	Homogeneous	16.4	0.44	1.1 [20 μm]	306	49.4	432

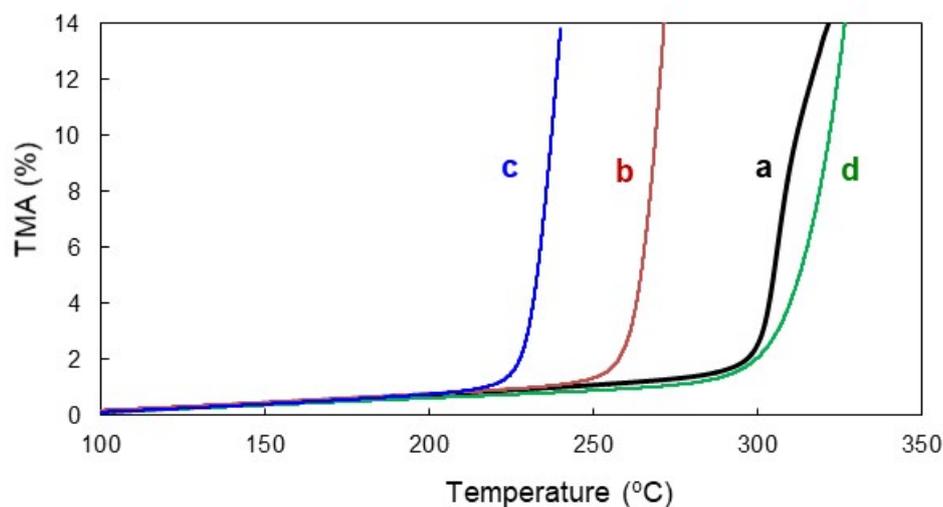


Fig.3 TMA curves of PBO films;

a_6FAP/OBC, b_6FAP(50);HQ-4H3A(50)/OBC, c_6FAP(50);HQ-4H3A(50)/OPTPC,
d_6FAP(50);HQ-4H3A(50)//OMTPC.

【結論】

直線性の高いエステル基含有ビス(*o*-アミノフェノール)HQ-4H3A を合成した。6FAP/OBC 系に 50 mol%共重合し、ジカルボン酸クロリドに OMTPC を用いることで、CTE を 61.6 から 49.4 ppm/K まで、やや低減することができた。また、HQ-4H3A の導入は、 T_g を低下させ、ジカルボン酸クロリドに OPTPC を用いると、230 °Cまで低下し、熱可塑的な挙動を示すことがわかった。

【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, OPTPC および 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。

【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).