

低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール（1 2）. フッ素化モノマーの効果

東邦大理 ○小野寺翔, 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（PBO）系バッファークोट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、重合中に析出しやすいなど課題があった。本検討のフッ素化モノマーから得られる 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 の線熱膨張係数は 32.0 ppm/K を示した。

【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材は、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）を熱閉環し、ポリベンゾオキサゾール（PBO）に転換することで形成される。近年、半導体素子の高密度・高集積化によって、半導体基板であるシリコンウェハーが薄くなりつつある。その結果、バッファークोट層とシリコンウェハーとの熱膨張差によって生じる歪みによって素子への悪影響が懸念されている。そこで本研究では、従来のバッファークोट材の特徴を維持しつつ、PHA の優れた溶液加工性と PBO 膜の低熱膨張化を目指した。

【実験】ポリヒドロキシアミド（PHA）および PBO は Fig. 1 のスキームに従い合成した。溶媒は、脱水した *N*-メチル-2-ピロリドン（NMP）を用い、一部の重合系には溶解促進剤として LiCl（1wt%）を含む NMP 溶媒を使用した。まず、ビス（*o*-アミノフェノール）を溶媒に完全溶解させて、*N,O*-ビス（トリメチルシリル）アセトアミド（BSA）、またはトリメチルシリルクロリド/ピリジンを加えて 1 時間攪拌しシリル化した。その後、等量のジカルボン酸クロリドを加え室温で 24 時間重合した¹⁻⁴。得られた PHA を脱シリル化し、イオン交換水で洗浄後、真空乾燥器で 120°C で 12 時間乾燥して PHA 粉末を得た。PHA の還元粘度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。製膜は PHA 粉末を γ -ブチロラクトン（GBL）または NMP に再溶解（15 または 20 wt%）させた溶液をガラス基板上にキャストして 100°C/1h 乾燥させ PHA 膜を得た。PBO 膜はガラス基板上に製膜された PHA 膜を真空中で 250 °C/1h+350 °C/1h 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）によって窒素雰囲気下昇温速度 5°C/min で測定し TMA 曲線の接線法からガラス転移温度（ T_g ）、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雰囲気下昇温速度 10°C/min で測定し 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。

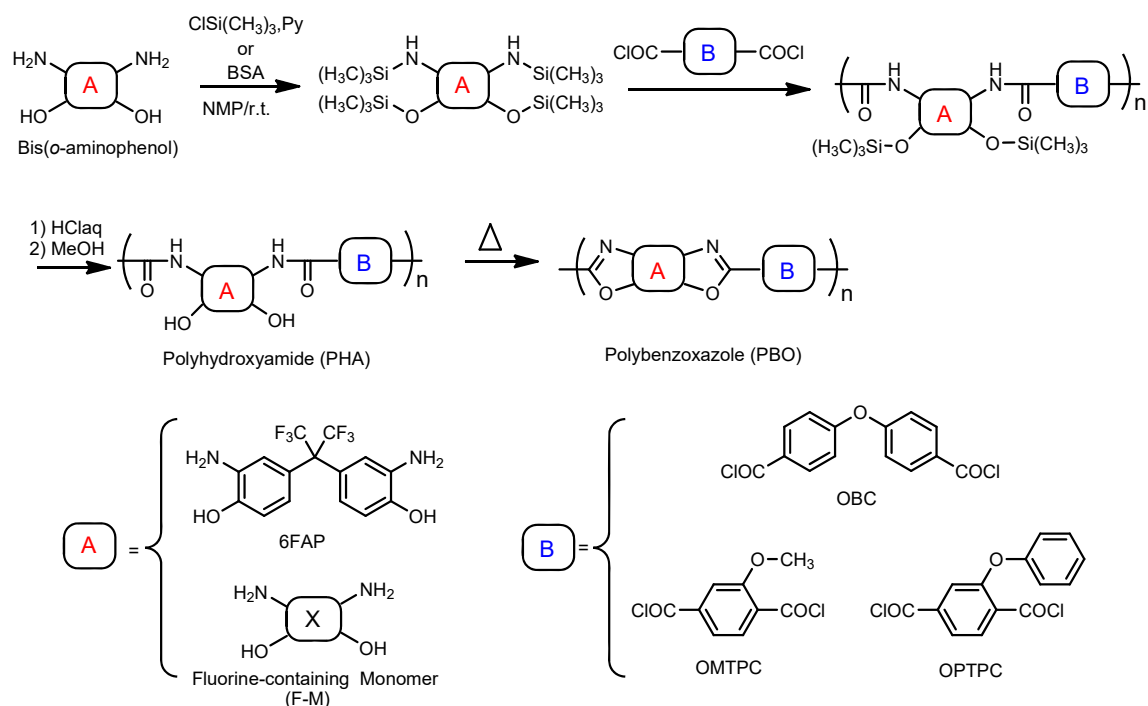


Fig.1 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

Table 1 Solution and Film properties of PHAs and PBOs.

A [Silylating Reagent] (Solvent)	B	PHA			PBO		
		$[\eta]_{\text{red}}^{\text{PHA}}$ (dL/g)	Redissolving solvent	T_i (%) [Thickness]	T_g (by TMA) (°C)	$T_d^5(\text{N}_2)$ (°C)	CTE (ppm/K)
6FAP [$\text{ClSi}(\text{CH}_3)_3$] (NMP)	OBC	0.68	GBL (15 wt%)	11.3 [23 μm]	294	524	56.0
F-M [BSA] (NMP/LiCl 1wt%)	OBC	0.81	NMP (20 wt%)	5.0 [19 μm]	315	462	42.3
F-M [BSA] (NMP/LiCl 1wt%)	OPTPC	0.89	NMP (20 wt%)	0.4 [45 μm]	302	428	42.8
F-M [BSA] (NMP/LiCl 1wt%)	OMTPC	0.64	NMP (20 wt%)	0.6 [38 μm]	338	471	32.0

【結果および考察】

Table 1 に PHA と PBO の物性をまとめた。6FAP (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) と OBC (4,4'-オキシビス(ベンゾイルクロリド)) か

ら重合した PHA は、GBL に可溶であり、優れた溶液加工性を有していた。しかし、PHA 膜を熱閉環して得られた PBO 膜の線熱膨張係数 (CTE) は 56.0 ppm/K と高く、改善の必要があった。そこで、6FAP の屈曲構造から、低熱膨張化に有利な直線構造を有する新規ビス (*o*-アミノフェノール) (略称 F-M) を合成した。一般的に直線構造を持つビス (*o*-アミノフェノール)、例えば 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル (*p*-HAB) とテレフタロイルクロリド (TPC) のような剛直なジカルボン酸クロリドから PHA を重合すると、側鎖のヒドロキシ基や反応で生成したアミド結合によって主鎖間で強固な水素結合が生じ、重合中に析出して反応が停止してしまう課題があった。今回合成した新規ビス (*o*-アミノフェノール) F-M には、フッ素化した嵩高い置換基を導入して PHA 主鎖間の凝集を阻害できるように設計した。Table 1 に示すように 6FAP から F-M にかえた F-M/OBC 系 PBO 膜の CTE は、42.3 ppm/K まで低下した。そして、屈曲構造を持つ OBC から、剛直な TPC 誘導体 OPTPC と OMTPC で検討を進めたところ、重合中ゲル化せず、得られた PHA は LiCl を含まない NMP にも溶解でき、その NMP 溶液からキャスト製膜し、熱閉環した PBO 膜の CTE は、F-M/OMTPC 系で 32.0 ppm/K にまで低減できた。PBO 膜のガラス転移温度 (T_g) についても Fig.2 の DMA, Fig.3 の TMA 曲線に示すように 6FAP/OBC に比べ、F-M 系は上昇し、特に F-M/OMTPC は 338 °C と最も高い値であった。今後、PHA の詳細な溶媒溶解性評価を進めるとともに、PHA フィルムの光透過率の向上、そして更なる低 CTE 化を目指して検討を進める予定である。

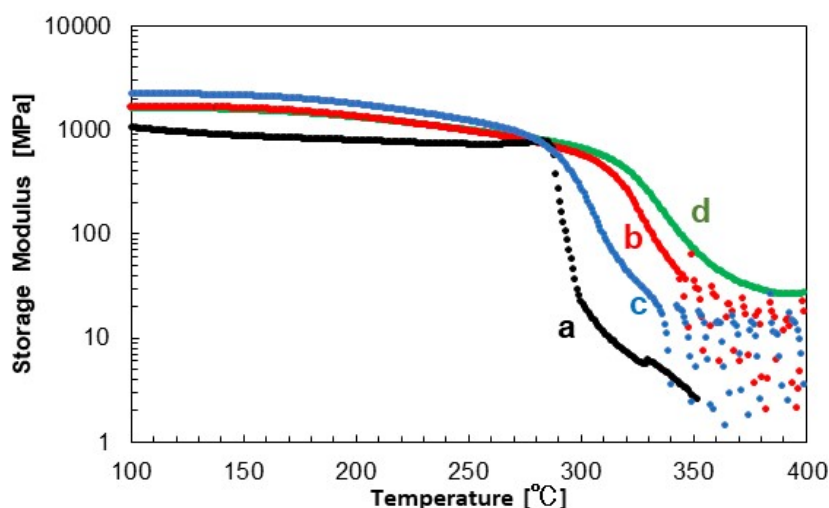


Fig.2 DMA curves of PBO films;
a_6FAP/OBC, b_F-M/OBC, c_F-M/OPTPC, d_F-M/OMTPC.

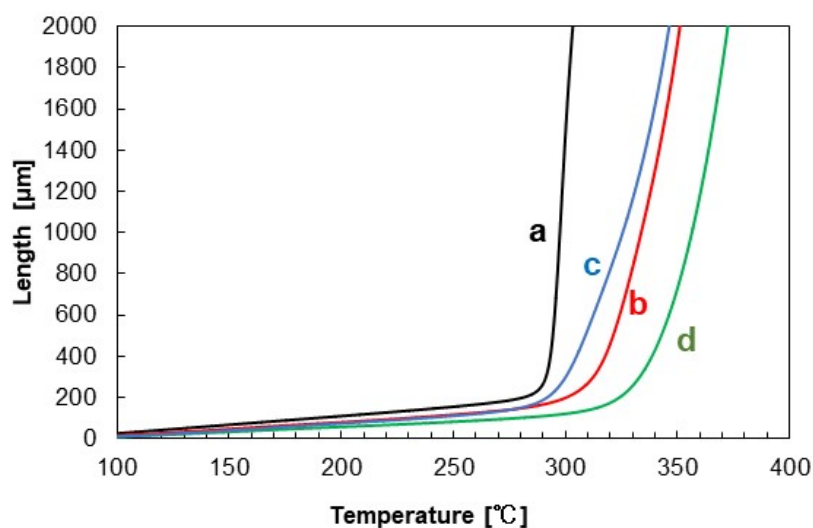


Fig.3 TMA curves of PBO films;
a_6FAP/OBC, b_F-M/OBC, c_F-M/OPTPC, d_F-M/OMTPC.

【結論】

低熱膨張化に有利な直線構造を有するフッ素化モノマー，新規ビス（*o*-アミノフェノール）（略称 F-M）を合成した。剛直なジカルボン酸クロリド OMTPC から PHA を重合すると，ゲル化することなく重合でき，得られた PHA 粉末は，NMP に対して高い溶解性（20 wt%）を示した。そして PBO フィルムの CTE は，32.0 ppm/K まで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。そして，OBC，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。

【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).