

低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール（19） 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，例えば *N*-メチル-2-ピロリドンや γ -ブチロラクトン等に難溶で，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 から得られる PBO フィルムの線熱膨張係数は比較的低い 32.0 ppm/K 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（1 wt%）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，ビス（*o*-アミノフェノール）と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¹⁴。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。この PHA 粉末を用いて，様々な有機溶媒に対する定性的溶解性（粉末 1 wt% 濃度で評価）と，一部の溶媒では室温における溶解度（溶媒に粉末を加えていき，均一状態で流動性が消失した時点を溶解度とした）を評価した。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/1 h 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/1 h + 350 °C/1 h 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。基板から剥離後の 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。

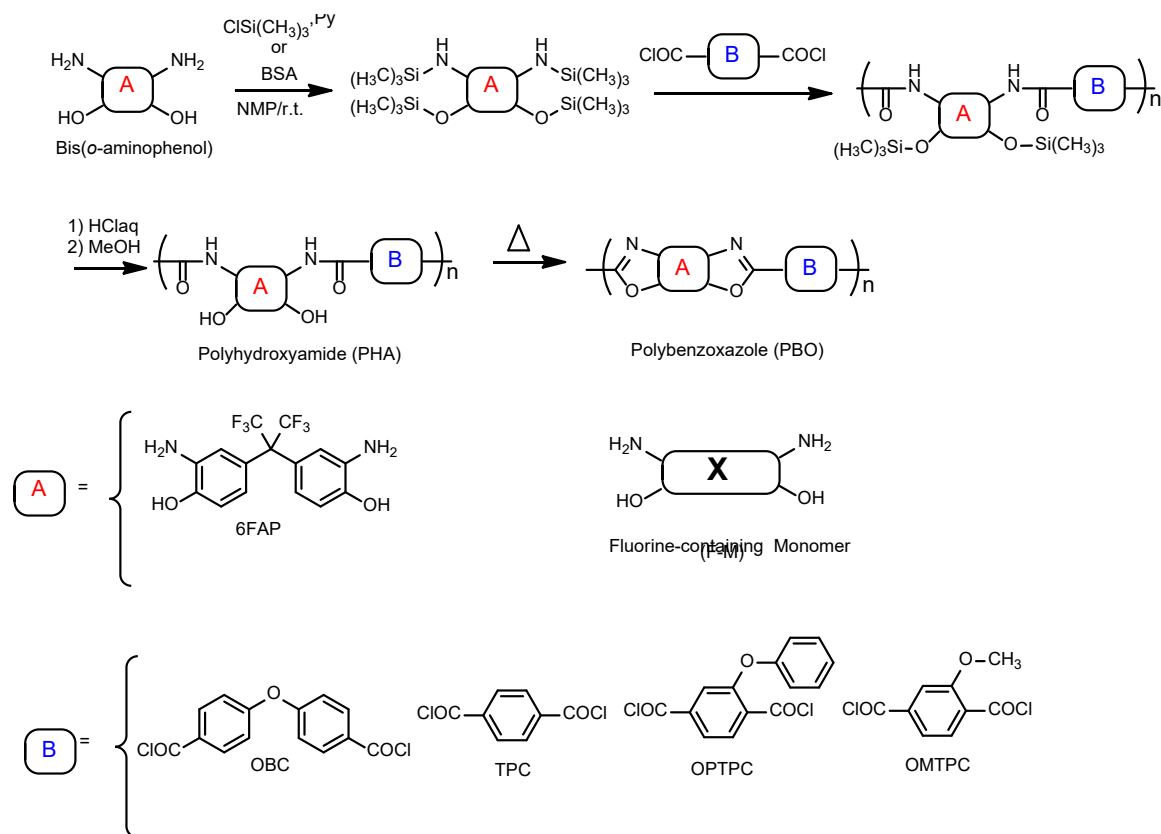


Fig.1 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果と考察】

<6FAP/OBC 系>

Table 1 に PHA の還元粘度 (η_{red}), PHA および PBO フィルム特性, そして Table 2 に PHA 粉末の各種溶媒に対する溶解性 (1 wt%濃度) と, 一部の溶媒では溶解度を評価し結果をまとめた。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 η_{red} が 0.68 dL/g であり, その PHA 粉末の GBL に対する溶解度は 36.6 wt%と高い値を示した。この高い溶解度は, 嵩高く屈曲した構造であるヘキサフルオロイソプロピリデン結合, そしてエーテル結合によって PHA 主鎖間の凝集を抑制するためと考えられる。しかし, このような PHA は, 熱閉環後の PBO 主鎖構造の直線性をも低下させるため, 熱環化過程における PBO 主鎖の面内配向を促進させることができない。結果として Table1 に示すように線熱膨張係数 (CTE) は 56.0 ppm/K と高くなったと考えられる。このように PHA の溶媒溶解性と PBO フィルムの低 CTE 化の両立は, 一般的に両立が難しくなる。

Table 1 Solution and film properties of PHAs and PBOs.

A [Silylating Agent] (Solvent)	B	PHA			PBO		
		$[\eta]_{\text{red}}^{\text{PHA}}$ (dL/g)	Redissolving solvent (wt%)	T_i (%) [Thickness]	T_g (by TMA) (°C)	T_d^5 N ₂ (°C)	CTE (ppm/K)
6FAP [ClSi(CH ₃) ₃] (NMP)	OBC	0.68	GBL (15)	11.3 [23 μm]	294	524	56.0
F-M [BSA] (NMP/LiCl 1wt%)	OBC	0.81	NMP [LiCl-free] (20)	5.0 [19 μm]	315	462	42.3
F-M [ClSi(CH ₃) ₃] (NMP/LiCl 1wt%)	OBC/TPC (50/50 mol%)	Gelatinous	—	—	—	—	—
F-M [BSA] (NMP/LiCl 1wt%)	OPTPC	0.89	NMP [LiCl-free] (20)	0.4 [45 μm]	302	428	42.8
F-M [BSA] (NMP/LiCl 1wt%)	OMTPC	0.64	NMP [LiCl-free] (20)	0.6 [38 μm]	338	471	32.0

Table 2. Qualitative solubility of PHA powder samples.

A	B	CF	AC	THF	DOX	EtAc	CPN	CHN
6FAP	OBC	—	++	++	+	—	++	+
F-M	OBC	—	—	—	—	—	+	±
F-M	OPTPC	—	—	—	—	—	±	±
F-M	OMTPC	—	—	+	—	—	±	±

A	B	DMF	DMAc	NMP (LiCl-free) (Solubility@r.t.)	<i>m</i> -CL	DMSO	GBL (Solubility@r.t.)	TriGL
6FAP	OBC	++	++	++	++	++	++ (36.6 wt%)	++
F-M	OBC	±	±	++ (29.8 wt%)	—	+	++ (26.9 wt%)	±
F-M	OPTPC	++	++	++ (28.5 wt%)	+	++	+	—
F-M	OMTPC	+	±	++ (25.6 wt%)	—	±	±	—

(++) Soluble at room temperature, (+) soluble upon heating at established temperature, (±) deformed or swelled, (—) insoluble.
 CF = chloroform, AC = acetone, THF = tetrahydrofuran, DOX = 1,4-dioxane, EtAc = ethyl acetate, CPN = cyclopentanone,
 CHN = cyclohexanone, DMF = *N,N*-dimethylformamide, DMAc = *N,N*-Dimethylacetamide, NMP = *N*-Methyl-2-pyrrolidone, *m*-
 CL = *m*-cresol, DMSO = Dimethyl sulfoxide, GBL = γ -butyrolactone, TriGL = triglyme

<新しいフッ素化ビス (*o*-アミノフェノール) 系>

PHA の溶媒溶解性と PBO フィルムの低 CTE 化を両立するために、熱環化により PBO 主鎖が直線的な構造に転換し、一方で、その前駆体である PHA の溶媒溶解性が維持できるような Fig.1 に示す新たなフッ素化ビス (*o*-アミノフェノール) (略称 F-M) を合成した。その

F-M は、OBC との重合において還元粘度 (η_{red}) が 0.81 dL/g を有する PHA が得られ、6FAP と同程度の反応性を示した (Table 1)。PHA 粉末の定性的溶解性は、アセトンや THF 等に不溶であったが、NMP (LiCl 不含) および GBL に対して、それぞれ室温で 29.8 wt%, 26.9 wt%と、6FAP に迫るような高い溶解度を維持した (Table 2)。NMP 溶液から製膜した PBO フィルムの CTE は、42.3 ppm/K と 6FAP/OBC の値 (56.0 ppm/K) よりも低減し、F-M の低熱膨張化の効果が確認できた。しかしながら、PHA フィルムの 365 nm の光透過率 (T_i) は 5.0 %に低下してしまった。 T_i の悪化の原因については後に考察する。

<F-M とテレフタルイクロリド誘導体による更なる低熱膨張化>

更なる低熱膨張化を達成するために、F-M/OBC 系の OBC の 50 mol%を直線的な化学構造をもつテレフタル酸クロリド (TPC) に置き換え、重合濃度 7.1 wt% (NMP/LiCl 1wt%) で PHA を重合したところ、24 時間後にゲル化し重合が停止した。TPC は溶媒溶解性を著しく低下させてしまうことが分かった。そこで、TPC の直線構造をそのままに、PHA 鎖間の凝集が弱められるようにフェノキシ基、またはメトキシ基を置換した TPC 誘導体；2-フェノキシテレフタル酸クロリド (OPTPC)、または 2-メトキシテレフタル酸クロリド (OMTPC) と F-M の重合を試みた。これら 2 つ TPC 誘導体と F-M から得られた PHA は、ゲル化することなく重合でき、その還元粘度 (η_{red}) は 0.64 dL/g 以上であった。当初懸念していたフェノキシ基やメトキシ基の立体障害による重合反応性の低下はなかった。得られた PHA 粉末の各種溶媒に対する溶解性は低下する傾向がみられ、GBL については加熱溶解または膨潤状態に悪化した。しかし、NMP (LiCl 不含) に対しては 25.6 wt%以上の溶解度を示し、F-M/OBC 系とほぼ同程度の溶解度を示した。そして NMP 溶液から製膜した PBO フィルムの線熱膨張係数は、OPTPC 系では OBC 系とほぼ同程度の 42.8 ppm/K、OMTPC 系は 32.0 ppm/K にまで低減することができた。ガラス転移温度も 302 °C以上を示し、十分な耐熱性を有していた。しかしながら、PHA フィルムの 365 nm 光透過率 (T_i) は、0.6 %以下であり OBC 系と同様に低下してしまった。フッ素化ビス (*o*-アミノフェノール) F-M は、酸化しやすいためか、合成・精製過程で着色しやすく、その色は茶色であり、そのモノマー色が PHA フィルムの着色に影響している可能性がある。現在、合成と精製条件を見直すことで白色化できることが分かったので、今後その効果を確かめる予定である。

【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).