

低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール (22) .

イミド基含有モノマーによる改質効果

東邦大理 ○浅野大樹, 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) フィルムの低熱膨張化を検討した。ビス (*o*-アミノフェノール) にイミド基を含有させたモノマー (IM) を合成し, 4,4'-Oxydibenzoyl Chloride (OBC) および各種ジカルボン酸クロリドと重合した結果, PBO フィルムの平均線熱膨張係数は 18.2~37.2 ppm/K に低減し, IM による低熱膨張化の効果が示された。

【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層が設けられている。そのバッファコート材の 1 つとして, 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) を熱閉環したポリベンゾオキサゾール (PBO) が知られている。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。その結果, バッファ層とシリコンウェハーとの線熱膨張係数 (CTE) の差によって生じる歪みにより素子への悪影響が懸念されていた。そこで本研究では, 従来のバッファコート材の特徴を維持しつつ, PHA の優れた溶液加工性と PBO 膜の低熱膨張化の両立を目指した。

【実験】Fig.1 に PBO の重合スキームを示す。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) をトリメチルシリルクロリドでシリル化し, 等量のジカルボン酸クロリドを加え室温にて重合した^{1,4}。得られた PHA を脱シリル化し, イオン交換水で洗浄後, 乾燥して PHA 粉末を得た。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。室温における溶解度は溶媒に PHA 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。製膜は, PHA 粉末を NMP に溶解させガラス基板上にキャスト製膜し 100 °C/1 h で乾燥させて PHA フィルムを得た。得られた PHA フィルムをガラス基板から剥離し, 紫外可視分光光度計により 365 nm (*i* 線) の光透過率 (T_i) を測定した。PBO フィルムは, ガラス基板上に製膜した PHA フィルムを例えば真空中 250 °C/1 h + 350 °C/1 h 加熱し熱閉環して PBO フィルムを得た (膜厚約 20 μ m)。熱環化は FT-IR により確認した。尚, PBO フィルムに残留歪みを確認できなかったのでフィルムの再加熱処理をしないで各膜物性を評価した。その膜物性は, 動的粘弾性測定 (DMA) および熱機械分析 (TMA) からガラス転移温度 (T_g) と 100~200 °C における線熱膨張係数 (CTE) の平均を求め, 熱重量分析では昇温速度 10 °C/min で, 窒素または空気下における 5 % 重量減少温度 (T_d^5) を測定した。機械特性は, 万能引張試験機を用いて破断伸度 (ϵ_b), 平均破断強度 ($\sigma_{b, ave}$), 平均弾性率 (E_{ave}) を求めた。吸水率 (W_A) は JIS K7209 に準拠して測定した。

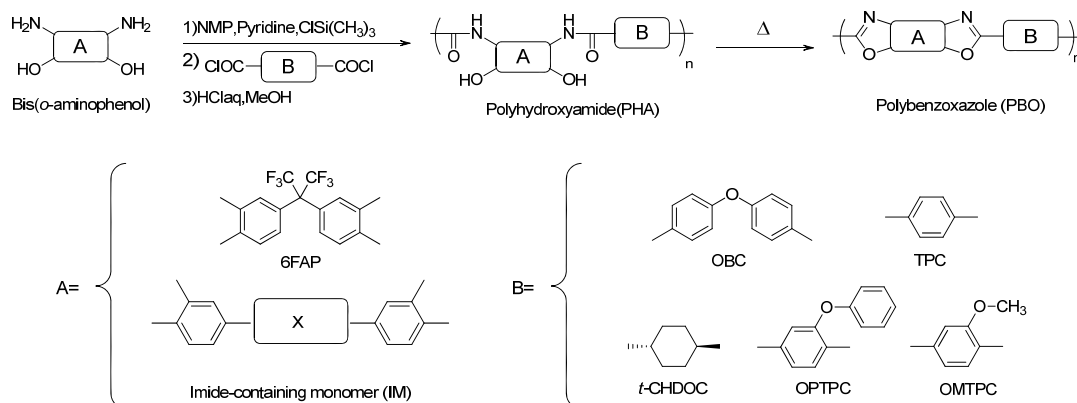


Fig.1 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果・考察】

<PHA 重合性と溶解性, そして PHA フィルムの光透過率>

Table 1 に PHA の還元粘度 (η_{red}), 溶解度, PHA フィルムの i 線透過率 (T_i), を示す。合成したイミド基含有モノマー (IM) の重合反応性を見てみると, ジカルボン酸クロリドの化学構造によらず PHA の還元粘度 (η_{red}) が 0.89~3.20 dL/g を示すことから 2,2-Bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane (6FAP) と IM の反応性は同程度と考えられる。しかし, PHA 重合反応中に IM/TPC は析出し, IM/ t -CHDOC は重合できたものの単離精製後の PHA 粉末が NMP に溶解しないという結果であった。これは TPC および t -CHDOC の化学構造が剛直なためと考えられる。一方で, 屈曲成分として OBC を 70 mol% 含む共重合系では均一な PHA 溶液を得ることができた。また, 剛直な化学構造であるにも関わらず OPTPC や OMTPC からなる PHA は NMP に対して, それぞれ 19.6 と 20.2 wt% の溶解度を示した。これらは, フェノキシ基やメキシ基が側鎖に存在することで PHA 主鎖の凝集が弱められたためである。従来のバッファークコート材の 1 つである 6FAP/OBC は溶解性に優れ NMP に 38.0 wt%, そして γ -ブチロラクトン (GBL) に対しては 35.3 wt% の溶解性を示す。一方, IM 系の PHA 粉末は GBL に対して溶解性を示さないが, NMP に対しては 19.6~25.6 wt% と溶解性を維持できることが示された。

Table 1 Solution and film properties of PHAs

A	B (X mol%)	η_{red} (dLg ⁻¹)	Solubility in NMP (GBL) (wt%)	T_i [Film thickness (μm)] (%)
6FAP	OBC	0.98	38.0 (35.3)	26.9 [16]
	OBC	0.89	22.6 (–) ¹⁾	21.3 [18]
	TPC	Precipitation took place during PHA polymerization.		
	OBC(70) TPC(30)	1.13	25.6 (–) ¹⁾	1.09 [21]
	t -CHDOC	PHA polymerization proceeded without gelation. However, gelation occurred upon re-dissolution.		
IM	OBC(70) t -CHDOC(30)	0.92	25.1 (–) ¹⁾	18.7 [20]
	OPTPC	3.20	19.6 (–) ¹⁾	0.45 [23]
	OMTPC	1.37	20.2 (–) ¹⁾	0.41 [21]

Insoluble in GBL (for note “1”).

次に、NMP 溶液から PHA フィルムを製膜し、光透過率を測定した結果を Fig.2 に示す。365 nm (*i* 線)における光透過率 (T_i) を Table 1 にまとめた。

6FAP/OBC の T_i は 26.9%である

のに対して IM/OBC が 21.3%, OBC(70)*t*-CHDOC(30)が 18.7%と比較的高い値を維持した。しかし、OBC(70)TPC(30), OPTPC, 及び OMTPC 系では 1%以下と低い値を示した。このような *i* 線透過率の低下は TPC, OPTPC, OMTPC 由来のフェニレンテレフタルアミド基が原因と考えられる。

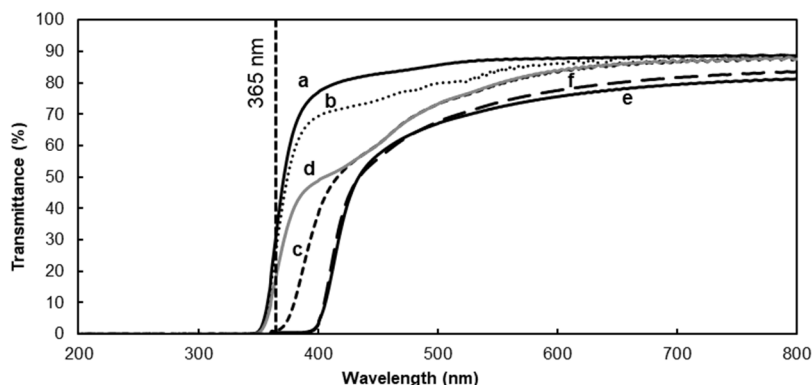


Fig.2 UV-vis spectra of PHA films.

a_6FAP/OBC, b_IM/OBC, c_IM/OBC(70)TPC(30),
d_IM/OBC(70)*t*-CHDOC(30), e_IM/OPTPC, f_IM/OMTPC.

<PBO フィルムの熱的・機械的特性>

IM 系の PBO フィルムは TG-DTA および FT-IR によって PHA フィルムの脱水環化温度を決定後、それぞれの系に適した熱閉環温度によってフィルムを得た。得られた PBO フィルムは、Fig.3 に示すように TMA および DMA 測定によって、ガラス転移温度 (T_g) と線熱膨張係数 (CTE) を測定した。結果を Table 2 にまとめた。IM 系の T_g は 345 ~ 398 °C であり、現行材料 6FAP/OBC の T_g 294 °C に比べて高い値を示した。また平均線熱膨張係数 (CTE) は 6FAP/OBC が 57.7 ppm/K を示したのに対して IM 系になると 18.2 ~ 37.2 ppm/K にまで低減した。6FAP に代る IM の導入は、PBO 主鎖を剛直・直線構造に変え、そしてビスイミド基による極性増大によって優れた熱的特性を示したと考えられる。機械的特性もこれらの効果によって、IM 系が高弾性率 (3.94 ~ 6.60 GPa) を示すことがわか

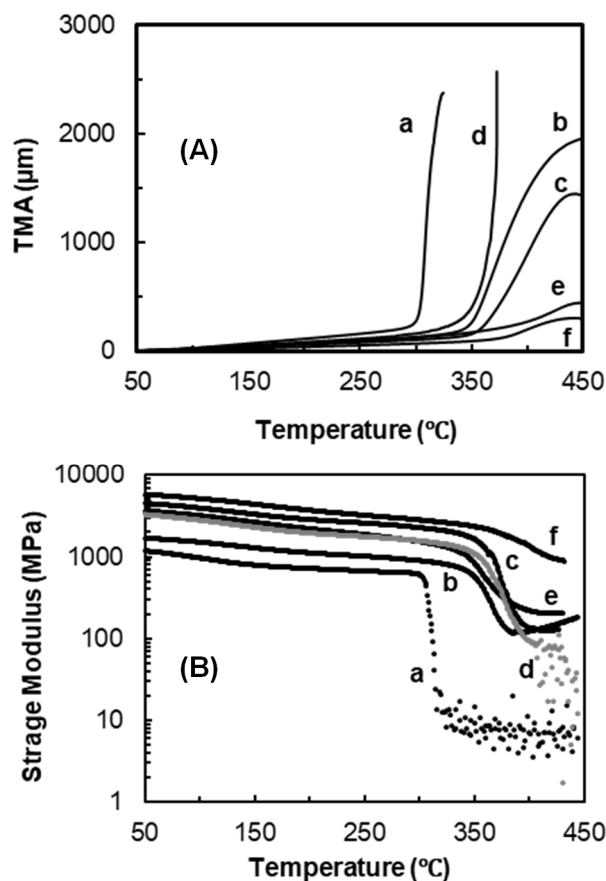


Fig.3 TMA-(A) and DMA-(B) curves of PBO films.

a_6FAP/OBC, b_IM/OBC, c_IM/OBC(70)TPC(30),
d_IM/OBC(70)*t*-CHDOC(30), e_IM/OPTPC,
f_IM/OMTPC.

った。しかし、ビスイミド基の存在と、*t*-CHDOC（脂環構造）の導入は吸水率（ W_A ）を増大させるようである。このような PBO フィルムの親水的な挙動は、前駆体である PHA フィルムにも反映されるためか、バッファ層製造工程に使われるアルカリ現像液（2.38%-TMAH；Tetramethylammonium Hydroxide）に対する IM 系 PHA フィルムの溶解性が 6FAP/OBC フィルムよりも高いことも示された。

Table 2 Thermal and mechanical properties of PBO films.

A	B (X mol%)	η_{red} (dLg ⁻¹)	T_g by DMA (°C)	CTE (ppm/K)	T_d^5 N ₂ /air (°C)	E_{ave} (GPa)	$\sigma_{b,ave}$ (MPa)	ϵ_b ave/max (%)	W_A (%)
6FAP	OBC	0.98	294	57.7	527 / 502	2.62	93.6	6.0 / 9.0	1.00
	OBC	0.89	356	31.8	450 / 412	4.30	136.8	7.3 / 10.3	2.03
	TPC	Precipitation took place during PHA polymerization.							
	OBC (70) TPC (30)	1.13	362 ²⁾	26.8 ²⁾	459 / 453 ²⁾	4.34 ²⁾	135.4 ²⁾	7.9 / 9.3 ²⁾	3.94 ²⁾
	IM	PHA polymerization proceeded without gelation. However, gelation occurred upon re-dissolution.							
IM	<i>t</i> -CHDOC	PHA polymerization proceeded without gelation. However, gelation occurred upon re-dissolution.							
	OBC (70) <i>t</i> -CHDOC (30)	0.92	363 ¹⁾	37.2 ¹⁾	450 / 448 ¹⁾	3.94 ¹⁾	126.4 ¹⁾	10.2 / 14.4 ¹⁾	4.51 ¹⁾
	OPTPC	3.20	345 ²⁾	32.2 ²⁾	449 / 444 ²⁾	5.29 ²⁾	97.8 ²⁾	2.2 / 3.2 ²⁾	1.87 ²⁾
	OMTPC	1.37	398 ³⁾	18.2 ³⁾	430 / 408 ³⁾	6.06 ³⁾	135.1 ³⁾	2.8 / 3.4 ³⁾	1.09 ³⁾

The cure conditions under vacuum were 250 °C for 1 h followed by 360 °C for 1 h (for note “1”), 250 °C for 1 h followed by 370 °C for 1 h (for note “2”), and 250 °C for 1 h followed by 380 °C for 1 h (for note “3”).

【結論】6FAP に代わるビス（*o*-アミノフェノール）モノマーIM の導入は、PHA の GBL に対する溶解度を低下させるものの、NMP には約 20 wt%以上の溶解度を示した。そして、NMP 溶液から製膜した PHA フィルムの i 線透過率（ T_i ）は IM/OBC で 21.3%を示し、その PBO フィルムは 356 °Cの T_g 、そして平均線熱膨張係数（CTE）は 31.8 ppm/K にまで低減できることがわかった。PHA フィルムの T_i は悪いが、OMTPC を選ぶことによって PBO フィルムの CTE を 18.2 ppm/K にまで更に低減できることも確かめられた。

【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。また、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。

【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).