

低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール。 アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)の効果

(東邦大理)○渡辺 亮祐, 石井 淳一, 長谷川 匡俊

【要旨】 *m*-位にアミノ基を有する新規アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)とシクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸クロリド *trans* 体を用いた重合は, ポリヒドロキシアミド(PHA)主鎖が大きく屈曲するためアミド溶媒中における重合反応においてゲル化を生じさせることなく安定的に進み, 更にその PHA フィルムから得られるポリベンゾオキサゾールは, 熱環化を通じて直線的な構造に転換するため比較的低い線熱膨張係数を示した。

【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クोट材が使われている。従来のバッファークोट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, 従来のバッファークोट膜では, シリコンウェハーとの線熱膨張係数(CTE < 5 ppmK⁻¹)の違いにより生じる歪によって素子の破損が懸念されていた。そこで, 本研究では, 電気特性の優れた 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クोट材の開発を目指した。

【実験】 アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)の合成は, シクロヘキサン-1,4-ジカルボン酸クロリド *trans* 体(t-CHDOC; イハラニッケイ化学工業(株))と4-アミノ-2-ニトロフェノールから合成し, ¹H NMR, FT-IR から同定した。PHA の重合は, *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 は希塩酸, メタノールで脱シリル化し, イオン交換水で洗浄後, 乾燥して PHA 粉末を得た。得られた 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 NMP に再溶解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 フィルムを得た。PBO フィルムは, PHA フィルム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。得られたフィルムは, 動的粘弾性測定による損失弾性率ピークからガラス転移温度(*T*_g), 熱機械分析で 150°Cまで加熱した後, 室温から測定して 100~200°Cの平均線熱膨張係数(CTE)を評価した。また, 熱天秤によって窒素中 5%重量減少温度(*T*_{d5%}N₂)を評価した。PHA フィルムの 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。

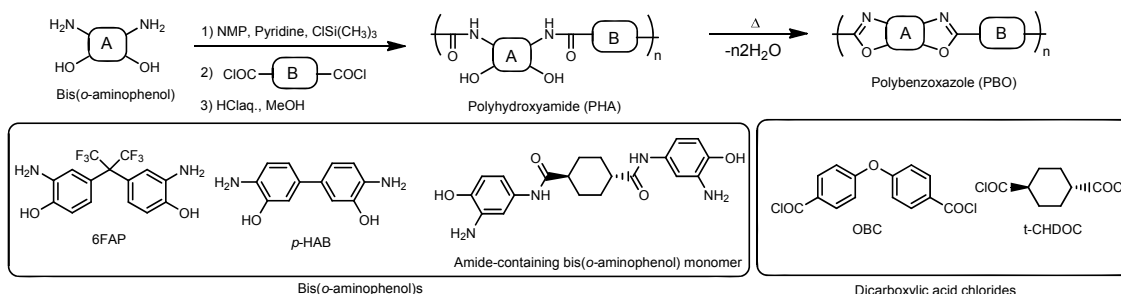


Fig.1 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果・考察】〔従来のモノマーによる検討〕

表 1 に PHA の溶解度, 還元粘度, *i*線透過率, および PBO フィルムの熱特性を示す。従来

の PBO 系バッファーコート材の 1 つである 6FAP/OBC 系は、NMP や γ -ブチロラクトン (GBL) に対して PHA が優れた溶解性を示すが、その PHA から得られる PBO の CTE は 58 ppmK^{-1} と高い値を示した。そこで、CTE を低下させるために直線的な構造をとる t-CHDOC を用いたが、改善はできなかった。この結果は、嵩高く屈曲しているヘキサフルオロイソプロピリデン結合を含む 6FAP が影響していると考えられる。そこで、更に主鎖の直線性を高めるために 6FAP からビフェニル構造を有する *p*-HAB に変えたところ、PHA 重合時にゲル化が生じて重合反応が停止してしまった。これは、反応中に生成する *p*-アミド結合間の強固な水素結合によるためと考えられる。極性の高いヘキサメチルリン酸トリアミド (HMPA) を溶媒に用いることや無機塩添加などでゲル化の解消が可能と思われるが、HMPA の毒性やフィルム中に残留しかねない無機塩由来の不純物に懸念があるため、新たなアプローチで PHA 重合性と PBO の低熱膨張化の両立を試みた。

〔新規アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)の検討〕

ビス(*o*-アミノフェノール)として *p*-HAB のような構造を用いた場合、PHA 主鎖が図 2 (a) に示すように直線性が高くなり、ゲル化が生じやすくなるが、*m*-位から主鎖が伸長する図 2 (b) では、大きく構造が屈曲するためポリマー鎖間の水素結合が弱まると期待できる。そこで、図 2 (b) の効果が期待できる構造としてアミノ基がメタ位に置換された図 1 に示すアミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)を分子設計し合成した。

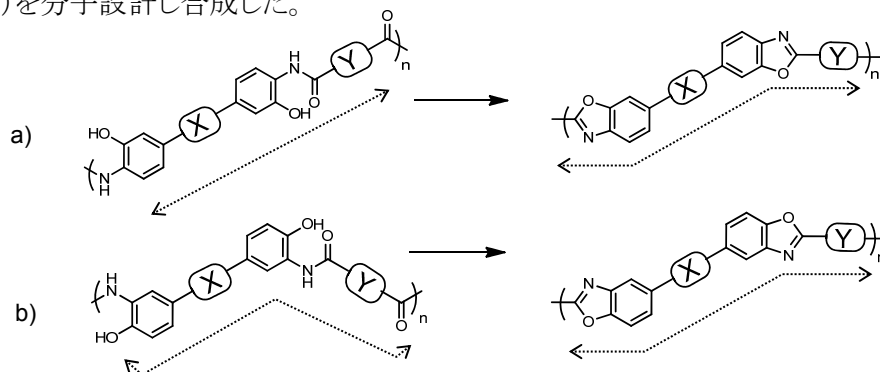


Fig.2 Schematic illustrations for simplified PHA and PBO structures: (a) *p*-linkage type, (b) *m*-linkage type.

合成したアミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)と t-CHDOC を用いた重合は、ゲル化することなく重合でき、その PHA 粉末は室温で 14.5 wt% の溶解度を示した。更に、この PHA フィルムの熱環化(真空下 250 °C/1h + 350 °C/1h)によって生成した PBO フィルムは、CTE が 34.4 ppmK^{-1} と低下した。これは、図 2 に示すように、熱環化することで PBO の主鎖が *p*-結合と同じような直線的な構造になるために面内配向が促進され低熱膨張性を示したと考えられる。しかしながら、PHA フィルムの光透過率 (T_i) が 29.3% と大きく低下した。これはアミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)のモノマー着色が 1 つの原因と考えられるため、酸化着色されないような合成や精製法を検討中である。

Table 1 The reduced viscosities of PHAs, and film properties of PHAs and PBOs.

Bis(<i>o</i> -aminophenol)	Dicarboxylic acid chloride	Appearance of solution after polymerization	Solubility in NMP [wt%]	$\eta_{red(PHA)}$ [dLg ⁻¹]	$T_i(PHA)$ [%]	T_g [°C]	CTE [ppmK ⁻¹]	$T_d^{5\%}$ [°C]
6FAP	OBC	Homogeneous	23.0	0.40	70.3	298	58.2	542
6FAP	t-CHDOC	Homogeneous	26.2	0.35	72.1	254	80.9	496
<i>p</i> -HAB	t-CHDOC	Gelatinous	—	—	—	—	—	—
Amide-containing monomer	t-CHDOC	Homogeneous	14.5	2.0	29.3	354	34.4	457

〔謝辞〕本研究の一部は文部科学省私立大学研究基盤形成支援事業の助成 (2012 ~ 2016 年) により実施された。