

# 低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール(3). 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】** 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, アルカリ水溶液現像タイプの感光性ポリベンゾオキサゾール(PBO)や感光性ポリイミド(PI)が用いられている。近年, 半導体素子の高密度化が進み基板となるシリコンウェハが薄くなりつつある。シリコンウェハの薄化に伴い, 従来のバッファークोट膜では, シリコンウェハとの線熱膨張係数(CTE < 3 ppmK<sup>-1</sup>)の違いにより生じる歪によって素子への悪影響が懸念されていた。そこで, 本研究では, 電気特性の優れた PBO に着目し, アルカリ水溶液に可溶性 PBO 前駆体ポリヒドロキシアミド(PHA)から低熱膨張性 PBO フィルムを得ることを目指した。しかしながら, PBO が低熱膨張性を示す PHA の多くは, 汎用の有機溶媒に不溶であり, 重合および製膜が困難であった。本研究では, その PHA の溶解性を高めるために, 新規なビス(*o*-アミノフェノール)モノマーを設計し, 容易に重合可能で溶液加工性も優れた PHA を開発することを試みた。

**【実験】** 新規アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)の合成スキームを Fig1 に示す。まず, 4-Amino-2-nitrophenol をシリル化した後, 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))を加え, そして脱シリル化したジニトロ体を水素還元してジアミンとし <sup>1</sup>H NMR, FT-IR にて同定をして目的物であることを確認した。

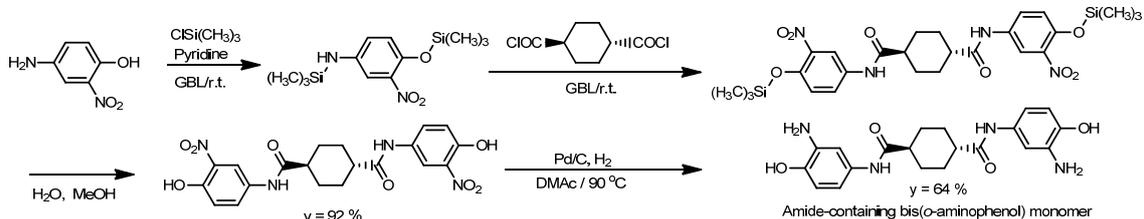


Figure 1 Synthetic route of amide-containing bis(*o*-aminophenol) monomer.

PHA および PBO の合成スキームを Fig.2 に示す。N-メチル-2-ピロリドン(NMP), 又は LiCl 含有 NMP 中, ビス(*o*-アミノフェノール)をシリル化した後, ジカルボン酸クロリドを加え室温重合した。得られた PHA を脱シリル化し, メタノールで洗浄後, 乾燥し PHA 粉末を得た。PHA の還元粘度( $\eta_{red}$ )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。PBO 製膜は PHA 粉末を NMP または LiCl/NMP に再溶解させガラス基板上にキャストして 100 °C /1h 強制対流式オーブンで乾燥させ PHA フィルムとした後, 真空中所定の温度で熱環化して行った。得られた PBO フィルムは剥離後, 熱処理をして残存歪を取り除いた。

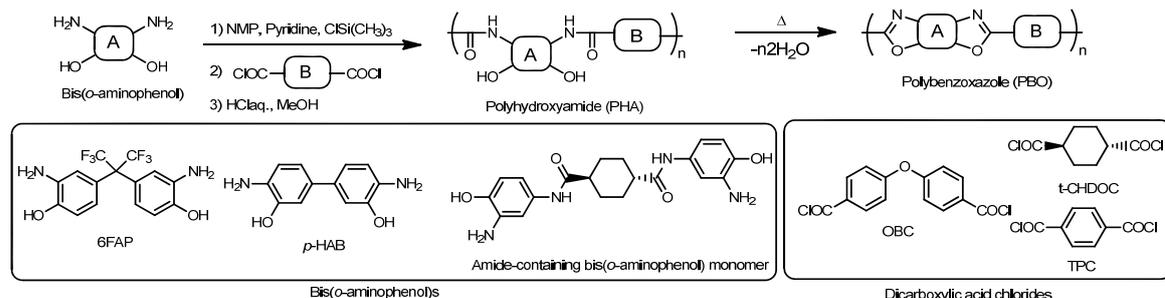


Figure 2 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

得られた PHA フィルムの 365 nm における  $i$  線透過率 ( $T_i$ ) は可視紫外分光光度計によって評価した。PBO フィルムのガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、熱機械分析装置 TMA (静荷重) で測定し接線法によって算出した。平均線熱膨張係数 (CTE) は 100~200°C の平均値として TMA によって測定した。窒素中 5% 重量減少温度 ( $T_d^{5\%}$ ) は、熱重量分析装置 TGA によって評価した。

**【結果・考察】 [新規モノマーの分子設計]**

Table 1 に PHA の重合安定性, 溶解度, 還元粘度,  $i$  線透過率, 及び PBO フィルムの熱的特性を示す。6FAP と OBC, 又は t-CHDOC からなる PHA は NMP に対して優れた溶解性を有すが, その PHA から得られる PBO の CTE は高い値を示した。この結果は, 嵩高い置換基を含み屈曲した構造の 6FAP によるためと考えられる。そこで, 直線性の高い  $p$ -HAB と TPC, 又は t-CHDOC に変えて同条件で重合を試みたが, 重合中にゲル化し, 重合反応が停止した。これは, ビス( $o$ -アミノフェノール)として  $p$ -HAB を用いた場合, PHA の伸びきり鎖が Fig.3(a) に示すような直線的な構造になり, 分子鎖間で強固な水素結合が生じてゲル化したためと考えられる。そこで, もしメタ位 (3,3'-位) から PHA 主鎖が伸長できれば Fig.3(b) のように主鎖が大きく屈曲しポリマー鎖間の水素結合を弱められ, そして環化後は PBO 鎖が低熱膨張性に有利な直線構造に転換できると考えた。この考えに基づき, アミノ基がメタ位 (3,3'-位) に結合した Fig.1 に示すアミド基含有ビス( $o$ -アミノフェノール)を合成した。

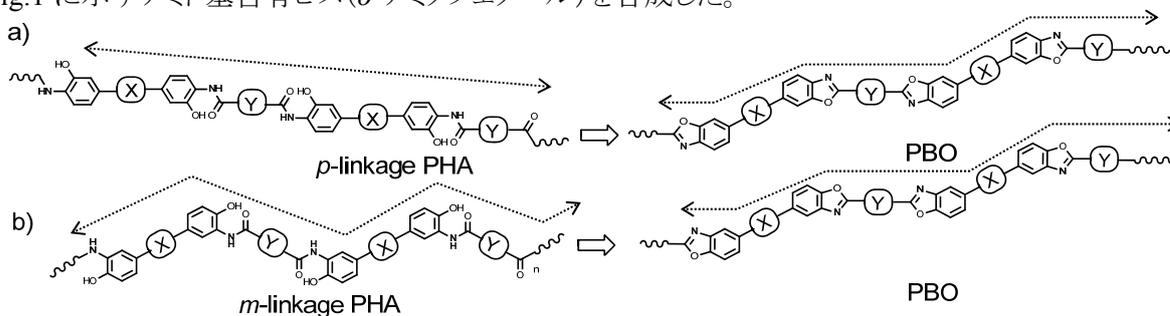


Figure 3 Schematic illustrations for simplified PHA and PBO extended-chain structures:  
(a)  $p$ -linkage type, (b)  $m$ -linkage type.

**[アミド基含有ビス( $o$ -アミノフェノール)を用いた PHA]**

合成したアミド基含有ビス( $o$ -アミノフェノール)を用いた PHA 重合は, TPC (LiCl 含有 NMP 溶媒), t-CHDOC (NMP 溶媒) とともにゲル化することなく重合でき, 還元粘度も  $1.7 \text{ dLg}^{-1}$  と高分子量体を得ることができた。そして, それらの PHA 粉末の溶媒溶解性は, 残念ながら NMP 単体では低溶解度 (< 0.5 wt%) にとどまったが, 少量の LiCl (< 3 wt%) を含有した NMP には, 室温で溶解することができ, 重合安定性および溶解性の点で改善がみられた。

PHA フィルムの光透過率曲線を Fig.4 に示す。t-CHDOC 系 PHA フィルム (#2, 6) の光透過率 ( $T_i$ ) は 6FAP/OBC (#1,  $T_i = 37\%$ ) に比べ高く, 脂環構造の導入は PHA フィルムの透明性向上に有効であった。

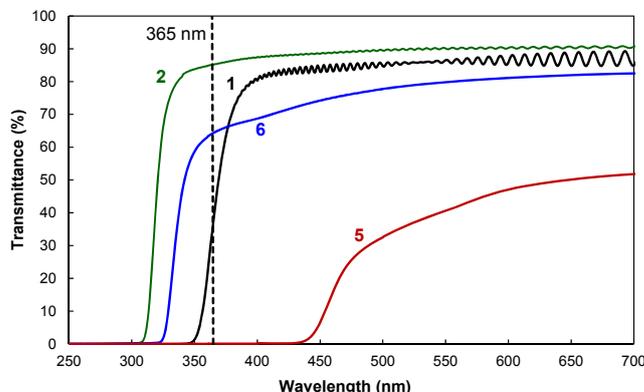


Figure 4 Light transmission spectra of PHA films.  
The numbers in the figure refer to system numbers listed in Table 1.

### [アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)を用いた PBO]

アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)と TPC または, *t*-CHDOC からなる PBO への熱環化条件は, FT-IR によるオキサゾール環の特性吸収帯の出現と熱重量分析 (TGA) による脱水温度から 350°C 以上で PBO 化が完了していることを確認し, 真空下 250°C/1h+350°C/1h を熱環化条件とした。この熱環化条件の下, アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)と TPC からなる PHA を基板上で熱環化させたところ, 収縮が激しいためかクラックが入り自立膜を得られなかった。しかし, 基板から剥離した状態では, 靱性のある PBO フィルムが得られた。一方, *t*-CHDOC から成る PBO は, 基板上で熱環化できた。このように作製した PBO フィルムの TMA 曲線を Fig.5 に示す。アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)を用いた PBO フィルム(#5,6)のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は, 370 °C 以上と高い  $T_g$  を示した。これは, PBO 鎖の直線性と主鎖中に存在するアミド結合の存在によると考えられる。

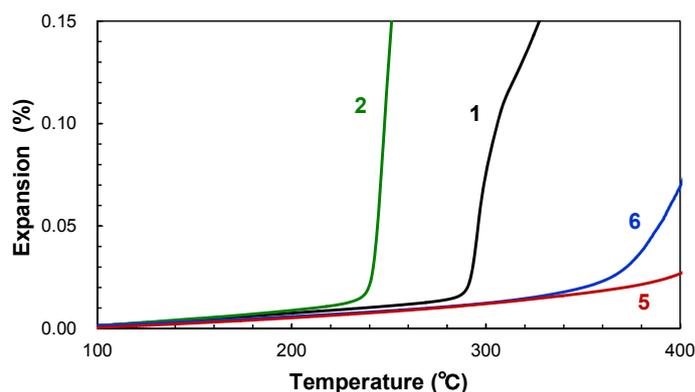


Figure 5 TMA curves of PBO films. The numbers in the figure refer to system numbers listed in Table 1.

アミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)を用いた PBO フィルムの線熱膨張係数 (CTE) は, TPC 系(#5)の場合 47.6 ppmK<sup>-1</sup>, *t*-CHDOC 系(#6)では, 44.4 ppmK<sup>-1</sup>まで低下し, 6FAP 系(#1,2 > 60 ppmK<sup>-1</sup>)に比べて低熱膨張性を示した。これは, Fig.3(b)に示すように屈曲した PHA 鎖が熱閉環後に直線構造へ転換するために CTE を低下させたと考えられる。

Table 1 Solution and film properties of PHAs and PBOs.

System No.	Bis( <i>o</i> -amino phenol)	Dicarboxylic acid chloride	Appearance of solution after polymerization (Solvent)	PHA			PBO		
				Solubility [wt%]	$\eta_{red}$ [dLg <sup>-1</sup> ]	$T_i$ [%]	$T_g$ [°C]	CTE [ppmK <sup>-1</sup> ]	$T_d^{5N_2}$ [°C]
1	6FAP	OBC	Homogeneous (NMP)	27.0 (NMP)	2.1	37	291 <sup>a</sup>	60.6 <sup>a</sup>	525 <sup>a</sup>
2	6FAP	<i>t</i> -CHDOC	Homogeneous (NMP)	30.0 (NMP)	1.7	85	241 <sup>a</sup>	74.9 <sup>a</sup>	487 <sup>a</sup>
3	<i>p</i> -HAB	TPC	Gelatinous (NMP)	–	–	–	–	–	–
4	<i>p</i> -HAB	<i>t</i> -CHDOC	Gelatinous (NMP)	–	–	–	–	–	–
5	Amide-containing monomer	TPC	Homogeneous (LiCl-containing NMP [1 wt%])	9.1 (LiCl-containing NMP (3 wt%))	–	0	408 <sup>b</sup>	47.6 <sup>b</sup>	470 <sup>b</sup>
6	Amide-containing monomer	<i>t</i> -CHDOC	Homogeneous (NMP)	5.4 (LiCl-containing NMP (1 wt%))	1.7	64	372 <sup>a</sup>	44.4 <sup>a</sup>	441 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Data for PBO film cured on a substrate. <sup>b</sup> Data for PBO film cured in the off-substrate.

**【まとめ】** 新規に合成したアミド基含有ビス(*o*-アミノフェノール)の使用は, PHA の重合安定性向上と低熱膨張化に有効であることが分かった。しかしながら, PHA 粉末の溶媒への溶解は少量でも LiCl を含有した NMP を用いる点や PBO フィルムの CTE が 40 ppm K<sup>-1</sup> を超えている点など, 更なる改良が必要である。現在, PHA の更なる溶媒溶解性向上と PBO の低熱膨張性の両立に向けて検討中である。