

## 低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール (13) . 非対称型モノマーによる改質効果

東邦大理 ○林優大, 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。本検討の非対称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 33.5 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 のスキームに従い重合した。Fig.1 中で使用した活性エステル化モノマーは、対応するジカルボン酸を DMF に完全溶解させ、1-ヒドロキシベンゾトリアゾールと縮合剤である *N,N'*-ジイソプロピルカルボジイミド (DIC), または 1-(3-ジメチルアミノプロピル)-3-エチルカルボジイミド塩酸塩 (EDAC·HCl) を加え、室温で 1 時間攪拌し得た (OBBt は EDAC·HCl を用いて収率は 79%, a-M は DIC を用いて収率 76%)。OBBt は熱メタノール洗浄し、a-M は酢酸エチルとヘキサンの混合溶媒で再結晶した。同定は <sup>1</sup>H NMR, FT-IR, 元素分析でおこなった。ポリヒドロキシアミドの重合は、合成した活性エステル化モノマーと等モルのビス(*o*-アミノフェノール)を脱水 *N*-メチル-2-ピロドン (NMP) に室温で全て溶解させ、窒素雰囲気下 100 °C 1 時間攪拌した後、150 °C に昇温して 1 時間加熱保持することで PHA 溶液を得た。得られた PHA 溶液を 2-プロパノールとイオン交換水 (3:7) 混合溶媒に滴下し PHA を析出させ、重合時に生成する 1-ヒドロキシベンゾトリアゾールを除去し、真空乾燥器で 120 °C 12 時間乾燥して PHA 粉末を得た。1-ヒドロキシベンゾトリアゾールの除去は <sup>1</sup>H NMR より確認した。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。定性的溶解性 (1 wt%) は、PHA 粉末に対して様々な有機溶媒で評価した。PHA 粉末の有機溶媒に対する溶解度は、一定量の GBL (γ-ブチロラクトン) または NMP に PHA 粉末を徐々に加え室温で溶解させ、流動性がなくなった時点を溶解度とした。製膜は、GBL に溶解させた PHA 溶液をガラス基板上にキャスト製

膜し 100 °C 1 時間乾燥させて 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 365nm 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 を真空下 250 °C 1 時間 350 °C 1 時間、または 250 °C 1 時間 450 °C 1 時間加熱し、熱閉環して PBO フィルムを得た。熱環化は FT-IR により確認した。PBO の膜物性(膜厚約 20 $\mu$ m)は熱機械分析(TMA)から 100~200 °C の平均線熱膨張係数 CTE を評価した。ガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、動的粘弾性測定より測定周波数 0.1Hz, 昇温速度 5°C/min で測定し、損失弾性率の極大値より求めた。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。

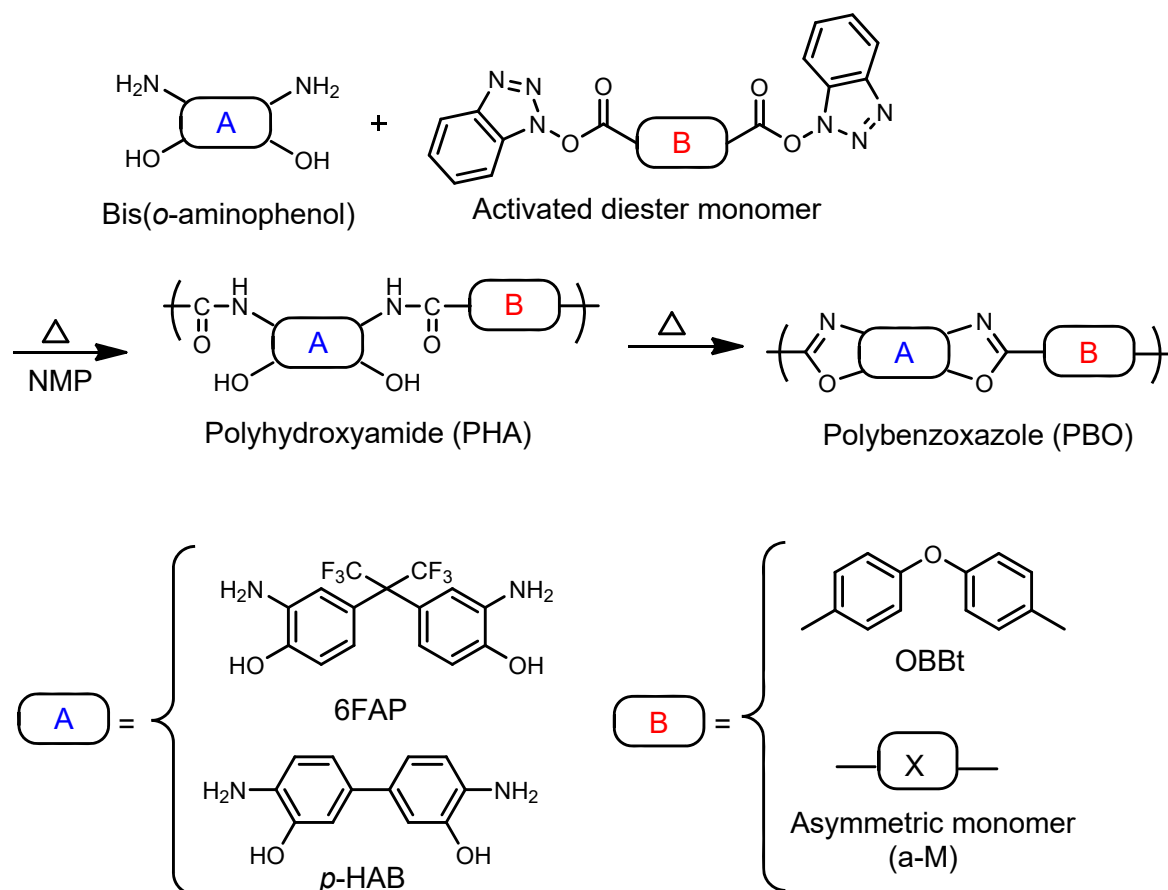


Fig.1 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

### 【結果および考察】

Fig.1 に示した活性エステル化モノマーOBBt, または a-M から得られる PHA は、還元粘度として 0.41~3.7 dL/g と、一部に低い値を示す PHA もあったが、全ての PHA および PBO とともに靱性のある自立膜を得ることができた。PHA 粉末の溶媒溶解性を Table 1, そして膜物性を Table 2 にまとめた。従来組成の 6FAP/OBBt は、汎用溶媒に可溶で、GBL に対して 30 wt%まで溶解できるほど、優れた溶液加工性を有していた。しかしながら、PBO 膜の平均線熱膨張係数(CTE)は 55.6 ppm/K と高く、改善の必要があった。そこで、PBO 膜の CTE 増大を引き起す化学構造, すなわち屈曲成分を低減させ、直線構造の割合を高めた OBBt に

かわる非対称モノマー (a-M) を合成した。Table 1 に示すように, a-M と 6FAP から重合した PHA の溶解性は, 酢酸エチルに溶解し, GBL に対しては 44 wt%まで溶解できたことから, OBBt よりも優れた溶解性を示すことが分かった。

Table 1 Solubility of PHA powder samples.

| A                             | B    | Solubility<br>@ r.t.(wt%) | Qualitative solubility (1wt%) |      |     |        |     |     |    |    |      |
|-------------------------------|------|---------------------------|-------------------------------|------|-----|--------|-----|-----|----|----|------|
|                               |      |                           | NMP                           | DMAc | GBL | Tri-GL | THF | DOX | CF | AC | EtAc |
| 6FAP                          | OBBt | 30 (GBL)                  | ++                            | ++   | ++  | ++     | ++  | ++  | ±  | ++ | ±    |
| 6FAP                          | a-M  | 44 (GBL)                  | ++                            | ++   | ++  | ++     | ++  | ++  | ±  | ++ | ++   |
| 6FAP(80)<br><i>p</i> -HAB(20) | a-M  | 34 (GBL)                  | ++                            | ++   | ++  | ++     | ++  | ++  | —  | ++ | ±    |
| <i>p</i> -HAB                 | a-M  | 9.7 (NMP)                 | ++                            | ±    | —   | —      | —   | —   | —  | —  | —    |

(++) Soluble at room temperature, (+) soluble upon heating at established temperature, (±)deformed or swelled, (—) insoluble.

DMAc= *N,N*-dimethylethanamide, GBL =  $\gamma$ -butyrolactone, TriGL = triglyme, THF = tetrahydrofuran, DOX = 1,4-dioxane, CF = chloroform, AC = Acetone, EtAc = Ethyl acetate

一方, Table 2 に示すように PBO 膜のガラス転移温度 ( $T_g$ ) は 317 °Cまで向上したが, CTE は, 期待に反して 62.4 ppm/K と増大してしまった。しかしながら, a-M が示した高い溶解促進性から, PHA 重合時にゲル化が生じ易く使用が困難であった低熱膨張化に有利な 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル (*p*-HAB) との重合が可能になると考えた。そして, 6FAP の一部を *p*-HAB に 20 mol%置きかえたとき, 期待通り, 均一な重合溶液が得られた。しかし, PBO 膜の CTE は 60.8 ppm/K と, やや低下するにとどまった。このときの PHA 粉末は GBL に対して高い溶解度 (34 wt%) を依然として示したので, 全ての 6FAP を *p*-HAB に置き換えられると判断し重合したところ, ゲル化せず均一な重合溶液が得られた。単離した PHA 粉末は, 残念ながら GBL に再溶解できなかったが, NMP には溶解でき, その溶解度は 9.7 wt% であった。そして NMP 溶液から製膜した PHA の熱閉環で得られた PBO 膜の CTE は, 33.5 ppm/K まで低減することができた。ガラス転移温度は, Fig.2 の TMA 曲線が示すように, 6FAP/OBBt と 6FAP/a-M と比較した場合, 直線構造を導入した a-M の方が  $T_g$  が上昇し, a-M を固定して 6FAP から *p*-HAB の導入率を増やすと  $T_g$  が更に上昇する様子が確認できた。これは Table 2 にまとめた DMA 評価からの  $T_g$  と同じ傾向であった。その他の膜物性として, PBO 膜の熱分解温度 ( $T_d^5$ ) は, 従来の 6FAP/OBBt と比較て a-M 系は同程度, *p*-HAB/a-M に関しては窒素下で 563 °Cと優れた値を示した。しかしながら, PHA 膜の *i* 線透過率 ( $T_i$ ) は, 6FAP/OBBt でも 9.5%と低く, a-M や *p*-HAB 系では更に低下してしまった。この原因としては, モノマー由来の着色や PHA 主鎖中に存在する共役構造, そして活性エステル化モノ

マーとビス(*o*-アミノフェノール)の重合で用いた重合溶媒 NMP が、加熱時に着色しやすくななどが考えられ、今後の検討課題である。

Table 2 Film properties of PHAs and PBOs.

| A                                 | B    | PHA                                          |                         |                             | PBO                  |                        |                                        |                |
|-----------------------------------|------|----------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------|----------------------|------------------------|----------------------------------------|----------------|
|                                   |      | $[\eta_{\text{red}}]_{\text{PHA}}$<br>(dL/g) | Redissolving<br>solvent | $T_i$<br>(%)<br>[Thickness] | Thermal<br>condition | $T_g$<br>byDMA<br>(°C) | $T_d^5$<br>N <sub>2</sub> /Air<br>(°C) | CTE<br>(ppm/K) |
| 6FAP                              | OBBt | 0.52                                         | GBL                     | 9.5<br>[16 $\mu\text{m}$ ]  | 1                    | 285                    | 522 / 512                              | 55.6           |
| 6FAP                              | a-M  | 0.41                                         | GBL                     | 1.3<br>[20 $\mu\text{m}$ ]  | 1                    | 317                    | 520 / 504                              | 62.4           |
| 6FAP(80)<br><i>p</i> -<br>HAB(20) | a-M  | 0.49                                         | GBL                     | 0.3<br>[18 $\mu\text{m}$ ]  | 1                    | 323                    | 520 / 508                              | 60.8           |
| <i>p</i> -HAB                     | a-M  | 3.7                                          | NMP                     | 0.1<br>[23 $\mu\text{m}$ ]  | 2                    | 369                    | 563 / 503                              | 33.5           |

1; 250°C/1h + 350°C/ h, 2; 250°C/1h+450°C/1h

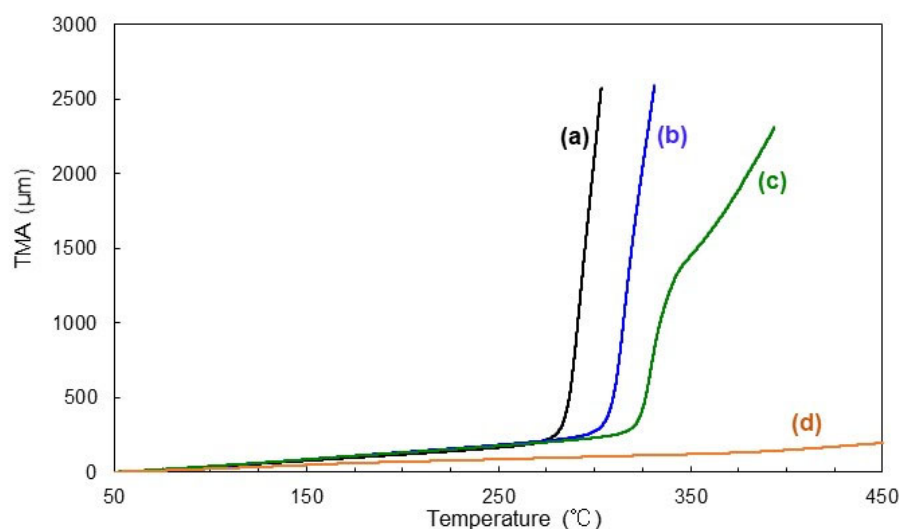


Fig.2 TMA curves of PBO films;  
(a) 6FAP/OBBt, (b) 6FAP/a-M, (c) 6FAP(80);*p*-HAB(20)/a-M, (d) *p*-HAB/a-M

### 【結論】

非対称モノマー a-M を用いることで、PHA の溶媒に対する溶解性が高まり、PHA 重合時にゲル化が生じ易く使用が困難であった低熱膨張化に有利な 4,4'-ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル(*p*-HAB)との重合が可能になった。*p*-HAB/a-M から得られた PBO 膜の CTE は 33.5 ppm/K と比較的低い値を示した。しかし、PHA の光透過率が 0.1%と低下し、更なる低 CTE 化とともに改善が必要である。