

低熱膨張性ポリベンゾオキサゾール（18） 非対称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）系のバッファークो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、重合中に析出する課題があった。本検討の非対称型ジカルボン酸クロリド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 フィルムは、比較的低い線熱膨張性（25.8 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層が設けられている。従来のバッファー層は、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）を熱閉環したポリベンゾオキサゾール（PBO）によって形成される。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、バッファー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、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 膜の低熱膨張化の両立を目指した。

【実験】

ポリヒドロキシアミド（PHA）およびポリベンゾオキサゾール（PBO）は Fig. 1 のスキームに従い合成した。脱水 *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 24 時間重合した^{[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。様々な有機溶媒に対する定性的溶解性は、PHA 粉末 1 wt% 濃度で評価し、一部の溶媒では室温における溶解度も調べた。尚、溶解度は 1 mL の γ -ブチロラクトン（GBL）または NMP に PHA 粉末を徐々に加え室温で均一に溶解させ、流動性がなくなった時点を溶解度とした。PHA 膜は、PHA 粉末を製膜し易い濃度に GBL または NMP に溶解させた後、ガラス基板上に流延し、100 °C/1 h で乾燥させガラス基板から剥離して PHA 膜を得た。PBO 膜はガラス基板上に製膜した PHA 膜を真空下 250 °C/1 h + 350 °C/1 h で加熱環化し、基板から剥離して得た。尚、環化は FT-IR より確認した。剥離した PBO 膜は残留歪みが観測されなかったため、熱処理を行わずに、そのまま各種熱分析や機械特性を評価した。PBO 膜のガラス転移温度（ T_g ）は熱機械分析（TMA）によって接線法から見積り、そして 100~200 °C のガラス状態における平均線熱膨張係数（CTE）を測定した。また、熱天秤によって窒素または空気雰囲気における 5 % 重量減少温度（ T_d^5 ）を評価した。膜の機械特性は、万能引張試験機を用いて平均弾性率（ E_{ave} ）、破断強度（ σ_b ）、破断伸び（ ϵ_b ）を測定した。PHA 膜の 365 nm における *i* 線光透過率（ T_i ）は、紫外可視分光光度計によって評価した。

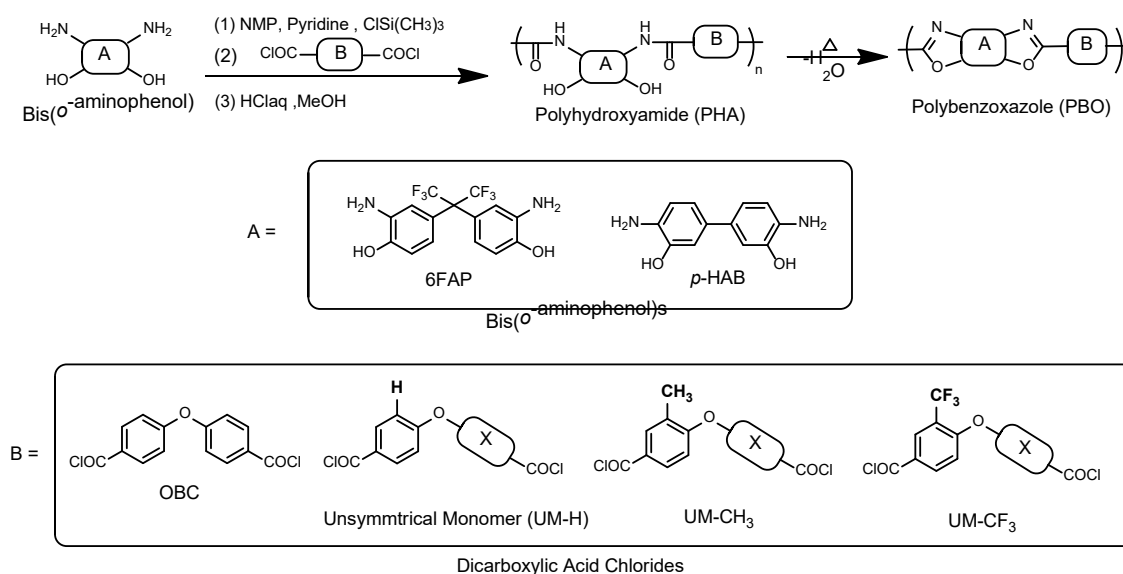


Fig.1 Polymerization scheme and molecular structures of monomers used in this work.

【結果と考察】

<6FAP 系>

Table 1 に PHA の還元粘度 (η_{red}) および各種有機溶媒に対する定性的溶解性と、室温における NMP または GBL に対する溶解度をまとめた。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 の還元粘度 η_{red} は 0.90 dL/g であり、NMP や DMAc などのアミド溶媒、そして GBL や THF などの低吸湿溶媒に可溶であった。また、PHA 粉末の NMP、または GBL に対する室温での溶解度は、それぞれ 32.9、26.5 wt% と高い値を示し、優れた溶媒溶解性を有していた。Table 2 には PHA および PBO 膜の光学的・熱的特性をまとめた。6FAP/OBC のガラス転移温度 T_g は 297 °C、熱分解温度 T_d^5 は 500 °C 以上であり高い耐熱性を示したが、線熱膨張係数 CTE は 58.5 ppm/K と大きく、改善の必要があった。PBO 膜の低 CTE 化には、PBO 主鎖構造の直線性を高める必要がある。そこで、Fig.1 に示すジカルボン酸クロリドモノマーに着目し、OBC に直線的な化学構造 (X) を導入した非対称ジカルボン酸クロリドモノマー (UM) を合成した。また、置換基(側鎖)の影響も調査するため、無置換型 UM-H に加えて、メチル置換型 UM-CH₃、そしてトリフルオロメチル基置換型 UM-CF₃ を合成した。これら UM シリーズと 6FAP との重合で得られた PHA 粉末の溶解性は、Table 1 に示すように、ほぼ 6FAP/OBC と同等か、それよりも高い溶解性を示した。PHA 還元粘度 η_{red} が 0.41 dL/g と小さい影響も考えられるが、室温における GBL に対する溶解度は 24.1~46.1 wt% と優れた値であった。一方、それらの PHA 溶液から製膜した PBO のガラス転移温度 T_g は 317 °C 以上を示したが、当初期待していた低 CTE 化には効果がなく、62.2 ppm/K 以上と 6FAP/OBC 膜よりも増大してしまった。これは 6FAP 中のヘキサフルオロイソプロピリデン結合および UM 中の嵩高い置換基の存在、そして PHA から PBO の熱環化温度 (350 °C) が T_g 以上であったことが相まって、UM の直線成分 (X) による低 CTE 化への効果が消失した可能性がある。しかしながら、UM シリーズから得られた PHA 粉末の高い溶媒溶解性は魅力的で、6FAP よりも直線的なビス (o-アミノフェノール)、即ち p-HAB [4,4'-

ジアミノ-3,3'-ジヒドロキシビフェニル]の適用においても十分な溶液加工性（有機溶媒溶解性）が維持できると期待した。そこで *p*-HAB と UM シリーズの重合を次に検討した。

Table 1 Qualitative solubility of PHA powder samples.

A	B	η_{red} (dLg ⁻¹)	NMP (Solubility @r.t)	DMA _c	DMSO	GBL (Solubility @r.t)	THF	DOX	EtAc
6FAP	OBC	0.90	++ (32.9 wt%)	++	++	++ (26.5 wt%)	++	++	+
6FAP	UM-H	0.49	++	++	++	++ (39.1 wt%)	++	+	±
6FAP	UM-CH ₃	1.8	++ (24.2 wt%)	++	++	++ (24.1 wt%)	++	++	-
6FAP	UM-CF ₃	0.41	++ (44.9 wt%)	++	++	++ (46.1 wt%)	++	++	++
<i>p</i> -HAB	OBC	4.8	++ (9.5 wt%)	+	+	-	-	-	-
<i>p</i> -HAB	UM-H	1.7	++ (18.8 wt%)	+	±	-	-	-	-
<i>p</i> -HAB	UM-CH ₃	7.0	++ (10 wt%)	+	±	-	-	-	-
<i>p</i> -HAB	UM-CF ₃	1.7	++ (17 wt%)	++	++	-	-	-	±

(++) Soluble at room temperature, (+) soluble upon heating at established temperature, (±) deformed or swelled, (-) insoluble.
DMAc = *N,N*-dimethylethanamide, DMSO = Dimethyl sulfoxide, GBL = γ -butyrolactone, THF = tetrahydrofuran, DOX = 1,4-dioxane, EtAc = Ethyl acetate

Table 2 Optical and thermal properties of PHA and PBO films.

A	B	PHA			PBO					
		η_{red} (dLg ⁻¹)	Redissolving solvent (wt%)	<i>T_i</i> (%) [μm]	<i>T_g</i> by TMA (°C)	CTE (ppm/K)	<i>T_d</i> ⁵ N ₂ /Air (°C)	<i>E_{ave}</i> (GPa)	σ_b , ave/max (MPa)	ϵ_b , ave/max (%)
6FAP	OBC	0.90	GBL (15)	17 [16]	297	58.5	518 502	1.80	74.9 95.5	8.7 12
6FAP	UM-H	0.49	GBL (19.4)	4.6 [16]	319	62.4	514 495	1.85	71.9 84.6	9.5 17
6FAP	UM-CH ₃	1.8	GBL (11.9)	4.2 [21]	317	62.2	505 455	2.30	87.6 110	9.8 16
6FAP	UM-CF ₃	0.41	GBL (20)	9.5 [16]	321	71.5	514 506	2.5	77.8 127	4.8 6.2
<i>p</i> -HAB	OBC	4.8	NMP (4.3)	0.4 [15]	274	30.7	572 483	2.45	92.0 119	33 82
<i>p</i> -HAB	UM-H	1.7	NMP (18.7)	0.16 [21]	253	37.2	563 495	2.48	85.0 98.0	11 17
<i>p</i> -HAB	UM-CH ₃	7.0	NMP (5.3)	0.2 [31]	265	25.8	543 477	2.96	168 255	51 79
<i>p</i> -HAB	UM-CF ₃	1.7	NMP (7.8)	0.1 [26]	279	35.0	563 506	2.49	89.0 116	20 63

<p-HAB 系>

Table 1 に示すように *p*-HAB と OBC から得られた PHA は、GBL に不溶になり、6FAP/OBC よりも溶解性は低下した。残念ながら UM シリーズから得られた PHA もまた、GBL に対して不溶になり、当初期待した溶媒溶解性の維持は達成できなかった。しかし、NMP の室温における溶解度は、還元粘度 (PHA 分子量) の影響もあるが、10 ~ 18.8 wt%あり、OBC 系と同等かそれ以上の値を示した。これは、非対称構造モノマーによる PHA 主鎖連鎖の乱れと、側鎖の置換基が溶解促進の効果を促したと考えられる。しかし、その溶液から製膜した PHA 膜の 365 nm 光透過率 (T_i) は、6FAP/UM シリーズ系でも低下したが、*p*-HAB 系では着色した *p*-HAB の影響か、更に低下して 1%にも満たない結果になった。現在、*p*-HAB に代わる新たなビス (*o*-アミノフェノール) により T_i の改善が可能か検討を継続している。

次に Table 2 に示すように、*p*-HAB/UM 系の PHA 溶液から製膜した PBO のガラス転移温度 T_g は、279 °C以下と 6FAP/UM 系の 317 °C以上に比べ低下した。そして、 T_g の序列は、無置換型 UM-H (253 °C) < UM-CH₃ (265 °C) < UM-CF₃ (279 °C) と置換基の大きさによって変化した。このように *p*-HAB/UM 系の T_g は 279 °C以下であり側鎖による上昇効果が見られたものの 6FAP/UM 系に比べ低い。これは、オキサゾール環の分子間力の弱さが *p*-HAB を用いたことで顕著な T_g 低下として観測された可能性がある^[5]。

PBO 膜の線熱膨張係数 CTE は、*p*-HAB 系全てにおいて比較的低い 37.2 ppm/K 以下を示した。この効果は、*p*-HAB によって PBO 繰り返し構造単位中の直線成分の占有率が高まったためと考えられる。このことは PHA の熱環化温度 (350 °C) が T_g 以上であっても、直線成分の占有率が高く、そしてガラス基板上での環化反応であれば PBO 主鎖の面内に対する配向が緩和しづらくなることを示唆している。最も低い CTE 25.8 ppm/K を示した *p*-HAB/UM-CH₃ は、還元粘度も大きく (7.0 dL/g) 主鎖の面内配向を促すのに有利な条件が重なり、CTE 低減につながったと考えられる。

【結論】

PHA の溶媒溶解性と PBO 膜の低熱膨張化の両立を実現するために、非対称ジカルボン酸クロリドモノマー (UM シリーズ) を検討した。*p*-HAB/UM-CH₃ の PHA は、NMP に対して 10 wt%まで溶解でき、その PHA 膜の 365 nm 光透過率 (T_i) は、0.2 %と低下したが、その溶液から得られる PBO 膜の線熱膨張係数は 25.8 ppm/K と 6FAP/OBC の 58.5 ppm/K に比べ低減することができた。

【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。

【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).
- [5] M. Hasegawa et al. *Polymer*, **99**, 292-306 (2016).