

誘電損失の低減を目指したダブルデッカーシルセスキオキサン含有 ポリイミドの合成

(東京科学大物質理工) ○佐子奈津子・吉田絵里菜・前田颯・畠山歆・難波江裕太・
澤田梨々花・安藤慎治・早川晃鏡

【緒言】

高度情報化社会の進展に伴い、ミリ波領域を活用する次世代移動体通信技術が注目を集めている。信号の遅延や損失を抑え、通信の高速化と信頼性の向上を実現するためには、半導体素子の配線基板に用いられる層間絶縁膜などの誘電体の比誘電率 (D_k) および誘電損失 (D_f) の低減が重要である。層間絶縁膜に使用されるポリイミド (PI) は、耐熱性、機械的特性、微細加工性に優れる一方で、その高い D_k と D_f に代表される誘電特性の改善が求められている。

D_f の抑制には、分子内および分子間の双極子相互作用や電荷移動相互作用の低減、さらには自由容積の増加を目指した分子構造設計が必要とされる。本研究では、低誘電損失 PI の開発に向け、多数のケイ素原子を含有するダブルデッカーシルセスキオキサン (DDSQ, Figure 1) を主鎖に有する PI 群の創成を目的とした。DDSQ は 2 つのシルセスキオキサン環が積層された形状を持ち、その大きな中空構造と剛直性により、PI の分子鎖に大きな自由容積をもたらす、さらに主鎖の分子運動性を抑制する効果が期待される。本研究の取り組みでは、DDSQ を含有するジアミンと数種類のテトラカルボン酸二無水物からポリアミド酸 (PAA) および PI を合成し、その誘電特性を明らかにした。

【実験および結果と考察】

PAA および PI の合成には DDSQ ジアミンと Figure 2 に示した 6 種類のテトラカルボン酸二無水物を用いた。重合は、DDSQ ジアミンとテトラカルボン酸二無水物を重合溶媒の 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) に濃度 20 wt% になるように溶解させた後、室温で 24 時間攪拌して行った。重合終了後、得られた PAA 溶液をメタノールに再沈殿することにより精製した。PAA の重合度は、粘度測定およびサイズ排除クロマトグラフィー測定により見積もられ、固有粘度は約 0.2~0.5、重量平均分子量は約 20,000~60,000 であった。得られた PAA の製膜および熱イミド化は、NMP 溶液を調製後、ガラス板上にキャストし、80 °C で 1 時間の通気乾燥後、さらに 250 °C で 3 時間の真空加熱を行うことにより実施した。PAA の熱イミド化による脱水閉環の進行は FT-IR によって追跡した。自己支持性を示す 3 種類の PI フィルムについて、10 GHz、20 GHz における誘電特性の測定に加え、同フィルムの屈折率 (n_{ave}) 測定を行った。10 GHz における全芳香族系 PI (PMDA/ODA) の D_k , D_f はそれぞれ 3.1 および 0.014 であったのに対し、DDSQ 含有 PI は比較的低い D_k に加え、顕著に低い D_f を示した。屈折率も全芳香族系 PI (PMDA/ODA) より低い値であった。これは分極率が低く、分子サイズの大きい DDSQ がモル体積の増大をもたらすことで PI 全体の分極が抑制されたことを示唆している。また DDSQ 含有 PI の分子鎖の剛直性が局所的な分子運動性の抑制に寄与し、 D_f が低下したと考えられる。

【参考文献】 S. Wu *et al.*, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 5698.

【謝辞】 3,13-bis(4-aminophenyl)-DDSQ, BSPA8 および TADCH の原料である 4,4'-bicyclohexanol は JNC 石油化学株式会社より提供されたものを用いた。

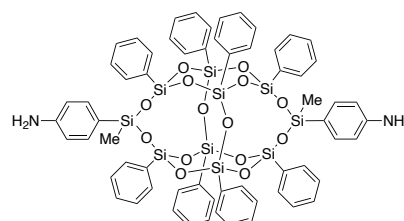


Figure 1. Structure of double-decker silsesquioxane (DDSQ) diamine

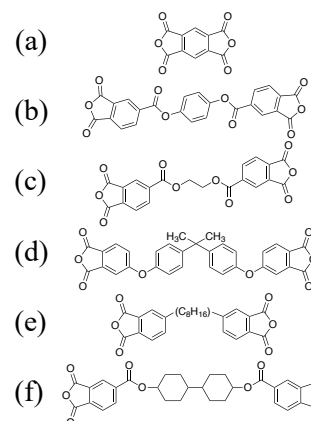


Figure 2. Chemical structures of tetracarboxylic dianhydrides ((a) PMDA, (b) TAHQ, (c) TMEG, (d) BPADA, (e) BSPA8 and (f) TADCH).

Synthesis of Double-Decker Silsesquioxane-Containing Polyimides for Reducing Dielectric Loss

Natsuko Sashi¹, Erina Yoshida¹, Hayato Maeda¹, Kan Hatakeyama¹, Yuta Nabae¹, Ririka Sawada¹, Shinji Ando¹, Teruaki Hayakawa¹ (¹School of Materials and Chemical Technology, Institute of Science Tokyo, 2-12-1-S8-36, Ookayama, Meguro-ku Tokyo 152-8552, Japan), ¹Tel: +81-3-5734-2421, E-mail: hayakawa.t.ac@m.titech.ac.jp / hayakawa.t.fefa@m.isct.ac.jp