

低誘電率化を志向したダブルデッカーシルセスキオキサン含有 ポリエステルイミドの合成

東京科学大・物質

○佐子奈津子・吉田絵里菜・前田 颯・畠山 歓・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されている。信号の遅延や損失を抑え、通信の高速化および信頼性向上を図るためには、配線基板用層間絶縁膜に用いられる誘電体の比誘電率 (D_k) および誘電損失 (D_f) を低減することが重要である。

層間絶縁膜材料として広く使用されるポリイミドは、優れた耐熱性や微細加工性を有するものの、誘電特性の改善が求められている。近年、低誘電損失材料の分子設計として、エステル結合を導入したポリエステルイミド (PEI) 構造が注目されている^{1,2}。典型的な PEI はエステル結合を含む直線的かつ平面的な分子構造を有するため、分子鎖の高い剛直性に起因した結晶性と低い分子運動性が、低 D_f (< 0.003) に寄与すると報告されている^{1,2}。しかし、主鎖構造が剛直なため分子鎖が密に充填しやすく、自由体積の減少を招き、 D_k が 3.0 を超える高い値を示す傾向にある²。この課題を解決するため、主鎖への分岐構造の導入や置換基の工夫などが検討されているが、 D_k の低減と PEI が有する低い D_f という優れた特性維持の両立には、新たな分子設計指針が必要である。そこで本研究では、嵩高いダブルデッカーシルセスキオキサン (DDSQ, Fig. 1) を PEI 主鎖に導入し、分子鎖の積層を抑制するとともにモル容積を増加させることで D_k の低減を図った。DDSQ は、2 つのシルセスキオキサン環が積層した「かご型構造」を持ち、その大きな中空構造と剛直性により、低 D_k 化と低 D_f 維持の両立が期待されることから、DDSQ 含有ジアミンと TAHQ を用いた PAA およびその熱イミド化により得られる PEI を合成し、その誘電特性を評価した。

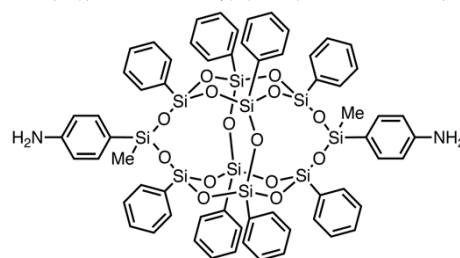


Figure 1. Structure of Double-Decker Silsesquioxane (DDSQ) diamine

【実験及び結果と考察】

PAA および PEI は、エステル基を有するテトラカルボン酸二無水物である TAHQ (1,4-Phenylene Bis(1,3-dioxo-1,3-dihydroisobenzofuran-5-carboxylate)) と、DDSQ ジアミンを含む複数のジアミンを用いて合成した。重合は、ジアミンと TAHQ を重合溶媒の NMP (1-methyl-2-pyrrolidone) に濃度 20 wt% になるように溶解させた後、室温にて 24 h 攪拌することで行った。重合終了後、PAA 溶液をメタノールに再沈殿することにより精製した。得られた PAA の製膜および熱イミド化による PEI の合成は、PAA を NMP に溶解し、ガラス板上にキャスト後、80 °C で 1 h の通気乾燥後、さらに 100 °C で 1 h、200 °C で 1 h、300 °C で 1 h 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 スペクトルにより追跡した。

自己支持性を示す PEI フィルムの誘電特性は 10 GHz と 20 GHz で評価し、同時に屈折率 (n_{ave} , 1310 nm) も測定した。10 GHz における誘電特性および屈折率の測定結果を、酸二無水物およびジアミンともに平面的な分子構造をとる TAHQ/ABHQ (1,4-Phenylene Bis(4-aminobenzoate)) PEI ($D_k = 3.08$, $D_f = 0.00222$, $n_{ave} = 1.66$) と比較したところ、TAHQ/DDSQ PEI は $D_k = 2.81$, $D_f = 0.00283$, $n_{ave} = 1.56$ を示した。この D_k の低減は、嵩高い DDSQ がモル容積を増加させ、かつ分子鎖の積層を阻害したことにより起因すると考えられ、また n_{ave} の低下から電子分極の抑制も D_k の低減に寄与したことが支持される³。一方、その低い D_f (< 0.003) は、剛直かつ単位重量が大きな DDSQ が測定周波数域における局所的な分子運動性を抑制し、双極子分極に起因する誘電損失を低減したためと考えられる。

【参考文献】

(1) M. Hasegawa *et al.*, *Polym. Advan. Technol.*, **2020**, 31, 389. (2) M.-C. Mi *et al.*, *ACS Appl. Polym. Mater.*, **2024**, 6, 11137. (3) R. Sawada *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128, 6979.

【謝辞】 3,13-bis(4-aminophenyl)-DDSQ は JNC 石油化学(株)より提供していただいた。

Synthesis of Poly(ester imide)s Containing Double-Decker Silsesquioxane for Low Dielectric Constants

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@mct.isct.ac.jp