

低誘電損失化を目指したダブルデッカーシルセスキオキサン含有半芳香族ポリイミドの合成

科学大物質

○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、GHz~THz 帯域を利用する次世代移動体通信技術が注目されている。これらの高周波通信では、信号の遅延や損失を最小限に抑えた高速・高信頼な通信の実現が求められており、特に配線基板に用いられる層間絶縁膜材料においては、比誘電率 (D_k) および誘電正接 (D_f) の同時低減が極めて重要な課題となっている。ポリイミド (PI) は優れた耐熱性や微細加工性を有し、従来の電子材料に広く用いられてきたが、高周波領域での誘電損失の増大が課題であった。 D_k の低減には、分子分極性の抑制やモル容積の増大が有効であり、 D_f の低減には、分子運動性の抑制や極性官能基の除去、水分吸着の抑制などが有効である。芳香族構造に比べて分極性の低い脂肪族構造を導入した半芳香族 PI は、誘電特性の改善に有効な材料設計の一つとして注目されている。

本研究では、脂肪族構造を有するテトラカルボン酸二無水物を用いて半芳香族 PI を合成し、その主鎖に多数のケイ素原子を含むダブルデッカーシルセスキオキサン (DDSQ) を導入し、低誘電損失化を目指した。DDSQ は、2 つのシルセスキオキサン環が積層されたかご構造を有し、その嵩高く中空かつ剛直な形状により、モル容積の増加と主鎖の分子運動性の抑制の両立が期待される。さらに、DDSQ の側鎖に非極性・疎水性に優れるシクロヘキシル基を導入した C-DDSQ を用いた半芳香族 PI を合成し、誘電特性や湿度依存性の改善を図った。

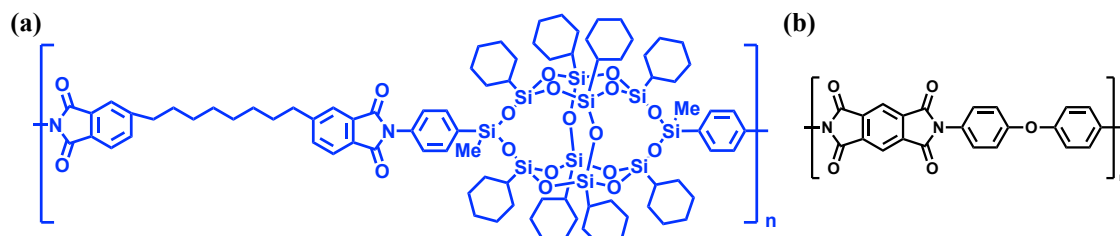


Fig.1 Chemical structures of (a) BSPA8/C-DDSQ and (b) PMDA/ODA

【実験】

半芳香族ポリアミド酸 (PAA) および PI は、脂肪族基を有する 5,5'-(octane-1,8-diyl)bis(isobenzofuran-1,3-dione) (BSPA8) 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 BSPA8 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 およびその熱イミド化による PI の合成は、PAA を NMP に再溶解し、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。熱イミド化による脱水閉環の進行は、FT-IR スペクトルにより確認した。

【結果と考察】

自己支持性を示す半芳香族 PI フィルムの誘電特性は、空洞共振器法により 10 GHz および 20 GHz で評価した (30% RH)。脂肪族基を有する BSPA8/C-DDSQ-PI は、10 GHz において $D_k = 2.60$ 、 $D_f = 0.0019$ を示し、全芳香族 PI である PMDA/ODA-PI ($D_k = 3.12$ 、 $D_f = 0.0142$) と比較して、低誘電特性を示した。 D_k の低減は、嵩高く中空な DDSQ ユニットの導入によりモル容積が増加したこと起因し、また D_f の低下は、DDSQ の剛直なかご型構造の導入による分子運動性の効果的な抑制に起因すると考えられる。さらに、BSPA8/C-DDSQ-PI の誘電特性における湿度依存性を 10–60% RH の範囲で評価したところ、 D_k および D_f はいずれも相対湿度の増加に対して直線的に増加する傾向を示したが、その変化幅は極めて小さく、湿度変化に対して安定な低誘電特性を示した。これは、BSPA8 のアルキル基に加え、DDSQ のかご型構造およびその側鎖であるシクロヘキシル基の疎水性により、水分子の吸着が抑制されたためと考えられる。

【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。

【参考文献】 [1] J. Hecht, *Nature*, **2016**, 536, 139. [2] R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C*, **2024**, 128, 6979. [3] N. Sashi *et al.*, *J. Photopolym. Sci. Technol.*, **2025**, 38, 137.

Synthesis of Semi-Aromatic Polyimides Incorporating Double-Decker Shaped Silsesquioxane in the Main Chain for Low 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@mct.isct.ac.jp