

# 耐熱性ポリアリーレンの合成と低誘電特性

秋池利之, 今野圭二, 柴唯啓, Matthias Patz, 高橋昌之, 後藤幸平\*

(JSR(株) 筑波研究所) 〒305-0841 つくば市御幸が丘 25

TEL : 0298-56-2878, FAX : 0298-56-1477, \*E-mail : kouhei\_gotou@jsr.co.jp

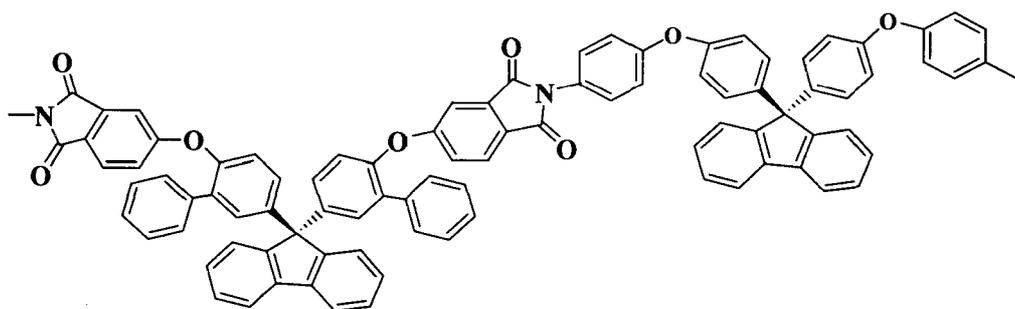
## 1. 序論

電子材料の分野では、低誘電率材料の根強いニーズが古くからある。近年、特に半導体の層間絶縁膜において有機・無機材料を問わず、耐熱性（高耐熱分解温度、高  $T_g$ ）の低誘電材料が望まれている。

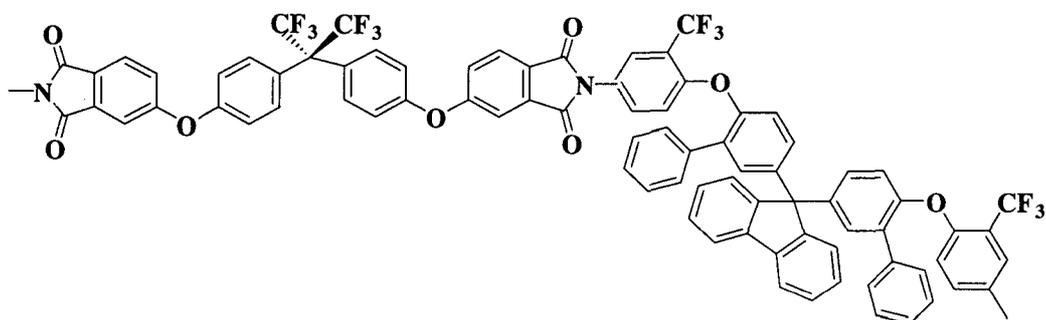
我々は、この目的を意図して、一連のバルキーなカルド構造のフルオレニリデン置換基を導入して耐熱性と低誘電特性を両立したポリイミドの高分子設計について報告してきた<sup>1)4)</sup>。検討したポリイミドの中で、フッ素原子を含まないポリイミド (1) で誘電率 ( $k$ ) = 2.77 (@1MHz) ( $T_d$  ( $N_2$  5%) = 525°C、 $T_g$  = 266°C)、フッ素原子を含むポリイミド (2) で  $k$  = 2.35 @1MHz ( $T_d$  ( $N_2$  5%) = 549°C、 $T_g$  = 238°C) を得た。これらの実験結果から、ポリイミドの  $k$  値は繰り返し単位のイミド基の重量分率（繰り返し単位の分子量）とフッ素濃度の両者に高い相関関係にあることも見出した。

得られた実験結果をさらに深耕化していくと、ポリイミドの到達可能な  $k$  の下限界値への興味に行きつく。同時に、耐熱・低誘電高分子の究極材料として、 $k$  の上昇に寄与する極性基を持たない高分子構造のポリアリーレンの発現する  $k$  値にも関心がもたれる。

ここでは、特に低誘電ポリイミド構造に関連した構造に着目した耐熱性ポリアリーレンの合成と低誘電特性について報告する。



(1)



(2)

## 2. 実験

### 2. 1. 単量体合成

ポリアリーレンの単量体は対応する芳香族ジクロライド<sup>5)</sup>、またはビスフェノールからのビスメシレート<sup>6)</sup>を用いた。ジクロライドはトリフルオロメチル-2,4-ジクロロベンゼン、メシレート原料のビスフェノールは試薬の9,9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-フルオレン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンを用いた。ジヒドロキシフェニルジフェニルメタンはジフェニルジクロロメタンとフェノールとの求核置換反応から収率は80%で合成した。メシレートは対応するビスフェノールを受酸剤のピリジン存在下にメタンスルホン酸クロリドと反応させて合成した。メシレート化の収率はいずれも90%であった。構造はIR, NMRから帰属した。

### 2. 2. 重合体合成

ポリアリーレンはNiCl<sub>2</sub>/PPh<sub>3</sub>/NaI触媒を用いる対応する芳香族ジクロライドおよび、またはビスメシレートと亜鉛を用い、無水ジメチルアセトアミド(DMAC)中で70℃、20時間、還元カップリング重合反応から調製した。反応系を大量のメタノールに注ぎ、重合体を回収した。得られた重合体は再沈を繰り返し精製し、真空下、80℃で一昼夜乾燥し、評価に用いた。

典型的な重合方法を以下に記す。

攪拌機、温度計、アルゴンガス導入管を備えた500mLの3口フラスコにヨウ化ナトリウム7.5g(50mmol)、無水塩化ニッケル1.3g(10mmol)、トリフェニルホスフィン15.7g(60mmol)、亜鉛末45.8g(700mmol)、2,2-ビス(4-メチルスルフォニオキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(100mmol)49.2gを加え、24時間真空下で乾燥後、系内をアルゴンガスで置換した。引き続き、乾燥DMAC150mLを加え、70℃まで加温し、アルゴン雰囲気下で攪拌を継続し、20時間重合反応を行った。反応後、反応液を36%塩酸500mLとメタノール2L混合液に注ぎ、重合体を凝固析出させて回収した。濾集後、乾燥回収した粗重合体をクロロホルム中に再溶解した。溶液を2N塩酸水溶液で洗浄し、クロロホルム層をアセトンに注ぎ、再度凝固析出させ、重合体を濾集、回収した。再沈精製を繰り返し、真空乾燥を経て、白色の精製重合体22.4g(収率75%)を得た。ポリマー構造はIR, NMRから帰属した。

### 2. 3. 評価

重量平均分子量(Mw)はTHF溶媒のGPCからポリスチレン換算値を求めた。

熱分解温度の指標として、TGA(TGA320セイコー電子工業)による窒素下、毎分10℃の昇温条件で測定した5%熱分解温度(Td)を求めた。

ガラス転移温度(Tg)はDSC(DSC910 Du Pont)を用い、窒素下、毎分20℃の昇温条件で測定した。

k測定のためのポリアリーレン試料はAsドーブのシリコンウエハーにスピンコート塗布し、調製した。膜厚の測定はエリプソメーター(DVA-36LH, 溝尻光学)を用いた。電極はアルミニウムを、電極形状になるようにマスクを用いて蒸着形成した。kの測定は、周波数1MHz、室温、でLCRメーター(HP4284 LCR Hewlett Packard)を用い、次式から求めた。

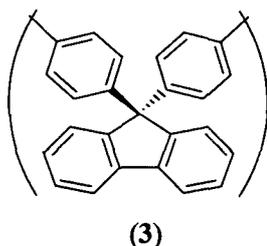
$$k = ((C_x - C_r) t) / (\epsilon_0 \pi d^2 / 4)$$

ここで、C<sub>x</sub>は静電容量の測定値、C<sub>r</sub>はASTMD150から計算した補正静電容量、tは塗布サンプルの膜厚、dは電極の直径である。ε<sub>0</sub>は真空中の誘電率、8.85×10<sup>14</sup>C/mである。

### 3. 結果と考察

#### 1) フルオレニリデン置換系ポリイミドと関連した構造のポリアリーレン

一般にポリアリーレンは剛直構造、もしくは芳香族共役構造に起因するため、溶解性に劣り、加工性に課題がある。ポリイミド同様、嵩高い置換基の導入は溶解性改良に期待がもてる。先に報告した低誘電率発現に効果があった嵩高いフルオレン骨格に着目した構造のポリアリーレン、ポリ(9,9-ビスフェニルフルオレン-4,4'-ジイル) (3) の合成を試みた。検討結果を表1に示す。



ポリアリーレンは対応するビスクロライド<sup>5)</sup>、もしくはビスメシレート<sup>6)</sup>からの還元的カップリング重合反応で得られる。目標とするポリアリーレン (3) は、工業原料として入手できるビスフェノールからのメシレートを重合した (No.1)。得られた重合体の分子量は自立性フィルムを得る程の高い分子量は得られなかったが、 $k$  測定の塗膜形成には十分高い分子量であった。また、芳香族連鎖に由来するため、 $T_g$  は 300℃以上、 $T_d$  も 562℃と高く、ポリアリーレン構造から期待の優れた耐熱性を示した。

(表1) ポリ(9,9-ビスフェニルフルオレン-4,4'-ジイル) 単独重合体、および共重合体の特性

| No. | Polymer Structure | Mw                  | $T_g$<br>(°C)                        | $T_d$<br>(°C) | $k$<br>@1MHz        | Solubility <sup>*5)</sup> |     |    |
|-----|-------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------|---------------------|---------------------------|-----|----|
|     |                   |                     |                                      |               |                     | NMP                       | CHN | EL |
| 1   |                   | 13000               | >300                                 | 562           | n.m. <sup>*3)</sup> | ++                        | -   | -  |
| 2   |                   | n.m. <sup>*1)</sup> | n.d. <sup>*2)</sup><br>( $T_m=336$ ) | 512           | n.m. <sup>*4)</sup> | -                         | -   | -  |
| 3   |                   | 12400               | >300                                 | 549           | 2.7                 | ++                        | ++  | -  |

$x/y=60/40$

\*1) THF に不溶のため、測定不可。 \*2) 検出されず。 \*3)  $k$  を測定できる円滑な塗膜表面が得られず、測定不可。 \*4) 結晶性重合体のため、スピン塗布膜得られず。

\*5) 溶解性 (室温) ++ 溶解、- 不溶。NMP: N-メチルピロリドン、CHN: シクロヘキサノン、EL: 乳酸エチル。

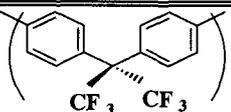
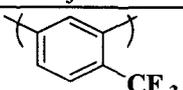
嵩高さに効果的なカルド構造のため、ポリアリーレンの欠点である溶解性改善の期待があったが、得られたポリアリーレン(3) は NMP、DMAc などのアミド系溶媒や THF の限られた溶媒に

しか溶解しなかった。電子材料で使用可能なシクロヘキサノンや乳酸エチルにはもちろん不溶であった。NMP や DMAc などのアミド系溶媒に用い、スピコートで  $k$  測定の塗膜を検討したが、精度の高い  $k$  測定結果を得るには、塗膜表面の平滑さに欠けていた。そこで、共重合化による溶解性の改善を検討した。共重合のコモノマーは、検討したフルオレニリデン置換誘導体と類似構造の 4,4-ジメチルスルフォニロキシフェニル-ジフェニルメタンを用いた。この単量体からの単独重合体は溶媒不溶の結晶性高分子であったが (No.2)、フルオレン系/ジフェニルメタン系の組成 60/40 (モル比) の共重合体は、アミド系溶媒以外にシクロヘキサノンにも溶解する非晶性となった (No.3)。分子量は単独重合体の No.1 とほぼ同程度であった。Tg は No.1 同様に 300°C を越え、Td は No.1 と No.2 の中間的な値であり、優れた耐熱性を維持していた。 $k$  測定の塗膜はシクロヘキサノンから調製し、芳香族炭化水素のみからなる耐熱高分子として、 $k=2.7$  が求められた。この値は、脂環族のポリノルボルネンが  $k=2.6$  という報告<sup>7)</sup>からみても、合理的な値と思われる。また、先にフルオレニリデン置換系ポリイミドで到達した F 原子を含まないポリイミド (1) の  $k=2.77$  は、ポリイミドとしての下限界に近い値と思われる。

## 2) F系ポリイミド構造との関連したポリアリーレン

含 F ポリアリーレン構造の F 原子導入可能な構造として、1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロイソプロピリデン基、トリフルオロメチル基のパーフルオロアルキル置換基、パーフルオロフェニレン、パーフルオロビフェニレンのパーフルオロ芳香族基がある。これらの置換基は含 F ポリイミドの共通の置換基にもなっている。含 F ポリアリーレンとして、単量体原料の入手性から、前記のパーフルオロアルキル置換基構造体について、合成と評価を検討した。ヘキサフルオロイソプロピリデン基は、2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン、トリフルオロメチル基はトリフルオロメチル-2,4-ジクロロベンゼンを単量体として用いた。重合、および得られた含 F ポリアリーレンの検討結果を表 2 に示す。

(表 2) 含 F ポリアリーレン、単独重合体、および共重合体の特性

| No. | Polymer Structure                                                                   | F <sup>*1)</sup><br>(wt%) | Mw    | Tg<br>(°C) | Td<br>(°C) | $k$<br>@1MHz        | Solubility <sup>*3)</sup> |     |    |     |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------|-------|------------|------------|---------------------|---------------------------|-----|----|-----|
|     |                                                                                     |                           |       |            |            |                     | NMP                       | CHN | EL | Hex |
| 4   |  | 37.7                      | 27000 | 249        | 508        | 2.2                 | ++                        | ++  | ++ | -   |
| 5   |  | 39.6                      | 4500  | >300       | <500       | n.m. <sup>*2)</sup> | -                         | -   | -  | ++  |

\*1) 繰り返し単位からの計算値。\*2) 塗膜形成不可。\*3) 溶解性 (室温) ++ 溶解、- 不溶。  
NMP : N-メチルピロリドン、CHN : シクロヘキサノン、EL : 乳酸エチル Hex : n-ヘキサノン。

2,2-ビス(4-メチルスルフォニロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンから得られたポリアリーレン (No.4) は今回検討のポリアリーレンのなかで、最も高い分子量の重合体を得られた。Tg は屈曲性のヘキサフルオロイソプロピリデン基が主鎖に導入されたため、ポリアリーレン構造としては低くなっていた。その分、溶解性改善には顕著な効果を示し、NMP の他、クロロホルムのような塩素系炭化水素、シクロヘキサノンや乳酸エチルにも可溶となった。 $k$  は 2.2 であ

った。 $k$  はフッ素含量には支配されるものの、バルク材料で最も低い脂肪族のポリテトラフルオロエチレンが76wt%の高F含量で $k=2.0$ を示すので、通常のF含量範囲の芳香族ポリマーでは、今回得られた含Fポリアリーレンの $k=2.2$ が到達する合理的な値と考えられる。

また、同様にトリフルオロメチル-2,4-ジクロロベンゼンからの含Fポリアリーレンの重合を試みたが、製膜できる高分子量体は得られなかった。このポリアリーレンはTHFやn-ヘキサンのみで可溶となり、溶解性は著しく非極性側に变化した。

先に報告した最も低い $k$ を示した含Fポリイミド (2) ( $k=2.35$ ) のF含量が16.1wt%であるのに対し、本実験で得られたポリアリーレンのF含量が37.7%と高く、さらに極性基を無くしても到達 $k$ は2.2であることを考えると、ポリイミド (2) の $k$ も含Fポリイミドとしての到達下限に近い値と考えられる

#### 4. まとめ

耐熱性芳香族高分子(ポリアリーレン)で、F原子を含まない構造で $k=2.7$ 、含F構造で $k=2.2$ が得られた。これらの $k$ はバルクの耐熱性芳香族高分子の到達する下限界に近い $k$ と考えられる。

これらの結果から、先に得られたポリイミドの誘電率、F原子を含まない構造で $k=2.77$ 、含F構造 $k=2.35$ 、はポリイミドとして到達下限に近い $k$ 値と考えられる。

#### 文献

- 1) K. Goto, M. Kakuta, Y. Inoue, and M. Matsubara, *Abstract of Polycondensation 2000*. (2000)
- 2) K. Goto, M. Kakuta, Y. Inoue, and M. Matsubara: *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **13**, 313 (2000)
- 3) K. Goto, Y. Inoue, and M. Matsubara: *J. Photopolym. Sci. Tech.*, **14**, 33 (2001)
- 4) 後藤幸平, 井上靖健, 秋池利之, 高分子学会予稿集, **50**, (No.12) 2990 (2001).
- 5) ユニオンカーバイド、特公昭 59-523.
- 6) V. Percec, J-Y. Bae, M. Zhao, and D. H. Hill, *Macromolecules*, **28**, 6726 (1995).
- 7) N. Grove, S. A. Bidstrup, P. A. Cohl, R. Shick, L. H. McIntosh, and S. Jayaraman, *Abstract of Papers 6<sup>th</sup> International Conference Polyimides and Other Low k Dielectrics*, paper 39, (1997).