

トリフルオロメチル基を有する低誘電性ポリナフチルエーテルの合成

(東京工業大学院理工) ○土屋康佑・芝崎祐二・上田充

〔緒言〕次世代 LSI において内部配線の高密度化、高集積化が進むにつれて層間絶縁膜による配線遅延が無視できなくなり、信号伝播速度を向上させるためには、層間絶縁膜としてより誘電率及び誘電損失の低い材料の開発が不可欠である。現在までにフッ素化酸化ケイ素¹、アモルファスフルオロカーボン²、ポーラスシリカ材³など様々な low- κ 材料が開発されており、フッ素化ポリイミドに代表される有機ポリマー材料も絶縁膜材として注目を集めている⁴。"SiLK[®]"として知られ、シクロペンタジエノン及びアセチレンポリマーから得られる架橋ポリ(ナフタレン)誘導体は 1 MHz において 2.65 という低誘電性を示し、有機絶縁膜材料として有望な材料である⁵。

誘電率は分子分極と分子密度が大きく関係していることが知られており、これらの値が低いほど低誘電性を持つ材料となり得ると考えられる。我々はポリ(2,6-ジヒドロキシ-1,5-ナフタレン)(PDHN)が $\epsilon=2.59$ (屈折率換算)と低い誘電率を示すことを見出している(Chart 1)⁶。これは互いに隣り合うナフタレン環の二面角が非常に大きく、嵩高い主鎖骨格となっており、低密度化されているためだと考えられる。この知見を元に、酸化カップリング重合により簡便に主鎖に嵩高いピナフチル骨格を導入したポリピナフチルエーテル(PBNE)の合成を行った結果、1 MHz において $\epsilon=2.50$ と非常に低い誘電率を示した⁷。しかしながら剛直な骨格ゆえにフィルムがもろく、分子量も低いために自己支持性のあるフィルムを得ることが困難であった。本研究では、フィルム特性の改善および低誘電率化、低誘電正接化を目標とし、酸化カップリング重合によりトリフルオロメチル基を有するポリナフチルエーテルの合成を行い、誘電率および誘電正接の評価を行った。

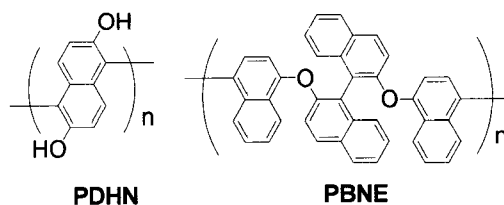


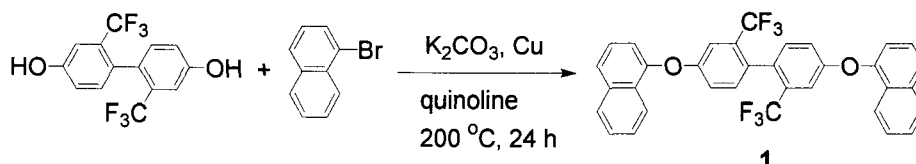
Chart 1. Structure of PDHN and PBNE

〔実験〕4,4'-ビス(1-ナフチルオキシ)-2,2'-ビストリフルオロメチルビフェニル(1)の合成: キノリン: 5 ml およびトルエン: 5 ml の中へ 4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ビストリフルオロメチルビフェニル: 0.86 g (2.7 mmol) を加えた溶液中に炭酸カリウム: 0.83 g (6.0 mmol) を加えて、dean-stark 装置を用いて水を除去しながら 150°C で加熱しカリウム塩を生成した。2 時間後トルエンを除去し、室温まで放冷した懸濁液へ銅粉末: 0.016 g (0.13 mmol) および 1-ブロモナフタレン: 0.75 ml (5.3 mmol) を加えて 200 °C で窒素雰囲気下 24 時間攪拌した。反応終了後、塩化メチレンで抽出を行い、1N の塩酸および 3% の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄した。硫酸マグネシウムで乾燥後濃縮し、カラムクロマトグラフィー(トルエン:ヘキサン=1:2)で不純物を除いた後ヘキサンから再結晶を行い、収量 0.80 g (52%) で白色の板状結晶を得た。

ポリ(ビスナフチルオキシビストリフルオロメチルビフェニル)(2)の合成: 三方コックを取り付けたナスフラスコに 1: 0.20 g (0.35 mmol) およびニトロベンゼンを加え溶解させた。窒素置換を行った後、相当量の塩化鉄(III)を加えて室温もしくは 5 °C にて攪拌した。反応終了後、メタノール/1N 塩酸水(4:1)に再沈殿させて沈殿物をろ別し、メタノールでよく洗浄した後トルエンに溶解させ、不溶部をろ別した後に再沈殿操作を繰り返した。ろ別した後に減圧乾燥を行

うことにより白色のポリマーを得た。

【結果と考察】モノマー1の合成: トリフルオロメチル基を有するナフチルエーテルモノマー**1**は銅触媒及び炭酸カリウムの存在下、4,4'-ジヒドロキシ-2,2'-ビストリフルオロメチルビフェニルと1-ブロモナフタレンからUllmann反応により合成した (Scheme 1)。構造確認はIR、¹H NMR および¹³C NMRにより行った。**1**のサイクリックボルタメトリーを測定したところ、1.55 Vに一電子酸化に由来するピークが観測された。これはすでに報告しているPBNEのモノマーと同程度の酸化電位であることから、**1**は塩化鉄(III)により重合可能であることが示唆された。



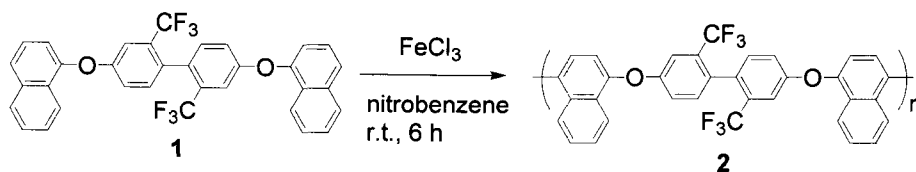
Scheme 1. monomer synthesis

モノマー1の酸化カップリング重合: サイクリックボルタメトリーの結果を元に、塩化鉄(III)を酸化剤に用いてニトロベンゼン溶液中で**1**の酸化カップリング重合を行った (Scheme 2)。酸化剤の量及び反応時間を変えて重合を行った結果を Table 1 に示す。理論的には酸化剤として用いる塩化鉄(III)は2当量用いるが、通常過剰量の酸化剤を用いることで重合度の向上が期待される。塩化鉄(III)の量を2.5当量用い、6時間重合させたところ、数平均分子量で32,000程度の白色ポリマーが80%の収率で得られた。しかしながら、重合時間を延ばすと分子量分散が大きくなり不溶部分が増えることから、予期しないカップリングにより架橋反応が進行したと考えられる。

Table 2. Polymerization of **1**

run	FeCl ₃ (equiv)	time (h)	yield ^b (%)	M _n ^c	M _w /M _n ^c
1	2.2	24	71	6000	2.7
2	2.5	6	80	32000	3.2
3	2.5	18	54	43000	12.3

^aPolymerization was carried out with 0.9 mmol of **1** in 2.8 mL of nitrobenzene at 25 °C under nitrogen. ^bSoluble portion. ^cDetermined by GPC eluted with chloroform using polystyrene standard.



Scheme 2. Synthesis of polymer **2** by oxidative coupling polymerization

ポリマー2の構造解析: 得られたポリマーの構造解析はIR、¹H NMR、¹³C NMR および¹³C/DEPT45 NMRにより行った。モノマーの¹H NMRでは、7.71 ppmに現れていた1-オキシナフタレン部位のパラ位の水素に由来するシグナルが、ポリマーの¹H NMRでは完全に消失していることが分かった。また、Figure 1にモノマー及びポリマーの¹³C NMRを示す。モノマーの¹³C NMR (Figure 1a)では125 ppmに現れている1-オキシナフタレン部位のパラ位の炭素(c)に由来するシグナルが、ポリマーの¹³C NMRでは低磁場シフトしている (Figure 1b)。また、ポリマーの¹³C/DEPT45 NMRでは133 ppmのシグナルが消失していることから、この炭素が四級炭素であることが分かった。以上の知見から、カップリング反応は1-オキシナフタレン部位のパ

ラ位で選択的に起こり、構造の明確なリニアポリマーが得られていることが示唆された。得られたポリマーはトルエン、クロロホルム、シクロヘキサノン等の溶媒に対して高い溶解性を示し、トルエン溶液からキャストすることにより透明な自己支持性のあるフィルムが作成可能であった。

2 及び比較としていくつかのポリマーの物性をまとめたものを Table 2 に示す。プリズムカップラーを用いて 1.32 μm の波長におけるポリマー2 の屈折率を測定した結果、面内 (n_{TE}) 及び面外方向 (n_{TM}) の屈折率の値はそれぞれ 1.589 及び 1.569 であった。平均屈折率 (n_{AV}) より換算した誘電率 (ϵ_{op}) の値は 2.50 と最も低い値を示した。また、実測したフィルムのキャパシタンスから求めた誘電率 (ϵ) の値は 2.70 であり、SiLK と同程度の値を示すことから low-k 材料として十分な低誘電性を有することが分かった。

また、他のポリマーと比べて 2 は柔軟で強靱なフィルムが作成可能であることから、誘電正接 ($\tan\delta$) を測定することが可能であった。Figure 2 に周波数を変えて誘電率及び誘電正接を測定した結果を示す。周波数を 1~20 GHz まで上げていくと、誘電率は 2.7 から 2.65 までわずかに低下し、誘電正接は 0.0025 とほぼ一定の値であつ

た。2 のかさ高い骨格による自由体積が増加に由来して低誘電性を示し、同時に極性基の少ない剛直な骨格のために誘電正接も非常に小さな値となることが分かった。

2 の熱的特性を調べるために、TG 及び DSC を測定した結果を Figure 3 に示す。この結果から、2 の 5% 重量減少温度 (T_{5a}) 及びガラス転移温度はそれぞれ 530 $^{\circ}\text{C}$ 及び 230 $^{\circ}\text{C}$ と高い耐熱性を有しており、Table 2 に示した他の耐熱性ポリマーの中で最も高い分解温度を有している。さらに、架橋剤として 5 wt% のオキシビス (3,4-ジヒドロキシメチル) ベンゼンを加えたシクロヘキサノン溶液からキャストを行い、窒素雰囲気下 200 $^{\circ}\text{C}$ で 1 時間熱処理を行い架橋ポリマーを作成することにより、ガラス転移温度が 400 $^{\circ}\text{C}$ 以上と熱的特性の向上が可能であった。

[結論] 塩化鉄(III)を酸化剤として用いた 1 の酸化カップリング重合により、トリフルオロメチル基を有する新規ポリ (ビナフチルエーテル) 2 を合成した。得られたポリマー2 は、32,000 程度の

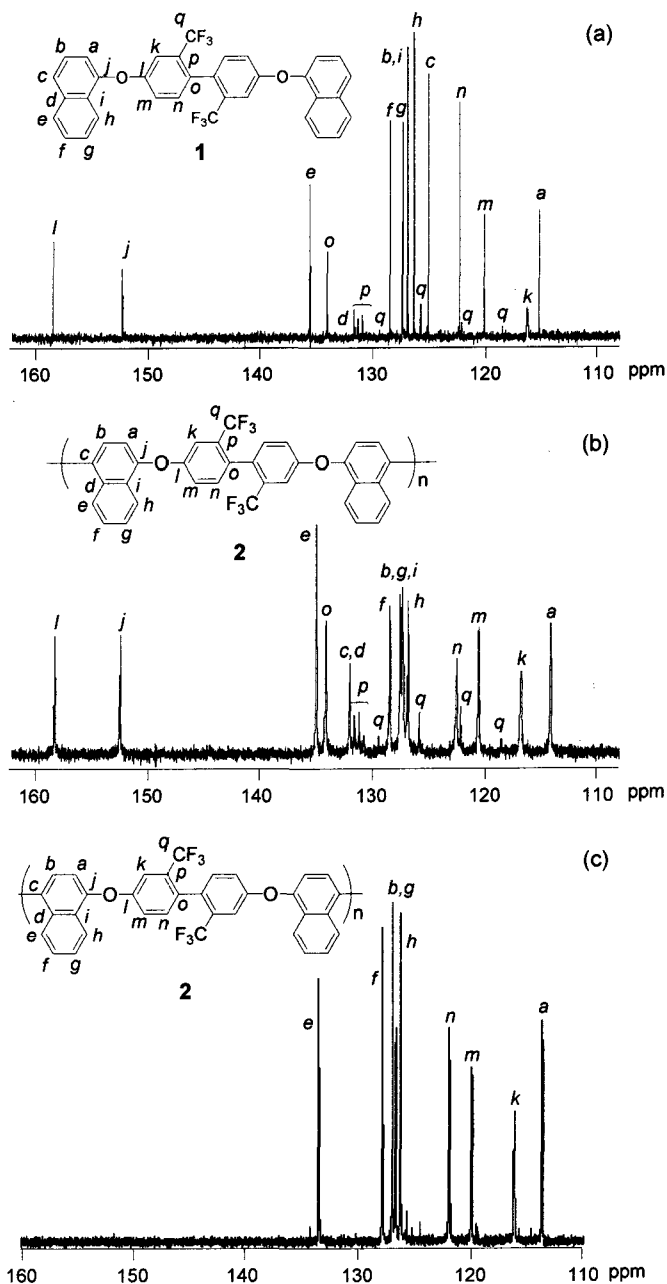


Figure 1. ^{13}C NMR spectra of 1 (a), 2 (b) and $^{13}\text{C}/\text{DEPT}45$ NMR spectrum of 2 (c)

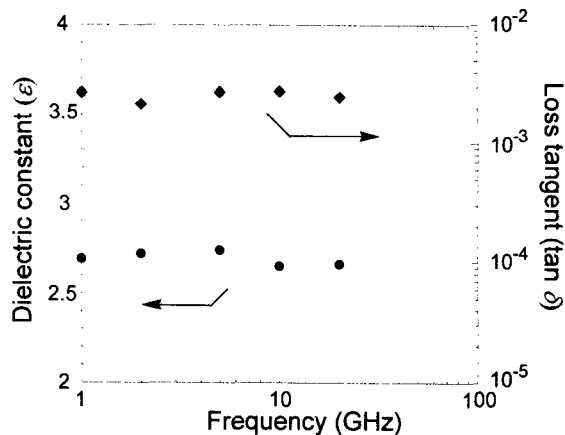


Figure 2. Dielectric constants (ϵ) and loss tangents ($\tan \delta$) of **2** depending on electric frequency

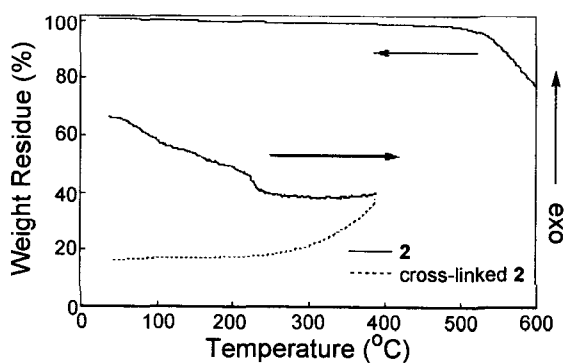


Figure 3. TGA and DSC (2nd scan) traces of polymer **2** (10 °C/min under nitrogen).

Table 2. Properties of **2** and reference polymers

Properties	2	PDHN	PBNE	SILK ^f
n_{AV} ^a	1.582	1.600	1.613	1.629
Δn ^a	0.020	0.066	0.006	0.004
ϵ_{op} ^b	2.50	2.56	2.59	2.65
ϵ^c	2.70	3.00	2.50	2.65
$\tan \delta$ (20GHz)	0.0025	-	-	-
T_{5d} ^d (°C)	530	440	520	(450) ^g
T_g ^d (°C)	230	>400	301	>490
	(>400) ^e			
Film	flexible	brittle	brittle	-

^aAverage refractive index and birefringence estimated by a prism coupler at a wavelength of 1320 nm. ^bOptically estimated dielectric constant at 1 MHz according to the following equation: $\epsilon = 1.0 n_{AV}^2$. ^cDetermined from the capacitance. ^dMeasured by TGA and DSC at a heating rate of 10 and 5 °C/min, respectively. ^eCross-linked **2**. ^fQuoted from the reference 5. ^g0.75 % weight loss temperature.

数平均分子量を有し、¹H NMR 及び ¹³C NMR の解析結果から選択的に 4,4'-カップリングが進行していることが分かった。**2** は高い耐熱性と優れたフィルム特性を示し、20 GHz における誘電率 (ϵ) 及び誘電正接 ($\tan \delta$) の値はそれぞれ 2.70 と 0.0025 と低い値であり、次世代の層間絶縁膜材料としての応用が期待される。

[文献]

- 1) Sullivan, J. P., Denison, D. R., Barbour, J. C., Newcomer, P. P., Appleby, C. A., Seager, C. H., and Baca, A. G., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **1997**, 443, 149.
- 2) Endo, K., *MRS Bulletin* **1997**, 22, 55.
- 3) Ting, C. H. and Seidel, T. E., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1995**, 381, 1.
- 4) (a) Maier, G., *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 3. (b) Liaw, D.-J., Tseng, W.-T., *Macromol. Symp.* **2003**, 351. (c) Goto, K., Akiie, T., Inoue, Y., Matsubara, M., *Macromol. Symp.* **2003**, 321.
- 5) (a) Shah, H. V., Brittain, S. T., Huang, Q., Hwu, S. J., Whitesides, G. M., Smith, Jr. D. W., *Chem. Mater.* **1999**, 11, 2623. (b) Martin, S. J., Godschalx, J. P., Mills, M. E., Shaffer II, E. O., Townsend, P. H., *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1769.
- 6) Sasada, Y., Shibasaki, Y., Suzuki, M., and Ueda, M., *Polymer*, **2003**, 44, 355.
- 7) Tsuchiya, K.; Ishii, H.; Shibasaki, Y.; Ando, S.; Ueda, M., *Macromolecules*, **2004**, 37, 4794.