

# ナノ孔をもつ多孔性脂環式ポリイミドフィルムの作製と評価

東大生産研 ○工藤一秋, 崔芝榮, 高山俊雄  
延世大化学科 劉煥哲, 鄭燦文

## 要旨

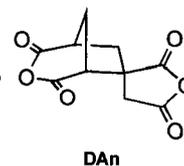
高集積 LSI に用いる層間絶縁膜への応用を念頭においた多孔性の脂環式ポリイミドフィルムを開発した。脂環式二酸無水物として当研究室でこれまでに開発した DAn を用い、ポリ (プロピレングリコール) (PPG) 側鎖を持つジアミンならびに ODA を用いて共重合させることにより、ポリアミド酸を経てポリイミドを合成した。得られたポリイミドの溶液をガラス基板上に成膜し、これを減圧下加熱することで孔径数十 nm の多孔性フィルムを得た。孔の大きさや形状を支配する因子として、膜厚、PPG 部位の分子量、熱分解条件などがある一方で、同じ分子量の PPG ユニットを用いた場合には共重合体中の PPG 含有モノマーの割合に依存せずにはほぼ一定の孔径を与えることが分かった。

## 1. 緒言

近年の LSI のさらなる高集積化に伴い、その動作速度はトランジスタ律速から配線律速へと変化してきており、配線の遅延時間 RC の短縮と配線間 cross-talk 低下の観点から、層間絶縁膜用材料は低誘電率であることが求められる。さらに、実用性を勘案すると層間絶縁膜用材料には高耐熱性、高強度のものが要求される。ポリイミドはそのような材料特性を持つため、層間絶縁膜としての応用が期待されるが、芳香環同士の CT 相互作用が強いために、全芳香族ポリイミドの誘電率はさほど低くない。この問題について検討が行われ、現在ではフッ素化ポリイミドないしは脂環式ポリイミドを用いることで誘電率をある程度下げることができることが明らかにされている。一方で、空気の誘電率が低いことから、層間絶縁膜を多孔構造にすることで誘電率を下げるという手法も検討されてきた。上記 2 種の方法論の併用として、多孔性フィルムを与えるフッ素化ポリイミドについてはこれまでに報告がある。<sup>1,2)</sup> これに対し、多孔性フィルムを与える脂環式ポリイミドに関しては著者らのグループによるもの以外報告がなく、その構造-物性相関に興味もたれる。<sup>3,4)</sup> 今回我々は熱分解性のポリ (プロピレングリコール) モノブチルエーテル(PPG)部位を側鎖にもつポリイミドを合成し、これを用いて層間絶縁材料を志向した多孔性フィルムを調製することに成功したので報告する。

## 2. 方法

ポリイミド合成：DMF 溶媒中，窒素雰囲気下 60°C で DAn (0.4465 g, 1.98 mmol) とオキシジアニリン (0.3908 g, 1.98 mmol) を 4 時間混合した。反応液を室温まで放冷したのち，3,5-ジアミノ安息香酸の PPG エステル (PPG 部の平均分子量 1200) (0.0582 g, 0.041 mmol) の DMF 溶液を加



え，60°C で 5 時間攪拌した。得られた溶液を水にあけ，析出した白色の粉末をろ過によって回収，乾燥してポリアミド酸を得た。収量 0.65 g, 収率 73 %。同定は <sup>1</sup>H-NMR ならびに IR により行った。次にこのポリアミド酸 0.4 g の DMF 溶液に無水酢酸 0.5 mL ならびにトリエチルアミン 1 mL を加え，窒素雰囲気下 150°C で 6 時間加熱還流した。反応液を水にあけ，生じた薄橙色の粉末をろ過で回収してポリイミドを得た。収量 0.37 g, 収率 91 %。同定は <sup>1</sup>H-NMR ならびに IR によった。

多孔性ポリイミド膜の調製：ポリイミドを 50 mg/mL の濃度で DMF に溶かしておき，これを孔径 0.2 μm のメンブランフィルターに通じた後，ガラス基板の上にスピコートすることで成膜した。この膜を徐々に 140°C まで加温し，その温度で 15 時間処理して残留溶媒を除いた。その後，得られたフィルムをわずかな減圧下に 200°C で 9 時間加熱することにより多孔性膜を得た。膜の観察は SEM により行った。

### 3. 結果および考察

Figure 1 に示す構造のポリイミドを設計した。

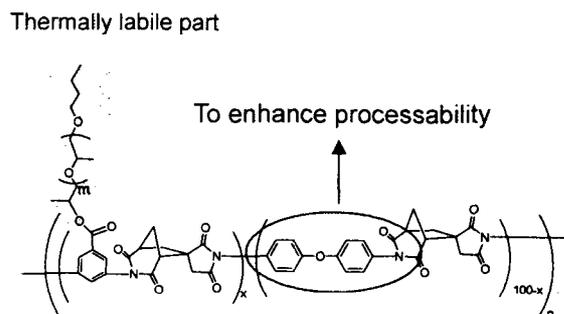


Figure 1. Chemical structure of designed thermally labile polyimide

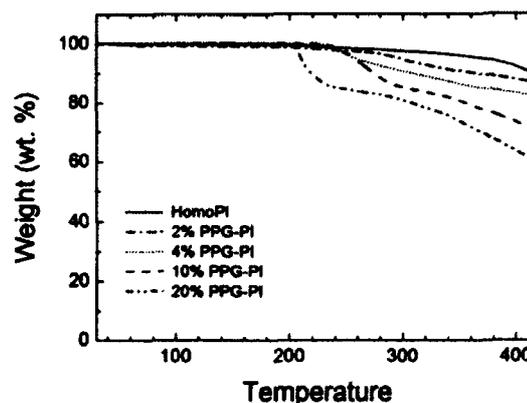


Figure 2. TGA profile of copolyimides

PPG 含有ジアミンモノマーは，3,5-ジニトロ安息香酸とオリゴ(プロピレンオキシド)モノブチルエーテルの縮合，ニトロ基の還元を経て合成した。このモノマーと ODA を用い，脂環式二酸無水物として当研究室でこれまでに開発した DAn を使用して共重合ポリイミドを合成した。<sup>5,6)</sup> PPG の含有量は <sup>1</sup>H-NMR と熱分析を通じて確認した (Table 1)。

Table 1. Synthesis and properties of polyimides

Name	$M_w^a$	PDI	PPG content(wt%)			$T_g(^{\circ}C)$	$T_d(^{\circ}C)^d$	Pore size (nm)
			Charged	Incorporated				
				NMR <sup>b</sup>	TGA <sup>c</sup>			
Homo-PI	69,200	2.94	0	0	0	270 <sup>e</sup>	370	0
2%PPG-PI	106,000	3.32	2.2	2.1	1.4	-	298	15-65
4%PPG-PI	170,000	2.66	4.3	4.3	5.7	-	258	14 -60
10%PPG-PI	89,100	2.81	10.8	10.5	16.6	-	257	30-120
20%PPG-PI	67,600	2.69	21.7	21.0	20.2	-	210	20-65

a) The weight-average molecular weight ( $M_w$ ) and Poly Dispersity Index (PDI) were measured by gel permeation chromatography using DMF solution. b) Estimated from  $^1H$  NMR of poly(amide acid). c) Estimated from weight loss of polyimide by thermal treatment at 200 $^{\circ}C$  for 3 hrs. d) 5 wt% decomposition temperature for polyimide measured by TGA under nitrogen (10 $^{\circ}C/min$ ). e) The glass temperature is referenced in the journal (Kudo, K. et al., *Macromol. Chem.Phys.* **201**, 2289 (2000)).

このポリイミドは200 $^{\circ}C$ 付近で急激に重量減が進むことが、TGA分析により確認され、PPGのエステル側の末端から分解が進むことが示唆された(Figure 2)。このポリイミドを200 $^{\circ}C$ で熱処理した後 $^1H$ -NMRを測定することによって、PPG部分が分解していることを確認した(Figure 3)。また、このポリイミドのフィルムを常圧で熱分解してもナノ孔の生成は観察されなかったが、わずかに減圧にして加熱することで多孔性フィルムが得られることをSEM観察を通じて確認した(Figure 4)。このことは、1)フィルム中

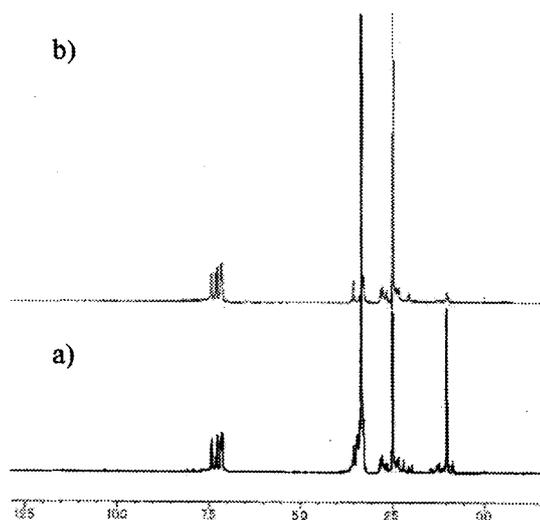


Figure 3.  $^1H$ -NMR spectra of PPG-containing polyimide before (a) and after (b) the thermal treatment.

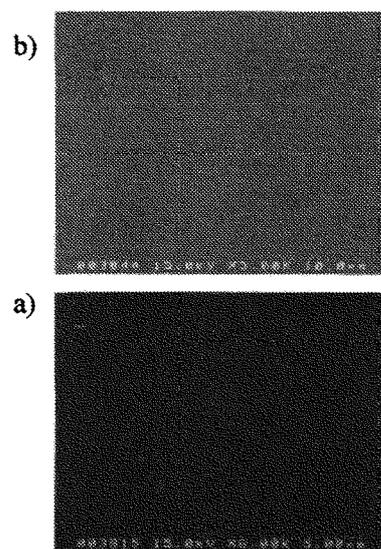


Figure 4. SEM images of PPG-containing polyimide film before (a) and after (b) the thermal treatment.

でPI主鎖とPPG側鎖の間で相分離が起こっていること、および2)常圧では熱分解で生じた低分子成分が可塑剤となって孔がふさがれてしまうのに対して、減圧にすることで低分子成分のフィルム中への滞留が有効に避けられたことを意味する。同じPPG含有量のポリイミドフィルムを用いた場合でも、フィルムの厚さが増加するほど孔の連結によるサイズの増大が顕著になった。これに対して、同じ分子量のPPGユニットを用いた場合には共重合体中のPPG含有モノマーの割合に依存せずにはほぼ一定の孔径を与えることが分かった。特にPPGが20%含まれているPIの場合に100 nm以下の孔を持つ多孔性フィルムが再現性よく得られた。

#### 4. 結論

熱分解性側鎖をもつモノマーを用いて種々の共重合ポリイミドを合成し、これを用いて多孔性のポリイミドフィルムを得ることに成功した。今後、このフィルムの誘電率を測定することで、多孔性構造が誘電率に及ぼす影響を明らかにしていく予定である。

#### 参考文献

- 1) K. R. Carter, R. A. DiPietro, M. I. Sanchez, S. A. Swanson, *Chem. Mater.* **13**, 213 (2001).
- 2) Y. W. Chen, W. C. Wang, W. H. Yu, E. T. Kang, K. G. Neoh, R. H. Vora, C. K. Ong, L.F. Chen, *J. Mater. Chem.* **14**, 1406 (2004).
- 3) C.-M. Chung, J.-H. Lee, S.-Y. Cho, J.-G. Kim, S.-Y. Moon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **101**, 532 (2006).
- 4) S.-Y. Cho, C.-H. Lee, S.-Y. Oh, C.-M. Chung, *Ultramicroscopy*, **108**, 1220 (2008).
- 5) J. Li, S. Shiraishi, K. Kudo, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **74**, 1767 (2001).
- 6) K. Kudo, T. Yoshizawa, T. Hamada, J. Li, S. Sakamoto, S. Shiraishi, *Macromol. Rapid Commun.*, **27**, 1430 (2006).