

誘電損失の低減を目指したダブルデッカーシルセスキオキサン含有ポリイミドの合成

(東京科学大学・物質理工) [○]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

【要旨】

本研究では、低誘電特性を示す半芳香族ポリイミド (PI) として、主鎖にダブルデッカーシルセスキオキサン (DDSQ) 組み込んだ PI に着目した。DDSQ の嵩高さに起因するモル容積の増大、および DDSQ のフェニル基をシクロヘキシル基に置換することで立体障害を増大させることにより、屈折率の低減と誘電率 (D_k) および誘電正接 (D_f) の低下を達成した。

【緒言】

次世代通信技術の急速な発展に伴い、低誘電特性を有する層間絶縁材料の需要が高まっている。これらの技術では、従来よりも高い周波数帯が利用されており、誘電損失は比誘電率 (D_k) の平方根、誘電正接 (D_f)、および周波数に比例するため、 D_k と D_f の低減は高性能通信技術の実現に不可欠である¹。

ポリイミド (PI) は優れた熱的、機械的、化学的特性を有することから、半導体素子の配線基板に用いられる層間絶縁材料として広く使用されている。しかし、その比較的高い D_k と D_f が高周波技術への適用を制限する要因となっている。 D_k を低減するためには、モル容積の増大やモル分極率の低下を目的とした分子設計が有効であるが、一方で D_f の低減に資する分子設計指針は十分に確立されていない。現在提案されている D_f の低減策には、分子鎖の運動性の抑制、極性官能基割合の低減、水分吸収の抑制などが挙げられる²。全芳香族 PI は高い熱安定性と機械的強度を有する一方で、 D_k が比較的高いため、高周波用途には適していない。その代替として、半芳香族 PI が有望視されている。半芳香族 PI は低 D_k を示すだけでなく、良好なフィルム形成性と優れた光学特性を備えているため、次世代の絶縁材料として期待されている³。

本研究では、ダブルデッカー型シルセスキオキサン (DDSQ) を PI の主鎖に導入し、誘電特性の向上を目指した。DDSQ は Si-O-Si 骨格が二重に積層した嵩高い構造を持つため、モル容積の増加による D_k の低減が期待される⁴。また、剛直な DDSQ 構造により分子鎖の運動が抑制され、 D_f の低減にも寄与すると考えられる。さらに本研究では、DDSQ のフェニル基をシクロヘキシル基に置換したシクロヘキサン DDSQ (CDDSQ) を PI に導入することで、さらなる誘電特性の向上を図った。シクロヘキシル基の導入により立体障害が増大し、分子の配列が乱れることで、 D_k と D_f の更なる低減が期待される。本研究では、DDSQ を含む半芳香族 PI を合成し、10 GHz および 20 GHz での誘電特性を評価した。

【実験】

PI フィルムは、中間体としてポリアミド酸 (PAA) を経由する 2 段階合成法により作製した。テトラカルボン酸二無水物には骨格にアルキル鎖を有する 5,5'-(Octane-1,8-

diyl) bis(isobenzofuran-1,3-dione) (BSPA8) を用い、ジアミンには置換基がフェニル基である DDSQ ジアミン、置換基がシクロヘキシル基である CDDSQ ジアミン、および 4,4'-Oxydianiline (ODA) を用いた。ポリイミドの合成スキームおよび合成されたポリマーの化学構造を Figure 1 に示す。

PAA の合成はテトラカルボン酸二無水物とジアミンを重合溶媒である 1-methyl-2-pyrrolidone (NMP) に濃度 20 wt% になるように溶解させた後、室温で 24 時間攪拌することで行った。重合終了後、得られた PAA 溶液をメタノールに再沈殿させて精製した。得られた PAA 溶液をガラス基板上にキャストし、80 °C で 1 時間の通気乾燥を行った後、100 °C で 1 時間、200 °C で 1 時間、300 °C で 1 時間の真空加熱を行うことにより熱イミド化を実施した。作製した PI フィルムは水中でガラス基板から剥離し、減圧下で 24 時間乾燥した。

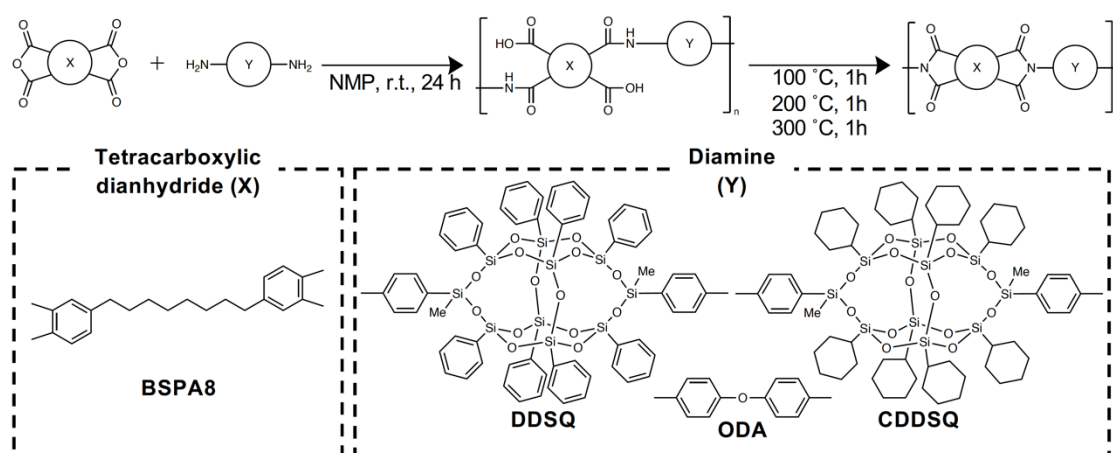


Figure 1. The synthetic scheme and chemical structures of the synthesized polymers.

【結果と考察】

合成した PAA および PI の化学構造を確認するため、Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) 測定を行った。PAA ではアミドおよびカルボキシル基に由来する吸収ピークが観察された一方で、熱イミド化後の PI ではイミド基に特徴的な C=O 伸縮振動 (約 1770 cm^{-1} , 約 1720 cm^{-1}) および C-N 伸縮振動 (約 1360 cm^{-1}) が観察された。さらに、DDSQ, CDDSQ 含有 PI においては、Si-O-Si 結合に由来する非対称伸縮振動 (約 1130 cm^{-1} , 1090 cm^{-1}) が PAA および PI の両方で確認され、DDSQ 構造、CDDSQ 構造がイミド化過程を経ても保持されていることが支持された。また、合成した PAA の分子量を Size Exclusion Chromatography (SEC) により測定し、その結果を Table 1 に示す。DMAc 中で測定した固有粘度 (η_{inh}) は 0.3~0.8 dL g^{-1} であった。また、PAA の数平均分子量 (M_n) は約 20,000~30,000 g mol^{-1} 、重量平均分子量 (M_w) は約 20,000~60,000 g mol^{-1} であり、これらの結果は重合反応が適切に進行したことを示している。

さらに、合成した PI の熱安定性を評価するため、Thermogravimetric Analysis (TGA) および Differential Scanning Calorimetry (DSC) を行った (Table 1)。TGA 測定より、10% 重量減少温度 ($T_{\text{d}10}$) を求めた結果、BSPA8/DDSQ-PI の $T_{\text{d}10}$ は 498 °C であり、BSPA8/ODA-PI (465 °C) よりも高い値を示した。これは、剛直な DDSQ 骨格が熱分解を抑制し、PI の耐熱性向上に寄与しているためと考えられる。また、DSC 測定によりガラス転移温度 (T_g) を評価した結果、BSPA8/DDSQ-PI と BSPA8/C-DDSQ-PI の T_g はそれぞれ 148 °C お

Table 1. Summary of the properties of PAAs and PIs.

Sample	η_{inh}^a [dL g ⁻¹]	$M_{n,\text{SEC}}^b$ [kg mol ⁻¹]	$M_{w,\text{SEC}}^b$ [kg mol ⁻¹]	T_g^c [°C]	T_{d-10}^d [°C]
BSPA8/DDSQ-PAA/PI	0.326	33.6	56.3	148	498
BSPA8/C-DDSQ-PAA/PI	0.276	15.2	23.4	149	476
BSPA8/ODA-PAA/PI	0.521	29.4	51.0	135	465
PMDA/ODA-PAA/PI	0.791	—	—	308	578

^a Measured in DMAc at a solid content of 0.5 g dL⁻¹ at 30 °C using an ostwald viscometer. ^b Determined by SEC in THF, Shodex LF 804 column at 40 °C with relative to polystyrene standards. ^c Detected by DSC in N₂ at a heating rate of 5 °C min⁻¹. ^d 10% weight loss temperature by TGA in N₂ at a heating rate of 10 °C min⁻¹.

よび 149°C であり、ほぼ同じ値を示した。これは、DDSQ のフェニル基をシクロヘキシル基に置換しても T_g に大きな影響を与えないことを示唆している。一方で、これらの値は BSPA8/ODA-PI の T_g (135°C) よりも高く、DDSQ の剛直な構造が T_g を向上させる要因となっていることが考えられる。

合成した PI フィルムの誘電特性および屈折率を測定し、その結果を Table 2 に示す。Figure 2(a)に示すように、BSPA8 含有 PI は、全芳香族系 PI である PMDA/ODA-PI ($D_k = 3.12$) に比べて低い D_k の値を示し、特に BSPA8/C-DDSQ-PI は最も低い D_k (10 GHz: 2.57, 20 GHz: 2.52) を示した。この D_k 低減の要因として、BSPA8 の柔軟なアルキル鎖がポリマーの分子間距離を増加させたこと、および DDSQ の嵩高い構造がモル容積を増大したことが挙げられる。さらに、BSPA8/C-DDSQ-PI は BSPA8/DDSQ-PI よりも D_k が低く、この差はフェニル基に比べ、シクロヘキシル基が強い立体障害効果を持つことで分子鎖の凝集が妨げられたことに起因すると考えられる。

D_k と面内屈折率 (n_{TE}) の関係は、光学領域では $D_{k,\text{electronic}} = n_{\text{TE}}^2$ と定義され、Maxwell の関係式として知られている。この関係は電子分極に起因する D_k 値が n_{TE} から算出できることを示しており、これら 2 つの特性の間に強い相関関係があることを示している。この関係に基づき、測定された屈折率 (n_{TE}) を評価した結果、BSPA8/C-DDSQ-PI は最も低い n_{TE} (1.518) を示し、 D_k の低減と一致する結果となった (Table 2, Figure 2(b))。また、複屈折 (Δn) についても評価を行った。BSPA8 含有ポリイミドの複屈折は $\Delta n \approx 0$

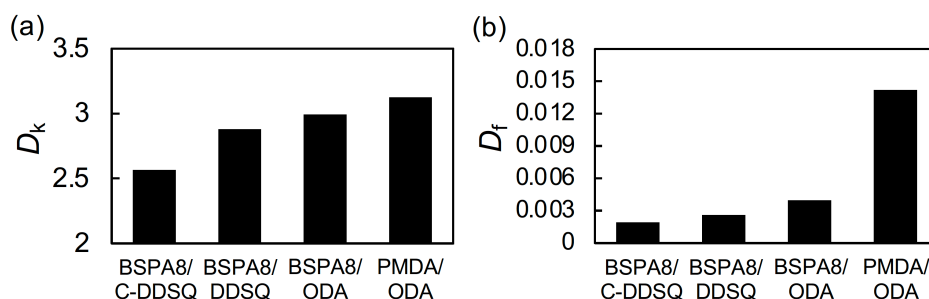


Figure 2. Experimental values of (a) D_k and (b) D_f measured at 10 GHz (24 ± 1°C, 30% RH) of the PI films.

Table 2. Dielectric properties and in-plane refractive indices of the PI films.

Sample	D_k^a		D_f^a		n_{TE}^b	Δn^b	n_{TE}^2
	10 GHz	20 GHz	10 GHz	20 GHz			
BSPA8/DDSQ-PI	2.88	2.84	0.0026	0.0026	1.562	0.000	2.461
BSPA8/C-DDSQ-PI	2.57	2.52	0.0019	0.0018	1.518	0.000	2.304
BSPA8/ODA-PI	2.99	3.00	0.0040	0.0039	1.616	0.004	2.612
PMDA/ODA	3.12	3.04	0.0142	0.0156	1.668	0.043	2.782

^a Measured at 10 GHz and 20 GHz (24 ± 1 °C, 30% RH). ^b Measured at 1310 nm.

であり、等方的な分子配列を持つことが示唆された。一方、PMDA/ODA-PI はそれぞれ $\Delta n = 0.043$ を示し、分子の面内配向が進行していることが示唆された。PMDA/ODA-PI の Δn が大きい理由として、剛直な PMDA 骨格と会合しやすい ODA 部位が分子鎖の配向を促進するためと考えられる。

さらに、 D_f の評価を行った。 D_f は D_k と同様の傾向を示し、BSPA8 含有 PI は PMDA/ODA-PI と比較して有意に低い D_f 値を示した (Table 2, Figure 2(c)). 10 GHz で測定した D_f 値を比較すると、BSPA8/C-DDSQ-PI は 0.0019 と最も低く、これは PMDA/ODA-PI (0.0142) の約 1/7 の値であった。BSPA8 含有 PI の D_f を比較すると、BSPA8/ODA-PI > BSPA8/DDSQ-PI > BSPA8/C-DDSQ-PI の順で低下が見られた。この傾向は、剛直な DDSQ 構造や CDDSQ 構造の導入によりポリマー鎖の運動性が抑制され、 D_f が低減したことを示唆している。

【結論】

本研究では、低誘電特性を有する半芳香族ポリイミド (PI) の開発を目的とし、ダブルデッカー型シルセスキオキサン (DDSQ) を主鎖に導入した PI を合成した。DDSQ 構造を含有する BSPA8/DDSQ-PI および BSPA8/C-DDSQ-PI は、全芳香族系 PI である PMDA/ODA-PI と比較して顕著に低い誘電率 (D_k) および誘電正接 (D_f) を示した。特に BSPA8/C-DDSQ-PI は、最も低い D_k (10 GHz: 2.57, 20 GHz: 2.52) および D_f (10 GHz: 0.0019, 20 GHz: 0.0018) を示した。DDSQ の嵩高い構造によるモル容積の増加が D_k 低減に寄与すること、およびフェニル基をシクロヘキシル基に置換することで立体障害を増加させ、さらなる D_k および D_f の低減が可能であることを示した。

【参考文献】

- (1) J. Hecht, *Nature* **2016**, 536, 39.
- (2) R. Sawada, S. Ando, *J. Phys. Chem. C* **2024**, 128, 6979.
- (3) S. Uchida, R. Ishige, T. Takeichi, S. Ando, *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2017**, 30, 139.
- (4) S. Wu, T. Hayakawa, M. Kakimoto, H. Oikawa, *Macromolecules* **2008**, 41, 3481.

【謝辞】

3,13-bis(4-aminophenyl)-DDSQ (DDSQ), cyclohexyl-substituted 3,13-bis(4-aminophenyl)-DDSQ (C-DDSQ), BSPA8 は JNC 石油化学(株)より提供された。