

# ゾル-ゲル法を用いたチタンオキシド/ポリイミド複合膜の作製と諸特性

三菱電機・材研 豊島 利之・馬場 文明・安藤 虎彦

東工大・工 伊与久 義武・柿本 雅明・今井 淑夫

## 要旨

成膜が容易な高誘電性材料を得るため、ポリイミド樹脂（以下、PIと略す）をマトリックスとし、チタンアルコキシドの加水分解、重縮合により（ゾル-ゲル法）チタンオキシドを生成させたチタンオキシド/ポリイミド複合膜の作製方法、および複合膜の誘電特性について検討を行った。

チタンアルコキシドは、反応性が高いため複合化は容易ではないが、可溶性PI（オプトマ-AL1051）とキレート化したチタンアルコキシドを用いた場合に安定な複合溶液が得られ、容易に成膜可能であることが判明した。この系を用いて成膜した複合膜の誘電率は、チタンオキシド含有量が増えるにつれて上昇し、含有率60wt%では、 $\epsilon = 11$ 、 $\tan \delta = 0.1$ の複合膜が得られた。

## 1. 緒言

PIは、優れた耐熱性、機械特性、電気特性、寸法安定性などの特徴を持ち、各種の産業分野において適用が広がっており、電子デバイスの分野においては、液晶配向膜、層間絶縁膜(MCM:Multi Chip Module)、パッシベーション膜、フレキシブル基板(FPC)などに適用されている。

一方、PIのさらなる高性能化を目指した研究も活発に行われており、最近では、金属酸化物の生成方法であるゾル-ゲル法を用い、シリカ、タンタル、チタンなどの金属酸化物をPIマトリックス中に複合化する手法が報告されている。(1)(2)(3)(4)

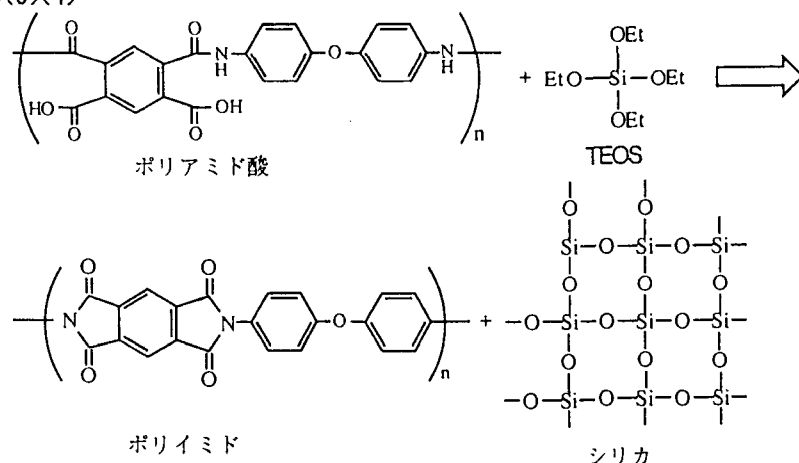


図1 ゾル-ゲル法を用いたPI/シリカの複合化

我々は、同様な手法を用い、MCMのコンデンサ膜として適用可能な材料として、高誘電性の金属酸化物とPIの複合化を検討している。

高誘電性金属酸化物としては、チタンオキシド、チタン酸バリウムなどが知られているが、出発物質であるチタンアルコキシドの反応性が高く、複合化は容易ではない。

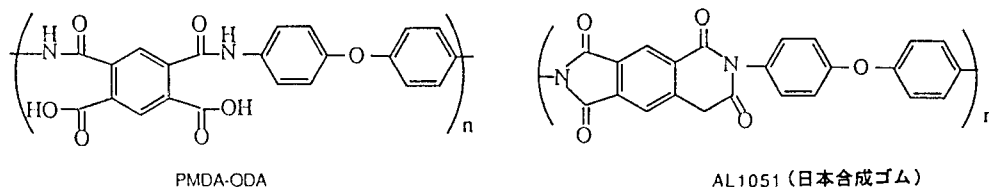
本報告では、複合化の容易なPIとチタンアルコキシドを見いだすとともに、得られたPI/チタンオキシド複合膜の誘電特性の評価を行った。

## 2. 実験

### 2.1. 試料

試料として、PIについては、ポリアミド酸、可溶性PIを1種類づつ用い、チタンアルコキシドは、4種類を用いた。

<PI>



<チタンアルコキシド>

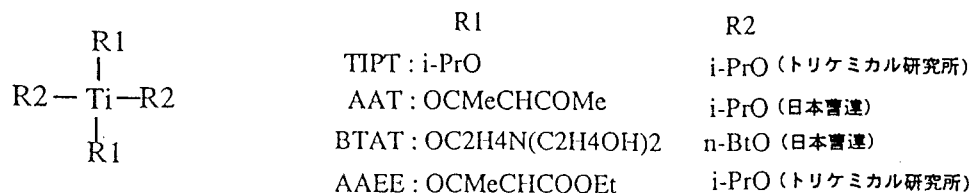


図2 試料の分子構造

### 2.2. 複合溶液及び複合膜の作製

A r 気流下、ポリアミド酸 (2wt%)、または可溶性PI (5wt%) NMP 溶液中に、所定量のチタンアルコキシドの10wt% NMP 溶液、または原液を攪拌しながら添加し、全量添加後、2時間攪拌し複合溶液を得た。

得られた複合溶液をガラス板上に塗布、流延した後、室温で15hr続いて60°Cで6hr乾燥した。次に、赤外線コーティング炉 (ULVAC IR9000) を用いて、窒素気流下、200°C/1hr+250°C/1hr+350°C/3hrで硬化後、剝離して硬化膜を得た。

### 2.3. 誘電特性測定試料の作製

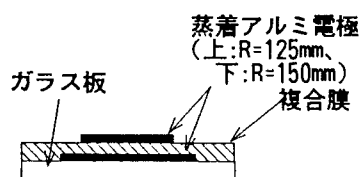


図3 誘電率測定試料形状

円形のAl電極を蒸着したガラス板上に、2.2. と同様にして複合膜を作製した。次に、膜上にAlを円形に蒸着し上部電極とし、4274A LCR METER (YHP) を用いて、C、tan δ を測定した (室温、1KHz)。DECTACを用いて膜厚を測定し、次式により誘電率を算出した。

$$\begin{aligned} \epsilon &= C / C_0 \\ &= C / (0.0885 \times \text{上部電極面積} / \text{膜厚}) \end{aligned}$$

### 2.4. SEM観察

SEM (日本電子 JSM-660) を用いて、複合膜の破断面観察を行った。

### 2.5. IR測定

FT-IR (SHIMADU FT-IR4300) を用いて、チタンアルコキシド単体の乾燥物、硬化物のIRスペクトルを測定した (KBr法)。

### 2.6. TGA測定

TGA (PERKIN ELMER TGA-7) を用いて、硬化した複合膜の熱分解挙動を観察した。昇温速度10°C/min、Air気流下で測定した。

### 3. 結果と考察

#### 3.1. 複合ワニスの作製

表1 複合ワニスの安定性

	PMDA-ODA	AL1051
TIPT	× *1	×
AAT	×	◎ *2
BTAT	×	△ *3
AAEE	×	○ *4
TIPT/APES	×	○

\*1: アミン酸溶液を用いた場合には、安定溶液は得られず、可溶性PI溶液とエポキシ樹脂を用いた場合に安定な複合溶液が得られた。

TIPTは、安定剤としてγ-アミノピロリドン系化合物をTIPTに対して1.5倍量加えた場合にのみ、安定溶液が得られた。

表1 : \*1: 混合時に瞬時に白濁

\*2,4: 透明安定溶液

\*3: 混合後、約1日でゲル化

#### 3.2. AAT/AL1051複合膜の作製

TiO<sub>2</sub>含有量の増大とともに複合膜は脆弱となる。含有量47wt%で膜に濁りがみられ、58wt%では白濁した膜となった。

表2 AAT/AL1051複合膜の性状

TiO <sub>2</sub> (wt%) 設定値*1	AL1051 (g)*2	AAT (g)	複合膜性状	TiO <sub>2</sub> (wt%) 実測値*3
0	12.0	0.0	淡茶・透明・柔軟FILM	0
10	12.0	0.41	茶・透明・柔軟FILM	13
30	12.0	1.56	茶・透明・やや脆弱FILM	27
50	12.0	3.64	茶・不透明・脆弱FILM	47
70	12.0	8.48	茶・白濁・脆弱FILM	58

表2 : \*1: AATが全てTiO<sub>2</sub>になると仮定して計算。

\*2: AL1051のNMP2wt%溶液。

\*3: TGA測定結果

#### 3.3. 複合膜の破断面観察

複合膜中には、微細粒子の均一析出が確認された。また粒子径は、含有量の増加とともに大きくなり、58wt%では0.1以下と約0.5μmの粒径分布が観られた。

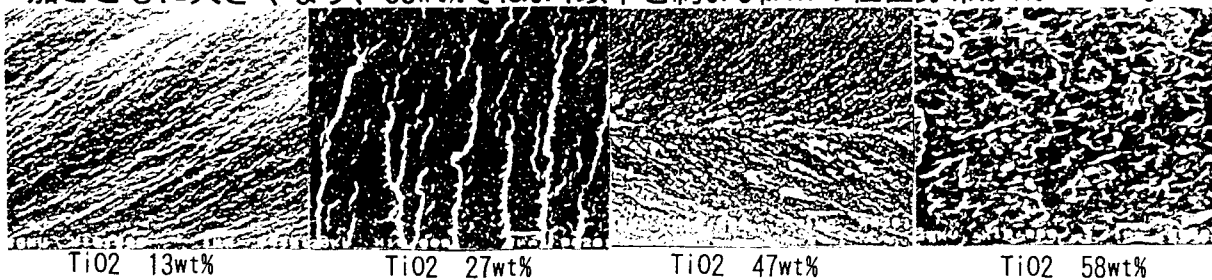


図4 複合膜の破断面 (SEM)

#### 3.4. IR測定

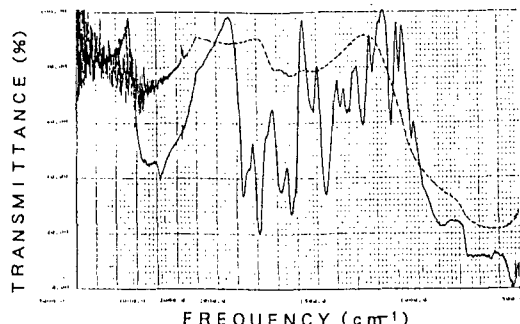
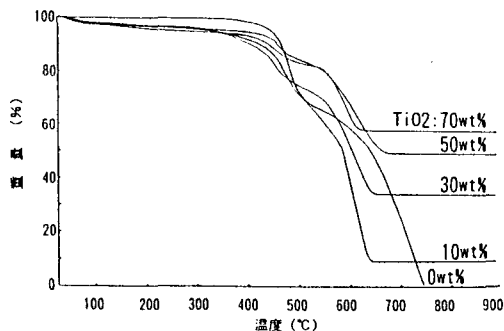


図5 AATのIRスペクトル

AAT単体の加熱乾燥処理後と硬化後のIRスペクトルより、硬化後も-OH基に基づく吸収が観察され、350℃硬化では、完全なTiO<sub>2</sub>にならないことが確認された。

### 3.5. TGA測定



TiO<sub>2</sub>含有量に関係なく、3~4wt%の吸着水分の脱離がみられた。分解開始温度は、30wt%膜で低下がみられたが、AL1051単独膜とほぼ同じであり、複合化による膜の劣化は少ないと考えられる。

図6 複合膜のTGA曲線

### 3.6. 誘電特性

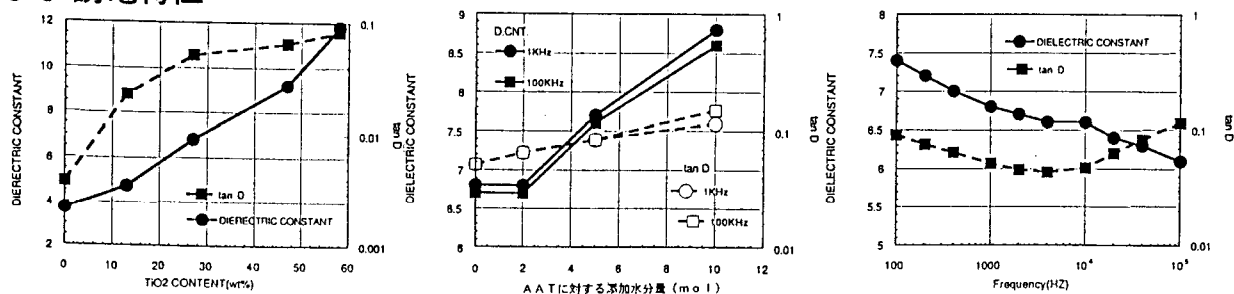


図7 TiO<sub>2</sub>含有量の依存性 図8 添加水分量依存性 図9 周波数依存性

複合膜の $\epsilon$ 、 $\tan \delta$ は、含有量の増加、あるいは複合溶液中のAATに対する添加水分量の増加にともなって上昇することが判明した。

含有量58wt%膜では、 $\epsilon = ca12$ 、 $\tan \delta = 0.08$ を示し、含有量30wt%膜において、AATに対して10倍の水を添加した場合には、全く水を添加しない膜より約30%  $\epsilon$ は上昇した。しかし、 $\tan \delta$ の上昇率は約8%と低く抑えられた。原因は明かではないが、添加水分が、析出TiO<sub>2</sub>の結晶構造に何らかの影響を与えているためと推測される。

複合膜の周波数依存性を、図9に示す。 $\epsilon$ は周波数の上昇とともに低下し、 $\tan \delta$ は、4kHz付近ピークを持つことが分かった。

### 4. まとめ

- (1)可溶性PI(オプトマ-AL1051)とキレート化チタンアルコキッド(AAT)を用いることにより、容易にチタンキッド/PI複合膜が得られることが分かった。
- (2)複合膜の誘電率、 $\tan \delta$ は、チタンキッドの含有量の増加、水分量の増加にともない上昇することが分かった。

以上の結果より、ゾル-ゲル法を用いたチタンキッド/PI複合膜は、MCMのコンデンサ膜として有望であることが判明した。

### 5. 今後の予定

- (1)さらに誘電率の高い金属酸化物(チタン酸バリウムなど)の複合化。
- (2)複合膜の強靱化(マトリックスの改良、アルコキッドとマトリックスの相溶性の向上)を検討する。

### 6. 参考文献

- (1)森川、伊与久、柿本、今井、高分子学会予稿集、39、2050(1990)
- (2)A. Morikawa et. al. :POLYMER J. , 24, 107(1992)
- (3)斉藤、伊与久、柿本、今井、高分子学会予稿集、42、1132(1993)
- (4)M. Nandi et. al. :Chem. Mater. , 3, 201(1991)