

低誘電率・低熱膨張性ポリイミド (2)

東邦大理 長谷川匡俊

〒274-8510 船橋市三山2-2-1、TEL&FAX 047-472-4960、
E-mail mhasegaw@chem.sci.toho-u.ac.jp

【要旨】低誘電率と低熱膨張を同時に満たすポリイミド開発の1つのアプローチについて述べる。剛直な構造を持つ脂環式モノマーを用いて高重合度のポリアミド酸を得るための重合条件を検討し、上記要求特性と共に十分な膜靱性、ハンダ耐熱性を有するポリイミドを得ることができたので報告する。

【緒言】実装基板における信号伝播速度を増加するためポリイミド(PI)絶縁膜の比誘電率(ϵ)をできるだけ低く抑えようとする要求が年々高まっている[1]。またPI膜と銅などの金属基板とを積層した場合、線熱膨張係数(CTE)のミスマッチにより熱応力が発生し、剥がれ、反り、割れなど電子デバイスの信頼性を大きく損なう結果を招くことからPIの低CTE化は特に多層基板で深刻な問題である。そのため次世代のポリイミドとして低誘電率であると共に銅並みの低熱膨張特性が求められている。しかし現段階ではハンダ耐熱性はもとより低誘電率・低熱膨張を同時に満たす実用的なポリイミドはあまり知られておらず、 ϵ 、CTE値共に満足いくしかも他の特性もバランスのとれたPI樹脂は現時点では開発途上にある。

本研究の目的はこの要求特性を達成する実用的なポリイミド樹脂を研究室レベルで開発することである。その第一段階として、 $\epsilon < 3.0$ 、 $CTE \leq 20 \text{ ppm/K}$ (銅のCTE)を目標として掲げた。最終的には ϵ と同様にCTEもできるだけ低い方が好ましい。なぜなら銅よりもずっと低いCTEが得られた場合にはシリコン基板にも適用しうるし、6FDAのような屈曲性のフッ素化モノマーを適当量共重合すれば誘電率を低く保ったまま容易にPIのCTEを銅基板のそれにマッチさせることが可能であるからである。このCTEマッチング操作はPI膜のタフネスをも同時に改良しうる。本研究では剛直な脂環構造を導入したポリイミドを検討した[2]。

【実験】本研究で着目したPIの構造を図1に示す。CBDAは日産化学よりTFMBはセントラルガラスより提供された高純度品を適当な前処理を行なって使用した。ポリアミド酸(PAA)の重合は常法で行なった以外に、モノマー添加の順序、モノマー濃度、重合温度・時間、溶媒の種類、塩添加等についてできるだけ高重合度のPAAを得るために検討を行なった。PAAの重合度が充分高くないとイミド化後のPI膜のタフネスが著しく悪化する。PAAキャストフィルム(膜厚10~20 μm)を300~350 $^{\circ}\text{C}$ の設定温度で窒素中で熱イミド化し、残留応力を除くため基板から剥がして更に適当な温度で熱処理してPI

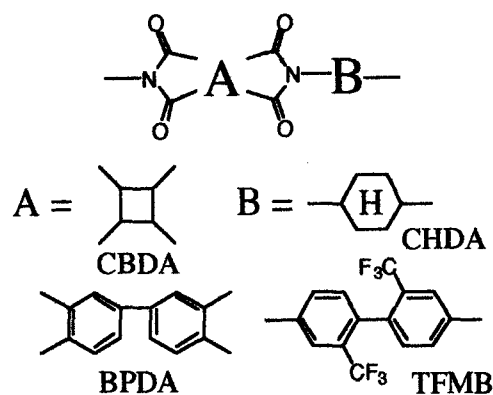


図1 本研究で用いたPIの構造

フィルムを得た。これについて T_g 、CTE、屈折率、熱重量減少温度、破断伸びを測定した。誘電率は屈折率から $\epsilon = 1.1 \times n^2$ から計算により見積もった。

【結果と考察】

1. 分子設計指針

PIの低誘電率化には次の方法が効果的である。

- (a) バルキーなモノマーを用いて分極率の高いイミド基濃度を減少させる
- (b) 置換基としてフッ素基やトリフルオロメチル基を導入する
- (c) 分子内共役を遮断するため脂環構造を導入する
- (d) 熱分解性モノマーとブロック共重合化/熱分解によりナノポーラス化する
- (e) 低誘電率の添加物を物理的に混合する。

一方、PIの低熱膨張化には次の方法が効果的である

- (i) 主鎖骨格の直線性をできるだけ高くする
- (ii) バルキーな置換基、側鎖はできるだけ少なくし、分子間相互作用を強める
- (iii) 低膨張の繊維、ウイスキー、粒子を添加する

方法(a)ではイミド基濃度を減少させすぎるとPI特有の高 T_g ・耐熱性が損なわれてしまう。(b)ではフッ素置換基の過剰な導入はCTEを犠牲にする傾向がある。(d)では熱分解性ポリマーとのブロック共重合化がイミド化後のPIのCTEに悪影響を及ぼす可能性があるが現在のところわかっていない。また(iii)ではCTEを下げたための無機物の添加は誘電率を犠牲にする。本研究では先ず、方法(d)および(e)に先立ってバージンレジンの状態でできるだけ要求特性に近づけるポリイミドの骨格はどのようなものか調査することにした。はじめに公知の骨格—物性の例を眺めてみる。BPDA/PDAやPMDA/PDA (図2) は直線性の高い主鎖骨格を持ち、実際極めて低いCTE値を示すことが知られている[3]。しかしながら実用化されているBPDA/PDAの誘電率は3.5程度と高い。一方フッ素

化ポリイミド6FDA/TFMB (図3) [1]はフッ素含有量が高く、かなり低い誘電率($\epsilon = 2.8$)を示すものの、CTE=80ppm/Kと熱膨張の点では要求特性を満たさない。これは6FDA部位での折曲り構造によるためである。Feiringら[5]は6FDAをエーテル結合で橋かけした構造の酸二無水物を用いて、図3に示すPIを合成した。このPIでは6FDA部位での内部回転が禁止され平面性が保たれており、ジアミンにもTFMBのような剛直なフッ素化ジアミンをもちいれば主鎖は直線的になる。そのためこのPIは低誘電率($\epsilon = 2.4$)・低熱膨張(CTE=6ppm/K)を達成した。

このPIでは確かに低誘電率が得られているが、誘電率異方性の点で注意が必要である。誘電率測定では膜厚方向の値のみ得られる。PI鎖が高度に面内配向している場合、誘電率を過小評価してしまう。例えば低誘電率PIではないs-

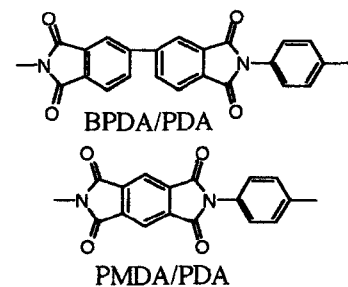


図2 代表的な低熱膨張PI

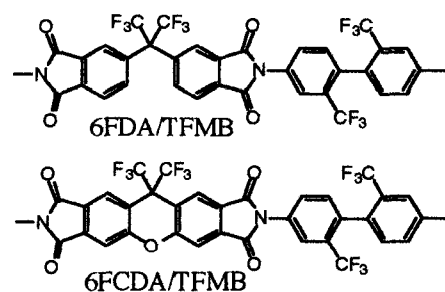


図3 低誘電率PIの例

BPDA/PDAでさえも高度に面内配向した試料を誘電率測定すると $\epsilon \leq 3.0$ が得られる。実際には面内および膜厚方向の両方の低誘電率化が求められている。そこで本研究ではPI膜の異方性が容易に知ることのできる屈折率測定にて各方向の屈折率を測定し、平均屈折率より誘電率を見積もることにした。

本研究ではフッ素基導入に並ぶもう一つのアプローチとして剛直な脂環式モノマーに着目した。要求特性を達成するための有力候補としてはtrans-1,4-cyclohexanediamine (CHDA)やcyclobutanetetracarboxylic dianhydride (CBDA)が挙げられる (図1)。

松本ら[6]は剛直ではないが様々な全脂環式ポリイミドの合成を行ない、 π 電子の除去が低屈折率化 (低誘電率化) に有効であることを示している。

2. CHDAから得られるポリイミド

CHDAと組み合わせる酸二無水物の候補として剛直なPMDAとs-BPDAが挙げられる。しかしこれらの重合系では困難な問題に直面する。脂肪族ジアミンは芳香族ジアミンに比べてはるかに塩基性が高いため、酸二無水物との重合反応初期段階で、生成したカルボキシル基と図4のような錯塩を形成して重合反応が進まなくなる傾向が見られる。

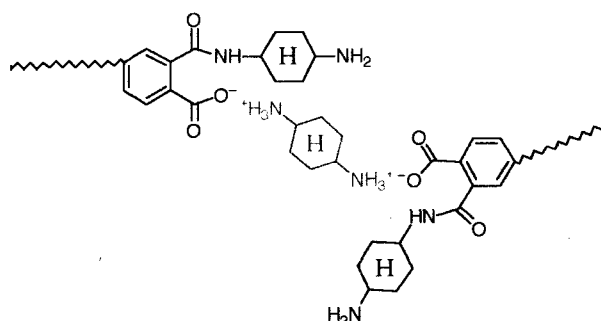


図4 重合初期の錯塩形成の模式図

CHDAを用いた場合には特に強固な塩形成が起こり、PMDA/CHDAやBPDA/CHDA系では通常の方法では重合困難であった。不思議なことに塩基性がほぼ同等の屈曲性脂環式ジアミン、4,4'-メチレンジアニリン水添物を用いると、相手が如何なる酸二無水物であっても常法・室温で容易に重合が進む。一方、酸二無水物がODPAや6FDAの場合でもCHDAと常法・室温で塩形成なく重合し、高重合度のPAAが容易に得られた。このことからCHDA重合系における塩形成の強さは定性的にはモノ酸無水物カルボキシル基の酸の強さと平行であると考えられる (図5)。即ちPMDA/CHDA系では強い電子吸引基である酸無水物基がカルボキシル基が結合しているベンゼン環に直結しているため、非常に強い酸であり、これとCHDAとは強固な塩を形成すると推定される。これに対してODPA/CHDAや6FDA/CHDAでは酸無水物基はブリッジXによってカルボキシル基から切り離されているため、生成するカルボキシル基の酸性はより弱く、塩がそれほど強固ではないと考えられる。このような理由のためCHDAジアミンはPAA重合に不向きとされこれまで殆ど注目されなかった[7]。

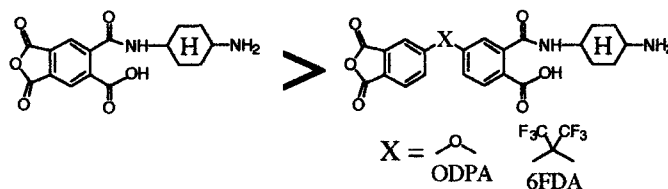


図5 カルボキシル基の酸の強さ

表 1 s-BPDA/CHDA系の重合結果

System	Method	Temp. / °C	η_{red} / dL g ⁻¹	PAA film	PI film
s-BPDA/CHDA	standard	25	0.5	brittle	brittle
ibid	standard	70	0.6–0.8	flexible	flexible
ibid	standard	120	2.0–2.5	flexible	flexible
ibid	reverse	120	1.0	flexible	flexible
s-BPDA/CHDA (c/t mixture)	standard	25	0.7	flexible	brittle

これに対し塩形成を回避する前駆体合成法としては：

(1) テトラカルボン酸のジエステル二塩化物を用いたPAEの重合[8]

(2) シリル化ジアミンを用いたPAAのシリルエステルの重合[9]

等が知られている。しかしこれらの方法では残留塩素成分の問題や活性化したモノマーが湿気に対して不安定で取り扱いに注意を必要とする。

本研究では重合過程でむしろ一度強固な塩を形成させ、その後単純な加熱操作により塩結合を解いて重合を進行させる方法を試みた。表 1 にs-BPDA/CHDA系の重合条件と得られたPAAの還元粘度(0.5wt%, in DMAc, at 30°C)およびPAAキャストフィルム、PIフィルムの膜性状をまとめた。重合の際のモノマー濃度は全て15wt%である。室温・常法による反応では塩形成で重合がすぐには進まず、結果としてBPDAモノマーもなかなか溶解せずしばらく懸濁したままであったが、2～3日攪拌し続けると均一・透明溶液になった。しかし重合度はあまり上がらなかった。70°Cで反応を行なった場合、やはり塩形成が見られるが30～60分攪拌し続けると塩は溶解しはじめ均一溶液になりその後室温での反応より重合度の高いPAAが得られた。更に反応温度の高い120°Cでは2.0dL/g以上の極めて高い還元粘度が得られた。この場合120°Cでの加熱時間は塩が溶解し始めるおよそ5分で、その後室温で2～3時間攪拌する。120°Cでこれ以上永く加熱し続けるとPAAの重合度が急激に下がるので注意が必要である。得られたPAA、PIフィルム共に強靱であった。120°C/5分の条件でPAAの重合度が最も高くなった理由としては、高温ほどs-BPDAの溶解度が上がり、形成した錯塩中での両モノマーのモル比が1に近くなったためではないかと考えている。比較として、CHDA異性体混合物(cis/trans=72/25)を用いた場合、常法・室温で塩形成なく容易に重合したが、得られたPI膜は幾分脆弱であった。

表 2 にT_g、5%重量減少温度、破断伸び、CTEおよび平均屈折率より計算した誘電率をまとめた。s-BPDA/CHDA($\epsilon=3.06$)は全芳香族のs-BPDA/PDA($\epsilon=3.5$)よりはるかに低い誘電率を示した。また極めて低いCTE(=9ppm/K)を示した。もし6FDAを適当量共重合させて銅のCTEとあわせる操作を行なった場合、目標の

表2 CHDAおよびCBDA系PIフィルムの物性値

System	T _i / °C	T _g / °C	T _d ⁵ (N ₂)	T _d ⁵ (air)	E _b / %	CTE / ppm K ⁻¹	ε
BPDA/CHDA	350	350	499°C	457°C	7	9	3.06
CBDA/TFMB	330	350	448°C	427°C	3	21	2.66
CB/TF5:CH5	330	370	----	----	----	30	2.65

ε < 3.0は充分達成できる。脂環構造を含むかぎり低酸化安定性は免れないがそれでも空気中での5%重量減少温度は450°C以上であり、電子材料用途としての化学的耐熱性は充分である。適当な酸化安定剤を少量添加すれば更に改良の余地はある。s-BPDA/CHDAは主鎖中

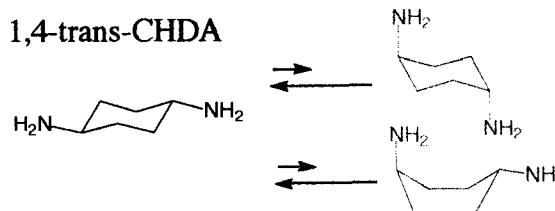


図6 CHDAの立体構造

にシクロヘキシル基を持っているが、対応する全芳香族のs-BPDA/PDA(T_g=360~370°C)に匹敵する高いT_gを示した。図6に示すようにtrans-CHDAモノマーはエネルギー的考察より殆ど椅子型 e-e 構造に固定されていると推定される。従ってs-BPDA/CHDAの高T_g・低CTE特性はCHDAユニットを含むPI骨格の剛直さ/直線性がある程度保持された結果によると考えられる。

上述のs-BPDA/CHDA系とは異なり、PMDA/CHDAおよびCBDA/CHDA系では塩形成が強固すぎて如何なる重合条件でも高重合化することはできなかった。これは図5で説明した理由によると思われる。現在別の重合経路を検討中である。

3. CBDAから得られるポリイミド

CBDAと組み合わせるジアミンの候補としてはPDA、CHDAおよびTFMBが挙げられるが、上述の理由によりとりあえずCBDA/PDAとCBDA/TFMBの2つの系について重合を行なった。表3に重合結果を示す。これらの系ではモノマー濃度が高いほどより高分子量体を得られたので、20wt%で反応を行なうことにした。CBDA/PDA、CBDA/TFMB系共に、CHDA系のような塩形成は全く起こらず、反応性のそれほど高くないTFMBとの組み合わせでも数時間攪拌で急激に溶液粘度

表3 CBDA系の重合結果

System	Method	Temp. / °C	η _{red} / dL g ⁻¹	PAA film	PI film
CBDA/PDA	standard	25	2.6	flexible	brittle
CBDA/TFMB	standard	25	3.1	flexible	flexible
CB/TF5:CH5	standard	25	0.75	flexible	flexible

が増加し、非常に高い還元粘度が得られた。このようにCBDAはPMDA並みに高反応性であることがわかった。CBDA/PDAのPAAキャストフィルムは充分柔軟であったが、そのPI膜は脆弱であった。恐らく主鎖が剛直すぎて絡み合いが少ないためと考えられる。一方、CBDA/TFMBポリイミド膜は伸びが約3% (表2)と強靱とはいえないが、折曲げても割れず充分柔軟であった。そのため主にCBDA/TFMBについて物性評価を行なった。

表2からわかるようにこのPIフィルムは $\epsilon = 2.66$ とかなり低い誘電率を示した。これはジアミン成分よりも酸二無水物成分に脂環式モノマーを用いた方が、分子内共役を低下するのにより効果的であることを示唆している。更に高Tg(=350°C)、低CTE(=21ppm/K)も達成している。これはCBDAモノマーの立体構造に起因している。図7にMO計算によるCBDAの立体構造を示す。CBDAは無水マレイン酸の光二量化反応により得られるが、生成するCBDAは殆どanti型であることが知られている。シクロブタン環の部位でクラックシャフト状に少し折曲がり存在するが、これより得られるPI鎖はジアミンにTFMBを用いるならば比較的直線性の高い剛直な構造をとることができることがわかる。このようにCBDA/TFMB系で第一段階としての要求特性を達成することができた。唯一の欠点はシクロブタン環由来の低酸化安定性であるが、空気中の5%重量減少温度が420°C以上でハンダ工程には大きな問題ないと思われる。この系でも酸化安定剤添加により改良の余地がある。

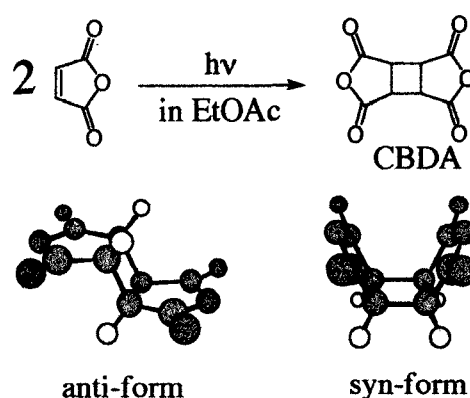


図7 CBDAの立体構造

4. CBDA系コポリイミド

共にアモルファスで複屈折が殆どない6FDA/CHDAと6FDA/TFMBでは前者の方が僅かに低誘電率を示した。従って、ジアミンにTFMBよりはCHDAを用いた方が僅かではあるがより低誘電率が期待できる。残念ながら現段階では剛直全脂環式CBDA/CHDAの重合には至っていないので、CBDA/CHDA(50):TFMB(50)共重合体をつくることにした。先ず常法に従いCHDAおよびTFMBをDMAcに加熱して溶解させそこへCBDA粉末を加えてみたが、CBDA/CHDA系で見られたような強固な塩形成/ゲル化が起こり、重合反応は進まなかった。そこで図8に示すように先ずDMAcに溶解させたTFMBに対して2倍モル量のCBDA粉末を添加し、室温で1~2時間攪拌してCBDA酸無水物末端の低分子量アミド酸を生成させた。この反応溶液にTFMBと等モルのCHDAを粉末のまま添加し、室温で長時間攪拌したところ、塩形成/ゲル化を回避することに成功した。CHDA粉末は室温ではDMAcに対する溶解度がそれほど大きくないので、反応して徐々に溶けていくため、系中のCHDA濃度が低く保たれたことが一つの要因である。また第一反応段

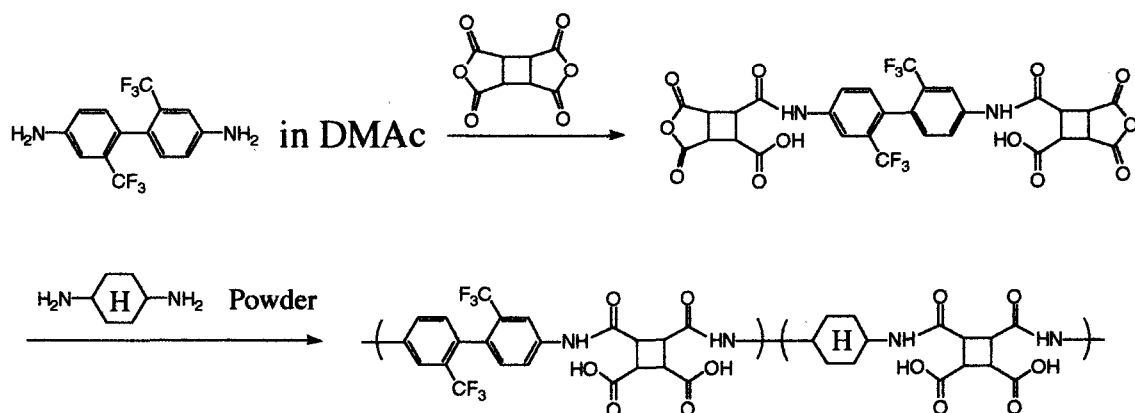


図8 CBDA系共重合体の合成経路

階で得られたCBDA酸無水物末端低分子量アミド酸中のカルボキシル基がCHDAとの塩形成能があまり高くないことももう一つの要因であると思われるが、そのメカニズムは今のところ不明である。

表2にこの共重合PIフィルムの物性値を示した。CBDA/TFMB系に比べほんの僅か誘電率が下がったがCTEは残念ながら30ppm/Kまで増加してしまった。Tgは370℃と非常に高い値を示した。

以上のように脂環式モノマーを用いて塩形成/ゲル化を回避しながら要求特性をある程度満たすポリイミドをつくるのが可能となった。現在更に低誘電率・低熱膨張化を目指して他の脂環式ポリイミドを検討中である。

【参考文献】

- [1] *Advances in Polyimides and Low Dielectric Polymers* (Proc. of 6th Int. Conf. on Polyimides, New Jersey 1997), H.S.Sachdev, M.M.Khojasteh, C.Feger, Eds., New York, Society of Plastic Engineers.
- [2] M.Hasegawa, *High Perform. Polym.* in press.
- [3] M.Hasegawa, T. Matano, *Macromolecules*, **29**, 7897 (1996).
- [4] T.Matsuura, Y.Hasuda, S.Nishi, N.Yamada, *Macromolecules*, **24**, 5001 (1991).
- [5] A.E.Feiring, B.C.Auman, E.R.Wonchoba, *Macromolecules*, **26**, 2779 (1993).
- [6] T. Matsumoto, *Macromolecules*, **32**, 4933 (1999).
- [7] W.Volksen, H.J.Cha, M.I.Sanchez, D.Y.Yoon, *Reactive & Functional Polym.*, **30**, 61 (1996).
- [8] M.Hasegawa, H.Miura, N.Haga, A.Hayakawa, K.Saito, *High Perform. Polym.*, **10**, 11 (1998).
- [9] Y.Oishi, K.Ogasawara, H.Hirahara, K.Mori, *Polym. Prepr. Jpn.*, **49**, 1917 (2000).